

N°d'ordre : 3348

# THÈSE

soutenue à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR

MENTION : STRUCTURE ET DYNAMIQUE DES SYSTEMES REACTIFS

présentée par Mehdi ARAB

Ingénieur ENSCL

\*\*\*\*\*

ÉTUDE PAR MODÉLISATION MOLÉCULAIRE DU COMPORTEMENT  
DES MÉTAUX DANS LES ARGILES :

Structure et Dynamique du Zinc dans la Vermiculite Hydratée.

\*\*\*\*\*

Soutenue le 19 septembre 2003 devant la commission d'examen composée de :

M. M. DESCAMPS	Président
Mme. S. PETIT	Rapporteur
M. D. VERCAUTEREN	Rapporteur
M. D. BOUGEARD	Examineur
M. H. JOBIC	Examineur
M. K. SMIRNOV	Examineur

# Remerciements

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR, CNRS, UMR 8516). Cette étude a été menée sous la co-direction de messieurs D. BOUGEARD, Directeur de Recherches au CNRS et K. SMIRNOV, Chargé de Recherches au CNRS. Je tiens à leurs exprimer mes remerciements pour m'avoir accueilli au sein du LASIR. Je tiens également à leur exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir accordé leur confiance, pour leur disponibilité, leurs encouragements, pour m'avoir fait profiter de leur culture scientifique et pour m'avoir fait bénéficier de leurs connaissances.*

*J'exprime ma profonde gratitude à monsieur M. DESCAMPS, Professeur à l'USTL, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury.*

*Que madame S. PETIT, Chargée de Recherches au CNRS au laboratoire d'Hydrogéologie, Argiles, Sols et Altérations de Poitiers, et monsieur D. VERCAUTEREN, Professeur au Laboratoire de Physico-Chimie Informatique de la Faculté des Sciences de Namur, trouvent ici l'expression de ma respectueuse gratitude pour avoir manifesté de l'intérêt pour ce travail en me faisant l'honneur d'expertiser ce manuscrit.*

*Je suis très reconnaissant à monsieur H. JOBIC, Directeur de Recherches au CNRS à l'Institut de Recherche sur la Catalyse de Villeurbanne, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.*

*Je ne pourrais oublier de remercier tout le personnel du LASIR, chercheurs, enseignants-chercheurs, ingénieurs, techniciens, ainsi que mes collègues thésards et DEA, pour l'ambiance chaleureuse et propice au travail qui règne au sein de ce laboratoire.*

*Enfin, je remercie sincèrement le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), ainsi que la Région Nord Pas de Calais et le Fond Européen de Développement Economique des Régions (FEDER) pour avoir accepté de financer ces travaux.*

A mes très chers parents,

Pour Béné,

# Table des matières

<b>Chapitre I : Introduction</b>	<b>7</b>
Bibliographie du chapitre I . . . . .	11
<b>Chapitre II : Les Méthodes de Calcul</b>	<b>12</b>
II.1 Introduction . . . . .	13
II.2 Dynamique Moléculaire . . . . .	14
II.2.a Principe . . . . .	14
II.2.b Algorithmes . . . . .	15
II.2.c Conditions de limites périodiques . . . . .	18
II.2.d Ensembles statistiques . . . . .	21
II.2.e Potentiels . . . . .	23
II.3 Calcul des grandeurs observables . . . . .	32
II.3.a Structure . . . . .	32
II.3.b Calcul des grandeurs dynamiques . . . . .	34
II.3.c Calcul du spectre infrarouge . . . . .	35
II.3.d Calcul du spectre Raman . . . . .	36
II.3.e Analyse en coordonnées de symétrie . . . . .	37
II.3.f Diffusion . . . . .	38
Bibliographie du chapitre II . . . . .	42
<b>Chapitre III : Les Systèmes Etudiés</b>	<b>44</b>
III.1 Introduction . . . . .	45
III.2 Les argiles . . . . .	46
III.3 Modèles de l'eau . . . . .	51
III.4 L'ion zinc (II) solvaté . . . . .	55

III.5	Le système cation/eau/argile . . . . .	58
	Bibliographie du chapitre III . . . . .	62
<b>Chapitre IV : Structure et Dynamique de l'Ion Zn<sup>2+</sup> dans l'Eau</b>		<b>65</b>
IV.1	Introduction . . . . .	66
IV.2	Le modèle d'eau SPC/F . . . . .	66
IV.3	Caractéristiques structurales . . . . .	70
IV.4	Caractéristiques dynamiques . . . . .	74
	Bibliographie du chapitre IV . . . . .	86
<b>Chapitre V : Etude Structurale et Dynamique de la Vermiculite</b>		<b>87</b>
V.1	Introduction . . . . .	88
V.2	Experimental and computer simulation study of the vibrational spectra of vermiculite . . . . .	90
V.3	Experimental and computational methodologies. . . . .	92
	V.3.a Experimental details. . . . .	92
	V.3.b Structure . . . . .	93
	V.3.c Computational Methods. . . . .	93
V.4	Results and discussion . . . . .	99
	V.4.a Force field Development. . . . .	99
	V.4.b Molecular Dynamics Calculations. . . . .	102
V.5	Conclusion. . . . .	109
V.6	Acknowledgements . . . . .	109
	Bibliographie du chapitre V . . . . .	110
<b>Chapitre VI : Structure et Dynamique de l'Eau dans un Modèle d'Ar-</b>		
	<b>gile 2 : 1</b>	<b>113</b>
VI.1	Introduction . . . . .	114
VI.2	Structure and dynamics of the interlayer water in an uncharged 2 : 1 clay.	115
VI.3	Model and Calculations. . . . .	118
VI.4	Results and Discussion. . . . .	123
	VI.4.a Structure. . . . .	123

VI.4.b Short-time dynamics. . . . .	129
VI.4.c Long-time dynamics. . . . .	132
VI.5 Conclusions. . . . .	139
VI.6 Acknowledgements. . . . .	140
VI.7 Appendix. . . . .	141
VI.8 Conclusion . . . . .	142
<b>Chapitre VII : Structure et Dynamique d'une Zn-Vermiculite Hydratée</b>	<b>146</b>
VII.1 Introduction . . . . .	147
VII.2 Modèles utilisés . . . . .	147
VII.3 Caractéristiques structurales. . . . .	150
VII.4 Caractéristiques dynamiques . . . . .	162
Bibliographie du chapitre VII . . . . .	169
<b>Chapitre VIII : Conclusions et Perspectives</b>	<b>171</b>

# Chapitre I

## Introduction

Le conseil régional de la région Nord-Pas de Calais, en concertation avec le Ministère de la Jeunesse, de l'Education Nationale et de la Recherche a mis en place un Programme de Recherches Concertées (PRC) ■sites et sols pollués■ afin d'étudier dans un contexte multidisciplinaire l'impact des activités industrielles régionales et plus particulièrement celui des industries de production de métaux (plomb, zinc, ...) sur l'environnement. Ce PRC est divisé en trois groupes de travail, un premier groupe qui s'intéresse à la spéciation des métaux, un second groupe qui travaille sur les phénomènes de transfert et la biodisponibilité des métaux et enfin un troisième groupe concerné par l'influence de la pollution par les métaux sur la santé. Dans le cadre de ce PRC, un site atelier a été choisi afin d'étudier la pollution des sols ; il s'agit d'une zone située autour de la fonderie Métaleurop qui a produit du plomb et du zinc pendant plus d'un siècle à Noyelles-Godault. Le Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR) participe à ce programme de recherches concertées et une partie du travail qui lui a été confié a consisté à modéliser l'adsorption des métaux lourds dans les sols afin d'obtenir des bases théoriques qui permettent de comprendre et de compléter la caractérisation et les analyses physico-chimiques.

Les sols sont des milieux complexes constitués de fractions minérales et de matière organique (acide humiques, ...). La pollution des sols peut être également de nature minérale (métaux lourds, nitrates, ...) ou organique (pesticides, hydrocarbures, ...). Etant donnée la complexité du système sol-polluant, l'utilisation de modèles permet de faciliter la compréhension des phénomènes étudiés. Les argiles sont un des composants essentiels des sols (plus de 90%) et ont une grande importance pour l'activité humaine. Par leur pro-

priétés tant mécaniques que physico-chimiques, elles jouent un rôle important vis-à-vis du développement des végétaux. De plus, l'industrie les utilise tant comme matières premières (briques, céramiques, ...) que comme agents intermédiaires (échangeurs d'ions, fixateurs de catalyseurs, ...).<sup>1-5</sup> Les propriétés essentielles des argiles (plasticité, gonflement, porosité, adsorption) sont déterminées par leur structure microscopique particulière. Au sens minéralogique du terme, les argiles sont des silicates dont l'unité de base est un feuillet de structure bien définie. Les atomes y sont ordonnés selon un réseau bidimensionnel dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre. Dans la troisième dimension, nous observons un empilement de feuillets (voir chapitre III). Bien que l'arrangement des différents atomes soit bien déterminé au sein d'un même feuillet, la position relative de deux feuillets est variable et dépend grandement des conditions extérieures (taux d'humidité). Ceci est dû au fait qu'aucune liaison chimique de covalence n'est formée entre deux feuillets. La cohésion de l'ensemble de l'édifice est due aux forces de van der Waals et aux interactions électrostatiques. L'espace entre deux feuillets adjacents est suffisant pour permettre le passage et/ou la fixation de molécules (par exemple d'eau) ou d'ions (voir chapitre VI). Les argiles présentent donc des surfaces internes extrêmement importantes (de l'ordre de  $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) qui sont à l'origine de leurs propriétés d'intercalation et de transformation des espèces métalliques et de la matière organique présente dans les sols. Il existe une classification des argiles selon le nombre et le type de couches qui constituent un feuillet (voir chapitre III). Ainsi une argile dont les feuillets sont constitués d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique sera de type 1 : 1 alors que l'association de deux couches tétraédriques pour une couche octaédrique constituera un feuillet d'une argile de type 2 : 1. Au LASIR, une étude a déjà été menée sur une argile de type 1 : 1, la kaolinite.<sup>6,7</sup> La vermiculite est une argile de type 2 : 1 (voir chapitre III) qui possède des propriétés de gonflement remarquables et des surfaces différentes de la kaolinite. Le modèle des sols retenu pour cette étude est donc la vermiculite.

Etant donné le nombre important de métaux lourds toxiques pour l'homme au delà de certaines concentrations (plomb, cadmium, zinc, ...), ainsi que les multiples formes sous lesquelles nous pouvons les retrouver ( $\text{PbS}$ ,  $\text{Pb(OH)}_2$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{ZnOH}^+$ ,  $\text{ZnCl}^+$ ,  $\text{ZnHCO}_3^+$ ,  $\text{Zn(OH)}_2$ ,  $\text{ZnCO}_3$ , ...) l'utilisation de modèles des métaux lourds sera là encore une méthode de choix pour traiter le problème. Parmi les métaux lourds, le

zinc est un élément essentiel pour tous les organismes vivants, y compris pour l'homme. Des protéines et des enzymes renfermant du zinc participent à tous les aspects du métabolisme, entre autres à la réplication et à la traduction du matériel génétique.<sup>9</sup> Plus de 80 enzymes renfermant du zinc ont été identifiées chez l'homme.<sup>10</sup> Parmi les enzymes renfermant du zinc qui sont bien caractérisées, on peut citer l'anhydrase carbonique, l'aspartase, la transcarbamylyase et l'alcooldéshydrogénase. Le zinc est donc un oligo-élément indispensable à la vie. Néanmoins, l'exposition professionnelle au zinc peut produire certains symptômes caractéristiques.<sup>11</sup> Chez l'homme, des effets sur le métabolisme du cholestérol ont été découverts.<sup>12,13</sup> Ces manifestations seraient attribuables aux effets nocifs de fortes concentrations de zinc sur le métabolisme du cuivre. On a également relevé que les réactions immunitaires seraient altérées chez l'homme par l'absorption de trop grandes quantités de zinc.<sup>14</sup> A cause de son importance d'un point de vue biologique et médical ainsi que de l'existence de nombreuses données expérimentales et théoriques nous avons retenu le zinc comme modèle des métaux lourds (voir chapitre IV).

Les formes minérales les plus communes du zinc sont la sphalérite ( $\text{ZnS}$ ), la willemite ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ), la smithsonite ( $\text{ZnCO}_3$ ) et la zincite ( $\text{ZnO}$ ).<sup>15</sup> Ces formes minérales sont souvent associées aux sulfures de certains autres éléments métalliques tels que le plomb, le cuivre, le cadmium et le fer. Le zinc se rencontre aussi sous forme de calamine ( $\text{ZnCO}_3$ ) dans les sédiments carbonatés. Dans les solutions du sol, plus de 50 % du zinc se trouve sous la forme  $\text{Zn}^{2+}$ .<sup>16</sup> C'est ce zinc en solution qui sera le plus facilement à la disposition des organismes vivants (végétaux et animaux) et qui risque d'être problématique du point de vue sanitaire.

L'utilisation de modèles chimiques est indispensable à une interprétation correcte des résultats expérimentaux obtenus sur des échantillons d'origine naturelle par de multiples techniques : spectroscopie, diffraction des rayons X, diffusion des neutrons, ... Cette étude théorique est menée pour permettre de comprendre et d'interpréter plus facilement les données physico-chimiques enregistrées. Il existe a priori trois approches différentes pour réaliser cette étude (voir chapitre II) :

- les calculs de chimie quantique *ab initio*. Cette méthode ne peut pas être mise en œuvre à cause de la taille des systèmes étudiés.
- une approche stochastique : les techniques de type Monte-Carlo. Ces techniques

permettent de travailler sur la structure et les grandeurs thermodynamiques d'un système, mais sont inadaptées à l'étude de la dynamique du modèle.

- enfin les méthodes de dynamique moléculaire qui nous permettent à la fois d'étudier la structure et la dynamique du système.

C'est donc la dynamique moléculaire que nous avons choisi comme méthode de simulation principale puisque les résultats que cette méthode nous fournit peuvent être mis en parallèle avec ceux obtenus lors des expériences de caractérisation et d'analyse physico-chimique (voir chapitre II).

Notre démarche a été de décomposer le système vermiculite-eau-zinc en différentes parties :

- l'ion zinc (II) dans l'eau,
- la vermiculite seule,
- la vermiculite contenant des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire,
- et enfin le système vermiculite-eau-zinc qui fait intervenir tous les constituants.

Le chapitre II expose les principes de base et les techniques de la méthode de simulation employée pour réaliser cette étude. Nous présentons ensuite la façon dont nous calculons des grandeurs qui pourront être directement comparées aux grandeurs observables expérimentalement. Les différents systèmes étudiés ainsi que les résultats expérimentaux les concernant sont présentés dans le chapitre III. Dans le chapitre IV, nous nous sommes intéressés à un système constitué de molécules d'eau et d'un ion  $Zn^{2+}$ . Ce chapitre nous fournit des résultats utilisés comme témoins pour la suite de l'étude. Le chapitre V expose les résultats obtenus pour la simulation de la vermiculite seule. La vermiculite a été étudiée d'un point de vue structural mais également au niveau de la dynamique vibrationnelle. Les résultats relatifs au système vermiculite-eau sont présentés dans le chapitre VI. Cette étude a été focalisée sur la structure et la dynamique particulière de l'eau confinée dans l'espace interfoliaire de la vermiculite. Le chapitre VII traite de la structure et de la dynamique d'un système constitué de vermiculite, d'eau et de zinc. Enfin les principales conclusions et les perspectives envisagées pour la suite de cette étude sont exposées dans le chapitre VIII.

# Bibliographie du chapitre I

- [1] S. Karaborni, B. Smit, W. Heidug, J. Urai et E. van Oort, *Science*, **1996**, 271, 1102.
- [2] S. A. Boyd, J.-F. Lee et M. Mortland, *Nature (London)*, **1988**, 333, 345.
- [3] G. D. Williams, N. T. Skipper, M. V. Smalley, A. K. Soper et S. M. King, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1996**, 104, 295.
- [4] L. S. Kajita, *Clays Clay Miner.*, **1997**, 45, 609.
- [5] R. Dhamodharan, J. D. Jeyaprakash, S. Samuel et M. K. Rajeswari, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 82, 555.
- [6] K. S. Smirnov et D. Bougeard, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 5266.
- [7] D. Bougeard, K. S. Smirnov et E. Geidel, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 9210.
- [8] A. Pichard, *Fiches de Données Toxicologiques et Environnementales des Substances Chimiques*, **2002**, INERIS.
- [9] A. Galdes et B. L. Vallée, *Metal Ions Biol. Syst.*, **1983**, 15, 2.
- [10] B. L. Vallee et D. S. Auld, *Biochemistry*, **1990**, 29, 5647.
- [11] J. P. Papp, *Postgrad. Med.*, **1968**, 43, 160.
- [12] L. M. Klevay, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **1980**, 355, 140.
- [13] M. Katya-Katya, A. Ensminger, L. Mejean et G. Derley, *Nutr. Res.*, **1984**, 4, 663.
- [14] R. K. Chandra, *J. Am. Med. Assoc.*, **1984**, 252, 1443.
- [15] J. R. Dojlido et G. A. Best, *Chemistry of Water and Water Pollution*, **1993**, E. Horwood; New York.
- [16] Y. P. Dang, K. G. Tiller, R. C. Dalal et D. G. Edwards, *Australian J. Soil Res.*, **1996**, 34, 369.

# Chapitre II

## Les Méthodes de Calcul

### Contenu

---

II.1	Introduction . . . . .	<b>13</b>
II.2	Dynamique Moléculaire . . . . .	<b>14</b>
II.2.a	Principe . . . . .	14
II.2.b	Algorithmes . . . . .	15
II.2.c	Conditions de limites périodiques . . . . .	18
II.2.d	Ensembles statistiques . . . . .	21
II.2.e	Potentiels . . . . .	23
II.3	Calcul des grandeurs observables . . . . .	<b>32</b>
II.3.a	Structure . . . . .	32
II.3.b	Calcul des grandeurs dynamiques . . . . .	34
II.3.c	Calcul du spectre infrarouge . . . . .	35
II.3.d	Calcul du spectre Raman . . . . .	36
II.3.e	Analyse en coordonnées de symétrie . . . . .	37
II.3.f	Diffusion . . . . .	38
	Bibliographie du chapitre II . . . . .	<b>42</b>

---

## II.1 Introduction

Parmi toutes les méthodes disponibles, les méthodes de spectroscopie ont largement été utilisées pour l'étude de nombreux systèmes naturels. Néanmoins, l'interprétation des spectres des échantillons issus des systèmes naturels, comme les argiles, est souvent rendue très difficile par la structure complexe de ce type de matériaux. Parmi les méthodes théoriques permettant de compléter une étude par spectroscopie vibrationnelle nous pouvons différencier les méthodes quantiques des approches classiques. Si le développement de la puissance de calcul des ordinateurs rend les techniques quantiques de plus en plus accessibles, celles-ci n'en restent pas moins difficiles à mettre en œuvre lorsque les systèmes étudiés comportent un grand nombre d'atomes (besoin élevé de ressources informatiques). C'est malheureusement le cas des systèmes qui nous intéressent puisque ceux-ci comportent entre 600 et 1000 atomes. Les méthodes quantiques *ab initio* ne sont donc pas adaptées à l'étude que nous souhaitons mener.

Les lois de la mécanique classique permettent de décrire les degrés de liberté des molécules d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide. Dans un système de  $N$  particules modélisées comme des points matériels, les variables classiques sont les positions  $\mathbf{r}_i$  et les moments associés  $\mathbf{p}_i$ ,  $i = 1, \dots, N$ . Nous définissons un microétat comme un état du système parfaitement connu, défini en précisant la valeur de toutes les variables. Il est donc caractérisé par la donnée des  $6N$  coordonnées et moments des particules. L'espace à  $6N$  dimensions comprenant tous les microétats est l'espace des phases,  $\mathcal{E}_p$ . Deux approches sont utilisées pour explorer l'espace des phases :

- les approches stochastiques,
- les approches déterministes.

Les méthodes de Monte Carlo sont des approches stochastiques. Elles regroupent toutes les techniques où il y a des tirages au hasard pour choisir la position du système dans l'espace des phases  $\mathcal{E}_p$ . Dans cette méthode, l'espace des phases est exploré en choisissant au hasard différentes configurations du système qui sont écartées ou conservées selon un critère de choix. Le principe de choix proposé par Metropolis<sup>1</sup> est le suivant. Nous considérons un système de  $N$  particules, ce système possède une énergie  $E_i$ . Nous choisissons une particule au hasard et nous la déplaçons. Nous calculons alors l'énergie  $E_f$  du système

dans son nouvel état. Deux cas de figure se présentent. Si  $E_f$  est inférieure à  $E_i$ , le système final a une probabilité plus élevée d'exister, nous conservons donc les nouvelles positions des particules et nous réitérons le processus (choix d'une particule, déplacement,...). Si l'énergie final  $E_f$  est supérieure à l'énergie initiale  $E_i$ , nous tirons un nombre au hasard entre 0 et 1, et nous le comparons avec  $\rho = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$  où  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $\Delta E$  la différence d'énergie entre l'état final et l'état initial. Si ce nombre est supérieur à  $\rho$  la configuration est écartée sinon, celle-ci est conservée et le processus est renouvelé. Ce mode opératoire est poursuivi jusqu'à convergence de la grandeur observable que nous souhaitons calculer. Grâce à ce type de techniques, nous pouvons calculer des grandeurs thermodynamiques et avoir accès aux informations structurales, mais les configurations successives du système n'étant pas ordonnées dans le temps, il n'est pas possible d'obtenir des informations sur la dynamique du système.

Les techniques de dynamique moléculaire sont adaptées à l'étude que nous souhaitons mener. En effet, la dynamique moléculaire (MD) est une méthode d'étude de l'évolution temporelle d'un système au niveau microscopique en utilisant les équations de la dynamique classique.<sup>2</sup> La dynamique moléculaire nous permet d'enregistrer la trajectoire du système dans l'espace des phases et de calculer des grandeurs relatives à sa structure et à sa dynamique. La dynamique peut être étudiée sur diverses échelles de temps, puisque nous sommes capables d'obtenir des informations aussi bien sur la dynamique vibrationnelle que sur les phénomènes de diffusion. Dans ce chapitre, nous présentons le principe de la dynamique moléculaire, ainsi que les différents moyens techniques permettant de la mettre en œuvre. Puis, nous nous intéressons aux calculs des grandeurs observables qui seront par la suite comparées aux résultats expérimentaux.

## II.2 Dynamique Moléculaire

### II.2.a Principe

En pratique, on opère par résolution numérique des équations du mouvement connaissant une fonction énergie potentielle. Pour un système de  $N$  particules en interaction par

l'intermédiaire d'un potentiel  $V$ , nous pouvons obtenir l'équation du mouvement :

$$\frac{d}{dt} \left\{ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_k} \right\} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_k} = 0 \quad (\text{II.1})$$

où  $q_k$  désigne la coordonnée généralisée de la  $k^{\text{ème}}$  particule et  $\dot{q}_k$  le moment conjugué de la coordonnée  $q_k$ . Dans l'équation (II.1) la fonction de Lagrange  $\mathcal{L}(q, \dot{q})$  est définie en terme d'énergie cinétique  $\mathcal{K}$  et d'énergie potentielle ( $V$ ) par la relation :

$$\mathcal{L} = \mathcal{K} - V \quad (\text{II.2})$$

Si nous considérons un système de  $N$  atomes et utilisons les coordonnées cartésiennes ( $\mathbf{r}_i$ ) et les définitions classique de  $\mathcal{K}$  et  $V$ , l'équation (II.1) devient :

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i \quad (\text{II.3})$$

avec  $m_i$  la masse de l'atome  $i$  et  $\mathbf{f}_i$  la force qui s'applique à cet atome, définie par :

$$\mathbf{f}_i = \nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{L} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V \quad (\text{II.4})$$

L'équation (II.3) nous conduit pour un système à  $N$  atomes à résoudre un système de  $3N$  équations différentielles du second ordre.

## II.2.b Algorithmes

La résolution de ce système de  $3N$  équations se fait pas à pas de manière numérique : connaissant l'état du système à l'instant  $t$ , nous calculons son état à l'instant  $t + \delta t$ , et ceci avec un degré de précision suffisamment élevé. Les algorithmes de calcul permettant de résoudre ce système d'équations doivent répondre à différents critères :

- ils doivent être rapides,
- ils doivent permettre d'utiliser des pas d'intégration  $\delta t$  relativement grands,
- ils doivent obéir aux lois de conservation de l'énergie et du moment, et être réversibles par rapport au temps (en changeant le signe des vitesses, les molécules doivent retracer la trajectoire en sens inverse),
- et enfin ils doivent être les plus simples possible et faciles à programmer.

Parmi les nombreux algorithmes permettant d'intégrer les équations du mouvement, l'algorithme de Verlet<sup>3</sup> est probablement le plus utilisé. Il est basé sur un développement de Taylor au second ordre de  $\mathbf{r}_i(t + \delta t)$  et de  $\mathbf{r}_i(t - \delta t)$  :

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) \delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a}_i(t) \delta t^2 \quad (\text{II.5})$$

$$\mathbf{r}_i(t - \delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{v}_i(t) \delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a}_i(t) \delta t^2 \quad (\text{II.6})$$

Si nous additionnons les équations (II.5) et (II.6), nous obtenons :

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t) + \mathbf{a}_i(t) \delta t^2 \quad (\text{II.7})$$

Le calcul de la position de la particule  $i$  à l'instant  $t + \delta t$  se fait donc en utilisant la position de l'atome  $i$  à l'instant  $t$ , la position de  $i$  à l'instant  $t - \delta t$  et les forces agissant sur la particule  $i$  à l'instant  $t$  qui déterminent l'accélération  $\mathbf{a}_i(t)$ . La position  $\mathbf{r}_i(t + \delta t)$  est calculée avec une précision qui varie comme  $\delta t^2$ , c'est-à-dire que si nous divisons le pas d'intégration  $\delta t$  par deux, alors les positions seront calculées avec une incertitude quatre fois plus faible. Cet algorithme n'utilise pas les vitesses des particules pour calculer les nouvelles positions, nous pouvons cependant déterminer celles-ci en faisant la différence des équations (II.5) et (II.6) :

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \delta t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t)}{2 \delta t} \quad (\text{II.8})$$

Cet algorithme présente l'avantage d'être parfaitement centré dans le temps, c'est-à-dire que  $\mathbf{r}_i(t + \delta t)$  et  $\mathbf{r}_i(t - \delta t)$  ont des rôles parfaitement symétriques dans l'équation (II.7) ce qui la rend réversible par rapport au temps. Par contre, il existe une source d'erreurs numériques liée à l'équation (II.8). En effet la vitesse  $\mathbf{v}_i(t)$  est calculée en prenant la différence de deux nombres très proches. Une autre forme de l'algorithme de Verlet a été proposée au début des années 80, il s'agit de l'algorithme de Verlet sous la forme vitesse<sup>4</sup> qui repose sur les deux équations suivantes :

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) \delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a}_i(t) \delta t^2 \quad (\text{II.9})$$

$$\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \delta t [\mathbf{a}_i(t) + \mathbf{a}_i(t + \delta t)] \quad (\text{II.10})$$

Tout d'abord, nous calculons les positions des particules à l'instant  $t + \delta t$  en nous basant sur l'équation (II.9). Les vitesses des particules à l'instant  $t + \delta t/2$  sont calculées à partir

de la relation :

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

Ensuite connaissant la position des particules à  $t + \delta t$  et l'expression du potentiel  $V(\mathbf{r})$  s'appliquant au système, nous pouvons calculer les forces agissant sur les particules à l'instant  $t + \delta t$  et donc l'accélération  $\mathbf{a}_i(t + \delta t)$  de chaque particule au temps  $t + \delta t$ . Il reste enfin à calculer la vitesse des particules à l'instant  $t + \delta t$  en utilisant l'équation :

$$\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2} \delta t) + \frac{1}{2} \delta t \mathbf{a}_i(t + \delta t) \quad (\text{II.12})$$

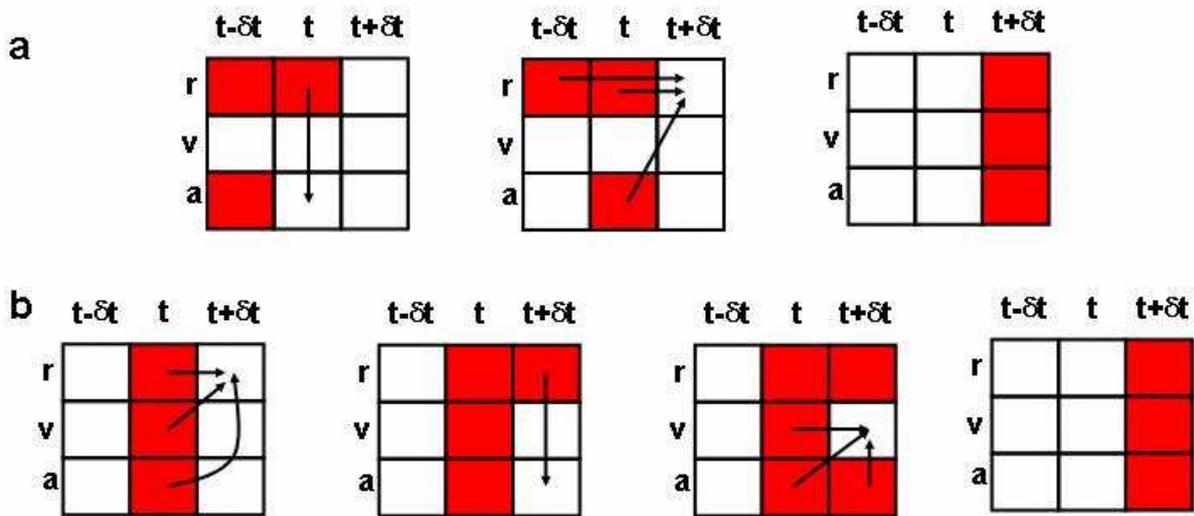


Figure II.1 : Les étapes de calcul des différentes formes de l'algorithme de Verlet. (a) La forme classique. (b) La forme vitesse.<sup>2</sup>

La figure II.1 représente les différentes étapes intervenant dans l'algorithme de Verlet classique et dans la forme vitesse de l'algorithme de Verlet. Nous avons utilisé la forme vitesse car celle-ci présente une meilleure stabilité numérique. La figure II.1 nous indique que la connaissance des positions et des vitesses initiales est nécessaire pour appliquer cet algorithme. Les positions initiales des particules sont choisies soit arbitrairement (distribution selon un réseau de type CFC pour simuler un liquide), soit déterminées par les résultats expérimentaux (diffraction des rayons X pour les solides), et les vitesses initiales

sont choisies selon une distribution de Maxwell à la température à laquelle se déroule la simulation. Enfin, le pas d'intégration  $\delta t$  doit être suffisamment petit pour que l'énergie soit conservée ; typiquement,  $\delta t$  est choisi de manière à être inférieur à  $T/10$  où  $T$  est le temps minimal caractéristique du système (période minimale de vibration du système).

### II.2.c Conditions de limites périodiques

Les simulations de dynamique moléculaire sont habituellement réalisées pour des systèmes contenant de quelques dizaines à quelques dizaines de milliers de particules. Ces particules sont contenues dans une boîte de simulation qui, dans la majorité des cas, est un cube. Or les systèmes réels sont constitués d'un nombre de particules de l'ordre de  $10^{23}$ . Il est malheureusement impossible de réaliser des simulations sur un tel nombre de particules. Le système réel apparaît vis-à-vis du système simulé comme infini. Pour nous affranchir de la différence entre le système simulé et le système réel nous utilisons les conditions de limites périodiques.<sup>5</sup> Celles-ci permettent de simuler un système infini avec des moyens finis. La boîte de simulation (ainsi que les particules qu'elle contient) est répliquée à l'infini dans toutes les directions de l'espace. De cette façon, lorsqu'au cours de la simulation une particule se déplace dans la boîte originelle ses images se déplacent de la même manière dans toutes les boîtes images. Si une particule quitte la boîte centrale par une face, une des images de cette même particule entre dans la boîte centrale en traversant la face opposée. La figure II.2 ( page suivante) représente un système de particules à deux dimensions pour lequel les conditions de limites périodiques sont appliquées. Les boîtes images sont numérotées de 1 à 8 de manière arbitraire. La particule  $a$  traverse la face de droite dans la cellule initiale (partie grisée), ses images  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ , etc. . . (l'indice correspond au numéro de la boîte image) en font de même. De cette façon, le nombre de particules dans la boîte centrale reste constant. Bien entendu, il n'est pas nécessaire d'enregistrer les coordonnées de toutes les particules (nous aurions alors une infinité de particules) mais uniquement les coordonnées des particules de la boîte centrale. Lorsqu'une particule sort de la boîte centrale, il faudra simplement s'intéresser à son image qui entre dans la boîte. Lorsque nous étudions un système cristallin, l'utilisation des conditions de limites périodiques ne pose pas de problème puisqu'en multipliant la boîte de simulation (qui peut être la maille cristalline) dans les trois directions de l'espace,

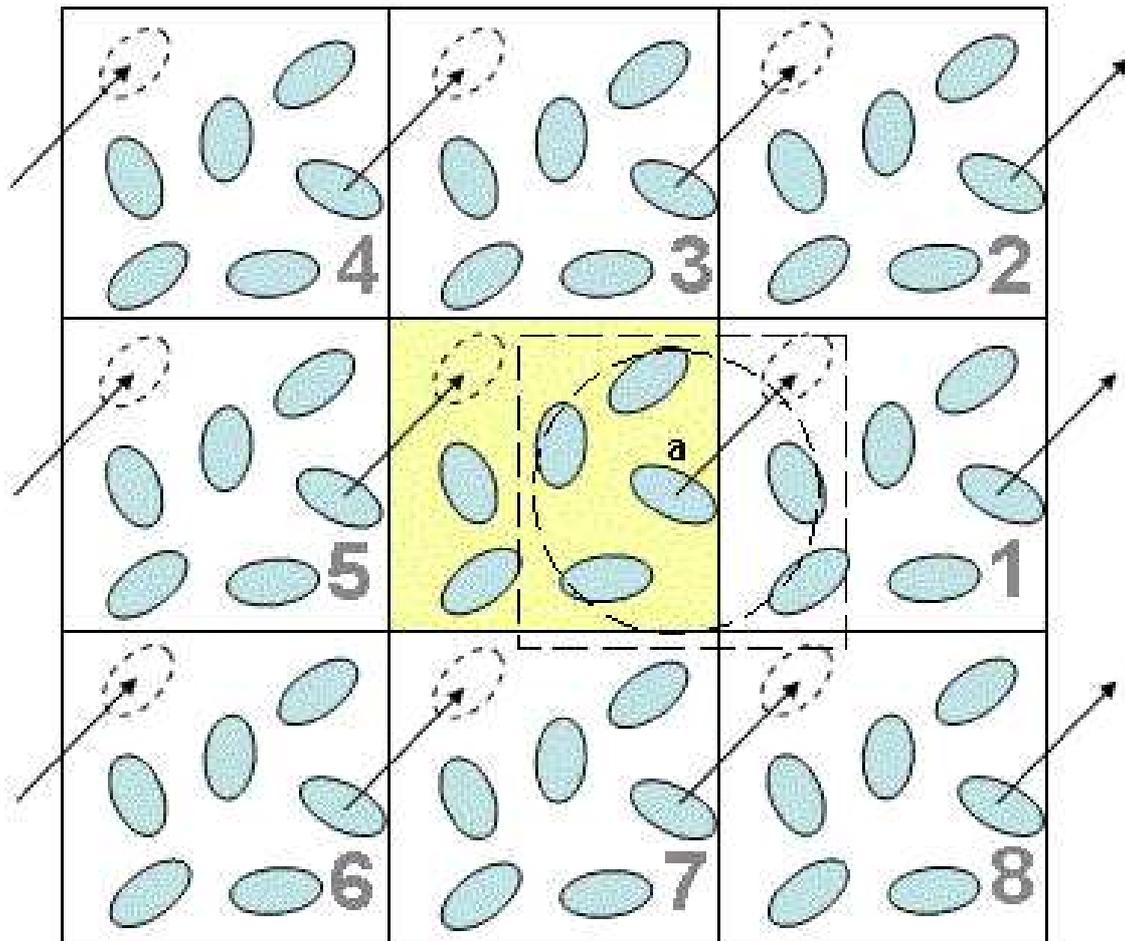


Figure II.2 : Application des conditions de limites périodiques à un système à deux dimensions. Le carré en pointillés représente la convention de l'image la plus proche et le cercle pointillé représente la sphère de troncature (voir paragraphe II.2.e).<sup>2</sup>

nous conservons toute la symétrie du cristal. Par contre si nous voulons modéliser des systèmes liquides ou amorphes (verres), il faut prendre certaines précautions. En effet, le fait de répliquer la boîte de simulation dans les trois directions de l'espace transforme notre système totalement désordonné, en un système pseudo-périodique. Il faut alors choisir une boîte de simulation suffisamment grande de manière à ce que pour une particule donnée, l'environnement apparaisse désordonné. Supposons que les  $N$  particules de notre système se trouvent dans une boîte de simulation cubique de côté  $L$  avec l'origine du système de coordonnées au centre du cube, alors toutes les coordonnées des particules sont comprises entre  $-L/2$  et  $L/2$ . Au cours de la simulation les particules se déplacent, or nous avons vu que si une particule sort de la boîte de simulation nous devons nous intéresser à son image entrant dans la boîte centrale, donc les coordonnées seront systématiquement ramenées dans l'intervalle  $[-L/2; L/2]$  en ajoutant ou en enlevant un nombre entier de fois la grandeur  $L$ . Dans le cas d'une boîte cubique il importe peu de travailler avec les coordonnées cartésiennes ou cristallographiques puisque les axes de ces deux systèmes coïncident parfaitement, il y a équivalence totale entre les deux systèmes. Supposons maintenant une boîte de simulation quelconque, les axes cristallographiques et cartésiens ne sont plus identiques (*cf* figure II.3). Nous devons alors travailler dans le système de coordonnées cristallographiques pour décrire facilement les symétries de translation cristallines. En pratique, pour des raisons de simplicité, nous avons utilisés les coordonnées cartésiennes pour calculer l'énergie cinétique du système. Ce système de coordonnées n'est pas le plus simple pour la mise en œuvre des symétries de translation. Nous devons donc constamment passer des coordonnées cartésiennes aux coordonnées cristallographiques. Ce changement de repère se fait en utilisant le formalisme matriciel suivant :

$$\begin{aligned}\vec{x} &= \mathbf{A} \vec{b} \\ \vec{b} &= \mathbf{A}^{-1} \vec{x}\end{aligned}\tag{II.13}$$

avec  $\vec{x}$  le vecteur position dans le système cartésien,  $\vec{b}$  le vecteur position dans le système de coordonnées cristallographiques et  $\mathbf{A}$  la matrice de passage du système de coordonnées cartésiennes au système de coordonnées cristallographiques.

Lorsque nous intégrons les équations du mouvement ou calculons le potentiel  $V(\mathbf{r})$ , nous travaillons avec les coordonnées cartésiennes mais une fois les coordonnées des particules

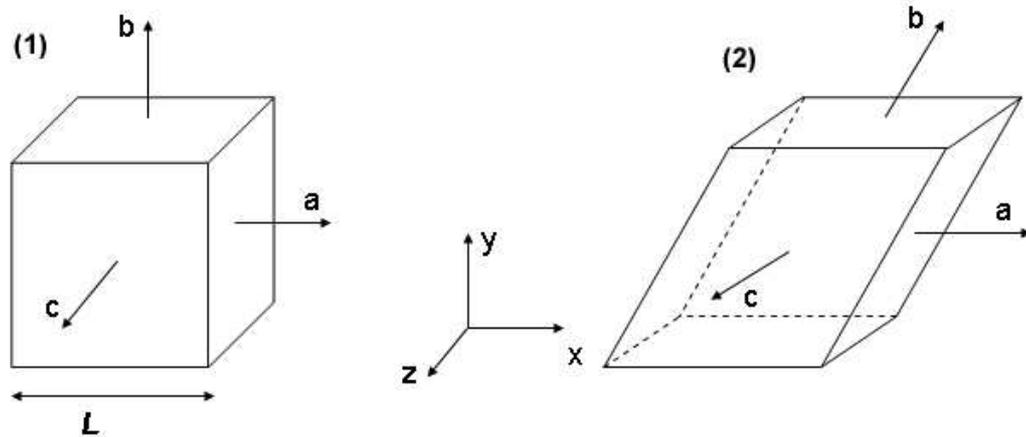


Figure II.3 : Représentation des systèmes d'axes cartésiens et cristallographiques pour deux systèmes différents cubique (1) et triclinique (2).

calculées, nous repassons en coordonnées cristallographiques afin d'appliquer les conditions de limites périodiques, et enfin, nous revenons en coordonnées cartésiennes pour entamer un nouveau cycle de calcul.

## II.2.d Ensembles statistiques

La mécanique statistique<sup>6</sup> nous fournit les outils mathématiques nécessaires pour relier les propriétés macroscopiques aux positions et moments des particules du système étudié. Nous avons vu page 13 que l'espace des phases  $\mathcal{E}_p$  est un espace comprenant toutes les configurations (microétats) possibles d'un système. Nous pouvons définir le terme ensemble comme une partie de l'espace des phases (hypersurface) comprenant différents microétats ayant tous le même état macroscopique. Il existe des hypersurfaces particulières qui ont des caractéristiques distinctes :

- nombre de particules  $N$ , volume  $V$ , et énergie  $E$  constants, c'est l'ensemble  $NVE$  ou ensemble microcanonique,
- nombre de particules  $N$ , pression  $P$  et température  $T$  constants, c'est l'ensemble  $NPT$  ou ensemble isobare-isotherme,
- potentiel chimique  $\mu$ , volume  $V$  et température  $T$  constants, c'est l'ensemble  $\mu VT$  ou ensemble grand-canonique

- nombre de particules  $N$ , volume  $V$  et température  $T$  constants, c'est l'ensemble  $NVT$  ou ensemble canonique.

La dynamique moléculaire génère la trajectoire d'un système dans l'espace des phases sans changer d'ensemble. Pour un système conservatif (les forces s'appliquant au système dérivent toutes d'un potentiel qui ne dépend que des coordonnées), les équations de Newton (II.3) sont telles que l'énergie totale du système est conservée. Le déplacement des particules se fait alors à énergie constante, nombre de particules constant, et volume constant. L'utilisation des équations de Newton pour réaliser une simulation de dynamique moléculaire implique donc que l'ensemble statistique naturel soit l'ensemble microcanonique (ensemble  $NVE$ ).

Les calculs de dynamique moléculaire se font au niveau microscopique sur des systèmes comportants au plus  $10^6$  particules. Les mesures expérimentales sont, quant à elles, effectuées au niveau macroscopique sur des échantillons comportant un nombre de particules de l'ordre de  $6,02 \times 10^{23}$ . Il est donc justifié de se demander dans quelle mesure nous pourrions comparer les grandeurs calculées aux grandeurs mesurées expérimentalement. La mécanique statistique nous indique que les grandeurs observables expérimentalement correspondent à des moyennes réalisées sur un ensemble ( $\langle A \rangle_{\text{ensemble}}$ ), c'est-à-dire que nous calculons la moyenne de la grandeur  $A$  sur différents microétats à l'instant  $t$ . En dynamique moléculaire, nous sommes capables de calculer la valeur instantanée d'une grandeur  $A$  à chaque pas de la simulation donc pour un seul microétat. Pour avoir une valeur moyenne de  $A$ , nous ne pouvons calculer que des moyennes temporelles ( $\langle A \rangle_{\text{temps}}$ ). Comment comparer une moyenne temporelle (MD) et une moyenne d'ensemble (expérience)? La solution repose sur l'hypothèse d'ergodicité qui est un des axiomes de base de la mécanique statistique. Cette hypothèse nous indique que les moyennes temporelles et les moyennes sur un grand nombre de particules sont identiques. Donc pour calculer les valeurs des grandeurs que nous pourrions comparer aux grandeurs expérimentales, il suffira de calculer des moyennes temporelles de cette grandeur tout au long de la trajectoire.

## II.2.e Potentiels

Nous avons vu dans la partie II.2.a que la résolution des équations du mouvement nécessite la connaissance des forces qui s'appliquent sur chaque atome. Il est donc clair

que la qualité de la trajectoire que nous simulons dépend grandement du choix du potentiel  $V$ . L'expression du potentiel constitue la clé de voûte des calculs de dynamique moléculaire car son rôle est de simuler les interactions entre les atomes du système. Le modèle consiste à exprimer l'énergie potentielle  $V$  d'un système de  $N$  particules comme une somme de termes dépendant des coordonnées d'un seul atome, d'une paire d'atomes, d'un triplet d'atomes, etc. . .

$$V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = V_0 + \sum_i v_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} v_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} v_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (\text{II.14})$$

La notation  $\sum_i \sum_{j>i}$  indique une sommation sur toutes les paires  $(i, j)$  avec  $i$  et  $j$  différents, la même notation est utilisée pour les triplets. Nous pouvons choisir l'origine des potentiels de telle sorte que  $V_0$  soit nul. Le terme  $v_1(\mathbf{r}_i)$  représente l'effet d'un champ externe, alors que les autres termes représentent les interactions entre les différents atomes. Le modèle du potentiel de paires, dans lequel les effets d'ordre supérieur à deux sont inclus dans un potentiel de paires effectif, est souvent utilisé.

$$V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i v_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} v_2^{\text{effectif}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (\text{II.15})$$

Lorsque nous pouvons distinguer des arrangements d'atomes stables (molécules), les interactions entre les atomes peuvent être classées en deux catégories :

- Les interactions intramoléculaires (entre deux atomes de la même molécule),
- Les interactions intermoléculaires (entre deux atomes appartenant à deux molécules différentes).

Dans le cas des interactions intramoléculaires il est naturel de travailler avec le système de coordonnées internes. Les coordonnées internes utilisent la topologie de la molécule pour décrire la position de chaque atome. Les coordonnées internes les plus couramment utilisées sont :

- les coordonnées d'élongation qui sont caractéristiques de la longueur d'une liaison, ou plus généralement de la distance entre deux atomes. Elles sont caractérisées par la distance  $r_{ab}$  (figure II.4a),
- les coordonnées de déformation angulaire qui sont caractéristiques de la variation

d'angle entre deux liaisons. Elles sont caractérisées par l'angle  $\theta$  entre les deux liaisons (figure II.4b),

- les coordonnées de déformation hors du plan qui sont caractéristiques de la variation d'angle  $\delta$  entre un plan défini par deux liaisons ayant un atome en commun et une troisième liaison avec l'atome commun située hors du plan (figure II.4c),
- les coordonnées de torsion sont caractéristiques de la variation d'angle  $\gamma$  entre deux plans définis par trois liaisons dont une commune (figure II.4d).

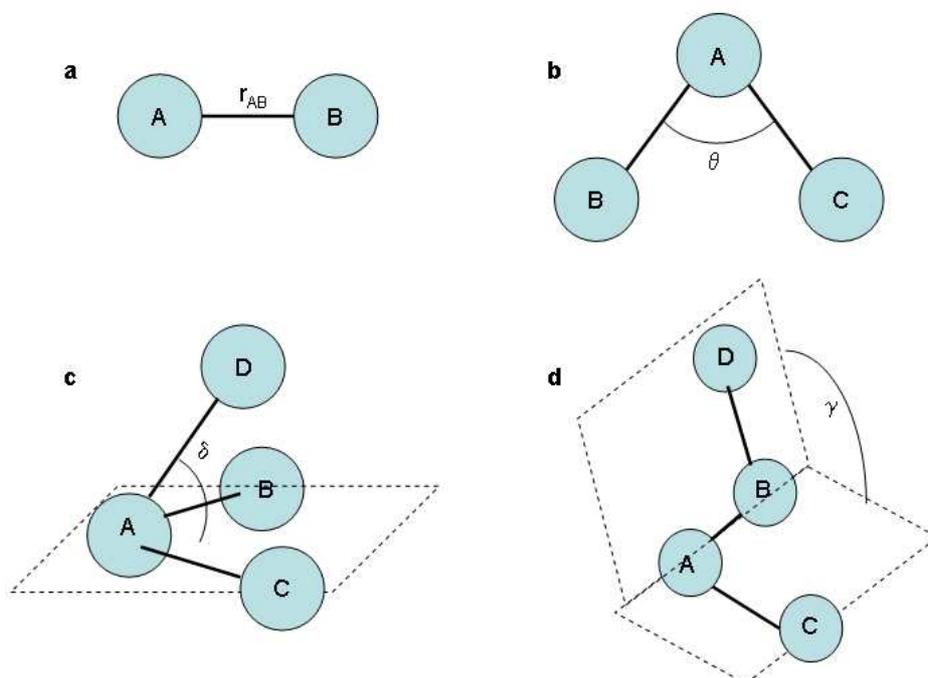


Figure II.4 : Représentation des coordonnées internes les plus utilisées.

Un modèle de potentiel de type valence généralisée est défini en termes de coordonnées internes, c'est-à-dire que  $V$  est décrit par une décomposition en série de Taylor :

$$V = V_0 + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial V}{\partial s_i} \right)_0 \Delta s_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left( \frac{\partial^2 V}{\partial s_i \partial s_j} \right)_0 \Delta s_i \Delta s_j + \dots \quad (\text{II.16})$$

avec  $\Delta s_i$  et  $\Delta s_j$  les variations de coordonnées internes (longueur de liaison, angle, etc...) par rapport aux valeurs à l'équilibre, et l'indice 0 indiquant que les dérivées sont calculées au point d'équilibre. Dans l'équation (II.16), le terme de premier ordre  $\sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial V}{\partial s_i} \right)_0 \Delta s_i$

est nul à l'équilibre, et en choisissant bien l'origine des énergies potentielles, le terme  $V_0$  est lui aussi égal à zéro. L'équation précédente devient alors :

$$2V = \sum_i \sum_j K_{ij}(s_i - s_i^0)(s_j - s_j^0) \quad (\text{II.17})$$

avec  $s_i^0$  et  $s_j^0$  les valeurs à l'équilibre des coordonnées internes, et  $K_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial s_i \partial s_j} \right)_0$  la constante de force.

Nous venons donc de voir que le choix du potentiel est une étape déterminante pour effectuer une simulation de bonne qualité. Les potentiels que nous avons utilisés ont deux origines : ils proviennent soit de la littérature lorsqu'ils sont disponibles,<sup>7-9</sup> soit d'un développement réalisé au laboratoire comme nous le verrons dans les chapitres V, VI et IV. Pour notre étude, nous avons développé un potentiel pour le magnésium octaédrique (voir chapitre III et V). Pour ce faire, nous nous sommes basés sur des calculs de chimie quantique. L'équation (II.17) nous permet de définir l'expression du potentiel que nous souhaitons utiliser. Cette équation nous indique que nous devons déterminer les constantes de forces  $K_{ij}$  ainsi que les valeurs à l'équilibre des coordonnées internes ( $s_i^0$ ). Nous avons supposé que les constantes de force  $K_{ij}$  de notre système pouvaient être déduites de l'étude dynamique des plus petites entités constitutives de notre système à savoir des octaèdres  $\text{XO}_6$  et des tétraèdres  $\text{TO}_4$ . Dans ce but, nous avons calculé la matrice des dérivées secondes de l'énergie totale par rapport aux coordonnées cartésiennes ( $F_x$ ) pour les entités  $\text{X}(\text{OH})_2$  et  $\text{X}(\text{OH})_4^{2-}$  en utilisant le logiciel de calcul *ab initio* GAUSSIAN 94.<sup>10</sup> Dans ces modèles des atomes d'hydrogène sont ajoutés pour que les atomes d'oxygène soient bien divalents. La géométrie de ces entités a ensuite été optimisée sans contrainte de symétrie. Une fois la matrice  $F_x$  obtenue, elle a été transformée en  $F_R$ , matrice des dérivées secondes de l'énergie totale par rapport aux coordonnées internes. Ce changement de base (passage de  $F_x$  à  $F_R$ ) a été effectué en se servant du programme REDONG,<sup>11</sup> qui permet de réaliser cette transformation en tenant compte du fait qu'il peut y avoir beaucoup plus de coordonnées internes que de coordonnées cartésiennes. Les calculs préliminaires ont été faits en utilisant la base 3-21G\* et la technique Hartree-Fock (HF). Les caractéristiques de la base 3-21G\* sont les suivantes :

- les orbitales atomiques de cœur sont représentées par des sommes de trois gaussiennes,

- les électrons de valence sont décrits par deux fonctions composées respectivement de deux gaussiennes et une gaussienne,
- nous tenons compte d'une fonction de polarisation, c'est-à-dire que des orbitales de types d sont présentes sur les atomes lourds (oxygène et magnésium).

Les résultats finaux ont été obtenus en mettant en œuvre la technique Møller-Plesset au second ordre (MP2), qui permet de prendre en compte la corrélation électronique du système, et la base 6-311G\*\*, qui est connue pour fournir de bons résultats. La base 6-311G\*\* est une représentation des orbitales atomiques par des sommes de six gaussiennes pour les électrons de cœur et où les électrons de valence sont décrits par trois fonctions (composées respectivement de trois, une et une gaussiennes), et une fonction de polarisation est prise en compte pour tous les atomes du système (même les atomes d'hydrogène).

Les interactions intermoléculaires peuvent être classées selon deux catégories :

- les interactions électrostatiques dues aux charges portées par chaque atome. Elles s'expriment par un potentiel en  $1/r$ .
- les interactions de type van der Waals. Elles sont constituées d'une partie attractive et d'une partie répulsive. La partie attractive (forces dispersives) a pour origine les fluctuations de distribution de charges au sein d'un nuage électronique. Les fluctuations dans la distribution électronique d'un atome sont à l'origine de l'apparition d'un dipôle instantané. A son tour, celui-ci induit sur un autre atome, l'apparition d'un dipôle. Il existe alors entre ces deux dipôles une interaction attractive. Ce potentiel d'interaction dispersif varie en  $1/r^6$  où  $r$  est la distance entre les deux atomes en interaction. A ce terme attractif, il convient d'ajouter un terme répulsif qui traduit le recouvrement des nuages électroniques à courtes distances. Ce terme répulsif est modélisé soit par une fonction exponentielle, soit par un terme en  $1/r^{12}$ . A très courte distance, le terme répulsif est prédominant mais celui-ci a une portée beaucoup plus faible que les forces dispersives.

Il existe différents potentiels qui permettent de modéliser les interactions de type van der Waals, parmi ceux-ci les plus fréquemment employés sont :

- le modèle de Buckingham<sup>12</sup> :  $V = \varepsilon \left[ \frac{6}{\alpha-6} e^{\alpha(1-\frac{r}{\sigma})} - \frac{\alpha}{\alpha-6} \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$
- le potentiel Lennard-Jones<sup>13</sup> :  $V = 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$

où  $\alpha$ ,  $\varepsilon$  et  $\sigma$  sont des paramètres dépendant de la nature des atomes en interaction.

Dans la littérature, il est possible de trouver des paramètres utilisables pour de nombreux systèmes.<sup>14-16</sup> Lors d'une simulation de dynamique moléculaire, le temps de calcul est principalement utilisé pour évaluer les interactions entre les particules. Le calcul des forces est donc une étape majeure de la simulation par dynamique moléculaire, nous devons lui porter une attention toute particulière. Nous avons vu dans la partie II.2.c que pour simuler un système macroscopique (nombre de particules de l'ordre de  $10^{23}$ ) nous utilisons les conditions de limites périodiques pour transformer notre boîte de simulation contenant  $N$  particules en une boîte de taille infinie contenant une infinité de particules. L'évaluation des forces s'appliquant aux particules devient donc problématique puisque nous devons calculer ces forces pour une infinité de particules. Il est nécessaire d'effectuer certaines approximations pour traiter le calcul des interactions entre molécules et contourner le caractère pseudo-infini de notre système. La première d'entre elles est l'approximation de ■ l'image la plus proche ■ (en anglais minimum image convention) qui suppose que chaque molécule  $i$  de la cellule centrale (voir figure II.2) interagit avec l'image la plus proche de toutes les autres molécules  $j$ . De plus, une deuxième approximation consiste à introduire une sphère de troncature au delà de laquelle les interactions sont considérées comme nulles. Il est évident que cette approximation n'est valable que pour des forces de faible portée. Ce rayon de coupure doit être inférieur ou égal à la moitié du plus petit côté de la boîte de simulation pour respecter la convention de l'image la plus proche. Dans toutes les simulations effectuées le rayon de coupure a été pris égal à la moitié du plus petit côté de la boîte de simulation. Dans le cas des forces de dispersion ou de répulsion, il est aisé de comprendre l'utilisation d'un rayon de coupure. En effet, puisque ce type de force a une portée relativement courte (potentiel en  $1/r_{ij}^6$  et  $1/r_{ij}^{12}$ ), pour chaque particule  $i$ , nous calculons uniquement les interactions entre cette particule et les particules  $j$  situées à l'intérieur d'une sphère centrée sur  $i$  et de rayon  $R_c$ , le rayon de coupure (voir page 19). Cette technique nous permet de calculer rapidement les interactions à faible portée mais introduit une discontinuité dans le potentiel et les forces pour  $r_{ij} = R_c$  puisque l'énergie potentielle est alors définie par :

$$V(r_{ij}) = \begin{cases} V(r_{ij}) & \text{si } r_{ij} \leq R_c \\ 0 & \text{si } r_{ij} > R_c \end{cases} \quad (\text{II.18})$$

Lorsqu'une particule franchira la limite  $R_c$ , nous observerons des fluctuations artificielles

de l'énergie totale, ce qui entraînera une mauvaise conservation de l'énergie. Pour éviter ce problème de conservation de l'énergie, nous utilisons un potentiel décalé d'une quantité  $V_c = V(R_c)$  :

$$V^s(r_{ij}) = \begin{cases} V(r_{ij}) - V_c & \text{si } r_{ij} \leq R_c \\ 0 & \text{si } r_{ij} > R_c \end{cases} \quad (\text{II.19})$$

Le potentiel décalé utilisé diffère du potentiel initial par un terme constant pour toutes les interactions entre les paires. Ce décalage n'affecte pas les forces puisque celles-ci dérivent du potentiel et que la dérivée du terme  $V_c$  est nulle. Cependant à chaque pas de la simulation, le nombre de particules situées à l'intérieur de la sphère de rayon  $R_c$  change, donc le terme  $V_c$  apporte une contribution différente à l'énergie totale pour chaque pas. De plus, la force d'interaction de paire est toujours discontinue en  $r_{ij} = R_c$ . Cette discontinuité peut être la cause d'instabilité dans la résolution numérique des équations différentielles (II.3). Nous ajoutons donc un terme linéaire au potentiel  $V_c$  pour que la dérivée du potentiel total soit nulle en  $R_c$ . Nous obtenons alors un nouveau potentiel appelé **shifted-force potential**,<sup>2,17</sup> qui s'exprime par :

$$V^{SF}(r_{ij}) = \begin{cases} V(r_{ij}) - V_c - \left( \frac{dV(r_{ij})}{dr_{ij}} \right)_{r_{ij}=R_c} (r_{ij} - R_c) & \text{si } r_{ij} \leq R_c \\ 0 & \text{si } r_{ij} > R_c \end{cases} \quad (\text{II.20})$$

En utilisant cette expression la discontinuité se retrouve maintenant dans le gradient de la force ce qui n'est pas gênant (voir figure II.5 page suivante).

Comment calculer les forces électrostatiques ? En effet, dans ce cas nous ne pouvons utiliser un potentiel décalé puisque les forces électrostatiques sont des interactions à longue portée et l'application d'un rayon de coupure peut alors être une source d'erreurs importantes. Ces forces électrostatiques s'expriment par l'intermédiaire d'un potentiel de la forme :

$$V_{elec} = \lambda \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (\text{II.21})$$

où  $q_i$  et  $q_j$  représentent respectivement la charge de l'atome  $i$  et de l'atome  $j$ ,  $r_{ij}$  représente la distance entre ces deux particules et  $\lambda$  est une constante dépendant du système d'unités dans lequel nous travaillons. Dans toute la suite de l'étude nous utilisons un système d'unités tel que  $\lambda = 1$ . Nous pouvons employer la technique de la sommation d'Ewald<sup>18</sup>

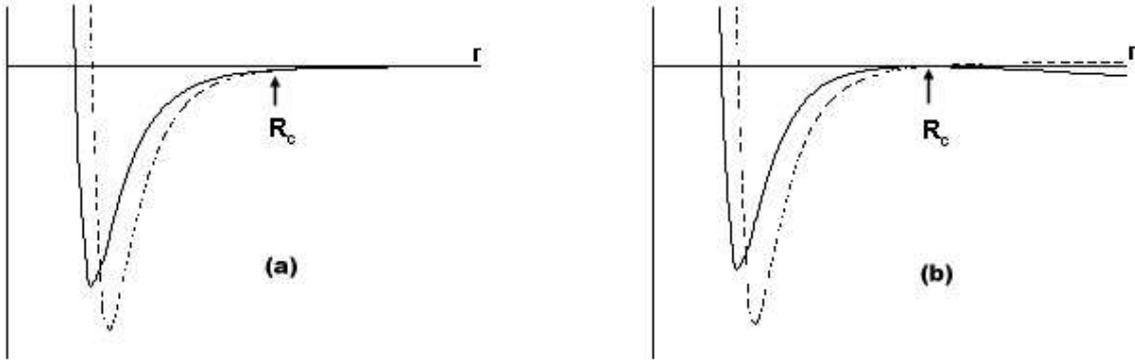


Figure II.5 : Représentation du potentiel (ligne continue) et de la force correspondante (pointillés). (a) potentiel de type Lennard-Jones, (b) modification du même potentiel selon la méthode "shifted-force".

pour calculer les forces électrostatiques. Considérons un ensemble de  $N$  particules chargées, telles que la charge totale du système soit nulle ( $\sum_i q_i = 0$ ), dans une boîte cubique de longueur  $L$  avec conditions de limites périodiques. A une particule  $i$ , située à  $\mathbf{r}_i$  dans la boîte de référence, correspond une infinité d'images situées dans les copies de cette boîte et repérées par les coordonnées  $\mathbf{r}_i + \mathbf{n}L$  où  $\mathbf{n}$  est un vecteur dont les composantes  $(n_x, n_y, n_z)$  sont entières. L'énergie électrostatique du système peut alors s'exprimer sous la forme :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j=1}^N \prime \frac{q_j}{|\mathbf{r}_i - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)|} \quad (\text{II.22})$$

avec  $q_i$  et  $q_j$  les charges des particules en interaction,  $\mathbf{r}_i$  et  $\mathbf{r}_j$  les coordonnées des  $i^{\text{ème}}$  et  $j^{\text{ème}}$  particules respectivement. Dans la somme sur  $j$ , le prime signifie que les termes  $j = i$  sont exclus pour  $n = 0$ . Nous pouvons ensuite décomposer cette énergie potentielle en trois termes tels que  $U = U_D + U_R - U_{SELF}$ , avec

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

$$U_R = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j=1}^N \prime \frac{q_j}{|\mathbf{r}_i - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)|} \text{erf}(\alpha |\mathbf{r}_i - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)|) \quad (\text{II.24})$$

En choisissant le paramètre  $\alpha$  suffisamment grand, nous pouvons faire converger le terme  $U_D$ , appelé énergie de l'espace direct, dans la boîte de simulation originelle (c'est-à-dire

que seuls les termes pour lesquels  $n = 0$  sont utilisés). Dans l'équation II.24, l'absence de prime signifie que les auto-interactions ( $i = j$ ) sont comptées mais sont alors corrigées par le terme  $U_{SELF}$ , exprimé par :

$$U_{SELF} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i^2 \left( \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\text{erf}(\alpha r)}{r} \right) = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (\text{II.25})$$

L'énergie  $U_R$  (énergie de l'espace réciproque) peut, quant à elle, être considérée comme le résultat de l'interaction entre les charges  $q_i$  et un potentiel  $\varphi(r)$  défini par :

$$\varphi(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{|\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j + nL)|} \text{erf}(\alpha |\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j + nL)|) \quad (\text{II.26})$$

Si nous appliquons l'équation de Poisson (II.27) au potentiel  $\varphi(\mathbf{r})$  nous pouvons calculer la densité de charge à l'origine du potentiel  $\varphi(\mathbf{r})$  :

$$\nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) = -4\pi \rho(\mathbf{r}) \quad (\text{II.27})$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{\alpha^3}{\pi^{3/2}} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j=1}^N q_j e^{-\alpha^2 |\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j + nL)|^2} \quad (\text{II.28})$$

En employant les conditions de limites périodiques, cette densité de charge peut être représentée dans l'espace réciproque par :

$$\rho(\mathbf{k}) = \frac{(2\pi)^{3/2}}{V} \int e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N q_j e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} e^{-k^2/4\alpha^2} \quad (\text{II.29})$$

Si nous utilisons l'équation de Poisson (II.27) et cette densité de charge, nous pouvons calculer le potentiel électrostatique dans l'espace réciproque

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

ce qui correspond dans l'espace réel à l'expression de  $\varphi(\mathbf{r})$  donnée par l'équation II.31.

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \neq 0}^{\infty} \varphi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \frac{4\pi}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0}^{\infty} \frac{e^{-k^2/4\alpha^2}}{k^2} \sum_{j=1}^N q_j e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j)} \quad (\text{II.31})$$

Donc l'énergie  $U_R$  d'un système de charge  $q_i$  en interaction avec le potentiel  $\varphi(\mathbf{r}_i)$  peut s'écrire :

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

En choisissant les paramètres  $\alpha$  suffisamment petits et avec un nombre de termes  $k$  assez élevé nous pouvons faire converger l'énergie  $U_R$  avec une précision arbitraire. Nous devons trouver un compromis pour la valeur de  $\alpha$ , en effet, il faut que  $\alpha$  soit assez grand pour faire converger le terme  $U_D$  mais aussi suffisamment petit pour que  $U_R$  soit convergent. Finalement, l'expression de l'énergie électrostatique de notre système de  $N$  particules est la somme de l'énergie dans l'espace direct ( $U_D$ ) et de l'énergie dans l'espace réciproque ( $U_R$ ), corrigée par l'énergie d'auto-interaction ( $U_{SELF}$ ).

$$\begin{aligned}
 U &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(\alpha r_{ij}) \\
 &+ \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0}^{\mathbf{k}_{max}} \frac{e^{-k^2/4\alpha^2}}{k^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \\
 &- \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2
 \end{aligned} \tag{II.33}$$

La signification physique des trois termes de l'équation (II.33) est la suivante (*cf* figure II.6) : le terme  $U_R$  correspond à l'énergie d'interaction de charges ponctuelles avec une distribution de densité de charge de signe identique. Cette densité de charge à la forme d'une fonction gaussienne (éq. II.28). Le terme  $U_{SELF}$  corrige l'énergie  $U_R$  des auto-interactions, c'est-à-dire des interactions entre une charge ponctuelle et la gaussienne correspondante. Le premier terme de l'équation (éq. II.33),  $U_D$  correspond à l'énergie d'interaction entre les charges ponctuelles et une distribution de charges ayant la forme de gaussiennes de signes opposées. Il est important de noter que la méthode d'Ewald conduit à *un calcul exact* de l'énergie d'un système de charges ponctuelles sous des conditions de limites périodiques. Enfin dans toutes les simulation que nous avons réalisées le paramètre  $\alpha$  a été choisi égal à  $0,18/L$  où  $L$  est la plus petite longueur de la boîte de simulation, et  $k^2$  a été pris inférieur ou égal à 27.

## II.3 Calcul des grandeurs observables

Pour déterminer la validité d'un modèle il nous faut comparer les résultats qu'il fournit à des observations expérimentales. Nous devons donc, une fois la trajectoire et les vitesses des atomes enregistrées, calculer les grandeurs observables qui pourront être confrontées

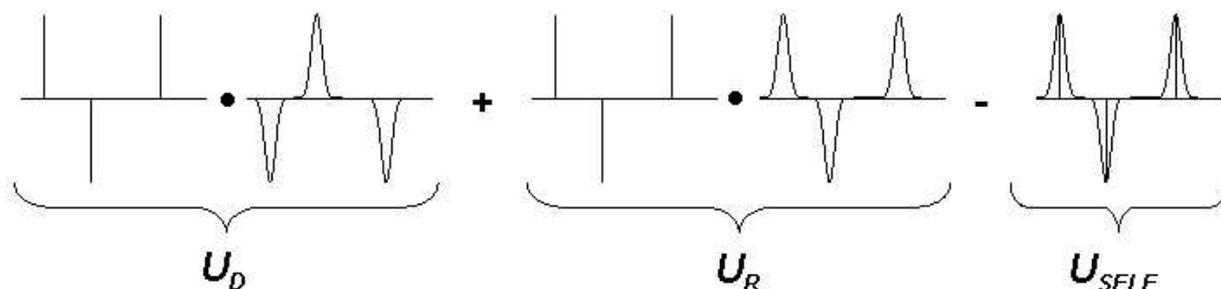


Figure II.6 : Représentation des distributions de charges par la technique de la sommation d'Ewald. La distribution de charges ponctuelles est représentée par les lignes verticales, le symbole  $\bullet$  signifie que les deux systèmes sont en interaction.

aux résultats expérimentaux.

### II.3.a Structure

Dans notre cas, si nous nous intéressons à la structure du système, trois types de grandeurs observables peuvent être calculées :

- les fonctions de distribution radiale,
- le profil de densité le long d'un axe particulier,
- et l'orientation d'une molécule, par rapport à une direction.

Les fonctions de distribution radiale  $g_{ij}(r)$  sont des fonctions qui rendent compte de la probabilité de trouver une particule  $i$  à une distance donnée  $r_{ij}$  d'une particule  $j$ . Pour calculer la fonction de distribution  $g_{\alpha\beta}(r)$  entre des particules de type  $\alpha$  et  $\beta$ , nous utilisons la relation<sup>2</sup> :

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{VN_{\beta}(r)}{N_{\beta}4\pi r^2\Delta r} \quad (\text{II.34})$$

avec  $N_{\beta}(r)$  le nombre de particules de type  $\beta$  situées dans une couche sphérique d'épaisseur  $\Delta r$  à la distance  $r$  d'une particule de type  $\alpha$ ,  $N_{\beta}$  le nombre total de particules de type  $\beta$  dans le système, et  $V$  le volume du système étudié. Cette relation nous permet de calculer le rapport de la densité des paires  $\alpha\beta$  situées à la distance  $r$  dans une couche sphérique d'épaisseur  $\Delta r$  sur la densité moyenne des paires  $\alpha\beta$  dans tout le volume  $V$ . En fait la fonction de distribution radiale est proportionnelle à la transformée de Fourier du facteur de structure du système étudié. Or, les intensités mesurées lors des expériences de

diffraction des rayons X sont directement proportionnelles au carré du facteur de structure. La fonction de distribution radiale peut donc être comparée aux résultats de diffraction des rayons X. Elle apporte une information sur la position relative de deux types de particules ainsi que sur le nombre de plus proches voisins. La fonction de distribution radiale ainsi obtenue peut être utilisée pour calculer le nombre de coordination  $n_{\alpha\beta}(r)$  de la particule de type  $\alpha$  :

$$n_{\alpha\beta}(r) = \frac{4\pi N_\beta}{V} \int_0^r g_{\alpha\beta}(\rho) \rho^2 d\rho \quad (\text{II.35})$$

Nous pouvons, ensuite, calculer le profil de densité des particules de type  $\alpha$  le long d'une direction particulière. En effet, lors de la simulation par dynamique moléculaire, nous enregistrons la position de toutes les particules à chaque pas de calcul. Il suffit alors de projeter la position du centre de masse de toutes les molécules du système sur la direction  $\mathbf{p}$  qui nous intéresse. Nous obtenons un profil de densité des molécules le long de la direction  $\mathbf{p}$ . Si nous définissons la direction  $\mathbf{p}$  par un vecteur directeur ( $\mathbf{e}_p$ ) alors toute grandeur vectorielle peut être caractérisée par rapport à cette direction. Soit  $\mu$  le moment dipolaire des molécules  $\alpha$ , l'angle  $\theta$  entre le moment dipolaire  $\mu$  et le vecteur  $\mathbf{e}_p$  est alors déterminé par la relation :

$$\theta = \arccos(\vec{\mathbf{e}}_\mu \cdot \vec{\mathbf{e}}_p) \quad (\text{II.36})$$

avec  $\mathbf{e}_\mu$  un vecteur unitaire le long de  $\mu$ .

### II.3.b Calcul des grandeurs dynamiques

Les trois grandeurs précédentes nous ont permis de caractériser la structure du système. Nous voulons maintenant étudier la dynamique de celui-ci. La méthode la plus couramment utilisée pour faire des mesures sur un système physique est de le soumettre à une force, et d'observer comment il y répond. Pour que le résultat de l'expérience reflète convenablement les propriétés intrinsèques du système, le champ extérieur doit être suffisamment faible pour que l'effet de la perturbation n'altère pas la nature du système. Nous nous trouvons alors dans le domaine de la réponse linéaire.<sup>6,19,20</sup> L'objet de la théorie de la réponse linéaire est le calcul explicite des fonctions de réponse dans le régime linéaire. La théorie de la réponse linéaire indique que ces fonctions s'expriment en termes de fonctions de corrélation de variables dynamiques à l'équilibre thermodynamique.

La fonction de corrélation à l'équilibre de deux grandeurs  $A_i(r, t)$  et  $A_j(r', t')$  peut être définie comme une moyenne à l'équilibre thermodynamique, obtenue en intégrant sur tout l'espace des phases. La fonction de corrélation permet d'évaluer la dépendance d'une grandeur  $A$  au temps  $t$  en fonction de sa valeur  $A_0$  au temps  $t = 0$ , c'est une mesure de l'influence de  $A_0$  sur  $A$ . Considérons une grandeur  $A(t)$  qui peut être exprimée en fonction de la position des particules et/ou de leurs vitesses. La fonction d'auto-corrélation de  $A(t)$  s'écrira alors pour un système contenant  $N$  atomes :

$$C_{AA}(t) = \langle A(t) \cdot A(0) \rangle \quad (\text{II.37})$$

Dans l'équation II.37 les parenthèses angulaires indique que nous réalisons une moyenne sur l'ensemble dans lequel la simulation a été effectuée (voir II.2.d page 21). En pratique pour calculer une fonction d'autocorrélation nous utilisons l'équation II.38.

$$C_{AA}(t) = \frac{1}{j_{max}} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{j_{max}} A(\tau_0) A(\tau_0 + t) \quad (\text{II.38})$$

Dans l'équation II.38, nous faisons la moyenne sur  $j_{max}$  origines de temps  $\tau_0$ , du produit de  $A$  à l'instant  $(\tau_0)$  et de  $A$  à l'instant  $(\tau_0 + t)$  pour toutes les particules du système, ce qui nous permet d'améliorer la statistique (par la suite le calcul de tous les spectres a été effectué en utilisant 32 origines de temps). Pour déterminer à quelles fréquences se font les variations de la fonction d'auto-corrélation nous calculons la transformée de Fourier de cette fonction.

$$\hat{C}_{AA}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} C_{AA}(t) e^{-i\omega t} dt \quad (\text{II.39})$$

Ce qui nous permet d'obtenir le spectre de la grandeur  $A$ . Considérons, pour simplifier, que  $A(t)$  est la vitesse  $v(t)$  d'une particule. Alors la fonction d'auto-corrélation devient :

$$C(t) = \langle v(0) \cdot v(t) \rangle \quad (\text{II.40})$$

La transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation du vecteur vitesse est appelée **power spectrum** et elle est reliée à la densité des états vibrationnels. La densité des états vibrationnels peut être comparé aux résultats des expériences de diffusion inélastique des neutrons.

### II.3.c Calcul du spectre infrarouge

Nous pouvons également calculer les spectres infrarouge et Raman du système que nous étudions. Dans le cas du spectre infrarouge, l'intensité est donnée par la relation<sup>19,21</sup> :

$$I(\omega) = \frac{4\pi^2\omega^2}{3k_BcnT} \mathbf{TF}(\langle \mathbf{M}(0) \cdot \mathbf{M}(t) \rangle) \quad (\text{II.41})$$

avec  $\omega$  la fréquence de vibration,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $c$  la célérité de la lumière,  $n$  l'indice de réfraction du milieu,  $T$  la température,  $\mathbf{M}$  le moment dipolaire du système et  $\mathbf{TF}$  signifie que nous réalisons la transformation de Fourier. Donc pour calculer le spectre infrarouge du système, il nous suffit de calculer la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation du moment dipolaire total du système. En pratique, nous appliquons le théorème de Wiener-Khintchine qui permet de calculer l'intensité du spectre infrarouge en utilisant l'équation II.42.

$$I(\omega) = \frac{4\pi^2\omega^2}{3k_BcnT} \left\langle \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \sum_{\alpha=x,y,z} \left| \int_0^\tau e^{i\omega t} \mathbf{M}_\alpha(t) dt \right|^2 \right\rangle \quad (\text{II.42})$$

La fonction d'auto-corrélation du moment dipolaire totale s'écrit :

$$\langle \mathbf{M}(0) \cdot \mathbf{M}(t) \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i(0) \cdot \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i(t) \right\rangle \quad (\text{II.43})$$

où  $\mathbf{r}_i(t)$  représente le vecteur position de la particule  $i$  au temps  $t$ ,  $q_i$  la charge de la particule  $i$  supposée constante et  $N$  le nombre total de particules dans le système. Mais à cause des conditions de limites périodiques, les coordonnées d'une particule ne sont pas forcément continues, puisque les particules peuvent entrer ou sortir de la boîte de simulation, ce qui risque de nous poser problème car le moment dipolaire n'est pas continu. Nous risquons donc d'observer des artefacts de calcul dans le spectre infrarouge. La solution consiste alors à travailler avec le vecteur vitesse qui lui est continu. Cela revient à écrire en utilisant les propriétés des transformations de Fourier :

$$I(\omega) = \frac{4\pi^2}{3k_BcnT} \mathbf{TF} \left\langle \frac{d\mathbf{M}(0)}{dt} \cdot \frac{d\mathbf{M}(t)}{dt} \right\rangle \quad (\text{II.44})$$

Donc l'équation II.42 devient :

$$I(\omega) = \frac{4\pi^2}{3k_BcnT} \left\langle \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \sum_{\alpha=x,y,z} \left| \int_0^\tau e^{i\omega t} \frac{d\mathbf{M}_\alpha(t)}{dt} \cdot dt \right|^2 \right\rangle \quad (\text{II.45})$$

Grâce à cette expression, nous sommes capables de calculer le spectre infrarouge du système étudié pour le comparer au spectre expérimental.

### II.3.d Calcul du spectre Raman

Pour calculer le spectre Raman, la théorie de la réponse linéaire<sup>6,22</sup> nous indique que le spectre des fluctuations naturelles du tenseur de polarisabilité est relié au spectre de la lumière Raman diffusée sous l'influence d'un champ oscillatoire externe. Si nous supposons un milieu isotrope et appliquons le théorème de Wiener-Khintchine, les sections efficaces différentielles pour la diffusion dans un intervalle de fréquence  $d\omega$  et un angle solide  $d\Omega$  sont données respectivement par les équations II.46 et II.47 :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega}\right)_{iso} = \left(\frac{(2\pi)^3}{\lambda_S^4}\right) \left[ \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{2\tau} \left| \int_{-\tau}^{\tau} e^{-i\omega t} \cdot \frac{1}{3} Tr \mathbf{P}(t) dt \right|^2 \right] \quad (\text{II.46})$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega}\right)_{aniso} = \left(\frac{(2\pi)^3}{\lambda_S^4}\right) \sum_{i,j} \left[ \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{2\tau} \left| \int_{-\tau}^{\tau} e^{-i\omega t} \cdot [\mathbf{P}_{aniso}]_{ij}(t) dt \right|^2 \right] \quad (\text{II.47})$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde de la lumière diffusée,  $\omega$  la vitesse angulaire,  $\mathbf{P}_{aniso}$  la partie anisotrope du tenseur de polarisabilité  $\mathbf{P}$  et  $Tr$  indique la trace de ce tenseur.<sup>22</sup> Les spectres Raman peuvent donc être calculés à partir de "l'histoire" du tenseur de polarisabilité obtenu en prenant la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation du tenseur de polarisabilité du système. Il nous faut donc exprimer le tenseur de polarisabilité du système. Le modèle envisagé consiste à travailler avec le concept de paramètres électro-optiques.<sup>23,24</sup> Dans ce qui suit, l'indice  $k = 1, K$  indique une liaison,  $m = 1, M$  indique une coordonnée interne (variation de longueur de liaison ou d'angle), alors que  $i = 1, N$  permet de compter les atomes. Le tenseur de polarisabilité  $\mathbf{P}$  est décrit comme une somme de tenseurs de polarisabilité des liaisons  $\alpha^k$  :

$$\mathbf{P}(t) = \sum_{k=1}^K \mathbf{T}_k^{-1}(t) \alpha^k(t) \mathbf{T}_k(t) \quad (\text{II.48})$$

où  $\mathbf{T}_k$  représente la matrice de transformation du système de coordonnées de chaque liaison  $k$  (direction longitudinale L et transversales T et T') dans le système d'axes cartésien. Cette matrice  $\mathbf{T}$  dépend du temps et peut être calculée à chaque pas grâce aux coordonnées atomiques. Si nous dérivons le tenseur  $\alpha^k$  par rapport aux coordonnées internes R, nous obtenons la variation instantanée  $d\alpha^k$  :

$$d\alpha^k = \sum_{m=1}^M \sum_{p=1}^3 \left\{ \frac{d\alpha^{kp}}{dR^m} e^{kp0} \tilde{e}^{kp0} + \alpha^{kp0} \left( e^{kp0} \frac{d\tilde{e}^{kp}}{dR^m} + \frac{de^{kp}}{dR^m} \tilde{e}^{kp0} \right) \right\} dR^m \quad (\text{II.49})$$

avec  $p = 1, 3$  désignant les lettres L, T et T', et  $\tilde{e}$  le vecteur transposé de  $e$ . Cette équation contient deux types de paramètres :  $\alpha^k$  et  $d\alpha^k/dR^m$ . Le premier ( $\alpha^{kL0}, \alpha^{kT0}, \alpha^{kT'0}$ ) correspond au tenseur de polarisabilité à l'équilibre qui change d'orientation pendant le mouvement, tandis que le second ( $d\alpha^{kL}/dR^m, d\alpha^{kT}/dR^m$  et  $d\alpha^{kT'}/dR^m$ ) décrit la variation du tenseur causée par la variation de la coordonnée interne. Si un jeu de paramètres peut être déterminé pour un système chimique, alors ce formalisme permet de calculer l'histoire du tenseur, de déduire la fonction d'auto-corrélation de ses composantes et par conséquent de calculer le spectre Raman correspondant.

### II.3.e Analyse en coordonnées de symétrie

Nous verrons dans le chapitre III que les structures des systèmes que nous étudions peuvent parfois être à l'origine de spectres difficiles à interpréter. Les méthodes de simulation (dynamique moléculaire, analyse en coordonnées normales, etc. . .) sont alors d'un grand secours. Nous avons donc utilisé une méthode consistant à analyser la dynamique du système en utilisant la symétrie locale des plus petites entités constitutives de la structure.<sup>25,26</sup> Cette méthode est couramment utilisée en analyse en coordonnées normales et a été transférée à la dynamique moléculaire.

Pour expliquer cette technique nous allons travailler sur une molécule d'eau qui présente la symétrie  $C_{2v}$  (voir figure II.7). Le calcul de la représentation irréductible corres-

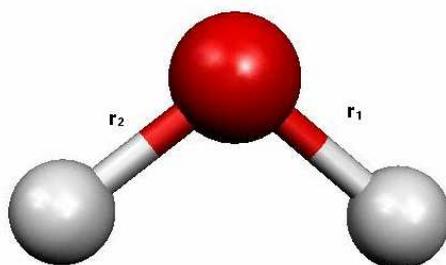


Figure II.7 : Représentation d'une molécule d'eau. La boule foncée représente l'atome d'oxygène et les petite boules grises les atomes d'hydrogène.

pondant aux vibrations pour cette molécule conduit à :

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1 \oplus B_1 \quad (\text{II.50})$$

Parmi ces trois types de vibrations, deux concernent des élongations des liaisons O-H et une concerne la déformation de la molécule (angle H-O-H). Pour la molécule d'eau, les coordonnées de symétrie impliquant une variation de la longueur de liaison O-H ( $\Delta r_i$ ) peuvent alors être écrit :

$$\begin{aligned} T_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_1 + \Delta r_2) \\ T_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_1 - \Delta r_2) \end{aligned} \tag{II.51}$$

La même démarche a été utilisée pour travailler sur des entités constitutives des structures que nous avons étudiées. Elle est présentée plus en détail dans le chapitre V. La décomposition selon les coordonnées de symétrie nous permettra d'étudier plus en détails les spectres de densité des états vibrationnels et de réaliser une attribution des bandes de vibration. Nous sommes donc capables de corréler la présence d'une bande dans un spectre et les déplacements des atomes de la sous-structure.

### II.3.f Diffusion

Après l'aspect vibrationnel, nous nous sommes intéressés à la dynamique des phénomènes de diffusion. L'une des approches les plus utilisées par les simulations numériques pour obtenir des informations sur la dynamique aux temps longs consiste à utiliser la relation d'Einstein entre le carré moyen du déplacement atomique  $\langle \mathbf{r}^2 \rangle$  et le coefficient de diffusion  $D$  des particules :

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle = 6Dt \quad \text{ou} \quad D = \frac{1}{6t} \langle \mathbf{r}^2 \rangle, \tag{II.52}$$

où les parenthèses angulaires représentent une moyenne sur l'ensemble statistique. L'utilisation de l'équation (II.52) sous-entend que la dynamique de la particule étudiée peut être décrite par un mouvement Brownien et que la densité de particules obéit aux équations de la diffusion notamment à la seconde loi de Fick.<sup>27</sup> Si les deux conditions précédentes sont vérifiées le coefficient de diffusion peut être obtenu en calculant la pente de la courbe représentant le carré moyen du déplacement atomique en fonction du temps. Avec les informations enregistrées lors d'une simulation par dynamique moléculaire il est très simple de tracer cette courbe. Pour calculer  $\langle \mathbf{r}^2 \rangle$ , la moyenne sur l'ensemble statistique est réalisée

en prenant en compte une moyenne sur les particules mais aussi en utilisant une moyenne sur différentes origines de temps.

Une seconde approche pour étudier la dynamique d'un système sur des temps longs est basée sur le formalisme de van Hove<sup>28</sup> que nous présentons brièvement ci-dessous. Soit  $\rho(\mathbf{r}, t)$  la densité du système étudié. En utilisant la notation classique avec la fonction delta nous pouvons écrire l'équation (II.53) :

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)), \quad (\text{II.53})$$

où  $\mathbf{r}_i$  est la position de la particule  $i$  et  $N$  représente le nombre de particules dans le système. Nous pouvons alors définir la densité dans l'espace réciproque comme la transformée de Fourier de  $\rho(\mathbf{r}, t)$  :

$$\rho(\mathbf{k}, t) = \int \rho(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (\text{II.54})$$

où  $\mathbf{k}$  est un vecteur de l'espace réciproque. En combinant les équations (II.53) et (II.54) nous obtenons l'équation (II.55).

$$\rho(\mathbf{k}, t) = \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i(t)}. \quad (\text{II.55})$$

Pour un système de  $N$  particules, le facteur de structure dépendant du temps est défini par la relation :

$$S(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho(\mathbf{k}, t) \rho(-\mathbf{k}, 0) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(0))} \quad (\text{II.56})$$

La somme des termes de  $S(\mathbf{k}, t)$  pour lesquels  $i = j$  est appelée  $F(\mathbf{k}, t)$ , fonction de diffusion intermédiaire :

$$F(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))} \rangle \quad (\text{II.57})$$

Si nous calculons la transformée de Fourier de la fonction de diffusion intermédiaire  $F(\mathbf{k}, t)$ , nous obtenons le facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{k}, \omega)$ , grandeur qui est mesurée lors des expériences de diffusion quasi-élastique des neutrons. L'équation (II.57) peut être utilisée directement pour calculer la fonction de diffusion intermédiaire à partir de la trajectoire enregistrée lors d'une simulation par dynamique moléculaire. Pour obtenir des informations sur les caractéristiques du mouvement de diffusion dans un système, il est nécessaire de réaliser une analyse supplémentaire de la fonction  $F(\mathbf{k}, t)$ .

Les deux fonctions  $F(\mathbf{k}, t)$  et  $S(\mathbf{k}, \omega)$  sont reliées à la fonction de corrélation d'espace et de temps de van Hove  $G_s(\mathbf{r}, t)$  par les relations suivantes<sup>6</sup> :

$$F(\mathbf{k}, t) = \int G_s(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (\text{II.58})$$

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int G_s(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t} d\mathbf{r} dt \quad (\text{II.59})$$

La fonction  $G_s(\mathbf{r}, t)$  représente la densité de probabilité de trouver à l'instant  $t$  une particule ayant la position  $\mathbf{r}$  si à l'instant  $t = 0$  la particule se trouvait à l'origine. Si nous considérons la signification physique de la fonction  $G_s(\mathbf{r}, t)$ , le carré moyen du déplacement des particules du système peut être calculé par la relation (II.60).

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle = \int \mathbf{r}^2 G_s(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (\text{II.60})$$

La relation d'Einstein entre le carré moyen du déplacement atomique et le coefficient de diffusion peut facilement être retrouvée en utilisant le formalisme de van Hove. Supposons que le système que nous considérons présente un temps caractéristique  $\tau$  et une longueur caractéristique  $l$ . Nous pouvons supposer que pour des temps  $t$  très supérieurs à  $\tau$  et des distances  $|\mathbf{r}|$  très supérieures à  $l$  l'évolution de  $G_s(\mathbf{r}, t)$  obéit aux équations de la diffusion, c'est-à-dire que nous pouvons écrire :

$$\frac{\partial G_s(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 G_s(\mathbf{r}, t), \quad (\text{II.61})$$

avec  $D$  le coefficient d'auto-diffusion. Dans l'espace réciproque, l'équation précédente devient (voir équation II.58) :

$$\frac{\partial F(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = -k^2 D F(\mathbf{k}, t), \quad (\text{II.62})$$

où  $k = |\mathbf{k}|$ . L'équation (II.62) peut facilement être intégrée pour conduire à la relation suivante :

$$F(\mathbf{k}, t) = \exp(-k^2 D t). \quad (\text{II.63})$$

En utilisant l'équation (II.58), nous obtenons une expression de  $G_s(\mathbf{r}, t)$  à partir de  $F(\mathbf{k}, t)$  :

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int F(\mathbf{k}, t) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{k}. \quad (\text{II.64})$$

et l'utilisation de l'équation (II.63) nous permet d'obtenir :

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(4\pi D t)^{3/2}} \exp(-\mathbf{r}^2 / 4Dt) \quad (\text{II.65})$$

En remplaçant  $G_s(\mathbf{r}, t)$  par sa forme analytique dans l'équation (II.60) nous obtenons la relation d'Einstein (II.52). Rappelons que tous les calculs développés ci-dessus ne sont valables que pour des phénomènes de diffusion correspondant à un mouvement Brownien. Dans le cas de systèmes où les processus de diffusion ne reflètent pas un mouvement Brownien, l'évolution temporelle de la fonction de diffusion intermédiaire à différentes valeurs de  $Q$  ( $Q$  est le vecteur transfert de moment) peut fournir des informations sur les caractéristiques des phénomènes de diffusion et les mécanismes impliqués.

## Bibliographie du chapitre II

- [1] N. Metropolis et S. Ulam, *J. Amer. Stat. Ass.*, **1949**, *44*, 335.
- [2] M. P. Allen et D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, **1987**, Clarendon Press, Oxford.
- [3] L. Verlet, *Phys. Rev.* **1967**, *159*, 98.
- [4] W. C. Swope, H. C. B. Andersen, P. H. Berens et K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **1982**, *76*, 637.
- [5] M. Born et T. Von Karman, *Physik. Z.*, **1912**, *13*, 297.
- [6] D. A. Mc Quarrie, *Statistical Mechanics*, **1976**, Harper and Row, New York.
- [7] V. A. Ermoshin, K. S. Smirnov et D. Bougeard, *Chem. Phys.*, **1996**, *202*, 53.
- [8] V. A. Ermoshin, K. S. Smirnov et D. Bougeard, *Chem. Phys.*, **1996**, *209*, 41.
- [9] G. Chillemi, P. D'Angelo, N. V. Pavel, N. Sanna et V. Barone, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 1968.
- [10] M. J. Frisch, M. J. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez et J. A. Pople, *Gaussian 94*, Revision E.2, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [11] A. Allouche et J. Pourcin, *Spectrochim. Acta*, **1993**, *49A*, 571 ; A. Allouche, *Redong*, QCPE 628.
- [12] T. L. Hill, *J. Chem. Phys.*, **1948**, *16*, 399.

- 
- [13] J. E. Lennard-Jones, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **1924**, *106*, 463.
- [14] A. J. Pertsin et A. I. Kitaigorodski, *The Atom-Atom Potential Method*, **1987**, Springer Series in Chemical Physics 43, Springer Verlag, Berlin.
- [15] S. L. Mayo, B. D. Olafson et W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 8897.
- [16] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III et W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10024.
- [17] S. D. Stoddard et J. Ford, *Phys. Rev.*, **1973**, *A8*, 1504.
- [18] P. Ewald, *Ann. Phys.*, **1921**, *64*, 253.
- [19] P. H. Berens, K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **1981**, *74*, 4872.
- [20] R. Kubo et N. Hashitsume, *Statistical Physics II : nonequilibrium statistical mechanics*, **1991**, Second edition, Springer-Verlag, Berlin.
- [21] P. Bornhauser et D. Bougeard, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 36.
- [22] P. H. Berens et S. R. White et K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **1981**, *75*, 515.
- [23] P. Bornhauser et D. Bougeard, *J. Raman Spectrosc.*, **2001**, *32*, 279.
- [24] M. Gussoni, S. Abbate et G. Zerbi, *J. Raman Spectrosc.*, **1977**, *6*, 289.
- [25] J. A. Creighton, H. W. Deckman et J. M. Newsam, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 248.
- [26] K. S. Smirnov et D. Bougeard, *Catal. Today*, **2001**, *70*, 243.
- [27] A. E. Fick, *Ann. Phys.*, **1855**, *94*, 59.
- [28] L. van Hove, *Phys. Rev.*, **1954**, *95*, 249.

# Chapitre III

## Les Systèmes Etudiés

### Contenu

---

III.1	Introduction . . . . .	45
III.2	Les argiles . . . . .	46
III.3	Modèles de l'eau . . . . .	51
III.4	L'ion zinc (II) solvaté . . . . .	55
III.5	Le système cation/eau/argile . . . . .	58
	Bibliographie du chapitre III . . . . .	62

---

### III.1 Introduction

Ce chapitre présente les différents systèmes que nous avons étudiés ainsi que les informations nécessaires à la compréhension de l'étude que nous avons menée. Dans le cadre du programme de recherche concerté "sites et sols pollués", la région Nord-Pas de Calais est intéressée par une étude de la biodisponibilité des métaux lourds dans les sols, c'est-à-dire la probabilité qu'un polluant du sol devienne disponible pour un organisme cible (animal, végétal, humain). Le sol est un produit d'altération des couches supérieures de la croûte terrestre, c'est donc un milieu hétérogène constitué de matière partiellement décomposée et minéralisée. Nous pouvons considérer le sol comme un milieu multiphasique comportant :

- des phases solides résultant de l'association de constituants minéraux amorphes et cristallisés, auxquels est associée la matière organique,
- une phase liquide constituée par la solution du sol,
- une phase gazeuse qui est désignée sous le nom d'atmosphère du sol et qui occupe le volume laissé libre par les phases solides et liquide.

La composition des phases solides est très variable d'un sol à l'autre, mais également au sein d'un même sol en fonction de son exposition ou de la profondeur.<sup>1</sup> Dans ces phases, les éléments organiques sont en général minoritaires. Pour modéliser les sols, nous avons donc choisi de travailler sur la fraction minérale des sols qui est quantitativement la plus importante. Elle consiste en des fragments de roches et des grains minéraux de taille et de natures chimiques variées. Une analyse granulométrique du sol classe les composants du sol en différentes catégories : les sables (entre 2 mm et 50  $\mu\text{m}$ ), les limons (entre 50  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$ ) et les argiles (moins de 2  $\mu\text{m}$ ). Néanmoins, cette distinction ne recouvre pas les réalités chimiques puisqu'elle est basée uniquement sur la taille et non la nature chimique des constituants.

Il existe cependant une seconde définition du terme argile. Au sens minéralogique, les argiles sont des silicates dont l'unité de base est un feuillet de structure bien définie.<sup>2</sup> C'est cette dernière définition du terme argile que nous allons retenir. Les argiles sont un des composants essentiels des sols (plus de 90 %) et ont une grande importance pour l'activité humaine. Les minéraux argileux possèdent des propriétés bien particulières dues à leur

structure en feuillet. Les argiles fixent l'eau par adsorption et augmentent de volume par un phénomène de gonflement. Les minéraux argileux sont capables de fixer puis de relarguer, plus ou moins facilement, des cations métalliques. On définit la capacité d'échange cationique (CEC) comme la quantité totale de cations qu'un sol ou un milieu peut adsorber et échanger dans des conditions de pH bien définies. La CEC est exprimée dans une unité indépendante du poids atomique du cation adsorbé, le milliéquivalent pour 100 grammes d'argile sèche (meq/100 g). Le milliéquivalent (meq) est la charge d'une millimole de cation adsorbés. Etant données leurs propriétés et leur abondance les argiles sont un bon modèle des sols.

## III.2 Les argiles

Les minéraux argileux sont des alumino-silicates en feuillets (phyllosilicates). Leur structure est bâtie sur l'agencement tétraédrique ou octaédrique des atomes d'oxygène autour des atomes de silicium, d'aluminium, de magnésium, etc... Les tétraèdres tels que  $\text{SiO}_4$  sont reliés par les sommets, c'est-à-dire par un atome d'oxygène et forment une couche tétraédrique notée  $T$ , alors que les octaèdres tels que  $\text{MgO}_6$  partagent des arêtes pour constituer une couche octaédrique que nous noterons couche  $X$  pour qu'il n'y ait aucune confusion possible avec les atomes d'oxygène. Les feuillets des argiles peuvent être construits à partir de l'empilement d'une couche de tétraèdres  $T$  et d'une couche d'octaèdres  $X$  (ce sont les argiles de type 1 : 1), de deux couches de tétraèdres pour une couche d'octaèdres (argiles de type 2 : 1) ou de deux couches  $T$  et deux couches  $X$  (argile de type 2 : 1 : 1). La couche  $X$  est reliée à la couche tétraédrique  $T$  par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène. Au sein des couches  $T$  ou  $X$  il peut se produire des substitutions : une partie des atomes métalliques est alors remplacée par des atomes de taille voisine mais de charge différente. Ce phénomène est à l'origine de la charge des feuillets de certaines argiles. La figure III.1 présente les structures d'argiles de type 1 : 1 et de type 2 : 1, la kaolinite et la vermiculite.

La kaolinite est une argile de type 1 : 1 de formule idéale :  $[\text{Si}]_2 \{\text{Al}\}_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4$ . Les substitutions y sont très limitées donc chaque feuillet est pratiquement électriquement neutre. La cohésion de la structure est assurée par des liaisons hydrogènes entre les

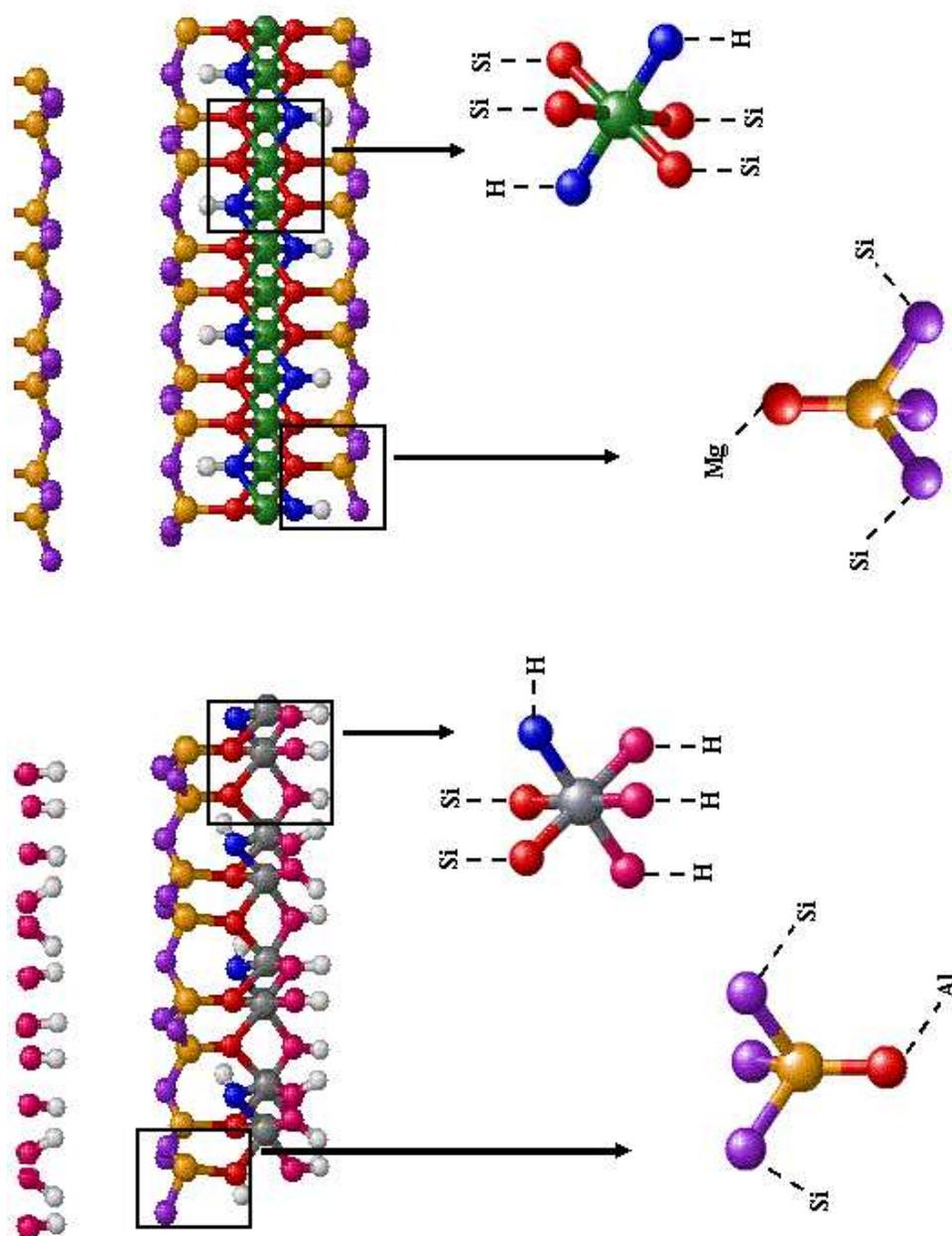


Figure III.1 : Représentation d'un feuillet de vermiculite (à droite) et d'un feuillet de kaolinite (à gauche), la taille de l'espace interfoliaire n'est pas respectée. En jaune les atomes de silicium, en gris les atomes d'aluminium, en vert les atomes de magnésium, en violet les atomes d'oxygène de type O<sub>I</sub>, en rouge les atomes de type O<sub>II</sub>, en bleu les atomes de type O<sub>III</sub> (groupes hydroxyles internes), en rose les atomes d'oxygène des groupes hydroxyles surfaciques, en blanc les atomes d'hydrogène.

feuillet. Dans la kaolinite, deux octaèdres sur trois seulement sont occupés par un cation  $\text{Al}^{3+}$ , le troisième site octaédrique n'est pas occupé : c'est une argile dioctaédrique.

Les vermiculites de formule générale  $[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x]\text{O}_{10} \left\{ \text{Mg}_{3-y} (\text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}})_y \right\} (\text{OH})_2, \text{M}_{\frac{x+y}{n}}^{n+}$  sont des argiles trioctaédriques dont les feuillets présentent une charge négative telle que  $\frac{x+y}{n}$  soit compris entre 0,6 et 1. Le déficit de charge des feuillets est dans ce cas compensé par des cations interfoliaires  $\text{M}^{n+}$  où  $\text{M}^{n+}$  est très souvent le cation  $\text{Mg}^{2+}$ . Grâce à ses propriétés d'échange (CEC élevée) la vermiculite peut facilement échanger ce cation contre un autre ion bivalent ( $\text{Ca}^{2+}$ ) ou monovalent ( $\text{K}^+, \text{Na}^+, \dots$ ).<sup>3</sup> Les cations dans l'espace interfoliaire sont plus ou moins hydratés. La distance interfoliaire est de l'ordre de 14 Å mais varie en fonction de la nature des cations interfoliaires, de la concentration en eau dans l'espace interfoliaire.

La figure III.1 montre l'existence de trois types d'atomes d'oxygène dans les feuillets : les atomes de types I (atome  $\text{O}_{\text{I}}$ ) reliés à deux atomes de silicium, les atomes de type II (atome  $\text{O}_{\text{II}}$ ) reliant la couche  $T$  et la couche  $X$ , et les atomes de type III (atome  $\text{O}_{\text{III}}$ ) reliés à trois atomes métalliques de la couche  $X$  et un atome d'hydrogène. Il existe trois différences qui distinguent les feuillets de la vermiculite de ceux de la kaolinite. La première différence entre ces deux argiles est que l'espace interfoliaire n'est pas limité par le même type de surface : deux surfaces d'atomes d'oxygène de type  $\text{O}_{\text{I}}$  provenant des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  dans le cas de la vermiculite mais une seule surface de ce type en regard d'une surface constituée de groupements hydroxyles pour la kaolinite. La seconde différence est la nature du cation en site octaédrique :  $\text{Al}^{3+}$  dans le cas de la kaolinite, et  $\text{Mg}^{2+}$  dans le cas de la vermiculite. Enfin, pour ces deux argiles les tétraèdres de la couche  $T$  sont constitués d'un atome métallique, d'un atome  $\text{O}_{\text{II}}$  et de trois atomes  $\text{O}_{\text{I}}$ . Par contre, la couche octaédrique  $X$  de la vermiculite est constituée d'un cation métallique en site octaédrique entouré par quatre atomes de type  $\text{O}_{\text{II}}$  et deux atomes  $\text{O}_{\text{III}}$  alors que dans la kaolinite ce sont deux atomes  $\text{O}_{\text{II}}$  et quatre groupements  $\text{OH}$  qui encadrent le cation en site octaédrique. Il est donc évident que les propriétés de ces deux argiles seront différentes puisqu'elles ont des structures différentes.

Il est important de noter que les formules précédentes correspondent à des structures idéales dont les échantillons naturels se rapprochent plus ou moins. L'origine géographique des argiles est un facteur important vis-à-vis de leur composition chimique.<sup>3</sup> Ainsi

l'analyse élémentaire d'un échantillon de vermiculite naturelle utilisé pour enregistrer les spectres expérimentaux au cours de ces travaux a révélé la présence de plusieurs éléments supplémentaires en quantité significative (voir tableau III.1).

Eléments	Pourcentage atomique
Si	33,14
Mg	25,95
K	16,83
Fe	13,24
Al	8,99
Ti	1,87

Tableau III.1 : *Pourcentages atomiques obtenus par analyse quantitative des éléments présents dans un échantillon de vermiculite.*

Alors que les expériences de diffraction des rayons X nous permettent d'obtenir une vision globale de la structure des argiles (nombre de mailles élevé dans un échantillon), les méthodes spectroscopiques nous fournissent une vision localisée de la structure étudiée. Ainsi, l'étude des argiles par spectroscopie vibrationnelle permet d'apporter des informations tant au niveau structural qu'au niveau dynamique. Néanmoins il n'existe dans la littérature que très peu d'études complètes des spectres de phyllosilicates et la plupart des études portent sur les groupements hydroxyles. Le spectre vibrationnel de la kaolinite a été étudié avec la plus grande attention. Les spectroscopies Raman et infrarouge ont été utilisées pour caractériser les différents groupes hydroxyles aussi bien dans la région spectrale de l'élongation des liaisons O-H<sup>4-7</sup> que dans celle des déformations angulaires.<sup>8,9</sup> Pour confirmer l'attribution des différentes bandes aux divers types de groupements OH, des études sur des échantillons deutérés ont également été menées.<sup>10,11</sup> L'analyse des spectres de vibration d'une grande partie des argiles peut être conduite en les divisant en trois zones<sup>12</sup> :

- 3800-3000 cm<sup>-1</sup>
- 1150-600 cm<sup>-1</sup>

- inférieure à  $600 \text{ cm}^{-1}$

La première région ( $3800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ ) est la zone correspondant aux élongations des groupes OH de la structure de l'argile ou de l'eau. Le nombre de pics, leurs positions et leurs intensités varient d'un phyllosilicate à l'autre. Ils sont gouvernés par le nombre et le type de positions cristallographiques équivalentes des groupes OH, ainsi que par le nombre et le type de cations interfoliaires. La seconde partie ( $1150\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ ) correspond à la zone d'élongation des liaisons T-O du tétraèdre  $\text{TO}_4$  et X-O de l'octaèdre  $\text{XO}_6$ . Enfin la partie du spectre inférieure à  $600 \text{ cm}^{-1}$  correspond à une région où des mouvements complexes de translation et de libration des cations octaédriques et interfoliaires ont lieu ainsi que des déformations du feuillet.

A cause de leur structure complexe, les argiles sont caractérisées par des spectres vibrationnels difficiles à interpréter. Il n'est en effet pas aisé de réaliser une attribution complète des bandes de vibration observées. Les techniques de simulation peuvent alors être d'un grand secours puisqu'elles permettent de calculer les spectres infrarouge et Raman théoriques et même d'isoler au sein de ceux-ci les bandes caractéristiques d'un certain type de déplacement (voir II.3.e page 37). Au laboratoire, des travaux sur le système kaolinite/ $\text{H}_2\text{O}$  ont déjà été menés.<sup>13,14</sup> A cause de ses différences structurales avec la kaolinite et de ses propriétés d'échange de cation et de gonflement, la vermiculite s'est imposée comme modèle complémentaire des argiles. Dans nos simulations de la vermiculite nous avons utilisé les données structurales déterminées par diffraction des rayons X.<sup>15</sup> La formule de notre modèle est  $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , ce qui correspond à une formule de vermiculite dans laquelle aucune substitution n'a lieu ( $x=0$ ). Cette formule chimique est également celle du talc qui est une argile de type 2 : 1 dont les feuillets ne sont pas chargés (aucune substitution). Notre modèle possède donc la formule chimique du talc mais la structure de la vermiculite. La comparaison des spectres Raman du talc et de la vermiculite<sup>12</sup> montre que les pics sont situés à des positions très similaires ce qui valide notre approche. L'espace interfoliaire des argiles est souvent occupé à l'état naturel par des cations et des molécules d'eau ; nous devons prendre en compte ces espèces dans nos calculs. Il nous faut alors utiliser un potentiel qui nous permettra de simuler les interactions de ces particules interfoliaires (cations, molécules d'eau) entre elles et avec la vermiculite.

### III.3 Modèles de l'eau

Si nous voulons simuler au mieux un système naturel, il nous faut prendre en compte la présence d'eau entre les feuillets. Afin de comparer les caractéristiques de l'eau interfoliaire avec l'eau liquide nous avons besoin de données concernant les différents modèles permettant de simuler l'eau liquide. Le but de cette partie n'est pas de réaliser un catalogue exhaustif des quelques 46 modèles utilisés pour simuler l'eau depuis 1933 et relevés par B. Guillot,<sup>16</sup> mais simplement de présenter les modèles les plus proches du modèle que nous avons utilisé, ainsi que les caractéristiques nous permettant de valider celui-ci. Nous allons comparer les résultats obtenus pour trois modèles, SPC,<sup>17</sup> TIP4P<sup>18</sup> et SPC/E<sup>19</sup> qui sont parmi les plus utilisés. Ces modèles permettent la simulation des propriétés des solutions aqueuses. La distribution de charges de la molécule d'eau est représentée par des charges ponctuelles placées sur les noyaux des atomes (modèle SPC et SPC/E). De plus, un site d'interaction supplémentaire, portant une charge, est parfois ajouté dans le plan de la molécule (modèle TIP4P). Le terme de répulsion électronique est pris en compte par l'intermédiaire d'un potentiel de type Lennard-Jones centré sur l'atome d'oxygène. Le site ajouté dans le modèle TIP4P est le site auquel s'appliquent les interactions électrostatiques, alors que les interactions de type van der Waals restent centrées sur l'atome d'oxygène. La figure III.2 présente la distribution des sites d'interaction de ces trois modèles et le tableau III.2 indique les paramètres utilisés dans ces modèles.

L'un des critères de choix pour l'utilisation d'un de ces potentiels est la capacité à reproduire au mieux par dynamique moléculaire les propriétés de l'eau (structure, diffusion, ...). Le tableau III.3 indique quelques propriétés de l'eau à l'état liquide et gazeux ainsi que les valeurs calculées en utilisant ces potentiels. L'utilisation d'un potentiel intermoléculaire empirique pour décrire l'eau nous permet de reproduire l'ensemble des caractéristiques de l'eau (voir tableau III.3). Néanmoins, nous voyons qu'aucun modèle ne peut reproduire toutes les propriétés à la fois. Par exemple, la valeur du moment dipolaire déduit de ces modèles ne conduit pas à la valeur exacte de la constante diélectrique; aucun modèle ne permet de reproduire en même temps la température correspondant au maximum de densité et les coordonnées expérimentales du point critique de l'eau. Globalement, l'accord entre les résultats expérimentaux et les résultats calculés est bon en particulier pour

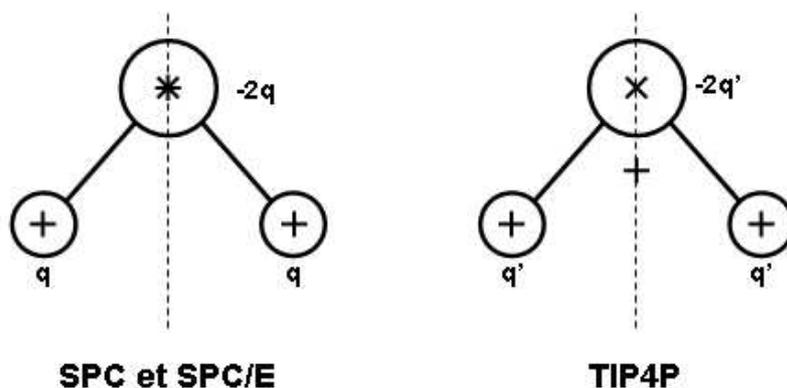


Figure III.2 : Représentation des sites d'interaction des modèles SPC, TIP4P et SPC/E. Le symbole + désigne les sites d'interactions électrostatiques (position des charges ponctuelles), le symbole × représente les sites d'interaction de type van der Waals et le symbole \* désigne à la fois un site d'interactions électrostatique et un site d'interaction de type van der Waals. La ligne pointillée représente la bissectrice de l'angle HOH.

Paramètres	SPC	SPC/E	TIP4P
$r_{OH}$ , en Å	1,0	1,0	0,9572
$\theta_{HOH}$ , en deg	109,47	109,47	104,52
$\varepsilon^{(a)}$ , en $\text{kJ mol}^{-1}$	0,649	0,649	0,649
$\sigma^{(a)}$ , en Å	3,166	3,166	3,154
$q_O$ , en  e	-0,82	-0,8476	0,0
$q_H$ , en  e	0,41	0,4238	0,52
$q_M$ , en  e	0,0	0,0	-1,04
$\delta^{(b)}$ , en Å	0,0	0,0	0,15

Tableau III.2 : Paramètres utilisés dans les modèles rigides SPC, SPC/E et TIP4P.

<sup>(a)</sup>  $\varepsilon$  et  $\sigma$  sont les paramètres du potentiel de Lennard-Jones (voir paragraphe II.2.e page 27). <sup>(b)</sup>  $\delta$  est la distance séparant le centre de l'atome d'oxygène du site M portant la charge négative dans le modèle TIP4P.

		Résultats Expérimentaux <sup>21</sup>		Résultats Calculés <sup>17-20, 22</sup>		
Propriétés	Unités	Phase gaz	Phase liquide	Phase liquide		
				SPC	SPC/E	TIP4P
$r_1$	Å	2,98 <sup>†</sup>	2,73	2,78	2,74	2,75
$\rho$	kg m <sup>-3</sup>	-	997	972	994	992
$\nu_{\text{OH}}^s$	cm <sup>-1</sup>	3657	3450	-	-	-
$\nu_{\text{OH}}^{\text{as}}$	cm <sup>-1</sup>	3756	3490	-	-	-
$\delta_{\text{HOH}}$	cm <sup>-1</sup>	1595	1645	-	-	-
$\Delta H_{\text{vap}}$	kJ mol <sup>-1</sup>	-	44	43,7	48,8	44,6
$D$	10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	-	2,3	4,2	2,4	3,9
$\varepsilon$		-	78	66,6	73,5	52
$\mu$	Debye	1,85	2,6-3,0	2,27	2,39	2,18
$\tau_D$	ps	-	8,3	6,2	12,1	4,6
$\tau_1^{\text{HH}}$	ps	-	-	2,9	5,0	3,1
$\tau_2^{\text{HH}}$	ps	-	2,0	1,7	2,9	1,3
$\tau_1^\mu$	ps	-	-	3,2	5,3	2,7
$\tau_2^\mu$	ps	-	1,92	1,4	2,5	1,0

Tableau III.3 : Comparaison des résultats expérimentaux et calculés avec les différents modèles.  $r_1$  : distance pour laquelle le premier maximum est obtenu dans la fonction de distribution radiale  $g_{\text{OH}}(r)$  ;  $\rho$  : masse volumique ;  $\nu_{\text{OH}}^s$ ,  $\nu_{\text{OH}}^{\text{as}}$ ,  $\delta_{\text{HOH}}$  : fréquences de vibration dues aux élongations symétriques, antisymétriques, et à la déformation angulaire ;  $\Delta H_{\text{vap}}$  : enthalpie de vaporisation ;  $D$  : coefficient de d'auto-diffusion de l'eau ;  $\varepsilon$  : constante diélectrique ;  $\mu$  : moment dipolaire de la molécule ;  $\tau_D$  : temps de relaxation de Debye ;  $\tau_1^\alpha$  : temps de relaxation relatifs à la réorientation de différents vecteurs  $\alpha$  (vecteurs  $\text{HH}$  et  $\mu$ ) calculé en utilisant le l<sup>ème</sup> polynôme de Legendre. <sup>†</sup> Cette valeur correspond à la distance d'équilibre  $r_{\text{OO}}$  pour le dimère  $(\text{H}_2\text{O})_2$  en phase gaz.

les caractéristiques structurales. Le modèle TIP4P fournit de bon résultats, par contre, il faut savoir que l'utilisation d'un modèle à quatre sites nécessite 1,8 fois plus de temps de calcul qu'un modèle à trois sites. La seule différence entre les modèles SPC et SPC/E provient des charges atomiques. En effet, les charges des atomes du modèle SPC/E ont été modifiées afin de reproduire le coefficient de d'auto-diffusion de l'eau.

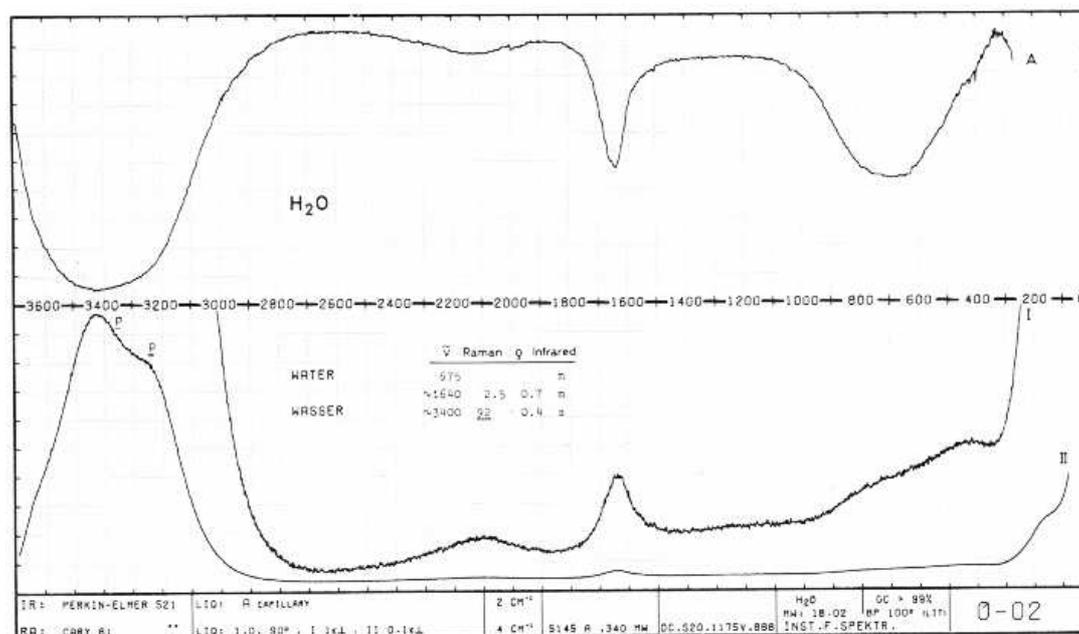


Figure III.3 : Spectre infrarouge et Raman de l'eau liquide.<sup>23</sup>

Ces trois modèles sont des modèles dans lesquels les molécules d'eau sont rigides et non polarisables. Il est donc impossible de calculer les spectres de vibrations internes infrarouge et Raman de l'eau en utilisant ces modèles, c'est pourquoi les valeurs des fréquences de vibration calculées ne peuvent pas être reportées dans le tableau III.3. Le potentiel que nous avons utilisé dans nos simulations dérive du modèle SPC et autorise la déformation des molécules. Nous avons donc besoin des spectres de vibration de l'eau pour nous permettre de valider notre potentiel. La figure III.3 représente les spectres infrarouge et Raman de l'eau liquide. Les bandes de vibration d'élongation symétrique et antisymétrique à 3490, 3450 ne sont pas résolues dans le spectre infrarouge. La bande à 1645  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de déformation de l'angle H-O-H. Le massif autour de 700  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre infrarouge est caractéristique des mouvements de libration.

Le modèle d'eau que nous avons choisi s'inspire fortement du modèle SPC et sera décrit plus en détail dans le chapitre IV. La troisième composante du système que nous souhaitons simuler (argile/eau/ $\text{Zn}^{2+}$ ) est le cation  $\text{Zn}^{2+}$  présent dans l'espace interfoliaire. Ce cation est très souvent hydraté il est donc naturel de prendre en compte les informations disponibles dans la littérature sur le système  $\text{H}_2\text{O}/\text{cation}$ .

### III.4 L'ion zinc (II) solvaté

Nous venons de voir les caractéristiques de différents modèles de l'eau, l'étape suivante consiste à travailler sur le système cation/eau, comme nous l'avons indiqué dans le chapitre I. En effet, au paragraphe III.2, nous avons vu que la majorité des argiles étaient capables de piéger un cation dans l'espace interfoliaire et que ce cation est très souvent hydraté. De nombreux modèles ont été développés pour étudier la solvation des petits cations de type alcalins ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , ...).<sup>24</sup> Pour notre part, nous nous sommes intéressés à la solvation de l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  (voir I). En effet, celui-ci est d'une grande importance d'un point de vue biologique puisqu'il est présent dans plus de 80 enzymes.<sup>25</sup> En 1980, Clementi et *al.*<sup>26</sup> ont proposé un potentiel permettant de rendre compte de certaines caractéristiques relatives à la solvation de l'ion zinc (II) notamment le nombre de molécules d'eau dans la première sphère d'hydratation. Ce potentiel a été remis en cause par d'autres études<sup>27,28</sup> qui proposent des modèles plus précis avec prise en compte des interactions à trois corps par l'intermédiaire d'un potentiel supplémentaire de la forme :

$$V_{\text{O}^1\text{ZnO}^2} = c_1 [c_2 + (\pi - \varphi)^2]^2 e^{-c_3(R_1^2+R_2^2)} \times e^{-\frac{c_4}{\sqrt{r}}} \times |(a^2 - R_1^2)(a^2 - R_2^2)| \quad (\text{III.1})$$

où  $r$  désigne la distance entre les deux atomes d'oxygène,  $R_1$  la distance entre l'atome de zinc et l'atome d'oxygène numéro 1,  $R_2$  la distance entre Zn et le second atome d'oxygène,  $\varphi$  l'angle  $\text{O}^1\text{ZnO}^2$ ,  $a$  le rayon de coupure, et  $c_1 \cdots c_4$  des paramètres ajustables du potentiel. Le problème posé par ces potentiels est que pour reproduire les résultats expérimentaux, il est nécessaire d'utiliser un paramétrage très compliqué (prise en compte des interactions à trois corps, ou corrections dues aux plus proches voisins par exemple). Martínez et ses collaborateurs<sup>29-32</sup> ont étudié les systèmes de type  $\text{H}_2\text{O}/\text{cation}$  de métaux de transition, et plus particulièrement l'ion  $\text{Cr}^{3+}$ . Ils ont également développé un modèle pour l'ion  $\text{Zn}^{2+}$ .<sup>33</sup>

Dans ce modèle, l'ion  $Zn^{2+}$  entouré de six molécules d'eau est considéré comme une entité à part entière et l'on ne prend en compte que les interactions entre  $Zn(H_2O)_6^{2+}$  et les molécules d'eau du solvant. Ce potentiel impose donc le nombre de molécules d'eau ainsi que la géométrie de la première sphère d'hydratation de l'ion.

Modèle	Energie d'hydratation en $\text{kJ mol}^{-1}$	Distance Zn-O en Å	Nombre de molécules dans la 1 <sup>ère</sup> sphère d'hydratation
Clementi <i>et al.</i> <sup>26</sup>	-2 265	2,0	6
Yongyai <i>et al.</i> <sup>27</sup>	-3 544	2,05	5,6
Marini <i>et al.</i> <sup>28</sup>	-3 716	2,21	5,99
Martínez <i>et al.</i> <sup>33</sup>	-2 163	2,067	6,00
Chillemi <i>et al.</i> <sup>34</sup>	-	2,08	6,0
Résultats expé- rimentaux <sup>35-37</sup>	entre -2 048 et -2 884	2,078	6,0

Tableau III.4 : Résultats obtenus par différents potentiels pour la simulation du système  $Zn^{2+}/H_2O$

Le tableau III.4 présente certaines grandeurs calculées avec les différents potentiels (énergie d'hydratation de  $Zn^{2+}$ , distance Zn-O, nombre de molécules d'eau dans la première sphère d'hydratation). Il apparaît clairement que les potentiels proposés par Clementi *et al.*<sup>26</sup> et Marini *et al.*<sup>28</sup> reproduisent moins bien les caractéristiques structurales du système  $Zn^{2+}/H_2O$  (problème de distance Zn-O). Le potentiel développé par Yongyai *et al.*<sup>27</sup> reproduit bien la distance Zn-O mais le nombre de molécules dans la première sphère de coordination est sous-estimé, alors que l'énergie d'hydratation est largement surestimée. Il nous reste donc à choisir entre les potentiels proposés par l'équipe de Pappalardo<sup>33</sup> et Chillemi *et al.*<sup>34</sup> qui rendent tous deux bien compte de la structure du système. Mais comme le potentiel de l'équipe de Pappalardo impose la structure de la première sphère de coordination, nous ne pouvons pas l'utiliser puisque nous souhaitons étudier la dynamique du complexe formé par l'ion  $Zn^{2+}$  avec l'eau ainsi que l'adsorption de l'ion  $Zn^{2+}$  sur une surface argileuse et certaines molécules d'eau de l'entité  $Zn(H_2O)_6^{2+}$  pourraient être remplacées par un ou plusieurs atomes appartenant à la surface d'argile.

Le seul potentiel d'interaction entre l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  et une molécule d'eau restant est celui proposé par Chillemi *et al.*<sup>34</sup> Il a été obtenu à partir de calculs de chimie quantique *ab initio*. Différents points de la surface d'énergie potentielle d'interaction ont été calculés en utilisant diverses configurations du système  $\text{Zn}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$ , puis l'équation de la surface a été calculée de manière à vérifier une équation de la forme :

$$V = \frac{q_{\text{Zn}}q_{\text{O}}}{r_{\text{ZnO}}} + \frac{A_{\text{O}}}{r_{\text{ZnO}}^4} + \frac{B_{\text{O}}}{r_{\text{ZnO}}^6} + \frac{C_{\text{O}}}{r_{\text{ZnO}}^8} + \frac{D_{\text{O}}}{r_{\text{ZnO}}^{12}} + E_{\text{O}}e^{(F_{\text{O}} \cdot r_{\text{ZnO}})} \\ + \sum_{i=1,2} \frac{q_{\text{Zn}}q_{\text{H}_i}}{r_{\text{ZnH}_i}} + \frac{A_{\text{H}}}{r_{\text{ZnH}_i}^4} + \frac{B_{\text{H}}}{r_{\text{ZnH}_i}^6} + \frac{C_{\text{H}}}{r_{\text{ZnH}_i}^8} \quad (\text{III.2})$$

Avec  $A_{\text{O}}$ ,  $B_{\text{O}}$ ,  $C_{\text{O}}$ ,  $D_{\text{O}}$ ,  $E_{\text{O}}$  et  $F_{\text{O}}$  les paramètres relatifs aux interactions Zn/O,  $A_{\text{H}}$ ,  $B_{\text{H}}$  et  $C_{\text{H}}$  les paramètres relatifs aux interactions Zn/H,  $q_{\text{Zn}}$ ,  $q_{\text{O}}$  et  $q_{\text{H}}$  les charges respectives des atomes de zinc, d'oxygène et d'hydrogène,  $r_{\text{ZnO}}$  et  $r_{\text{ZnH}}$  les distances entre les atomes, et l'indice  $i$  qui permet d'identifier les atomes d'hydrogène d'une molécule d'eau. La valeur des paramètres de ce potentiel est donnée dans le tableau III.5. Ce potentiel permet

Paramètres d'interaction entre $\text{Zn}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}$	
$A_{\text{O}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>4</sup> )	$2,049 \times 10^2$
$B_{\text{O}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>6</sup> )	$2,910 \times 10^4$
$C_{\text{O}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>8</sup> )	$-2,834 \times 10^4$
$D_{\text{O}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>12</sup> )	$8,011 \times 10^3$
$E_{\text{O}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$-3,633 \times 10^4$
$F_{\text{O}}$ (Å <sup>-1</sup> )	2,3601
$A_{\text{H}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>4</sup> )	$8,377 \times 10^2$
$B_{\text{H}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>6</sup> )	$-1,563 \times 10^3$
$C_{\text{H}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>8</sup> )	$1,244 \times 10^3$
$q_{\text{Zn}}$ ( e )	2,0
$q_{\text{O}}$ ( e )	-0,8476
$q_{\text{H}}$ ( e )	0,4238

Tableau III.5 : Valeur des paramètres utilisés dans le potentiel de Chillemi.<sup>34</sup>

de reproduire la surface d'énergie obtenue par chimie quantique ainsi que les propriétés

structurales d'une solution aqueuse contenant des atomes de zinc (II) par dynamique moléculaire. Par exemple, ce potentiel associé au modèle SPC/E pour les interactions entre les molécules d'eau, nous conduit à une valeur de la distance Zn-O de 2,08 Å en parfait accord avec la distance expérimentale obtenue par EXAFS 2,078 Å.<sup>37</sup> La première sphère d'hydratation contient six molécules d'eau et la seconde en contient douze ce qui est conforme aux résultats expérimentaux. L'orientation des molécules d'eau a également été caractérisée dans la première sphère de solvatation. Les molécules d'eau sont orientées de façon à ce que l'ion  $\text{Zn}^{2+}$ , l'atome d'oxygène et les deux atomes d'hydrogène se retrouvent dans un même plan. Les résultats expérimentaux montre que le temps de séjour d'une molécule d'eau dans la première sphère de coordination est compris entre  $10^{-5}$  et  $10^{-8}$  s or la durée de la simulation est de 1 ns ce qui est inférieur de plusieurs ordres de grandeur aux temps de séjour d'une molécule d'eau dans la sphère de coordination de l'ion Zn (II).<sup>38</sup> Durant la simulation (1 ns), les molécules avoisinant l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  sont toujours les mêmes ce qui est bien en accord avec les résultats expérimentaux.

Nous disposons maintenant de données qui nous permettrons de comparer la structure et la dynamique du complexe de l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  en solution aqueuse et piégé dans l'espace interfoliaire de la vermiculite.

### III.5 Le système cation/eau/argile

Nous avons vu au paragraphe III.2 que la structure de certaines argiles présentait de nombreuses substitutions à l'origine de la charge des feuillets. Ces charges sont alors neutralisées par la présence de cations plus ou moins hydratés dans l'espace interlamellaire. La structure de cette solution interfoliaire a longuement été étudiée<sup>39</sup> et grâce à l'avènement du couplage entre les méthodes expérimentales et les techniques de simulation, de grandes avancées ont été faites. Les deux méthodes principalement utilisées pour réaliser ce type d'étude sont : les simulations de type Monte Carlo et les techniques de diffraction de neutrons avec différence isotopique.<sup>40</sup> L'espace interfoliaire est délimité par au moins une surface de type siloxane. Cette surface est constituée par les atomes d'oxygène formant le plan de base des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , atomes que nous avons appelés oxygène de type  $\text{O}_I$ . Il existe sur ce type de surface des sites particuliers formés à partir du plan de

base de six tétraèdres partageant leurs sommets (voir figure III.4 sur cette page). Ce site

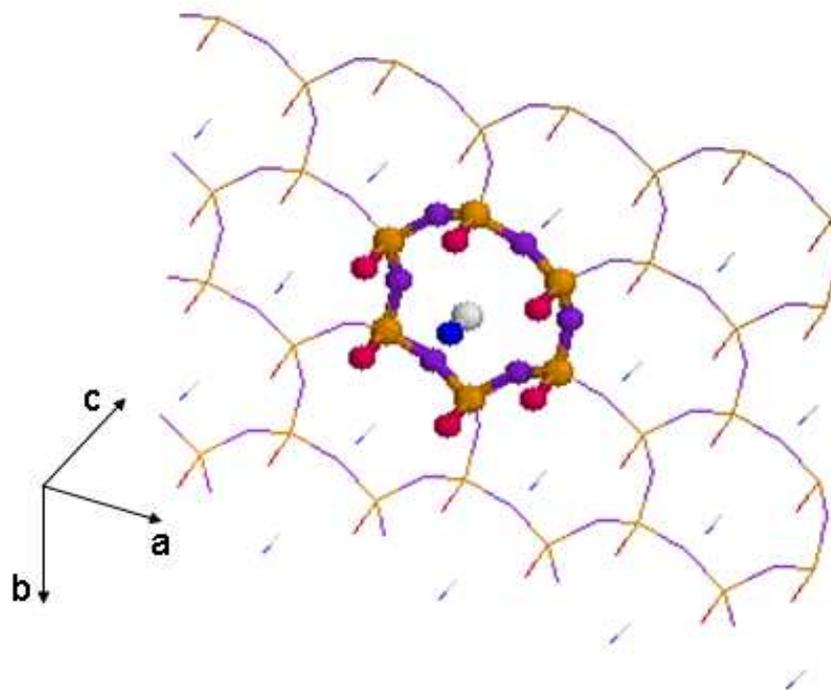


Figure III.4 : Représentation du site d'adsorption hexagonal situé à la surface d'une argile (couche tétraédrique). Les atomes de silicium sont représentés en jaune, les atomes de type  $O_I$  en violet, les atomes de type  $O_{II}$  en rouge, les atomes de type  $O_{III}$  en bleu, et les atomes d'hydrogène en blanc.

a la forme d'une cavité hexagonale de diamètre de l'ordre  $2,6 \text{ \AA}$ , dont les sommets sont occupés par six atomes d'oxygène  $O_I$ . A l'aplomb de ce site, dans la couche octaédrique, nous retrouvons un groupe hydroxyle. Dans le cas des argiles dioctaédriques (kaolinite, montmorillonite, ...), ces groupements OH sont dirigés de manière à pointer en direction du site octaédrique non occupé, alors que dans les argiles trioctaédriques (vermiculite), ce groupe est orienté selon une direction perpendiculaire aux feuillets.<sup>41</sup> En cas de substitutions isomorphiques dans les couches octaédriques, la surface siloxane est capable de créer des complexes d'adsorption relativement stables avec les cations ou molécules d'eau présents dans l'espace interfoliaire. Si les substitutions ont lieu dans la couche tétraédrique, alors la charge négative est plus proche de la surface et celle-ci sera donc capable de former des complexes plus stables et des liaisons hydrogène plus fortes avec les molécules d'eau.

Nous pouvons distinguer deux types de complexes d'adsorption<sup>42</sup> :

- les complexes pour lesquels il n'y a pas de molécule d'eau entre le cation et la surface argileuse (cation sec),
- les cations pour lesquels nous observons la présence d'au moins une molécule d'eau, voire plus, entre celui-ci et la surface de l'argile (cation hydraté),

De nombreuses études structurales des constituants de l'espace interlamellaire ont été menées par diffraction de neutrons. Ces études reposent sur le fait que les structures que l'on retrouve dans l'espace interfoliaire des vermiculites sont similaires aux structures des solutions ioniques concentrées.<sup>43</sup> Skipper *et al.*<sup>44</sup> ont montré grâce à des expériences de différence isotopique que le cation  $\text{Ca}^{2+}$  avait une sphère de coordination composée de six molécules dans la vermiculite comme dans une solution concentrée, alors que dans une solution diluée sa coordinence passe à dix.<sup>40,44</sup> De plus, quatre des six molécules d'hydratation du calcium forment des liaisons hydrogène avec la surface de l'argile, ce qui explique la relative immobilité du complexe  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  sur une échelle de temps de 100 ps, soit un ordre de grandeur de plus par rapport à la valeur dans une solution aqueuse.<sup>40</sup> Pour comprendre le phénomène de gonflement des argiles, de nombreuses simulations de type Monte Carlo ont été menées<sup>45-48</sup> principalement sur la montmorillonite avec trois types de cations interfoliaires :  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ . Le mécanisme de gonflement proposé est le suivant : dans la structure deshydratée, les cations de type  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  sont adsorbés à la surface de l'argile pour former un complexe de type cation sec, ensuite au fur et à mesure de l'adjonction d'eau, des molécules d'eau interagissent avec le cation pour former un cation hydraté. Dans la structure deshydratée, le fait d'avoir les cations adsorbés sur la surface de l'argile permet par un phénomène d'écran d'atténuer les charges portées par les feuillets et réduit donc les répulsions électrostatiques entre deux feuillets. Lorsque le cation est hydraté il n'est plus directement en interaction avec la surface d'argile donc les phénomènes d'écran vis-à-vis de la charge sont moins efficaces et les forces de répulsions électrostatiques entraînent une augmentation de la distance entre les deux feuillets. Le cation  $\text{K}^+$  est considéré comme un inhibiteur de gonflement<sup>45</sup> ; en effet les simulations ont montré que celui-ci n'avait pas le même comportement que les ions sodium ou lithium. Lors de l'adjonction d'eau dans le système, le cation  $\text{K}^+$  a tendance à rester fixé sur la surface d'argile et l'hydratation de celui-ci n'est pas observée. Le phénomène d'écran est

alors plus efficace ce qui limite le phénomène de gonflement. Il semble que le phénomène de gonflement des argiles puisse être expliqué par une compétition entre l'adsorption d'un cation sur une argile et l'hydratation de ce même cation par les molécules d'eau.

Il est nécessaire d'étudier plus en détails la structure et la dynamique de l'eau interfoliaire puisque celle-ci a un effet non négligeable sur les propriétés particulières des argiles. Dans la vermiculite, ce type d'études a été mené principalement par diffraction de neutrons et diffusion quasiélastique des neutrons.<sup>49-54</sup> Au niveau structural, des différences ont été observées entre la structure de l'eau confinée dans la vermiculite et l'eau liquide. Swenson *et al.*<sup>54</sup> ont émis l'hypothèse que l'eau interfoliaire se comportait comme l'eau liquide sauf quelques molécules qui forment des liaisons hydrogène avec la surface argileuse. Il y a donc une orientation particulière de certaines molécules par rapport aux feuillets de vermiculite, ce qui expliquerait les différences rencontrées dans les expériences de diffraction de neutrons. En comparant l'eau liquide et l'eau interfoliaire, Swenson *et al.* ont montré que les molécules d'eau avaient un comportement dynamique complexe à cause des différents environnements possibles autour de ces molécules (interactions avec l'argile, un cation, d'autres molécules d'eau). Trois types de mouvement ont été distingués, des mouvements de rotation autour des cations interfoliaires, des translations lentes des molécules d'eau en interaction avec la surface d'argile et des translations plus rapides de molécules d'eau "libres", c'est-à-dire uniquement en interaction avec d'autres molécules d'eau. Dans la vermiculite, le coefficient de diffusion de l'eau obtenu expérimentalement<sup>54</sup> est  $D = 6 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ; cette valeur du coefficient est 40 fois plus faible que celle obtenue pour l'eau liquide ( $2,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ).<sup>55</sup>

Nous disposons maintenant des données nécessaires pour comparer les grandeurs observables expérimentales et calculées. Ce chapitre nous servira de référence pour déterminer les effets de synergie entre les différents modèles que nous avons choisis.

# Bibliographie du chapitre III

- [1] P. Duchaufour, *Introduction à la science du sol*, **2001**, Dunod, Paris.
- [2] P. Stengel, S. Gelin, *Sol : interface fragile*, **1998**, INRA éditions, Paris.
- [3] A. C. D. Newmann, *Chemistry of Clays and Clay Minerals*, **1987**, John Wiley & Sons, New York.
- [4] P. G. Rouxhet, N. Samudacheata, H. Jacobs et O. Anton, *Clay Miner.*, **1977**, *12*, 171.
- [5] C. T. Johnston, S. F. Agnew et D. L. Bish, *Clays Clay Miner.*, **1990**, *38*, 573.
- [6] V. Pacjini et P. Dhamelincourt, *Appl. Spectrosc.*, **1994**, *48*, 638.
- [7] R. L. Frost, *Clay Miner.*, **1997**, *32*, 65.
- [8] A. N. Lazarev, *Vibrational Spectra and Structure of Silicates*, **1972**, Consultants Bureau, New York.
- [9] R. L. Frost, *Clays Clay Miner.*, **1998**, *46*, 281.
- [10] L. R. Ledoux et J. L. White, *Science*, **1964**, *145*, 47.
- [11] K. Wada *Clay Miner.*, **1967**, *7*, 51.
- [12] A. Wang, J. Freeman et K. E. Kuebler, *33rd Lunar and Planetary Science Conf.*, **March 2002**, Houston, TX, Abstract 1374.
- [13] K. S. Smirnov et D. Bougeard, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 5266.
- [14] D. Bougeard, K. S. Smirnov et E. Geidel, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 9210.
- [15] A. Mc L. Mathieson et G. F. Walker, *Am. Mineral.*, **1954**, *39*, 231.
- [16] B. Guillot, *J. Mol. Liq.*, **2002**, *101*, 219.
- [17] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren et J. Hermans *Intermolecular Forces*, **1981**, ed. B. Pullman, Reidel, Dordrecht, p. 331.

- [18] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey et M. L. Klein, *J. Chem. Phys.*, **1983**, *79*, 926.
- [19] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera et T. P. Straatsma, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 6269.
- [20] D. van der Spoel, P. J. van Maaren et H. J. C. Berendsen, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*, 10220.
- [21] A. Wallqvist et R. D. Mountain, *Rev. Comput. Chem.*, **1999**, *13*, 183.
- [22] A. Glättli, X. Daura et W. F. van Gunsteren, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*, 9811.
- [23] B. Schrader, *Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds*, **1989**, VCH publishers, Weinheim.
- [24] D. G. Bounds, *Mol. Phys.*, **1985**, *54*, 1335.
- [25] B. L. Vallee et D. S. Auld, *Biochemistry*, **1990**, *29*, 5647.
- [26] E. Clementi, G. Corongiu, B. Jönsson et S. Romano, *J. Chem. Phys.*, **1980**, *72*, 260.
- [27] Y. P. Yongyai, S. Kokpol et B. M. Rode, *Chem. Phys.*, **1991**, *156*, 403.
- [28] G. W. Marini, N. R. Texler et B. M. Rode, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 6808.
- [29] R. R. Pappalardo, J. M. Martínez et E. S. Marcos, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 11748.
- [30] J. M. Martínez, R. R. Pappalardo et E. S. Marcos, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *109*, 1445.
- [31] J. M. Martínez, R. R. Pappalardo, E. S. Marcos, K. Refson, S. Díaz-Moreno et A. Muñoz-Páez, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 3272.
- [32] J. M. Martínez, R. R. Pappalardo et E. S. Marcos, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 1669.
- [33] J. M. Martínez, R. R. Pappalardo et E. S. Marcos, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 4500.
- [34] G. Chillemi, P. D'Angelo, N. Viorel Pavel, N. Sanna et V. Barone, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 1968.
- [35] J. Bockris et A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, **1970**, vol. 1, Plenum Press, New York.
- [36] M. C. Day et J. Selbin, *Theoretical Inorganic Chemistry*, **1965**, Reinhold Publishing Corp., New York.

- [37] P. D'angelo, V. Barone, G. Chillemi, N. Sanna, W. Meyer-Klaucke et N. Viorel Pavel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 1958.
- [38] T. Miyanaga, H. Sakane et I. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1995**, *68*, 819.
- [39] G. Sposito, *The Surface Chemistry of Soils*, **1984**, Oxford University Press, New York.
- [40] H. Ohtaki et T. Radnai, *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 1157.
- [41] S. W. Bailey, *Hydrous Phyllosilicates*, **1988**, Mineralogical Society of America, Washington (D. C.).
- [42] M. Bonneau et B. Souchier, *Pédologie 2. Constituants et propriétés du sol*, **1979**, Masson, Paris.
- [43] G. Sposito et R. Probst, *Chem. Rev.*, **1982**, *82*, 553.
- [44] N. T. Skipper, A. K. Soper et M. V. Smalley, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 942.
- [45] E. S. Boek, P. V. Coveney et N. T. Skipper, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 12608.
- [46] R. M. Shroll et D. E. Smith, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, 9025.
- [47] D. A. Young et D. E. Smith, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 9163.
- [48] E. J. M. Hensen et B. Smit, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 12664.
- [49] J. Swenson, M. V. Smalley, R. K. Thomas, R. J. Crawford et L. F. Braganza, *Langmuir*, **1997**, *13*, 6654.
- [50] R. Bergman, J. Swenson, L. Börjesson et P. Jacobsson, *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*, 357.
- [51] J. Swenson, R. Bergman et W. S. Howells, *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*, 2873.
- [52] J. Swenson, R. Bergman, S. Longeville et W. S. Howells, *Physica B*, **2001**, *301*, 28.
- [53] J. Swenson, R. Bergman et S. Longeville, *J. Chem. Phys.*, **2001**, *115*, 11299.
- [54] J. Swenson, R. Bergman, D. T. Bowron et S. Longeville, *Phil. Mag. B*, **2002**, *82*, 497.
- [55] J. J. Tuck, P. L. Hall, M. H. B. Hayes, D. K. Ross et C. Poinignon, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1984**, *80*, 309.

# Chapitre IV

## Structure et Dynamique de l'Ion

## Zn<sup>2+</sup> dans l'Eau

### Contenu

---

IV.1	Introduction . . . . .	66
IV.2	Le modèle d'eau SPC/F . . . . .	66
IV.3	Caractéristiques structurales . . . . .	70
IV.4	Caractéristiques dynamiques . . . . .	74
	Bibliographie du chapitre IV . . . . .	86

---

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été publiés en 2003 dans le journal *Chemical Physics Letters*, volume 379, pages 268 à 276.

## IV.1 Introduction

L'étude du système  $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}^{2+}$  est réalisée afin de comparer les propriétés de la solution aqueuse de zinc (II) avec celles du système  $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}^{2+}$  confiné dans l'espace interfoliaire de la vermiculite. La structure et la dynamique des systèmes que nous étudions sont fortement dépendantes des potentiels que nous choisissons pour rendre compte des interactions entre les atomes du système. Récemment, Chillemi *et al.* ont proposé un potentiel permettant de calculer les interactions entre un ion  $\text{Zn}^{2+}$  et une molécule d'eau (voir chapitre III page 55).<sup>1</sup> Ils ont ensuite réalisé une étude de la structure des molécules d'eau autour de l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  mais n'ont pas étudié la dynamique du complexe  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ . Soucieux d'obtenir des résultats qui puissent être comparés à ceux obtenus lors d'expériences de spectroscopie de vibration, nous avons réalisé une simulation par dynamique moléculaire du système  $\text{Zn}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$  en utilisant le potentiel d'interaction proposé par Chillemi *et al.* et un potentiel développé au laboratoire, ce qui nous permet de prendre en compte la flexibilité des molécules et donc de réaliser des calculs non seulement sur la dynamique intermoléculaire mais aussi de travailler sur la dynamique intramoléculaire. Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord un nouveau modèle d'eau flexible, puis nous nous intéressons à la structure du système pour comparer les résultats que nous obtenons avec ceux de la littérature, enfin notre attention se porte sur l'aspect dynamique du système.

## IV.2 Le modèle d'eau SPC/F

Le modèle d'eau SPC/E présenté dans le chapitre III page 51 considère que les molécules sont rigides. Cependant au sein d'une molécule d'eau il existe des mouvements intramoléculaires comme l'élongation des liaisons O–H ou la déformation de l'angle HOH. Il existe deux raisons pour privilégier un modèle flexible dans notre étude :

- l'utilisation d'un modèle flexible nous permettra de calculer les propriétés spectroscopiques des molécules d'eau ;
- la flexibilité du modèle facilite les transferts énergétiques entre les vibrations ayant des fréquences voisines dans le système étudié.<sup>2</sup>

Nous avons développé un modèle de molécule d'eau qui prend en compte la flexibilité des molécules et qui sera noté SPC/F. L'énergie intramoléculaire a simplement été ajoutée au

modèle SPC/E de Berendsen *et al.*<sup>3</sup> L'énergie potentielle intramoléculaire est écrite en ajoutant un potentiel de Morse (pour l'élongation des liaisons), un potentiel harmonique (pour la déformation de l'angle H-O-H) et deux termes d'interaction comme indiqués dans l'équation suivante :

$$E_{\text{intra}} = \sum_{i=1}^2 D_e [e^{(-2\lambda\Delta r_i)} - 2e^{(-\lambda\Delta r_i)}] + \frac{1}{2}K_\theta\Delta\theta^2 + K_{rr}\Delta r_1\Delta r_2 + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^2 K_{r\theta}\Delta r_i\Delta\theta \quad (\text{IV.1})$$

Dans cette équation, l'indice  $i$  représente le numéro de la liaison O-H dans une molécule d'eau,  $r$  et  $\theta$  sont respectivement la longueur de la liaison O-H et l'angle HOH, le symbole  $\Delta$  correspond à une variation de la coordonnée interne par rapport à sa valeur à l'équilibre. Les valeurs des coordonnées internes à l'équilibre sont les mêmes que dans le modèle SPC/E à savoir  $r_0 = 1 \text{ \AA}$  et  $\theta_0 = 109.47^\circ$ . Le paramètre  $D_e$  dans l'équation (IV.1) a été pris égal à  $491,913 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ce qui est la valeur expérimentale de l'énergie de dissociation H-OH pour la molécule d'eau.<sup>4</sup> Les autres paramètres de l'équation (IV.1) ont été choisis de façon à reproduire les fréquences de vibration de la molécule d'eau dans la phase gaz (voir tableau III.3 page 53). L'énergie potentielle d'interaction intermoléculaire est calculée de façon identique au modèle SPC/E comme la somme de l'énergie d'interaction de van der Waals et de l'énergie d'interaction coulombienne :

$$E_{\text{inter}} = \frac{1}{2}\sum_{k=1}\sum_{k\neq l}4\epsilon_{\text{OO}}\left[\left(\frac{\sigma_{\text{OO}}}{r_{kl}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{OO}}}{r_{kl}}\right)^6\right] + \frac{1}{2}\sum_{i=1}\sum_{j\neq i}\dagger\frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (\text{IV.2})$$

où  $k, l$  sont les indices correspondant aux atomes d'oxygène des molécules d'eau et  $i, j$  les indices permettant de numéroter tous les atomes du système,  $q_i$  et  $q_j$  sont respectivement les charges portées par les atomes  $i$  et  $j$  et  $r_{ij}$  la distance entre l'atome  $i$  et l'atome  $j$ . Le symbole  $\dagger$  signifie que dans le calcul de l'énergie électrostatique les interactions intramoléculaires ne sont pas prises en compte. La valeur du paramètre  $\epsilon_{\text{OO}}$  reste égale à celle utilisée dans le modèle SPC/E, alors que les paramètres  $q_0$  et  $\sigma_{\text{OO}}$  ont été recalculés à partir d'une simulation portant sur 256 molécules d'eau à 298 K et avec une densité  $\rho = 0,997 \text{ g cm}^{-3}$ . Les paramètres  $q_0$  et  $\sigma_{\text{OO}}$  ont été associés respectivement à l'énergie potentielle intramoléculaire  $E$  et à la pression  $P$  puis ont été ajustés de façon à conduire à des valeurs de  $E = -43,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $P = 0,1 \text{ kPa}$ . Le tableau IV.1 présente la

valeur de tous les paramètres utilisés dans les équations (IV.1) et (IV.2) et le tableau IV.2 présente une comparaison des résultats obtenus avec différents modèles d'eau. Nous nous apercevons que les caractéristiques dynamiques (fréquences de vibration, temps de relaxation) ainsi que certaines caractéristiques structurales sont très bien reproduites par le modèle SPC/F. Par contre le coefficient de diffusion de l'eau est moins bien reproduit par le modèle SPC/F que par le modèle SPC/E. Globalement, le modèle SPC/F permet de simuler les propriétés dynamiques des molécules d'eau avec un bon accord par rapport aux valeurs déterminées expérimentalement.

Potentiel intramoléculaire (équation IV.1)				
$D_e, \text{kJ mol}^{-1}$	$\lambda, \text{\AA}^{-1}$	$K_\theta, \text{mdyn \AA}^{-1}$	$K_{rr}, \text{mdyn \AA}^{-1}$	$K_{r\theta}, \text{mdyn \AA}^{-1}$
491,913	2,162	0,701	-0,04	0,235
Potentiel intermoléculaire (équation IV.2)				
Atome	$q,  e $	$\varepsilon_{OO}, \text{kJ mol}^{-1}$	$\sigma_{OO}, \text{\AA}$	
O	-0,7890	0,650	3,158	
H	0,3945	—	—	

Tableau IV.1 : Paramètres du modèle SPC flexible

	SPC	SPC/E	SPC/F	Expérience
longueur de liaison O-H (Å)	1,0	1,0	1,021	0,996
angle H-O-H (deg.)	109,47	109,47	105,3	101
énergie intermoléculaire (kJ mol <sup>-1</sup> )	-41,5	-46,7	-42,9	-41,7/ -43,5
distance $r_1$ (Å)	2,78	2,74	2,75	2,73
$g_{OO}(r_1)$	2,837	3,05	2,82	2,75
coefficient de diffusion ( $10^{-9}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	4,2	2,4	$3,9 \pm 0,1$	2,3
$\tau_D$ (ps)	6,2	12,1	$8,8 \pm 1,7$	8,3
$\tau_{NMR}$ (ps)	1,7	2,9	$2,2 \pm 0,1$	2,1
$\varepsilon_0$	66,6	73,5	$79 \pm 18$	78
moment dipolaire(Debye)	2,27	2,39	2,35	2,6/3,0
$\nu_1$ (cm <sup>-1</sup> )	-	-	3420	3450
$\nu_2$ (cm <sup>-1</sup> )	-	-	3507	3490
$\delta$ (cm <sup>-1</sup> )	-	-	1644	1645

Tableau IV.2 : Propriétés de l'eau liquide à 298 K.<sup>(2,5)</sup>  $r_1$  est la position du premier maximum de la fonction de distribution radiale des paires OO,  $g_{OO}$  est l'intensité de ce premier maximum,  $\tau_D$  est le temps de relaxation de Debye,  $\tau_{NMR}$  le temps de relaxation dipolaire (RMN <sup>1</sup>H),  $\varepsilon_0$  la constante diélectrique calculée.

### IV.3 Caractéristiques structurales

Nous avons réalisé deux types de simulations sur un système contenant 256 molécules d'eau et un ion zinc (II) dans une boîte de simulation cubique de côté 19,731 Å à 300 K. La seule différence entre ces deux simulations provient du modèle des molécules d'eau. Au cours de la première simulation, les interactions entre l'ion  $Zn^{2+}$  et les molécules d'eau sont modélisées par l'intermédiaire du potentiel proposé par Chillemi *et al.* et les interactions entre les molécules d'eau sont calculées à partir du modèle SPC/E<sup>3</sup> exposé dans le chapitre III page 51 (cette simulation sera désormais appelée simulation SPC/E). La simulation SPC/E nous permet de vérifier que nous reproduisons bien les résultats obtenus par Chillemi *et al.*<sup>1</sup> Nous avons ensuite réalisé une seconde simulation (simulation SPC/F) en utilisant toujours le modèle de Chillemi pour les interactions entre l'ion  $Zn^{2+}$  et les molécules d'eau mais le potentiel SPC/F pour calculer les interactions entre les molécules d'eau. Au début de ces deux simulations, les molécules d'eau sont distribuées selon un réseau cubique à faces centrées dans la boîte de simulation et les vitesses initiales de chaque atome sont choisies selon une distribution de Maxwell à 300 K. Durant les 25 000 premiers pas (10 ps) la température du système a été ramenée à 300 K. Puis la trajectoire et les vitesses des atomes ont été enregistrées pendant 250 000 pas (100 ps) dans l'ensemble statistique *NVE*.

La structure du système a alors été étudiée par l'intermédiaire des fonctions radiales de distribution. Les figures IV.1a et IV.1b montrent respectivement les fonctions radiales de distribution des paires Zn-O et Zn-H pour les simulations SPC/E et SPC/F. L'intégration des fonctions de distribution radiale permet de calculer le nombre d'atome d'oxygène et d'hydrogène dans la première et la seconde sphère d'hydratation de l'ion  $Zn^{2+}$ . Ce calcul est en accord avec les résultats obtenus par Chillemi *et al.*<sup>1</sup> puisque nous trouvons six molécules d'eau dans la première sphère d'hydratation de  $Zn^{2+}$  et douze dans la seconde. La modification du potentiel d'interaction entre les molécules d'eau n'engendre pratiquement aucune modification dans la première sphère d'hydratation du zinc. En effet, nous retrouvons bien six atomes d'oxygène situés à 2,06 Å de l'ion  $Zn^{2+}$ , par contre les douze atomes d'hydrogène de la première sphère d'hydratation sont plus éloignés dans la simulation SPC/F (2,84 Å) que dans la simulation SPC/E (2,76 Å). Ce phénomène s'explique

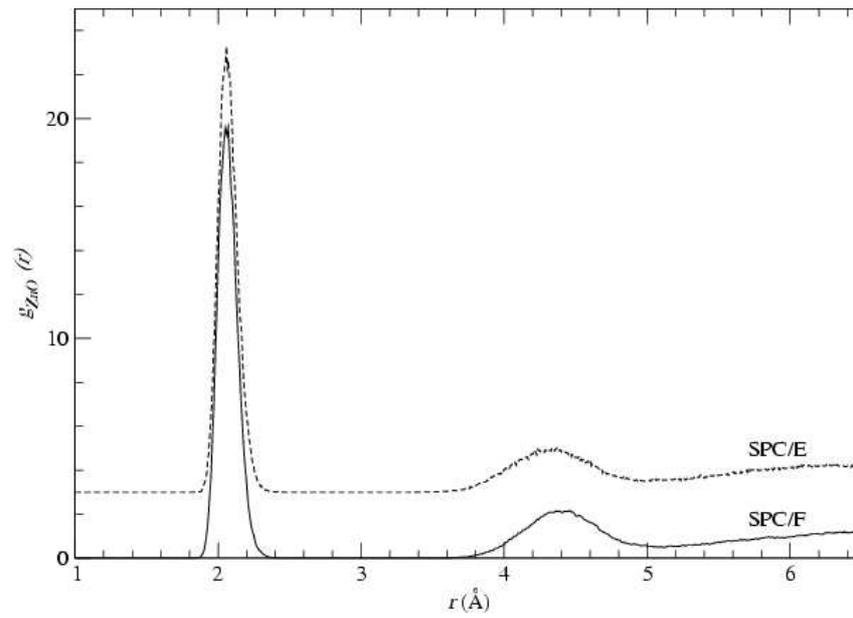


Figure IV.1a : Fonctions radiales de distribution des paires Zn-O obtenues pour les simulations SPC/E et SPC/F.

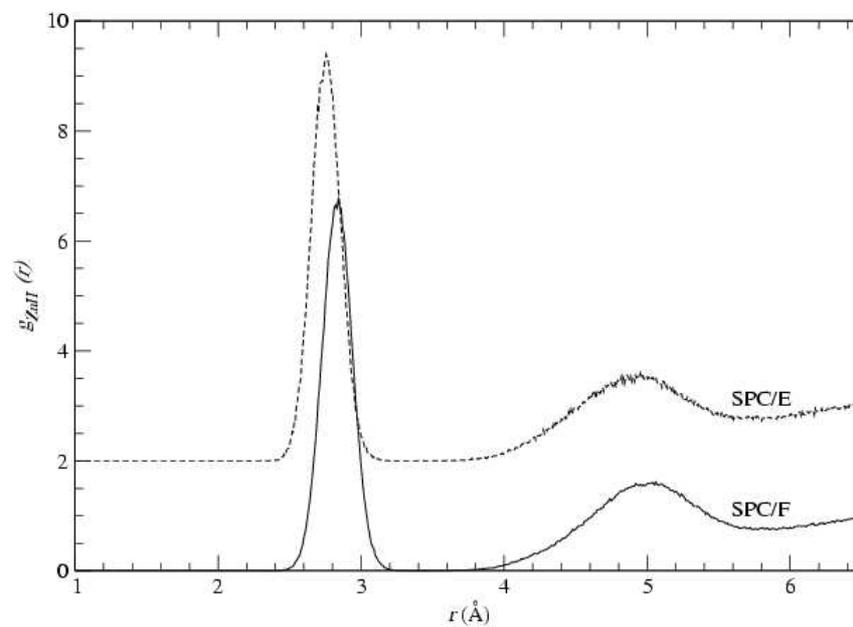


Figure IV.1b : Fonctions radiales de distribution des paires Zn-H obtenues pour les simulations SPC/E et SPC/F.

aisément par la déformation des molécules d'eau de la première sphère d'hydratation. La figure IV.2a montre la fonction radiale de distribution des paires O-H pour les molécules situées dans la première sphère d'hydratation du zinc et pour toutes les autres molécules d'eau de la simulation SPC/F. Nous observons sur cette figure que les molécules d'eau situées dans la première sphère d'hydratation du zinc présente une longueur moyenne de liaison O-H égale à 1,03 Å alors que les autres molécules ont une longueur moyenne de liaison O-H égale à 1,01 Å. De plus, les molécules d'eau appartenant à la première sphère d'hydratation présentent un angle HOH moyen inférieur de six degrés environ à celui des autres molécules (voir figure IV.2c). Connaissant les distances Zn-O et O-H ainsi que l'angle HOH, nous pouvons évaluer la distance moyenne Zn-H pour les simulations SPC/E et SPC/F. Dans le cas de la simulation SPC/E nous obtenons une valeur de 2,77 Å pour la distance Zn-H et pour la simulation SPC/F une valeur de 2,86 Å. Ces valeurs sont similaires à celles déterminées à l'aide des fonctions radiales de distribution (figure IV.1b). La variation de longueur de liaison O-H entre les modèles SPC/E (1 Å, longueur fixe) et SPC/F ainsi que les valeurs différentes d'angle HOH entre ces deux simulations expliquent la différence de distance moyenne  $Zn-H^{1^{ere}hyd}$  observée sur la figure IV.1b. Les différences observées sur les pics caractéristiques de la seconde sphère d'hydratation (entre 4 et 6 Å) ne sont pas surprenantes. Elles sont dues au fait que dans cette zone les interactions entre les molécules d'eau sont prépondérantes or c'est justement les interactions entre les molécules d'eau qui distingue les deux modèles.

L'ion  $Zn^{2+}$  est entouré de six molécules d'eau et les angles moyens OZnO ont tous une valeur très proche de  $90^\circ$ . Ces six molécules d'eau sont équivalentes vis-à-vis du zinc. L'ion zinc (II) est dans un environnement octaédrique où l'ion  $Zn^{2+}$ , l'atome d'oxygène et les deux atomes d'hydrogène d'une molécule d'eau se trouvent dans un même plan (voir figure IV.5 page 78). La structure obtenue avec le modèle SPC/F pour l'ion  $Zn^{2+}$  et sa première sphère d'hydratation est en accord avec les derniers résultats fournis par des expériences de spectroscopie EXAFS.<sup>6</sup> Au cours de la simulation (100 ps), nous n'observons pas d'échange entre les molécules d'eau de la première sphère d'hydratation et les autres molécules du système conformément à ce qui est décrit par Chillemi *et al.*<sup>1</sup> Cette observation est en accord avec la détermination expérimentale du temps de séjour d'une molécule d'eau dans la première sphère de coordination. Celui-ci est compris entre  $10^{-5}$  et  $10^{-8}$  s, il est donc

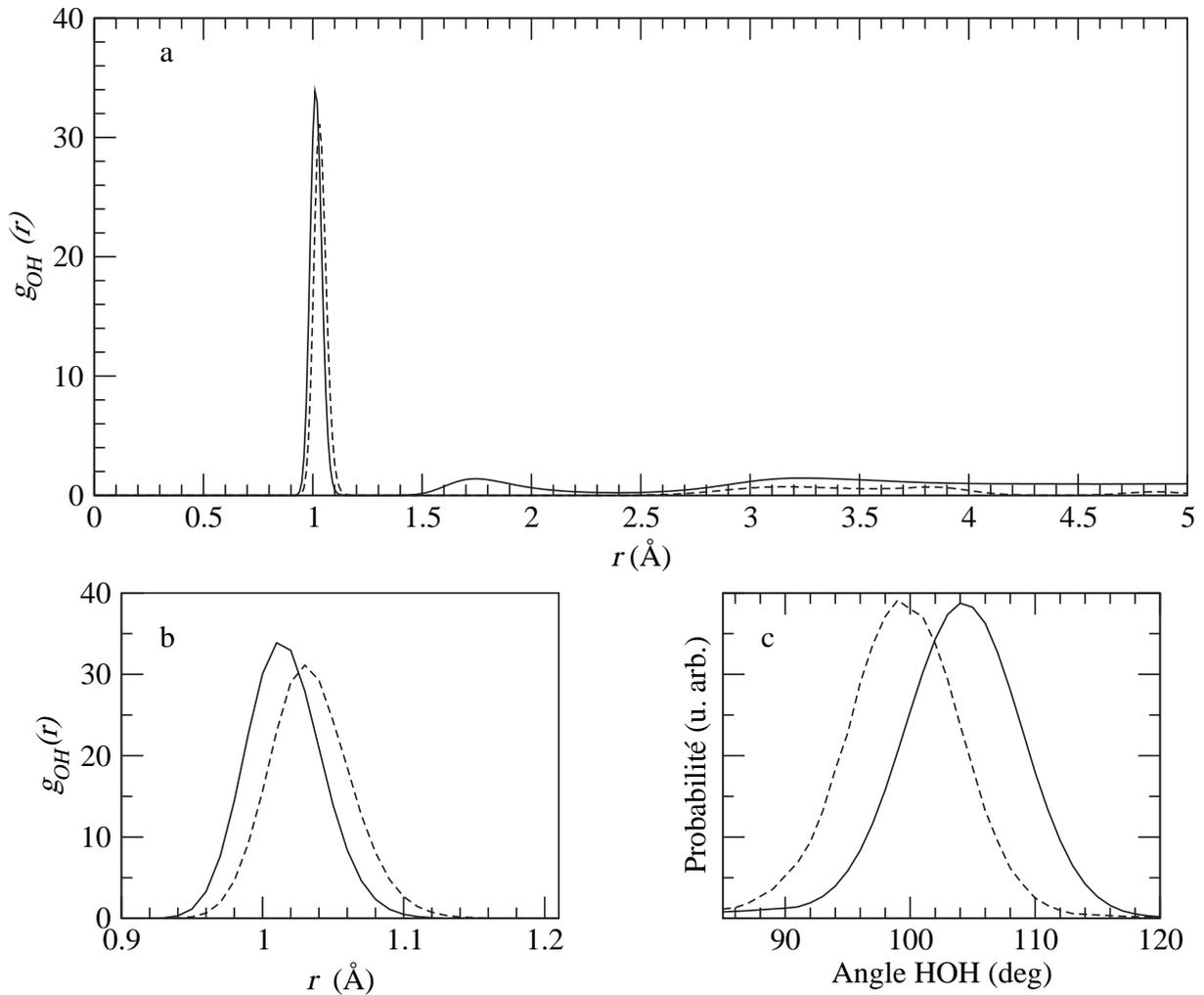


Figure IV.2 : Fonction radiale de distribution des paires O-H (cadre a). La courbe pointillée représente la fonction calculée pour les molécules de la première sphère d'hydratation (cette courbe est multipliée par un facteur 42), la courbe continue représente la fonction radiale de distribution des paires O-H pour toutes les autres molécules. Le cadre b est un zoom de la région du premier pic. Le cadre c représente la distribution des angles HOH des molécules d'eau appartenant à la première sphère d'hydratation du zinc (courbe pointillée) et des autres molécules d'eau (trait continu).

Modèle	$E_{\text{hydr}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Clementi <i>et al.</i> <sup>8</sup>	-2 265, 6*
Martínez <i>et al.</i> <sup>9</sup>	-2 163, 6
Marini <i>et al.</i> <sup>10</sup>	-3 716, 0
Chillemi-SPC/F	-2 087, 1
Chillemi-SPC/E	-2 005, 6
expérience <sup>11</sup>	-2 052, 4

Tableau IV.3 : *Energie d'interaction entre  $Zn^{2+}$  et  $H_2O$ . \*Cette valeur n'est pas déterminée selon l'équation (IV.3) voir réf.<sup>8</sup>*

supérieur de plusieurs ordres de grandeur à la durée de la simulation.<sup>7</sup>

Le tableau IV.3 présente les valeurs de l'énergie d'hydratation de l'ion  $Zn^{2+}$  obtenues par notre calcul ainsi que celles calculées à partir d'autres modèles. L'énergie d'hydratation de l'ion  $Zn^{2+}$  a été calculée selon la formule (IV.3) où  $E_{Zn/256H_2O}$  est l'énergie potentielle totale du système contenant un ion  $Zn^{2+}$  et 256 molécules d'eau et  $E_{256H_2O}$  est l'énergie potentielle totale d'un système contenant 256 molécules d'eau.

$$E_{\text{hydr}} = E_{Zn/256H_2O} - E_{256H_2O} \quad (\text{IV.3})$$

La valeur obtenue par notre modèle est en très bon accord avec la valeur expérimentale (moins de 2% d'écart).

## IV.4 Caractéristiques dynamiques

Après avoir vérifié que le modèle SPC/F permettait d'obtenir une structure en accord avec la détermination structurale expérimentale, nous nous sommes intéressés à l'aspect dynamique du système. Dans un premier temps, nous avons calculé le spectre de densité des états vibrationnels de tous les atomes du système (figure IV.3 courbe *a*). Ce spectre est quasiment identique à celui d'un système contenant uniquement 256 molécules d'eau (IV.3 courbe *b*). Comme les six molécules d'eau engagées dans la sphère d'hydratation de l'ion  $Zn^{2+}$  ont une structure différente des autres molécules d'eau du système nous pouvons supposer que leur comportement dynamique est lui aussi différent. Nous avons

donc calculé le spectre de densité des états vibrationnels de tous les atomes participant à la première sphère d'hydratation de l'ion  $Zn^{2+}$  (figure IV.3 courbe *c*). Le rapport d'intensité entre la courbe *a* et la courbe *c* de la figure IV.3 est égal au rapport des nombres d'atomes dans chaque système, il y a donc un facteur 40 entre les intensités calculées pour le système ( $Zn^{2+} + 256 H_2O$ ) et le système ( $Zn^{2+} + 6 H_2O$ ), c'est pourquoi sur la figure IV.3 nous ne pouvons pas observer de différence marquante entre le spectre de l'eau pure et celui du système  $H_2O/Zn^{2+}$ . De plus, le rapport signal sur bruit est lui aussi dépendant du nombre d'atomes dans le système, ce qui explique l'aspect plus bruyant du spectre *c*.

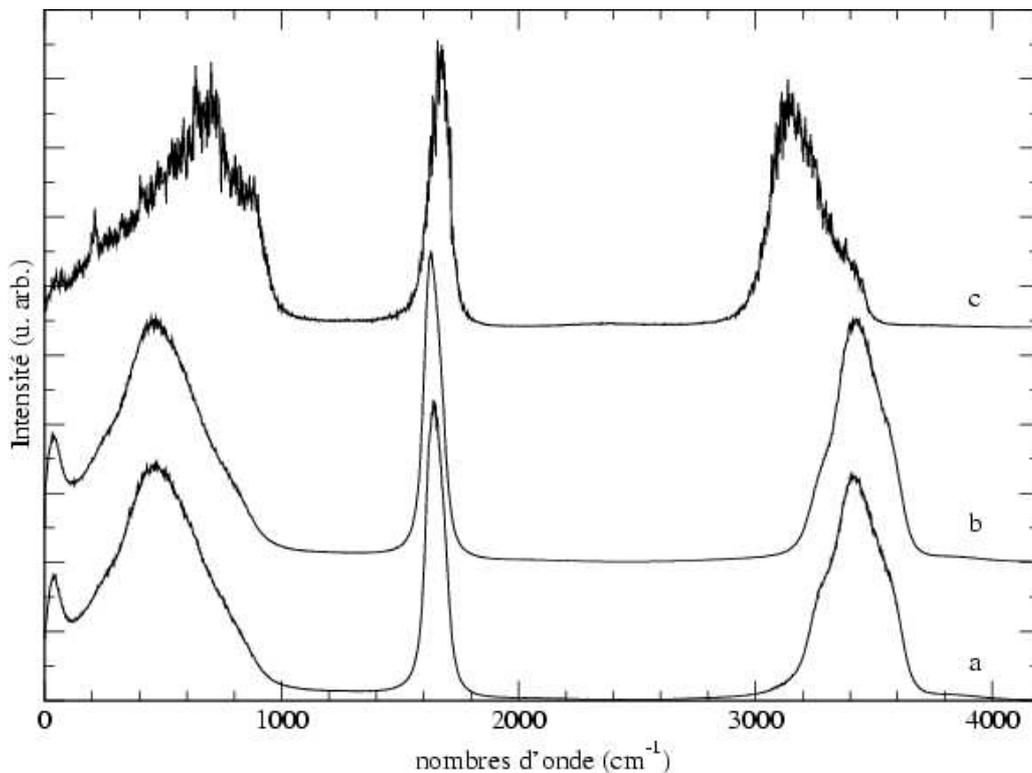


Figure IV.3 : Spectre de densité des états vibrationnels de tous les atomes des systèmes  $Zn^{2+} + 256 H_2O$  (*a*),  $256 H_2O$  (*b*) et tous les atomes de la première sphère d'hydratation (*c*).

Le maximum de la densité d'état des modes d'élongation des liaisons O-H des molécules d'eau de la première sphère d'hydratation ( $3500-2900 \text{ cm}^{-1}$ , courbe *c*) est décalée de  $270 \text{ cm}^{-1}$  vers les bas nombres d'onde par rapport à celui observée sur la courbe *a* de la figure IV.3. La bande caractéristique des déformations angulaires des molécules d'eau ap-

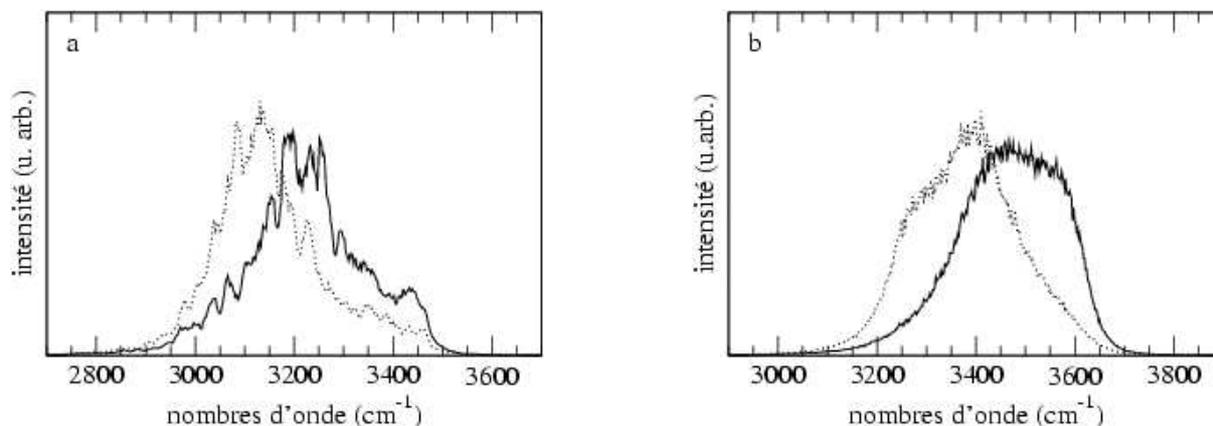


Figure IV.4 : Spectre de densité des états vibrationnels dans la région de l'élongation des liaisons O-H. Cas des molécules d'eau dans la première sphère d'hydratation du zinc (cadre a) et toutes les autres molécules (cadre b). En pointillés les élongations symétriques, en traits pleins les élongations antisymétriques.

partenant à la première sphère d'hydratation est beaucoup moins affectée par la présence de l'ion  $Zn^{2+}$  (décalage d'environ  $30\text{ cm}^{-1}$  vers les nombres d'onde supérieurs et profil similaire). Le maximum de la densité des états vibrationnels des modes de vibrations de plus basse énergie (nombres d'onde inférieurs à  $1000\text{ cm}^{-1}$ ) est déplacé d'environ  $250\text{ cm}^{-1}$  vers les nombres d'onde plus élevés. Nous allons maintenant étudier plus en détails les différentes zones du spectre une par une. Dans le cas de la zone d'élongation des liaisons O-H nous avons réalisé une analyse en coordonnées de symétrie, qui nous a permis d'isoler les composantes symétriques et antisymétriques des vibrations d'élongation des molécules d'eau. La figure IV.4 présente la décomposition de la bande caractéristique des élongations des liaisons O-H pour les molécules participant à l'octaèdre  $Zn(H_2O)_6^{2+}$  (cadre a) et pour celles qui n'appartiennent pas à la première sphère d'hydratation (cadre b). Les bandes de vibration d'élongations symétriques et antisymétriques sont toutes les deux déplacées d'environ  $270\text{ cm}^{-1}$  vers les faibles énergies. Ce déplacement vers les basses fréquences indique que la liaison O-H des molécules d'eau impliquées dans  $Zn(H_2O)_6^{2+}$  est légèrement moins rigide que celle des molécules d'eau dans l'eau liquide. Ce résultat est en accord avec l'analyse de la structure de l'octaèdre réalisée dans le paragraphe IV.3 qui donnait une longueur de liaison O-H des molécules d'eau de la première sphère d'hydratation du zinc plus élevée que la longueur de cette même liaison dans les molécules d'eau ■libre■

(c'est-à-dire les molécules d'eau qui n'appartiennent pas à la première sphère d'hydratation du zinc) du système. Il faut également noter que les bandes d'élongation symétriques et antisymétriques sont déplacées de la même façon ce qui était prévisible puisque dans notre modèle seule la constante de force d'élongation de la liaison O–H ( $K_{O-H}$ ) peut varier alors que la constante de couplage entre deux liaisons de type O–H ( $K_{rr}$ ) est fixe. Or c'est justement le terme de couplage qui distingue les constantes de force d'élongation symétrique et antisymétrique qui sont données par les équations (IV.4) :

$$\begin{aligned} K_{as} &= K_{O-H} + K_{rr} \\ K_s &= K_{O-H} - K_{rr} \end{aligned} \quad (IV.4)$$

L'énergie des liaisons O–H de notre modèle est donnée par la relation suivante :

$$E = D_e [e^{-2\lambda\Delta r} - 2e^{-\lambda\Delta r}] \quad (IV.5)$$

où  $\Delta r$  correspond au déplacement par rapport à la valeur  $r_0$  à l'équilibre. En dérivant deux fois cette équation par rapport à  $\Delta r$ , nous obtenons une expression de la constante de force de la liaison O–H :

$$K_{O-H} = \frac{\partial^2 E}{\partial \Delta r^2} = 2\lambda^2 D_e (2e^{-2\lambda\Delta r} - e^{-\lambda\Delta r}) \quad (IV.6)$$

En supposant que nous avons de petits déplacements autour de la position d'équilibre, nous remplaçons les deux exponentielles par leur développement en séries de Taylor au premier ordre et nous obtenons la relation (IV.7).

$$K_{O-H} = 2\lambda^2 D_e (1 - 3\lambda\Delta r) \quad (IV.7)$$

Pour  $\Delta r = 0$ , l'équation (IV.7) donne la valeur de la constante de force  $K_{O-H}^0$ , constante de force de la liaison O–H à l'équilibre. Le rapport de la fréquence de vibrations d'élongation de la liaison O–H légèrement allongée (molécules d'eau dans la sphère d'hydratation) sur la fréquence de vibration d'élongation de la liaison O–H dans sa géométrie d'équilibre est proportionnel à la racine carrée du rapport des constantes de force.

$$\frac{\omega}{\omega_0} = \sqrt{1 - 3\lambda\Delta r} \quad (IV.8)$$

Avec la valeur de  $\lambda$  utilisée dans notre modèle (voir tableau IV.1 page 68) ceci conduit à  $\omega = 0,93\omega_0$ . Ce qui correspond à un décalage observé vers les basses énergies de l'ordre de  $250 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui est bien en accord avec ce que nous observons.

Pour étudier le massif dans la zone des nombres d'onde inférieurs à  $1000\text{ cm}^{-1}$  du spectre  $c$  sur la figure IV.3 page 75 nous avons isolé les bandes dues aux déplacements de l'atome de zinc. La figure IV.5 montre un ion  $Zn^{2+}$  et sa première sphère d'hydratation.

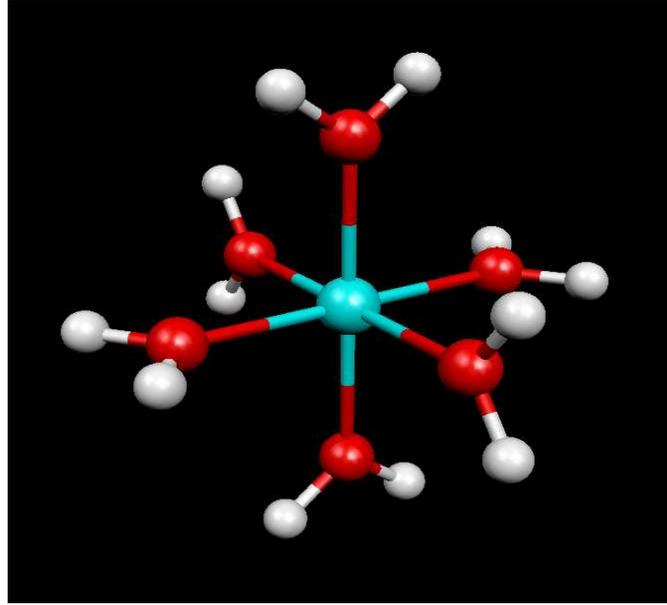


Figure IV.5 : Représentation d'un ion zinc II (bleu) et des six molécules d'eau composant sa première sphère de coordination.

Dans ce cas, le complexe  $Zn(H_2O)_6^{2+}$  peut être décrit dans le groupe de symétrie  $O_h$  en considérant les molécules d'eau comme ponctuelles. La représentation irréductible des vibrations du complexe s'écrit :

$$\Gamma_{\text{vib}}(O_h) = A_{1g} \oplus E_g \oplus 2F_{1u} \oplus F_{2g} \oplus F_{2u} \quad (\text{IV.9})$$

Les modes de vibrations  $\nu_1(A_{1g})$ ,  $\nu_2(E_g)$  et  $\nu_5(F_{2g})$  sont actifs en Raman, les modes  $\nu_3(F_{1u})$  et  $\nu_4(F_{1u})$  sont actifs en infrarouge et la vibration  $\nu_6(F_{2u})$  n'est pas active. De plus, le mode  $\nu_1(A_{1g})$  est polarisé alors que les modes  $\nu_2(E_g)$  et  $\nu_5(F_{2g})$  sont dépolarisés.

La figure IV.6 représente les spectres de densité des états vibrationnels de l'atome de zinc et du centre de masse de l'octaèdre. Dans la zone  $0\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , trois pics sont présents sur la figure IV.6 : il s'agit des pics situés à  $40\text{ cm}^{-1}$ , à  $210\text{ cm}^{-1}$  et à  $400\text{ cm}^{-1}$ . Ces trois bandes font donc intervenir des mouvements de l'atome de zinc. Le spectre de densité des états vibrationnels du centre de masse de l'octaèdre ne présente qu'un seul pic autour de

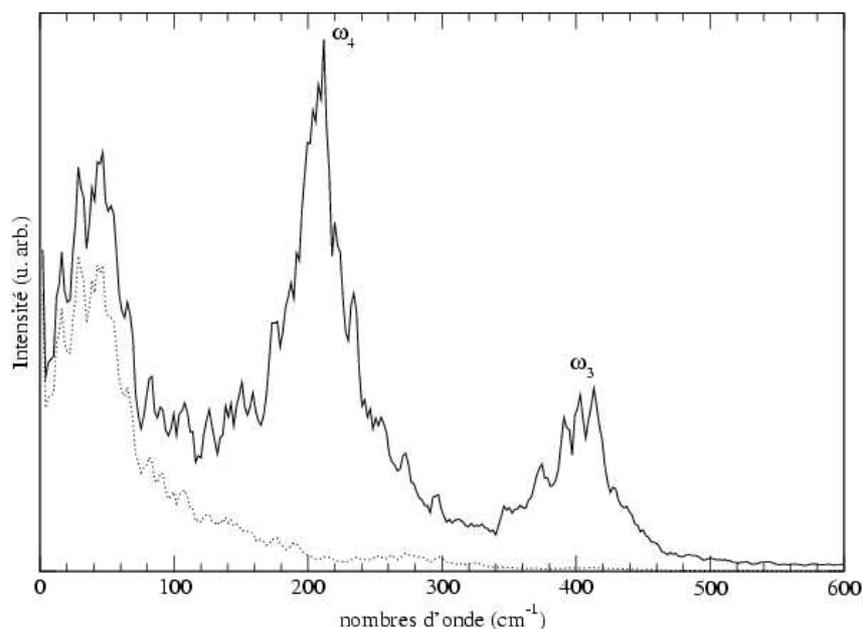


Figure IV.6 : Spectre de densité des états vibrationnels de l'ion  $Zn^{2+}$  (trait continu) et spectre de densité des états vibrationnels du centre de masse de l'octaèdre  $Zn(H_2O)_6^{2+}$  (pointillés). Les notations  $\omega_3$  et  $\omega_4$  font référence à la figure IV.7.

40  $cm^{-1}$ , ce qui nous permet d'attribuer cette bande aux mouvements de translation de l'octaèdre  $Zn(H_2O)_6^{2+}$ .

La figure IV.7 est une représentation schématique des vibrations de l'octaèdre en considérant les molécules d'eau comme ponctuelles. Les seuls mouvements faisant intervenir un déplacement de l'ion  $Zn^{2+}$  au sein de l'octaèdre sont des mouvements de symétrie  $F_{1u}$ . Ces mouvements s'accompagnent d'une variation du moment dipolaire de l'octaèdre et sont donc actifs en infrarouge.

Afin d'attribuer sans ambiguïté une fréquence à chacun des modes  $F_{1u}$ , nous avons calculé l'énergie d'un motif  $Zn(H_2O)_2^{2+}$  linéaire en fonction du déplacement de l'atome de zinc, les molécules d'eau étant bloquées dans leur position initiale (voir figure IV.8). Ce calcul a été effectué en utilisant le potentiel proposé par Chillemi *et al.* selon l'équation (III.2) vue au chapitre III page 57. Le mouvement correspondant à ce calcul peut être mis en parallèle avec le mode  $F_{1u}$  numéro trois pour lequel un des axes de l'octaèdre présente des vibrations antisymétriques (mouvements de compression et d'élongation des liaisons O-H). La courbe obtenue a ensuite été simulée par une fonction du type  $E = K \Delta x^2$ , où  $\Delta x$

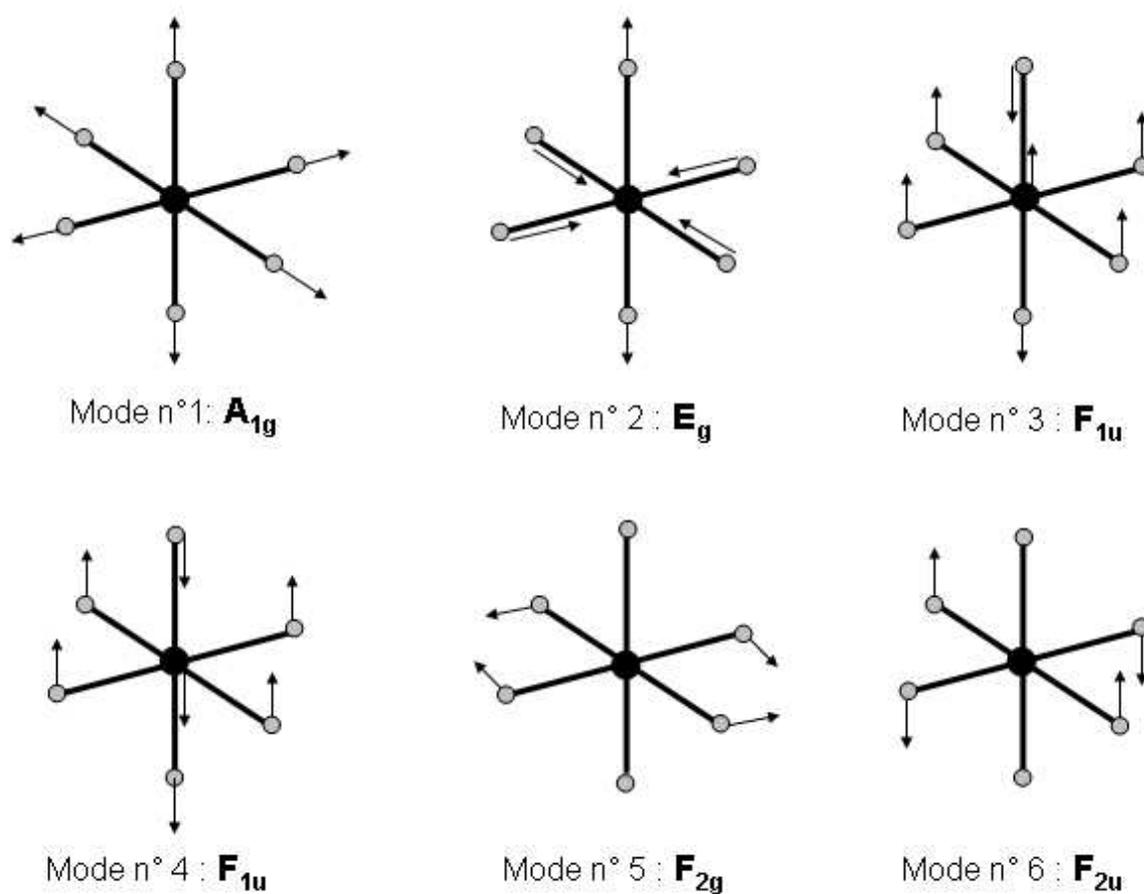


Figure IV.7 : Représentation des modes de vibrations de l'octaèdre  $Zn(H_2O)_6^{2+}$ , les sphères noires représentent des atomes de zinc et les sphères grises représentent le centre de masse des molécules d'eau.<sup>(12)</sup>

est le déplacement de l'atome de zinc par rapport à sa position d'équilibre. En calculant la dérivée seconde de cette fonction, nous obtenons la constante de force correspondant à l'interaction Zn—OH<sub>2</sub>. Cette constante de force est égale à 242,635 kJ mol<sup>-1</sup> Å<sup>-2</sup>. Or pour un système linéaire de type A—B—A, la fréquence de vibration antisymétrique est donnée par la relation  $\omega_a = \sqrt{\frac{KM}{m_A m_B}}$ , où  $K$  est la constante de force de la liaison A—B,  $m_A$  et  $m_B$  sont les masses respectives des atomes A et B et  $M = 2m_A + m_B$  la masse totale de l'édifice. Cette relation nous permet de calculer le nombre d'onde de la vibration du mode numéro trois, à savoir  $\omega_3 = 343$  cm<sup>-1</sup>. Un des modes  $F_{1u}$  est observé expérimentalement à 365 cm<sup>-1</sup>, alors que l'autre mode n'est pas observé.<sup>13</sup> La dynamique moléculaire fournit une densité des états vibrationnels (figure IV.6) avec deux bandes : l'une à 210 cm<sup>-1</sup> qui peut être attribuée au mode numéro quatre et l'autre autour de 400 cm<sup>-1</sup> qui est due au mode numéro trois. Cette attribution est en accord avec l'observation des mouvements associés à chaque mode (voir figure IV.7). En effet, le mode numéro quatre correspond à un mouvement de cisaillement dans l'octaèdre et nécessite donc moins d'énergie que le mode numéro trois qui implique des mouvements de compression et d'élongation des interactions Zn—O. Les fréquences que nous calculons sont surestimées d'environ 10% par rapport au spectre expérimental.

Attribution	Activité	Nombres d'onde exp. (cm <sup>-1</sup> )	Nombres d'onde calc. (cm <sup>-1</sup> )
$\omega_1(A_{1g})$	Raman	390	420
$\omega_2(E_g)$	Raman	270	335
$\omega_3(F_{1u})$	IR	365	400
$\omega_4(F_{1u})$	IR	-	210
$\omega_5(F_{2g})$	Raman	214	205
$\omega_6(F_{2u})$	Inactif	-	-

Tableau IV.4 : Fréquences expérimentales<sup>13</sup> et calculées des vibrations du squelette ZnO<sub>6</sub> dans le groupe de symétrie O<sub>h</sub> dans une solution aqueuse de Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Le tableau IV.4 reprend les valeurs expérimentales et calculées des spectres Raman et infrarouge et la figure IV.9 présente le spectre Raman calculé de Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> ainsi que le

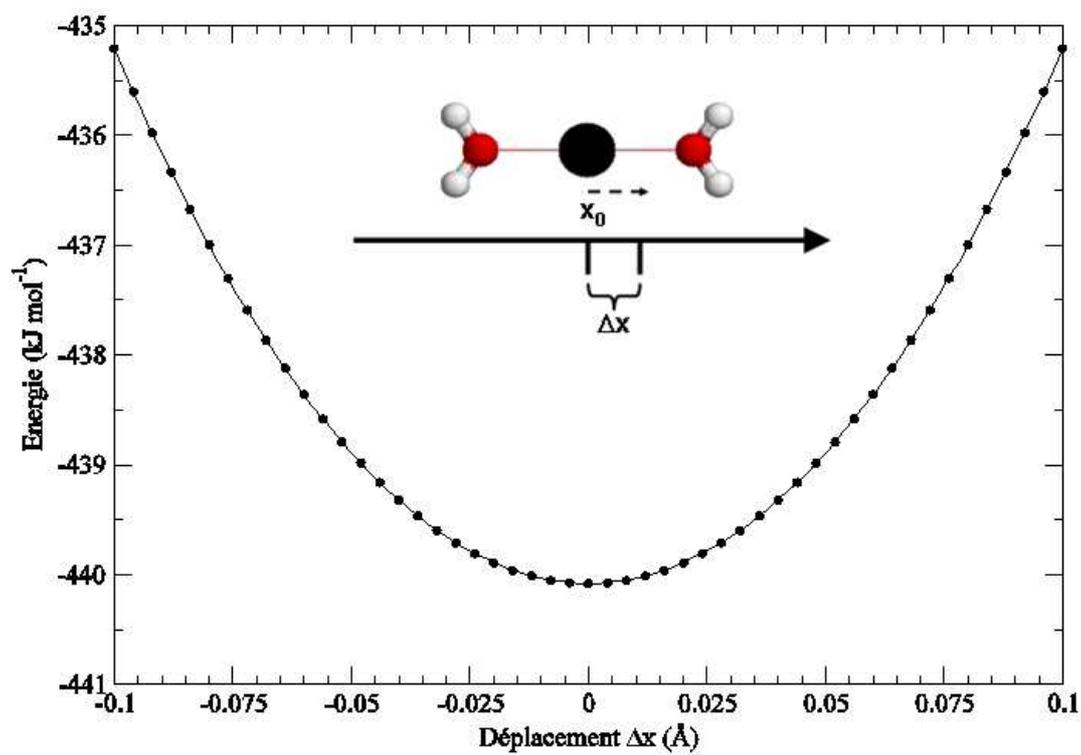


Figure IV.8 : Energie potentielle d'interaction entre deux molécules d'eau et un ion  $Zn^{2+}$  en fonction du déplacement de l'ion. Les molécules d'eau sont rigides et fixes.

spectre expérimental enregistré pour une solution aqueuse de  $Zn(ClO_4)_2$ .<sup>13</sup> Pour calculer ce spectre Raman, nous avons utilisé le modèle des paramètres électrooptiques exposé dans le paragraphe II.3.d page 36. Les énergies mises en jeu lors des vibrations internes des liaisons O–H sont beaucoup plus élevées que celles des vibrations de type Zn–O. Dans la zone 0-1000  $cm^{-1}$ , la variation de polarisabilité de l'interaction Zn–O influence majoritairement l'intensité du spectre Raman. Les valeurs des paramètres électrooptiques de la liaison Zn–O ont été choisies pour reproduire au mieux le spectre expérimental. Le rapport de la dérivée de la polarisabilité longitudinale sur la dérivée de la polarisabilité transversale de la liaison Zn–O a été pris égal à 1/2. Ceci correspond à une approximation grossière puisque nous ne prenons pas en compte la variation de polarisabilité due aux mouvements de rotation autour des axes des molécules d'eau.

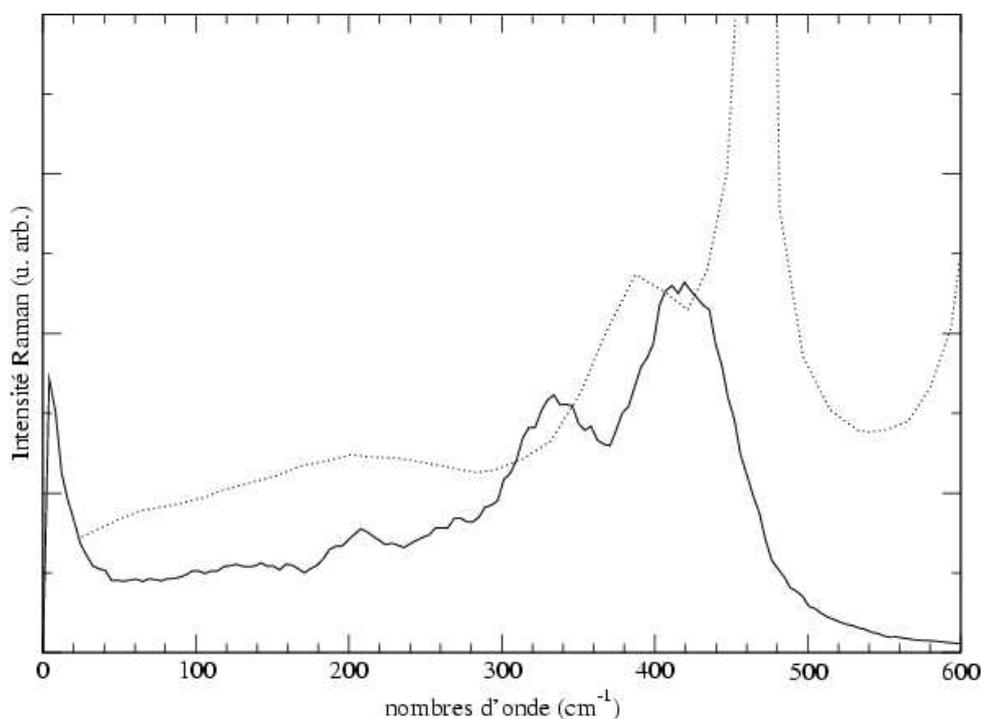


Figure IV.9 : Spectre Raman calculé (trait plein) de  $Zn(H_2O)_6^{2+}$  et expérimental (pointillés) réalisé sur une solution aqueuse de  $Zn(ClO_4)_2$  d'après Rudolph et Pye.<sup>13</sup> La bande intense à  $463\text{ cm}^{-1}$  appartient au spectre de l'anion  $ClO_4^-$ .

Nous avons également calculé les fonctions d'autocorrélation du moment dipolaire et du vecteur HH pour les deux types de molécules d'eau du système (voir figure IV.10a

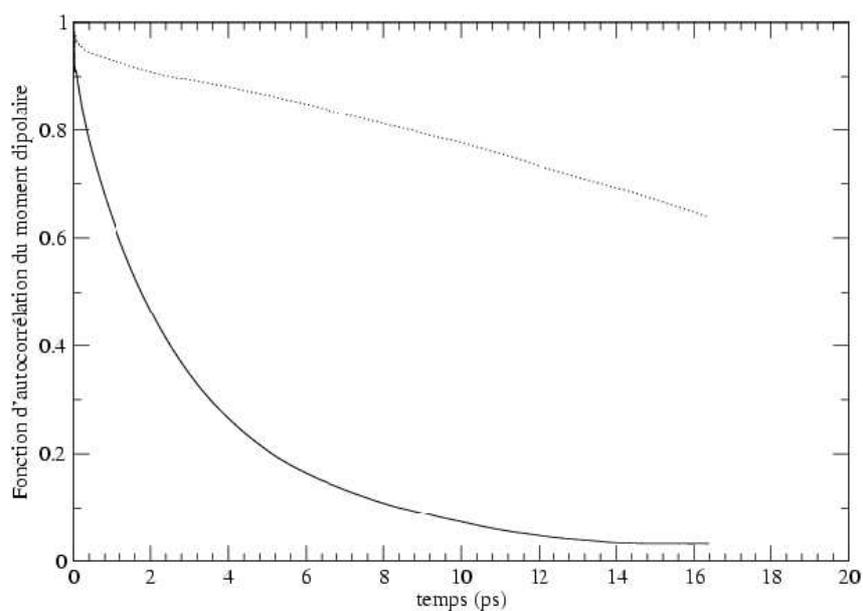


Figure IV.10a : *Fonction d'autocorrélation du moment dipolaire des molécules d'eau présentes dans la première sphère d'hydratation (pointillés) et des autres molécules d'eau du système (trait continu).*

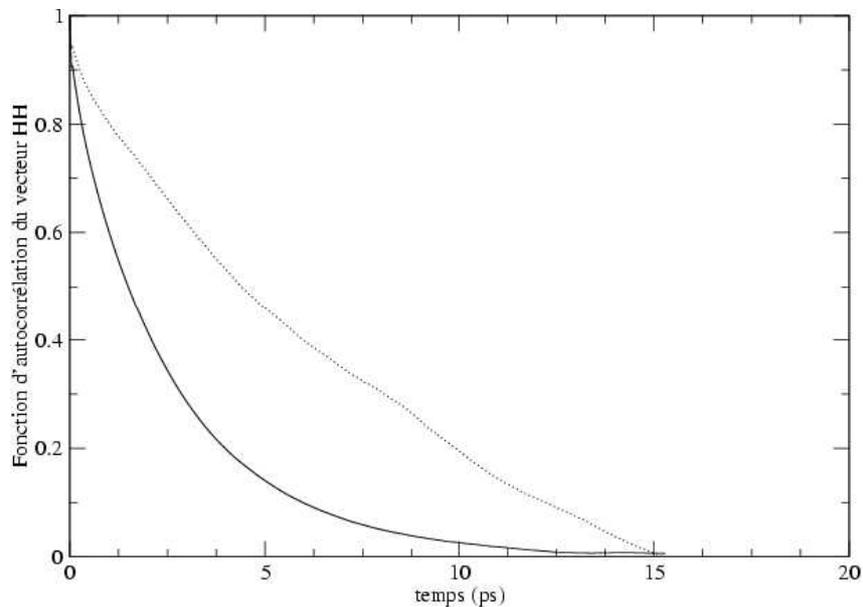


Figure IV.10b : *Fonction d'autocorrélation du vecteur  $\vec{HH}$  des molécules d'eau présentes dans la première sphère d'hydratation (pointillés) et des autres molécules d'eau du système (trait continu).*

et IV.10b page 84). Le temps de relaxation du moment dipolaire des molécules d'eau de la première sphère d'hydratation du zinc est beaucoup plus long que celui des molécules d'eau ■libres■. Ces molécules sont pratiquement bloquées dans une configuration où le moment dipolaire est aligné avec l'axe Zn–O. Par contre, le vecteur HH des molécules de la première sphère d'hydratation du zinc a un comportement similaire à celui des molécules d'eau ■libres■. La rotation du vecteur HH n'est pas empêchée par la présence de l'ion  $Zn^{2+}$ . Autour du zinc, les molécules d'eau sont orientées de manière à ce que le moment dipolaire soit dans l'axe du vecteur ZnO et ces molécules peuvent tourner autour de cet axe.

Nous avons observé des modifications de la structure et du comportement dynamique des molécules d'eau présentes au voisinage de l'ion zinc (II). Dans la première sphère d'hydratation, les molécules d'eau présentent des longueurs de liaison O–H plus grandes que celles des molécules ■libres■. Les bandes caractéristiques des vibrations d'élongation symétriques et antisymétriques de la liaison O–H sont déplacées vers les bas nombres d'onde. Les molécules d'eau de la première sphère d'hydratation sont ■bloquées■ autour du zinc dans une configuration dite dipolaire c'est-à-dire que l'ion  $Zn^{2+}$ , l'atome d'oxygène et les deux atomes d'hydrogène sont coplanaires. Seuls les mouvements d'élongation le long de l'axe Zn–O et de rotation autour de ce même axe sont autorisés pour les molécules de la première sphère d'hydratation.

## Bibliographie du chapitre IV

- [1] G. Chillemi, P. D'Angelo, N. Viorel Pavel, N. Sanna et V. Barone, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 1968.
- [2] A. Wallqvist et R. D. Mountain, *Rev. Comput. Chem.*, **1999**, *13*, 183.
- [3] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera et T. P. Straatsma, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 6269.
- [4] A. J. Gordon et R. A. Ford, *The Chemist's Companion*, **1972**, John Wiley & Sons, New York.
- [5] D. van der Spoel, P. J. van Maaren et H. J. C. Berendsen, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*, 10220.
- [6] P. D'Angelo, V. Barone, G. Chillemi, N. Sanna, W. Meyer-Klaucke et N. Viorel Pavel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 1958.
- [7] T. Miyanaga, H. Sakane et I. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1995**, *68*, 819.
- [8] E. Clementi, G. Corongiu, B. Jönsson et S. Romano, *J. Chem. Phys.*, **1980**, *72*, 260.
- [9] J. M. Martínez, R. R. Pappalardo et E. S. Marcos, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 4500.
- [10] G. W. Marini, N. R. Textler et B. M. Rode, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 6808.
- [11] Y. Marcus, *Ion Solvation*, **1985**, John Wiley & Sons, Chichester.
- [12] K. W. F. Kohlrausch, *Ramanspektren*, **1943**, Heyden & Son Ltd., New York.
- [13] W. W. Rudolph et C. C. Pye, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, *1*, 4583.

# Chapitre V

## Etude Structurale et Dynamique de la Vermiculite

### Contenu

---

V.1	Introduction . . . . .	88
V.2	Experimental and computer simulation study of the vibrational spectra of vermiculite . . . . .	90
V.3	Experimental and computational methodologies. . . . .	92
V.3.a	Experimental details. . . . .	92
V.3.b	Structure . . . . .	93
V.3.c	Computational Methods. . . . .	93
V.4	Results and discussion . . . . .	99
V.4.a	Force field Development. . . . .	99
V.4.b	Molecular Dynamics Calculations. . . . .	102
V.5	Conclusion. . . . .	109
V.6	Acknowledgements . . . . .	109
	Bibliographie du chapitre V . . . . .	110

---

## V.1 Introduction

La structure microscopique particulière de la vermiculite (voir chapitre III page 46) lui confère des propriétés physico-chimiques essentielles (plasticité, adsorption, porosité, gonflement). Elle est utilisée comme matière première et comme agent intermédiaire (échangeur d'ion, fixateurs de catalyseur, produit absorbant pour faciliter la récupération des hydrocarbures lors de marées noires, ...). Pour caractériser la structure microscopique des argiles, les techniques de spectroscopie vibrationnelle Raman et infrarouge se sont révélées très utiles.<sup>1</sup> Néanmoins, la complexité de ces structures est à l'origine de spectres difficiles à interpréter. Les outils de modélisation (analyse en coordonnées normales, dynamique moléculaire, ...) nous permettent de corréler la présence de pics dans les spectres vibrationnels des argiles avec les mouvements et les déformations des entités constitutives de celles-ci et nous apportent des informations sur leur structure au niveau microscopique. Une première étude de ce genre a été menée au laboratoire sur la structure et la dynamique vibrationnelle de la kaolinite (argile de type 1 : 1).<sup>2</sup> L'existence de fortes liaisons hydrogène entre les deux surfaces différentes délimitant l'espace interfoliaire est à l'origine de l'absence de propriété de gonflement de la kaolinite. La vermiculite est une argile de type 2 : 1 qui présente deux surfaces identiques pour délimiter l'espace interfoliaire. Dans cet espace interfoliaire se trouvent des molécules de solvant (eau) et des ions qui permettent de compenser la charge des feuillets et d'assurer la cohésion de la structure grâce à des forces électrostatiques et des forces de van der Waals. La vermiculite possède des propriétés de gonflement remarquables (voir paragraphe III.2 page 46). En effet, la distance entre deux feuillets adjacents est variable en fonction du nombre de molécules de solvant présentes dans l'espace interfoliaire.

Ce chapitre porte sur la vermiculite seule c'est-à-dire que dans l'espace interfoliaire de cette vermiculite aucun ion ou molécule ne sont présents. Nous avons utilisé les techniques de spectroscopie infrarouge et Raman pour caractériser la structure de la vermiculite. Cette partie expérimentale a été complétée par la modélisation de la vermiculite par dynamique moléculaire pour nous aider à interpréter les spectres vibrationnels. Il nous fallait donc établir un potentiel représentant les interactions entre les différents types d'atomes de la structure. Un potentiel pour les aluminosilicates a déjà été développé au

laboratoire.<sup>3-5</sup> Ce potentiel peut être utilisé pour des atomes de silicium et d'aluminium dans un environnement octaédrique et tétraédrique au sein des aluminosilicates. La structure de la vermiculite comporte des atomes de magnésium en sites octaédriques et ces atomes ne sont pas pris en compte dans le potentiel précédent. Il était donc nécessaire d'élaborer un potentiel représentant les atomes de magnésium en sites octaédriques. Nous avons donc réalisé des calculs de chimie quantique *ab initio* afin d'obtenir les paramètres d'un potentiel relatif à l'atome de magnésium en sites octaédriques et de compléter le potentiel existant. Le potentiel ainsi obtenu a été utilisé pour réaliser une simulation par dynamique moléculaire de la vermiculite. Cette simulation nous a permis de réaliser une étude de la dynamique de la vermiculite. Grâce à l'analyse en coordonnées de symétrie (voir le paragraphe II.3.e page 37), nous avons pu attribuer les bandes caractéristiques des spectres vibrationnels aux mouvements des atomes présents dans les entités constitutives de la vermiculite à savoir les octaèdres de type  $MgO_6$  et les tétraèdres  $SiO_4$ .

Dans toute la suite de l'étude, nous avons utilisé la structure de la vermiculite déterminée par Mathieson par diffraction des rayons X et une vermiculite de formule chimique  $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$ . Cette formule chimique correspond en fait à celle du talc qui est une argile de type 2 : 1 sans substitution dont les feuillets ne portent aucune charge. Le désordre (substitutions d'atomes de silicium par des atomes d'aluminium, ou d'atomes de magnésium par des atomes de fer ou d'aluminium) n'est donc pas pris en compte dans cette étude.

Le contenu de ce chapitre a été publié en 2002 dans le journal *Physical Chemistry Chemical Physics*, volume 4, pages 1957-1963 .

# Chapitre VI

## Structure et Dynamique de l'Eau dans un Modèle d'Argile 2 : 1

### Contenu

---

VI.1	Introduction . . . . .	114
VI.2	Structure and dynamics of the interlayer water in an uncharged 2 : 1 clay. . . . .	115
VI.3	Model and Calculations. . . . .	118
VI.4	Results and Discussion. . . . .	123
	VI.4.a Structure. . . . .	123
	VI.4.b Short-time dynamics. . . . .	129
	VI.4.c Long-time dynamics. . . . .	132
VI.5	Conclusions. . . . .	139
VI.6	Acknowledgements. . . . .	140
VI.7	Appendix. . . . .	141
VI.8	Conclusion . . . . .	142

---

## VI.1 Introduction

Au niveau géologique, l'espace interfoliaire des argiles défini au paragraphe III.2 page 46 joue un rôle important dans les processus de transport des polluants et des molécules naturellement présentes dans les sols. Ces molécules sont piégées dans un milieu confiné et présentent donc des propriétés différentes de celles qu'elles ont dans un environnement moins restreint. Il est alors intéressant d'étudier un système de type argile/eau pour comprendre le rôle de l'eau interfoliaire en tant que solvant des molécules ou des ions présents entre les feuillets d'une argile. Parmi les nombreuses méthodes disponibles, les simulations numériques sont un moyen de comprendre les processus physico-chimiques qui se déroulent dans un système de type argile/eau au niveau microscopique.

Paradoxalement un examen de la littérature a montré que les simulations de l'interaction des molécules d'eau avec une argile dont les feuillets ne portent pas de charge sont rares.<sup>1-5</sup> La simulation d'un système de type argile/eau avec une argile ne présentant aucune substitution au sein de ses feuillets, donc non chargée, nous a permis d'examiner la structure et le comportement dynamique des molécules d'eau dans un environnement confiné très simple sans l'influence d'éventuels cations. Nous avons donc réalisé une simulation par dynamique moléculaire d'une vermiculite modèle, non chargée et hydratée. Nous avons caractérisé à la fois la distribution des molécules d'eau au sein de l'espace interfoliaire et l'arrangement structural de ces molécules les unes par rapport aux autres. Nous avons également étudié les aspects dynamiques de l'eau confinée sur des intervalles de temps allant de 10 fs à 2,4 ns, ce qui nous a permis de travailler à la fois sur les aspects de vibrations intramoléculaires et sur les phénomènes de diffusion des molécules d'eau.

Le contenu de ce chapitre a été accepté pour publication par le journal *Physical Chemistry Chemical Physics* le 29 août 2003 et publié pour la première fois sur le web le 15 septembre 2003.

---

<sup>1</sup>A. Delville, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 2033.

<sup>2</sup>K. S. Smirnov et D. Bougeard, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 5266.

<sup>3</sup>M. R. Warne, N. L. Allan et T. Cosgrove, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, *2*, 3663.

<sup>4</sup>D. Tunega, G. Haberhauer, M. H. Gerzabek et H. Lischka, *Langmuir*, **2002**, *18*, 139.

<sup>5</sup>D. Tunega, L. Benco, G. Haberhauer, M. H. Gerzabek et H. Lischka, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 11515.

## VI.8 Conclusion

Nous avons utilisé les techniques de simulation par dynamique moléculaire pour étudier la structure et la dynamique des molécules d'eau confinées dans l'espace interfoliaire d'une vermiculite modèle non chargée. Les molécules d'eau ont tendance à former deux feuillets à proximité des surfaces argileuses délimitant l'espace interfoliaire. Il existe deux sites d'adsorption sur les surfaces de notre modèle :

- le premier se trouve au centre des hexagones formés par les atomes de silicium des feuillets de l'argile.
- le second se situe à la verticale d'un atome de silicium, au centre d'un triangle délimité par trois atomes d'oxygène de type  $O_I$  (voir figure III.1 page 47).

La structure locale de l'eau interfoliaire est très similaire à celle de l'eau liquide. En effet, la distance entre les sites d'adsorption est très proche de la distance O-O dans l'eau liquide.

Les spectres de vibration des molécules confinées ont montré que le réseau de liaisons hydrogène de l'eau interfoliaire est perturbé dans la direction perpendiculaire à la surface des feuillets de l'argile. En effet, nous n'observons pas de liaisons hydrogène stables entre les molécules d'eau et la surface de l'argile. L'étude des phénomènes de diffusion a montré que le modèle de diffusion continue pouvait être appliqué pour décrire les processus de diffusion des molécules dans un plan parallèle aux feuillets de l'argile. Le coefficient de diffusion de l'eau interfoliaire est trois fois plus faible que celui calculé pour l'eau liquide. Enfin, les résultats obtenus sont en accord avec les résultats expérimentaux ce qui indique que les modèles choisis pourront être utilisés pour étudier la solvatation de cations dans l'espace interfoliaire de la vermiculite modèle.

# Bibliographie du chapitre VI

- [1] A.C.D. Newman, in *Chemistry of Clay and Clay Minerals*, Mineralogical Society, London, 1987.
- [2] N.T. Skipper, G. Sposito and F.-R. Chou Chang, *Clays Clay Miner.*, 1995, **43**, 294.
- [3] E.S. Boek, P.V. Coveney and N.T. Skipper, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 12608.
- [4] E.J.M. Hensen and B. Smit, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 12664.
- [5] D.A. Young and D.E. Smith, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 9163.
- [6] J.A. Greathouse, K. Refson and G. Sposito, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 11459.
- [7] E.J.M. Hensen, T.J. Tambach, A. Blik and B. Smit, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 3322.
- [8] F.-R. Chou Chang, N.T. Skipper and G. Sposito, *Langmuir*, 1997, **13**, 2074.
- [9] D.E. Smith, *Langmuir*, 1998, **14**, 5959.
- [10] M. Chávez-Péz, K. van Workum, L. de Pablo and J.J. de Pablo, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 1405.
- [11] M. Chávez-Péz, L. de Pablo and J.J. de Pablo, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 10948.
- [12] A. Delville, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 2033.
- [13] K.S. Smirnov and D. Bougeard, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 5266.
- [14] M.R. Warne, N.L. Allan and T. Cosgrove, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 3663.
- [15] D. Tunega, G. Haberhauer, M.H. Gerzabek and H. Lischka, *Langmuir*, 2002, **18**, 139.
- [16] D. Tunega, L. Benco, G. Haberhauer, M.H. Gerzabek and H. Lischka, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 11515.
- [17] C.H. Bridgeman, A.D. Buckingham, N.T. Skipper and M.C. Payne, *Mol. Phys.*, 1996, **89**, 879.

- [18] C.H. Bridgeman and N.T. Skipper, *J. Phys. : Condens. Matter*, 1997, **9**, 4081.
- [19] A. Wang, J. Freeman and K.E. Kuebler, Raman spectroscopic characterization of phyllosilicates. 33rd Lunar and Planetary Science Conference, March 11-15, 2002, Houston, TX. Abstracts, abstract 1374.
- [20] M. Arab, D. Bougeard and K.S. Smirnov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 1957.
- [21] A.McL. Mathieson and G.F. Walker, *Am. Mineral.*, 1954, **39**, 231.
- [22] N.T. Skipper, A.K. Soper and J.D.C. McConnell, *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**, 5751.
- [23] N.T. Skipper, M.V. Smalley, G.D. Williams, A.K. Soper and C.H. Thompson, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 14201.
- [24] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren and J. Hermans, in *Intermolecular Forces*, ed. B. Pullman, Reidel, Dordrecht, 1981, p. 331.
- [25] M. Arab, D. Bougeard and K.S. Smirnov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, *379*, 268.
- [26] M.P. Allen and D. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [27] S.L. Mayo, B.D. Olafson and W.A. Goddard III, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 8897.
- [28] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola and J.R. Haak, *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, 3684.
- [29] S. Fritzsche, R. Haberlandt, J. Kärger, H. Pfeifer and K. Heinzinger K. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **198**, 283.
- [30] S. Fritzsche, M. Wolfsberg and R. Haberlandt, *Chem. Phys.*, 2003, **289**, 321.
- [31] B.S. Hudson, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 3949.
- [32] M. Bée, *Quasielastic Neutron Scattering ; Principles and Applications in Solid State Chemistry, Biology and Materials Science*, Adam Hilger, Bristol, 1988, p. 150.
- [33] J. Swenson, R. Bergman, D.T. Bowron and S. Longeville, *Phil. Mag. B*, 2002, **82**, 497.
- [34] B. Guillot and Y. Guissani, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 6720.
- [35] W. Götze and L. Sjögren, *L. Rep. Prog. Phys.*, 1992, *55*, 241.
- [36] J.C. Phillips, *Rep. Prog. Phys.*, 1996, **59**, 1133.

- [37] A. Wallqvist and R.D. Mountain, in *Reviews in Computational Chemistry*, ed. K.B. Lipkowitz and D.B. Boyd, Vol. 13, Wiley-VCH Publishers, New York, 1999, p. 183 and references cited therein.
- [38] J. Swenson, R. Bergman and W.S. Howells, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 2873.
- [39] J. Swenson, R. Bergman, S. Longeville and W.S. Howells, *Physica B*, 2001, **301**, 28.
- [40] P.L. Hall and D.K. Ross, *Mol. Phys.*, 1981, **42**, 673.
- [41] S.-H. Chen, P. Gallo, F. Sciortino and P. Tartaglia, *Phys. Rev. E*, 1997, **56**, 4231.

# Chapitre VII

## Structure et Dynamique d'une Zn-Vermiculite Hydratée

### Contenu

---

VII.1	Introduction . . . . .	147
VII.2	Modèles utilisés . . . . .	147
VII.3	Caractéristiques structurales. . . . .	150
VII.4	Caractéristiques dynamiques . . . . .	162
	Bibliographie du chapitre VII . . . . .	169

---

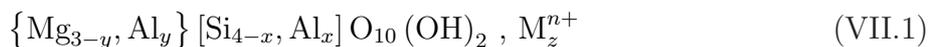
## VII.1 Introduction

De nombreuses études<sup>1-10</sup> par dynamique moléculaire ou techniques de Monte-Carlo ont porté sur des systèmes de type argile 2 : 1 / eau et ont permis entre autres de mettre en lumière la dépendance des propriétés de gonflement des smectites et de la montmorillonite vis-à-vis de la distance interfoliaire, de la nature des cations compensateurs et de la quantité d'eau présente dans l'espace interfoliaire. Il a été montré que la distance interfoliaire, la nature du cation compensateur et la quantité d'eau présente entre les feuillets influencent fortement l'arrangement des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire.<sup>11</sup> Ces molécules d'eau ont tendance à s'arranger selon une structure en feuillet. Cette structure est déterminée par la compétition entre l'adsorption des molécules sur les surfaces de l'argile et la formation d'un réseau de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau.

Dans ce chapitre nous allons réunir tous les sous-ensembles que nous avons étudiés jusque là (vermiculite, eau et ion  $\text{Zn}^{2+}$ ) en un seul système afin de créer un modèle des systèmes que l'on peut observer dans la nature et d'obtenir des informations au niveau microscopique sur la structure et la dynamique des ions  $\text{Zn}^{2+}$  dans la vermiculite hydratée.

## VII.2 Modèles utilisés

La structure de la vermiculite que nous avons utilisée dans cette simulation est celle définie au chapitre III page 46. Elle a été déterminée par Mathieson et Walker<sup>12</sup> par diffraction des rayons X. La maille élémentaire de la vermiculite est monoclinique et elle appartient au groupe d'espace  $C_c$ . La boîte de simulation que nous avons utilisée est constituée de huit mailles élémentaires (4 selon la direction  $a$ , 2 selon la direction  $b$  et une selon la direction  $c$ ) contenant chacune quatre unités structurales de formule chimique



Dans cette notation, les atomes entre accolades occupent des sites octaédriques et les atomes entre crochets sont dans un environnement tétraédrique. Dans cette boîte de simulation il existe deux espaces interfoliaires. Tout au long de la simulation les atomes de la vermiculite sont fixés dans leur position initiale. Pour construire la structure de la Zn-vermiculite, nous avons supposé que les substitutions avaient lieu uniquement sur les

atomes en sites tétraédriques (atomes de silicium) alors que les positions octaédriques étaient occupées par des atomes de magnésium. La structure de la Zn-vermiculite vérifie donc la formule chimique (VII.1) avec  $x = 0,5$ ,  $y = 0$  et  $z = 2$  ce qui correspond à 112 atomes de silicium et 16 atomes d'aluminium dans la boîte de simulation. Celle-ci contient quatre couches tétraédriques au sein desquelles quatre atomes de silicium ont été substitués par des atomes d'aluminium de façon aléatoire et de manière à ce que deux atomes d'aluminium ne soient pas liés au même atome d'oxygène (règle de Löwenstein).

Le nombre de contre-ions nécessaires pour compenser la charge négative créée par les substitutions d'atomes en position tétraédrique et/ou octaédrique dépend de la valeur de la charge attribuée à chaque atome de la structure. En considérant les charges formelles ioniques, la substitution d'un atome de silicium par un atome d'aluminium dans une unité structurale entraîne l'apparition d'une charge  $-|e|$  dans la structure. En réalité, les atomes de la structure alumino-silicatée ne portent pas les charges formelles ioniques. Des calculs périodiques de type Hartree-Fock sur des alumino-silicates microporeux et en feuillets ont montré que la charge des atomes de silicium et des atomes d'aluminium diffèrent de 0,2 à 0,4  $|e|$  l'une de l'autre en fonction de la structure, et de la base d'orbitales utilisée pour réaliser le calcul.<sup>13-15</sup> Le choix des charges atomiques a été effectué en utilisant des études précédentes<sup>16,17</sup> sur la simulation de la structure d'argile de type 2 : 1 non chargée (voir chapitres V et VI). Ces charges ont été obtenues par calcul de chimie quantique *ab initio* d'un agrégat modèle de la structure de la vermiculite déterminée par Mathieson. La charge portée par l'atome de silicium a été calculée comme étant égale à 1,5642  $|e|$  et celle de l'atome de magnésium à 1,0466  $|e|$ . La charge des atomes d'aluminium a, quant à elle, été fixée à 1,3142  $|e|$  qui est une valeur proche de la demi somme des charges des atomes de silicium et de magnésium. La différence ainsi obtenue entre la charge de l'atome d'aluminium et celle de l'atome de silicium est de 0,25  $|e|$ , ce qui correspond parfaitement à la gamme de valeur déterminée par Hess *et al.*<sup>13-15</sup> Les charges portées par les atomes d'oxygène et d'hydrogène sont les mêmes que celles utilisées pour les simulations précédentes<sup>16,17</sup> soit respectivement -0,7951  $|e|$  et 0,0723  $|e|$ . Le tableau VII.1 reprend la valeur des charges atomiques et des paramètres de Lennard-Jones utilisés dans cette simulation. La présence de seize atomes d'aluminium dans la structure implique donc un déficit de charge égal à -4  $|e|$ . Ce déficit est compensé par la présence de deux

Atome	$q,  e $	$\varepsilon, \text{kJ mol}^{-1}$	$\sigma, \text{Å}$
Si	+1,5642	0,397	3,951
Mg	+1,0466		
Al	+1,3142	0,272	4,112
O <sub>C</sub>	-0,7951	0,650	3,158
H <sub>C</sub>	+0,0723		
O <sub>W</sub>	-0,7890	0,650	3,158
H <sub>W</sub>	+0,3945		
Zn	+2		

Tableau VII.1 : Paramètres du potentiel de Lennard-Jones et charges atomiques utilisées dans la simulation. Les indices **■C■** et **■W■** font respectivement références aux atomes de l'argile et aux atomes des molécules d'eau.

ions  $\text{Zn}^{2+}$ , un dans chaque espace interfoliaire.

La Zn-vermiculite hydratée a été obtenue en ajoutant 148 molécules d'eau à la structure précédemment définie. Cette quantité d'eau correspond à un rapport masse d'eau sur masse d'argile de  $215 \text{ mg g}^{-1}$  et est dans la gamme des valeurs expérimentales déterminées pour la vermiculite hydratée.<sup>18,19</sup> La distance interfoliaire a été prise égale à  $14,85 \text{ Å}$  ce qui correspond à la valeur utilisée dans le chapitre VI. Ce choix nous permettra d'étudier l'influence des cations compensateurs sur l'arrangement et la dynamique des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire sans prendre en compte les éventuels changements dus à un gonflement de l'argile.

Au début de la simulation, l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  et les molécules d'eau ont été placés dans l'espace interfoliaire selon un réseau rectangulaire simple. L'ion  $\text{Zn}^{2+}$  était situé dans le plan médian de l'espace interfoliaire. En effet, comme nous le verrons par la suite, un calcul préliminaire sur un système ne contenant pas d'eau a montré que les cations se stabilisent à proximité de la couche d'argile, mais qu'ils se déplacent vers le milieu de l'espace interfoliaire dès que des molécules d'eau sont ajoutées au système.

Les interactions entre les molécules d'eau ont été calculées en utilisant le modèle SPC/F décrit au paragraphe IV.2 page 66. Les interactions entre un ion  $\text{Zn}^{2+}$  et une molécule d'eau

sont représentées par le potentiel récemment développé par Chillemi *et al.*<sup>20</sup> et présenté au chapitre III (voir équation III.2 page 57). Ce potentiel a également été utilisé pour rendre compte des interactions à courte portée entre l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  et les atomes d'oxygène et d'hydrogène de la structure de la vermiculite. Les autres interactions intermoléculaires à courte portée agissant sur les atomes des molécules d'eau sont décrites par un potentiel Lennard-Jones 12-6 (voir page 27). Le rayon de coupure ( $R_C$ ) des interactions à faible portée a été pris égal à la moitié du plus petit côté de la boîte de simulation soit  $R_C = 9,18 \text{ \AA}$ . Les discontinuités des potentiels et des forces ont été corrigées en utilisant la technique ■shifted-force potential ■ décrite au chapitre II page 23. Enfin, les interactions électrostatiques ont été traitées en utilisant la méthode d'Ewald (voir paragraphe II.2.e page 23).

Les vitesses initiales des atomes ont été choisies selon une distribution de Maxwell à 300 K. Les équations classiques du mouvement ont été intégrées à l'aide de la forme vitesse de l'algorithme de Verlet (voir chapitre II page 15) en utilisant un pas égal à 0,4 fs. Durant les 250 000 premiers pas (100 ps) la température du système a été ramenée à 300 K, puis la simulation s'est poursuivie par 250 000 autres pas (100 ps) durant lesquels les coordonnées et vitesses des atomes ont été enregistrées tous les 3,2 fs. Cette trajectoire courte a été utilisée pour obtenir des informations sur la structure et la dynamique aux temps courts (vibrations intra- et intermoléculaires) des espèces présentes dans l'espace interfoliaire. La dynamique aux temps plus longs (diffusion) a été étudiée à partir d'une trajectoire plus longue (2,5 ns). Pour cette trajectoire, les coordonnées et vitesses des atomes des espèces de l'espace interfoliaire ont été enregistrées toutes les 60 fs pendant les dernières 2,4 ns. Toute la simulation s'est déroulée dans l'ensemble statistique *NVT*. Les différents spectres ont tous été calculés avec une résolution de  $2,54 \text{ cm}^{-1}$  et en utilisant 32 origines de temps afin d'améliorer la statistique.

### VII.3 Caractéristiques structurales.

Un premier calcul réalisé sur un système constitué de la vermiculite décrite au paragraphe précédent et d'un ion  $\text{Zn}^{2+}$  sans eau dans l'espace interfoliaire permet de caractériser l'adsorption de l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  sur la surface de l'argile. La figure VII.1 indique que

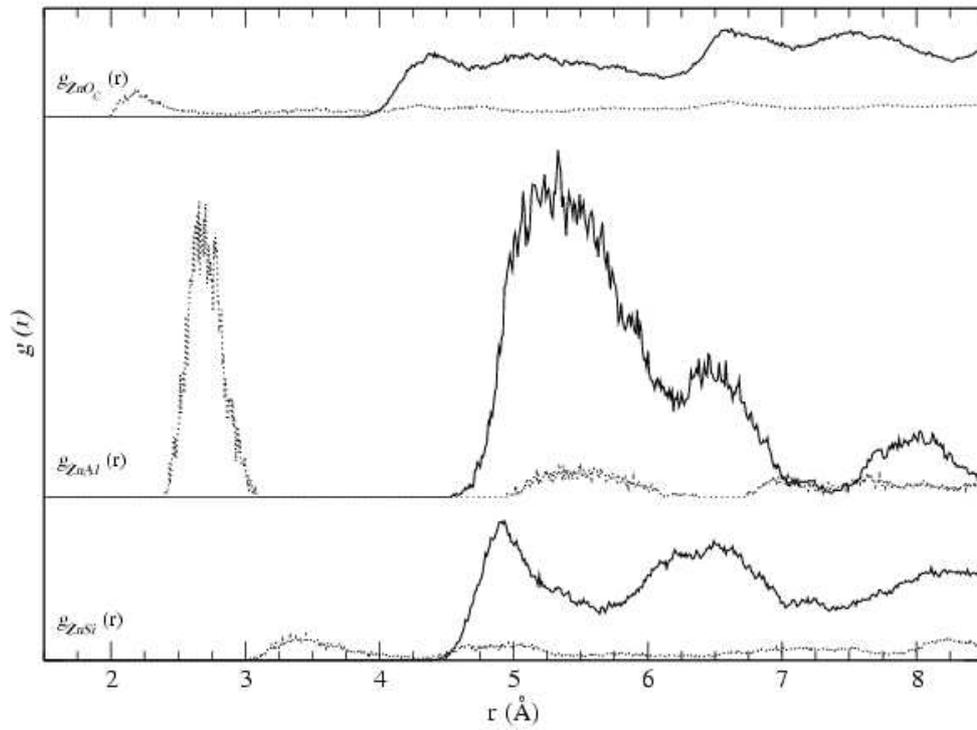


Figure VII.1 : Fonctions radiales de distribution Zn-Si, Zn-Al, et Zn- $O_C$  pour les système vermiculite/ $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}^{2+}$  (traits pleins) et pour le système vermiculite/ $\text{Zn}^{2+}$  (traits pointillés).

dans le cas d'un tel cation sec, la distance Zn-Al (2,7 Å) est plus faible que la distance Zn-Si (3,4 Å). Le cation  $\text{Zn}^{2+}$  est adsorbé sur la surface de la vermiculite à proximité d'un atome d'aluminium. De plus l'observation des intensités des fonctions radiales de distribution montre que le nombre de configurations dans lesquelles l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  est au voisinage d'un atome d'aluminium est beaucoup plus élevé que celui des configurations pour lesquelles l'ion se trouve à proximité d'un atome de silicium (le rapport des intensités  $g_{\text{ZnAl}}/g_{\text{ZnSi}}$  est proche de dix). Cette observation est en accord avec les charges portées par chaque type d'atome (Si, Al, Zn). En effet, les forces de répulsion électrostatique seront plus faibles entre l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  et un atome d'aluminium qu'entre l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  et un atome de silicium ce qui explique à la fois la distance plus faible et la probabilité plus élevée de trouver un atome d'aluminium au voisinage de l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  qu'un atome de silicium.

Lorsque l'on introduit des molécules d'eau dans le système précédent, le cation  $\text{Zn}^{2+}$  s'entoure d'une sphère d'hydratation et migre vers le centre de l'espace interfoliaire. Ce comportement est similaire à celui déjà calculé pour certains ions tels que l'ion  $\text{Na}^+$  ou l'ion  $\text{Li}^+$  mais contraire au comportement observé pour l'ion  $\text{K}^+$ .<sup>2-4,21</sup> Nous observons pour le système hydraté une inversion de tendance pour les distances Zn-Al (5,2 Å) et Zn-Si (4,9 Å) mais le nombre de configurations pour lesquelles l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  reste à proximité d'un atome d'aluminium est toujours plus élevé.

L'observation de la trajectoire de l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  dans un plan parallèle aux surfaces de la vermiculite (figure VII.2) montre que l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  reste pratiquement tout au long de la simulation (2,4 ns) au voisinage d'un atome d'aluminium. L'ion  $\text{Zn}^{2+}$  se situe toujours à proximité d'un site-T en particulier à proximité d'un site-T situé à la verticale d'un atome d'aluminium (voir chapitre VI page 123).

Après cette analyse de la position des atomes de zinc, les profils de distribution des atomes d'oxygène et d'hydrogène des molécules d'eau selon la direction  $p$  perpendiculaire aux surfaces de la vermiculite (figure VII.3) permet une caractérisation de l'arrangement des molécules d'eau. Ces profils sont symétriques par rapport au plan médian de l'espace interfoliaire et montrent que les molécules d'eau forment des couches à proximité des feuillets de vermiculite.

De la même manière que dans le cas du système vermiculite/ $\text{H}_2\text{O}$  (voir chapitre VI), le profil de densité des atomes d'oxygène indique la présence de deux sous couches dans

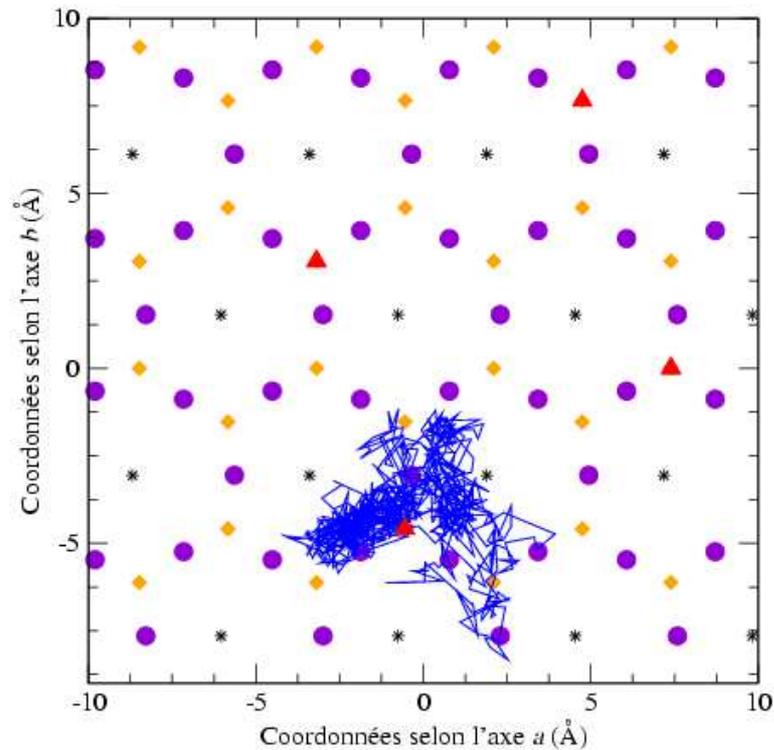


Figure VII.2 : Trajectoire d'un ion  $Zn^{2+}$  dans un plan parallèle aux feuillets de l'argile (pas de 3 ps entre deux positions successives). Les cercles violets, les étoiles noires, les losanges oranges et les triangles rouges représentent respectivement les atomes d'oxygène, d'hydrogène, de silicium et d'aluminium d'un feuillet d'argile. En bleu la trajectoire de l'ion  $Zn^{2+}$  dans l'espace interfoliaire supérieur.

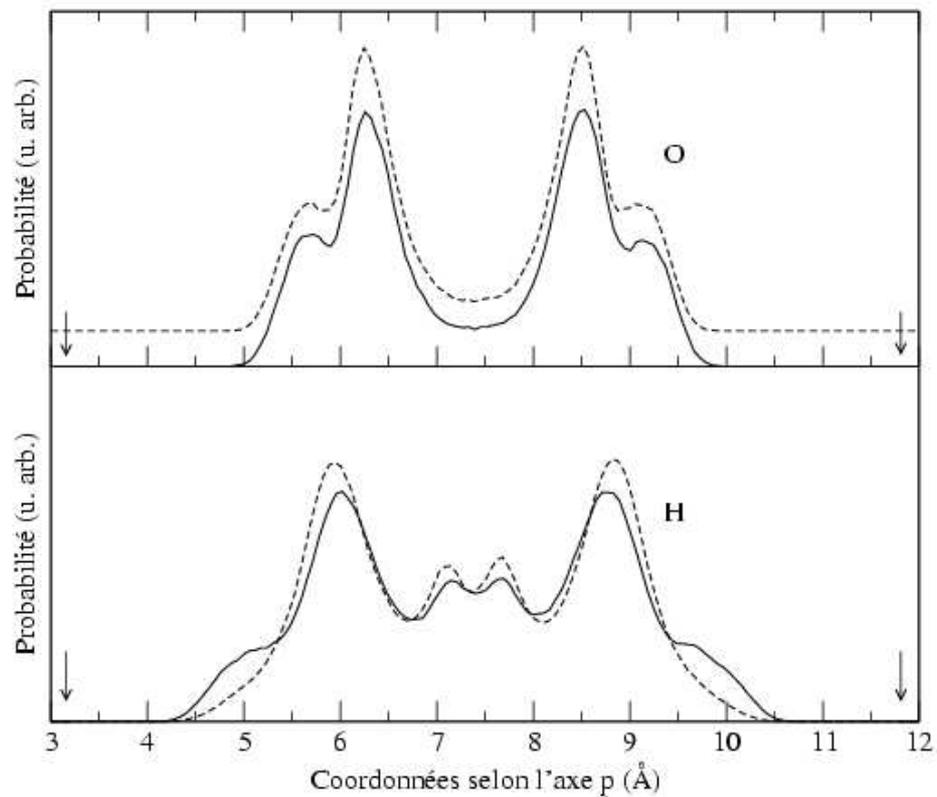


Figure VII.3 : Fréquence de présence des atomes d'oxygène et d'hydrogène dans l'espace interfoliaire en fonction de la coordonnée  $p$ . Les courbes en pointillés sont celles obtenues au chapitre VI pour le système constitué d'un modèle de vermiculite non chargé et de molécules d'eau. Dans le cas de l'atome d'oxygène, la courbe en pointillés a subi une translation selon l'axe de ordonnées. Les flèches indiquent la position des atomes d'oxygène des surfaces d'argile.

chaque couche de molécules d'eau. La distribution des atomes d'hydrogène est similaire à celle observée dans le chapitre VI mais il y a apparition d'un épaulement à proximité des surfaces de l'argile. De plus nous observons un léger décalage (de l'ordre de 0,05 Å) entre les minima au centre de la distribution. Les épaulements au voisinage des surfaces de la vermiculite s'expliquent par la présence au centre de l'espace interfoliaire de l'ion  $Zn^{2+}$ . En effet, les atomes d'hydrogène des molécules d'eau sont repoussés par les forces électrostatiques vers les surfaces de la vermiculite. La présence de molécules d'eau au voisinage des surfaces de la vermiculite a déjà été mise en évidence par Skipper *et al* par des techniques de diffraction de neutrons couplées à des substitutions isotopiques.<sup>18,19</sup>

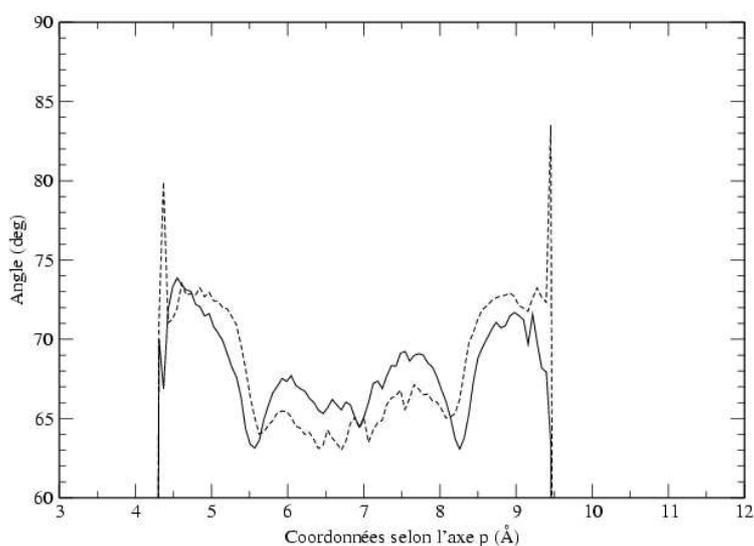


Figure VII.4 : Variation de l'angle entre le moment dipolaire des molécules d'eau et la normale aux feuillets d'argile en fonction de la position des molécules le long de l'axe  $p$ . La courbe en pointillés représente les variations de ce même angle dans le cas du système vermiculite/ $H_2O$ .

Les figures VII.4 et VII.5 présentent respectivement la distribution de l'angle moyen entre le moment dipolaire  $\mu$  des molécules d'eau et la normale aux feuillets d'argile ainsi que celle de l'angle moyen entre le vecteur HH des molécules d'eau et cette même normale en fonction de la position sur l'axe  $p$ . Les variations de l'angle moyen ( $\mu, p$ ) sont similaires à celles observées lors de l'étude du système vermiculite/ $H_2O$  (voir chapitre VI). Cet angle moyen est compris entre  $60^\circ$  et  $75^\circ$  et les variations observées sont d'autant plus

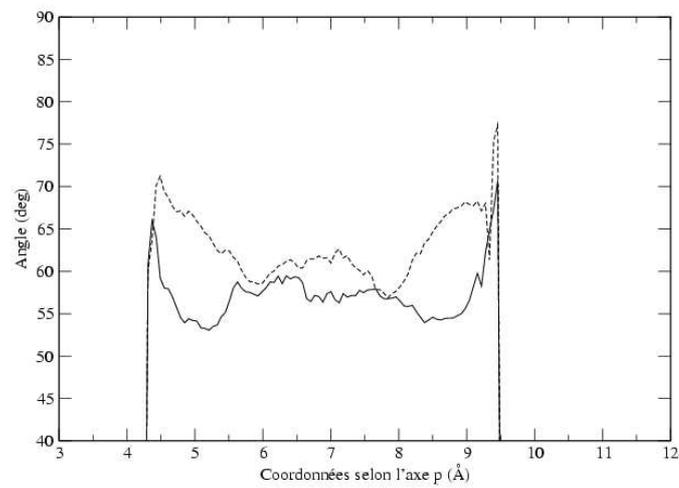


Figure VII.5 : Variation de l'angle entre le vecteur  $HH$  des molécules d'eau et la normale aux feuillets d'argile en fonction de la position des molécules le long de l'axe  $p$ . La courbe en pointillés représente les variations de ce même angle dans le cas du système vermiculite/ $H_2O$ .

importantes que les molécules d'eau sont proches de la surface de la vermiculite. Les valeurs de l'angle moyen entre le vecteur HH et la normale aux feuillets sont comprises entre  $55^\circ$  et  $70^\circ$ . Nous retrouvons un comportement analogue pour les molécules d'eau situées au centre de l'espace interfoliaire avec ou sans présence de cation  $\text{Zn}^{2+}$ . De la même façon que pour l'angle  $(\mu, p)$ , les molécules proches des surfaces présentent des variations d'angle moyen plus grande que celles des molécules situées au centre de l'espace interfoliaire.

Dans le chapitre IV, nous avons vu qu'en solution aqueuse autour du zinc (II) il existe une sphère d'hydratation constituée de six molécules d'eau. Les résultats des calculs sur la Zn-vermiculite hydratée montrent que le zinc s'entoure également d'une sphère d'hydratation. Nous allons maintenant examiner plus en détail la structure de cette sphère d'hydratation autour du zinc. Les fonctions de distribution radiale pour les paires d'atomes appartenant à la sphère d'hydratation du zinc sont représentées sur la figure VII.6. Sur cette figure la fonction  $g_{\text{Zn}-\text{O}_{\text{W}_{\text{Oct}}}}(r)$  indique que les atomes d'oxygène présents dans la première sphère d'hydratation du zinc se trouvent en moyenne à une distance de  $2,05 \pm 0,07 \text{ \AA}$ . Cette valeur est similaire à celle de  $2,06 \pm 0,07 \text{ \AA}$  obtenue lors de la simulation du système  $\text{Zn}^{2+}/\text{eau}$  (voir chapitre IV page 70).

Ce pic est parfaitement symétrique, ce qui indique que toutes les molécules d'eau de la sphère de coordination sont équidistantes de l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  et l'analyse de la fonction radiale  $g_{\text{O}_{\text{W}_{\text{Oct}}}-\text{O}_{\text{W}_{\text{Oct}}}}(r)$  pour les molécules de la première sphère d'hydratation du zinc indique la présence de quatre atomes d'oxygène situés à  $2,89 \text{ \AA}$  et un atome situé à  $4,12 \text{ \AA}$ . Ces deux valeurs correspondent respectivement à  $\sqrt{2}d_{\text{ZnO}}$  et  $2d_{\text{ZnO}}$ , distances caractéristiques d'un octaèdre régulier. De plus, la distribution des angles O-Zn-O présente un seul pic à  $90 \pm 4^\circ$  pour la première sphère d'hydratation, ce qui confirme que les molécules d'eau sont arrangées selon un octaèdre régulier autour des ions  $\text{Zn}^{2+}$ . Enfin, l'observation des angles HOH pour les molécules d'eau montre un comportement similaire à celui observé pour le système sans cation : les molécules d'eau de la première sphère d'hydratation du cation ont un angle HOH inférieur d'environ  $6^\circ$  à celui des molécules ne participant pas à l'octaèdre  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ . Cette structure est très voisine de celle qui a été déterminée lors de l'étude d'une solution aqueuse de zinc. La structure de l'octaèdre  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  n'est donc pratiquement pas affectée par le confinement exercé par la vermiculite.

Les atomes d'oxygène de la première sphère d'hydratation sont globalement situés à la

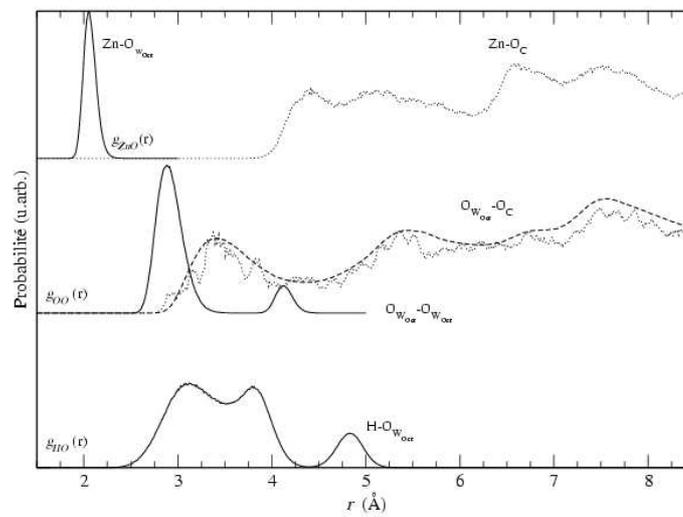


Figure VII.6 : Fonction de distribution radiale des paires Zn-O, O-O, et O-H. Les indices  $C$  et  $W_{Oct}$  indiquent l'appartenance des atomes respectivement à l'argile ou à des molécules d'eau de la première sphère d'hydratation. La courbe en traits discontinus représente la fonction  $g_{O_{W_{Oct}}-O_C}(r)$  pour le système vermiculite / eau (voir chapitre VI).

même distance des atomes d'oxygène de l'argile que les atomes d'oxygène des molécules d'eau dans le système ne comportant pas d'ion  $Zn^{2+}$  (voir courbe pointillée qui enveloppe parfaitement la fonction de distribution radiale  $g_{O_{W_{Oct}} O_C}$ ). Néanmoins la présence de pics mieux résolus laisse supposer des positions préférentielles des molécules d'eau de l'octaèdre pendant la simulation. Enfin la fonction  $g_{HO}(r)$  des molécules d'eau de l'octaèdre est parfaitement identique à celle calculée pour le système  $Zn^{2+}/H_2O$  et qui n'est pas représentée sur la figure VII.6. Afin d'identifier la variation de telles positions préférentielles, nous avons calculé les distances entre les atomes des molécules d'eau de l'octaèdre proches de la surface (par exemple la molécule dont l'un des atomes d'hydrogène est engagé dans une liaison hydrogène avec la surface sur la figure VII.7 page 160) et les atomes d'oxygène délimitant le site-T le plus proche (voir figure VII.8 page 161). Les atomes d'hydrogène de cette molécule d'eau seront respectivement appelés atome H' et atome H". La figure VII.8 présente des sauts, par exemple vers 6 ps, 24 ps et 54 ps, pour l'atome H". Ce comportement se retrouve dans une moindre mesure pour l'atome H'. Ces variations subites de distances peuvent s'expliquer soit par un changement d'orientation de l'octaèdre, soit par une modification de l'orientation de la molécule d'eau. L'analyse de l'évolution des angles formés par les trois axes de l'octaèdre avec la normale aux surfaces de la vermiculite indique que l'orientation de l'octaèdre n'est pas modifiée de façon significative au cours de la simulation. Par contre, l'angle formé par le moment dipolaire de cette molécule d'eau et l'axe  $p$  présente des sauts coïncidant parfaitement avec ceux observés pour les trois atomes sur la figure VII.8 vers 6 ps, 24 ps et 54 ps. Les molécules d'eau de l'octaèdre  $Zn(H_2O)_6^{2+}$  subissent donc des changements d'orientation qui sont à l'origine des pics observés sur la fonction  $g_{O_{W_{Oct}} O_C}$  de la figure VII.6.

La figure VII.9 représente les fonctions radiales de distribution pour les paires d'atomes des molécules d'eau ne participant pas à la sphère d'hydratation de l'ion  $Zn^{2+}$ . Dans le cas des paires  $O_W-O_W$ ,  $H_W-O_W$ , et  $H_W-H_W$ , nous observons un parfait recouvrement des courbes caractéristiques du système avec et sans cation (lignes continues et pointillées). De même l'étude des fonctions  $g_{O_W O_C}(r)$  et  $g_{H_W O_C}(r)$  indique une grande similitude dans la distribution des distances mais aussi du nombre d'atomes voisins. En calculant le nombre de voisins pour les distributions  $g_{H_W O_W}(r)$  et  $g_{O_W H_W}(r)$  jusqu'au premier minimum, nous pouvons évaluer le nombre moyen de liaisons hydrogène par molécule d'eau. Ce calcul

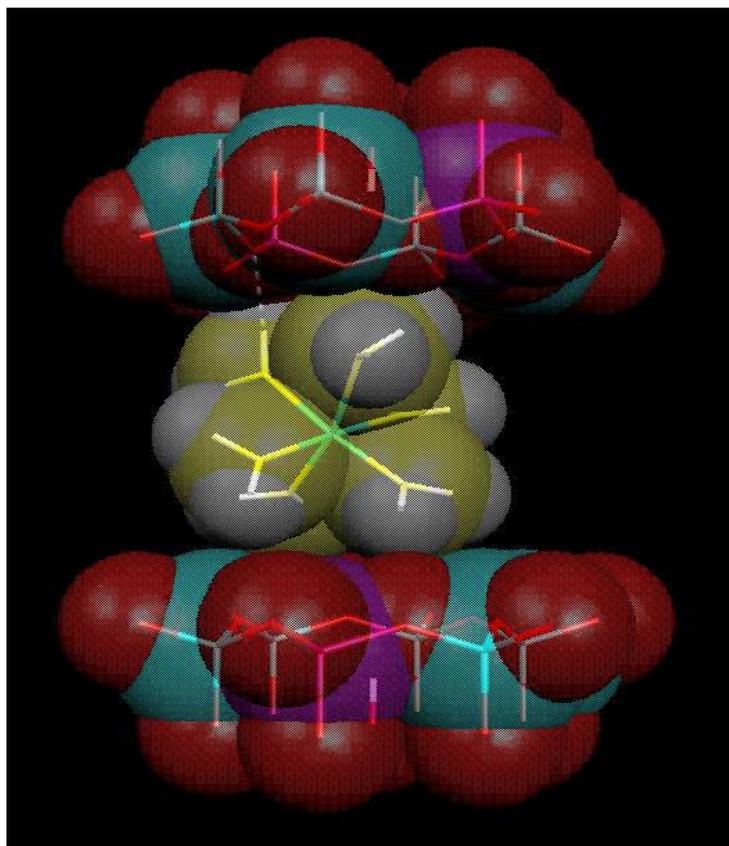


Figure VII.7 : Image instantanée de l'octaèdre  $Zn(H_2O)_6^{2+}$  entre les feuillets de la vermiculite. Une liaison hydrogène est indiquée en pointillés. Les atomes d'oxygène de l'argile sont représentés en rouge, les atomes de silicium en bleu, les atomes d'aluminium en violet, les atomes d'oxygène des molécules d'eau en jaune, les atomes d'hydrogène des molécules d'eau en gris, et l'atome de zinc en vert.

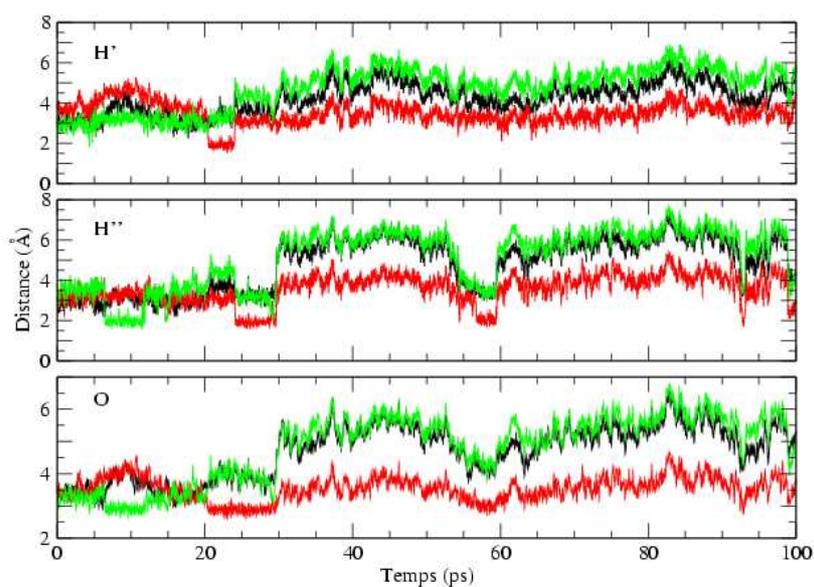


Figure VII.8 : Variation de la distance entre les atomes d'une molécules d'eau ( $O, H', H''$ ) proche de la surface de vermiculite et trois atomes d'oxygène (respectivement en noir, rouge, vert) de la surface d'argile au cours du temps.

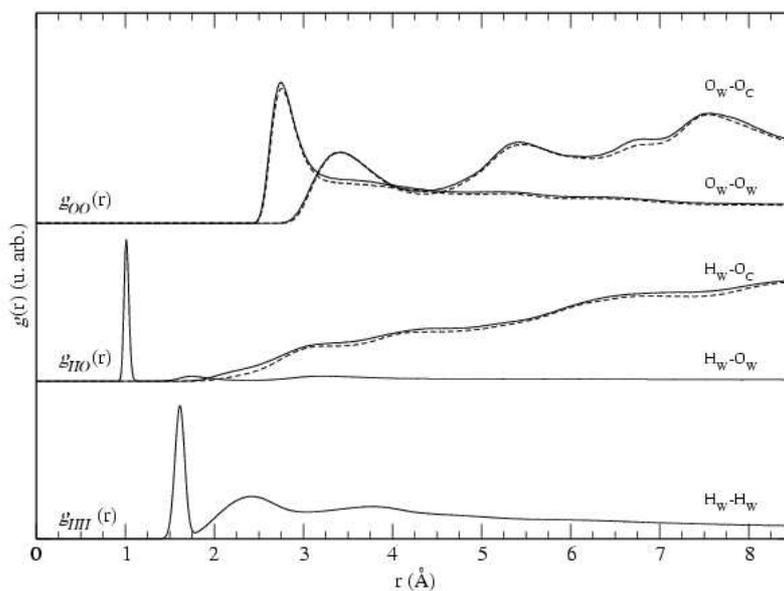


Figure VII.9 : Fonctions radiales de distribution des paires d'atomes des molécules d'eau ne participant pas à la première sphère d'hydratation du cation. Les courbes en pointillés sont celles calculées dans le cas du système sans cation.

indique que dans le système vermiculite/eau/Zn les molécules d'eau ne participant pas à l'octaèdre  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  sont engagées en moyenne dans 2,6 liaisons hydrogène. Ce résultat est identique à celui obtenu lors de la simulation d'un modèle d'argile 2 : 1 non chargée en présence d'eau (voir chapitre VI). Ceci tend à confirmer que les molécules d'eau n'appartenant pas à l'octaèdre  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  se comportent comme s'il n'y avait pas de cation dans l'espace interfoliaire : elles ont la même structure (longueur de liaison identique) et occupent les mêmes sites d'adsorption (distribution identique vis-à-vis des atomes d'oxygène de l'argile). Néanmoins, la faible influence de l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  sur l'arrangement des molécules d'eau est peut être due à la faible concentration d'ion zinc (II) dans l'espace interfoliaire. En effet, un calcul préliminaire sur un système contenant quatre fois plus de zinc montre que les molécules d'eau au voisinage des surfaces de la vermiculite s'orientent de manière différente.

## VII.4 Caractéristiques dynamiques

Nous avons dans un premier temps étudié la dynamique aux temps courts pour toutes les espèces présentes dans l'espace interfoliaire (ion  $\text{Zn}^{2+}$  et molécules d'eau).

La figure VII.10 représente la densité des états vibrationnels des atomes des molécules d'eau calculée dans le système de coordonnées du centre de masse des molécules. Les spectres *a* et *b* nous permettent de comparer le comportement dynamique des molécules d'eau ne participant pas à la sphère de coordination du zinc avec celui des molécules d'eau dans un système sans cation compensateur. L'allure générale des spectres *a* et *b* est très semblable. La seule différence importante entre ces deux spectres se trouve dans la zone d'élongation des liaisons O-H ( $3000\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ ). Dans le chapitre VI page 129 nous avons attribué l'épaule situé autour de  $3600\text{ cm}^{-1}$  à l'élongation antisymétrique des liaisons O-H de certaines molécules d'eau (molécules ayant un déficit de liaisons hydrogène). Ce phénomène est encore observable et plus marqué en cas de présence d'un ion  $\text{Zn}^{2+}$  (courbe *b*).

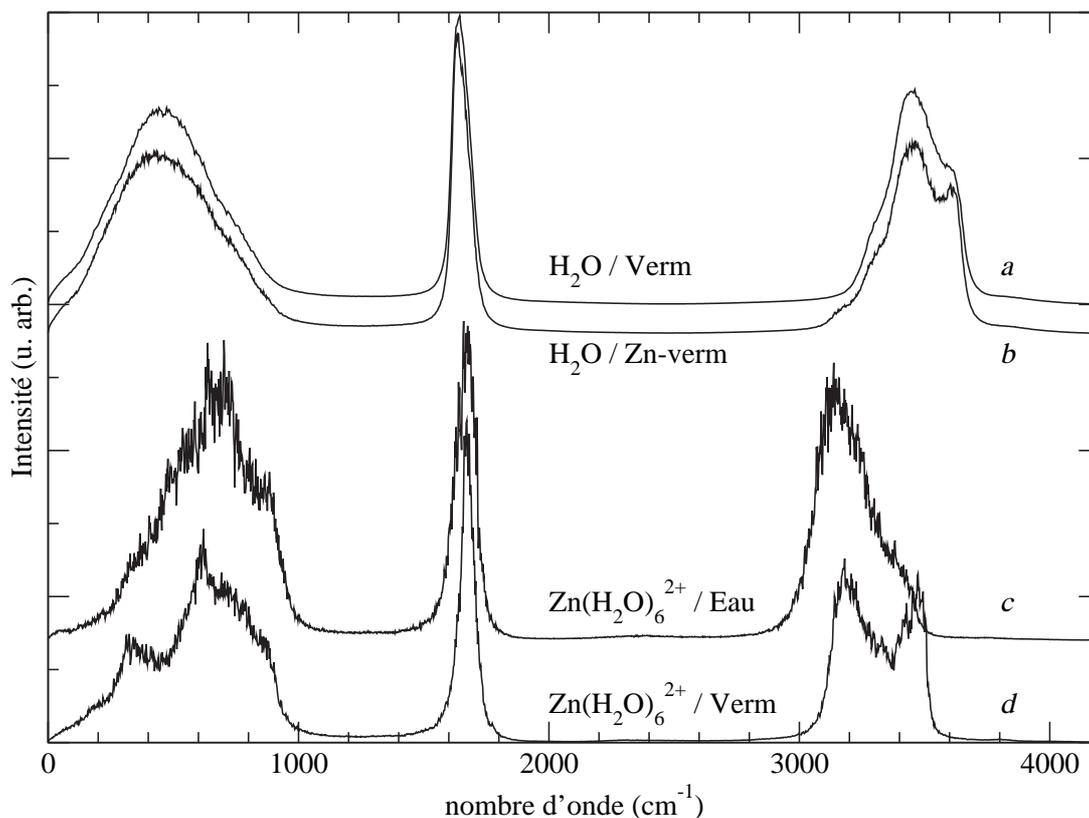


Figure VII.10 : Spectre de densité des états vibrationnels des molécules d'eau calculés dans le système de coordonnées du centre de masse des molécules. La courbe a est calculée pour les molécules d'eau dans le système étudié au chapitre VI (modèle d'argile non chargée et eau). La courbe b est calculée pour toutes les molécules d'eau n'appartenant pas à la sphère d'hydratation des ions  $\text{Zn}^{2+}$  dans le système constitué de la vermiculite, d'eau et de cations  $\text{Zn}^{2+}$ . La courbe c est calculée pour les molécules d'eau de la sphère de coordination de l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  dans une solution aqueuse d'ion zinc (II) (voir chapitre IV) et la courbe d est calculée pour les molécules d'eau participant à la sphère de coordination des atomes de zinc dans le système constitué de vermiculite, d'eau et d'ions  $\text{Zn}^{2+}$ .

Comme pour les molécules d'eau participant à l'octaèdre  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  dans le système eau/zinc (courbe *c*), nous observons un décalage vers les bas nombres d'onde du massif caractéristique des vibrations d'élongation des liaisons O-H des molécules de la première couche d'hydratation. Cependant ce déplacement moyen est plus faible dans le cas du complexe  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  dans la Zn-vermiculite (courbe *d*) qu'en solution aqueuse (courbe *c*). Alors que nous avons réalisé une décomposition selon les coordonnées de symétrie pour les molécules d'eau de l'octaèdre dans la solution aqueuse de zinc (II) (voir chapitre IV page 74), une telle décomposition ne permet pas d'isoler les deux composantes de ce massif pour la Zn-vermiculite. Les calculs montrent que les bandes à  $3200\text{ cm}^{-1}$  et  $3450\text{ cm}^{-1}$  sont présentes dans le spectre des deux combinaisons. Ce résultat indique que bien que les molécules d'eau autour de l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  possèdent la même structure (longueurs de liaison et angles HOH identiques) et que l'octaèdre  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  ne soit pas déformé, l'environnement chimique particulier créé par la présence des surfaces de l'argile rend les liaisons O-H de chaque molécule d'eau participant à l'octaèdre  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  non équivalentes d'un point de vue dynamique.

Dans la zone caractéristique des déformations angulaires ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ) pour les molécules d'eau appartenant à l'octaèdre dans la Zn-vermiculite (courbe *d*), nous observons un décalage de l'ordre de  $30\text{ cm}^{-1}$  vers les nombres d'onde supérieurs (mais le profil reste similaire) par rapport à la bande caractéristique de ce même mouvement pour les molécules d'eau n'appartenant pas à la sphère de coordination du zinc (courbe *b*). Ce décalage correspond parfaitement à ce qui a été observé au chapitre IV pour une solution aqueuse de zinc (II).

Pour les molécules ne participant pas à la première sphère de coordination du zinc (courbe *b*), les mouvements de libration caractérisés par le massif entre 0 et  $1000\text{ cm}^{-1}$  sont similaires à ceux observés dans le cas de la simulation du système sans cation (courbe *a*). Pour les molécules de l'octaèdre dans la Zn-vermiculite (courbe *d*), le maximum du massif caractéristique des mouvements de libration est déplacé d'environ  $250\text{ cm}^{-1}$  vers les nombres d'onde supérieurs. Ce déplacement correspond à ce qui est observé lors de la simulation de la solution aqueuse de zinc (II) (voir chapitre IV).

Nous avons étudié plus en détail les vibrations de l'octaèdre  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  en calculant les densités des états vibrationnels du zinc et du centre de masse de l'octaèdre (figure VII.11).

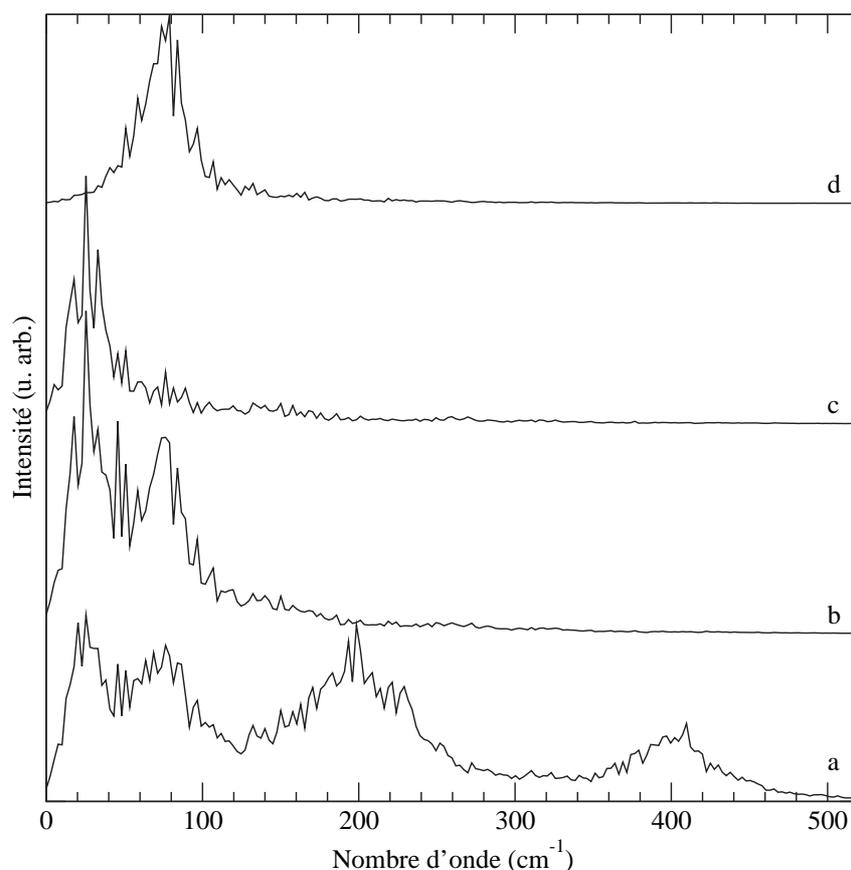


Figure VII.11 : Densités des états vibrationnels calculés pour le zinc (courbe a), le centre de masse de l'octaèdre (courbe b), le centre de masse de l'octaèdre composante perpendiculaire aux feuillets de l'argile (courbe c) et le centre de masse de l'octaèdre composante parallèle aux feuillets (courbe d).

Sur la courbe a nous pouvons distinguer quatre pics autour de 30, 80, 200, et 400  $\text{cm}^{-1}$ . Ces quatre bandes sont caractéristiques de mouvements faisant intervenir un déplacement des atomes de zinc. La courbe b correspondant au spectre du centre de masse de l'octaèdre nous permet d'attribuer les bandes à 30  $\text{cm}^{-1}$  et 80  $\text{cm}^{-1}$  à des mouvements de translation de l'octaèdre dans son ensemble. Les courbes c et d représentent respectivement les composantes selon une direction parallèle et perpendiculaire aux feuillets de l'argile. La bande autour de 30  $\text{cm}^{-1}$  est donc due à des mouvements de translation de l'octaèdre  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  parallèlement au plan des feuillets de la vermiculite alors que la bande

autour de  $80 \text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de mouvements de translation perpendiculaires à ceux-ci. Lors de la simulation du système  $\text{Zn}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$  (voir chapitre IV) les mouvements de translation de l'octaèdre  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  étaient caractérisés par la présence d'une seule bande autour de  $40 \text{ cm}^{-1}$ . Dans l'espace interfoliaire de la vermiculite, les mouvements de translation parallèlement aux feuillets sont donc légèrement facilités (diminution du nombre d'onde) alors que les mouvements de translation perpendiculaires aux feuillets sont plus difficiles à effectuer (doublement du nombre d'onde entre les deux systèmes). Il faut également noter que le confinement ne semble pas avoir d'effet particulier sur les bandes situées autour de  $200 \text{ cm}^{-1}$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$  qui étaient déjà présentes lors de la simulation de la solution aqueuse de zinc. Ces vibrations internes de l'octaèdre ne sont pas perturbées par la proximité des surfaces de la vermiculite.

Enfin nous avons examiné la dynamique aux temps plus longs en utilisant la fonction de diffusion intermédiaire  $F(\mathbf{Q}, t)$  décrite au paragraphe II.3.f et dans le chapitre VI.

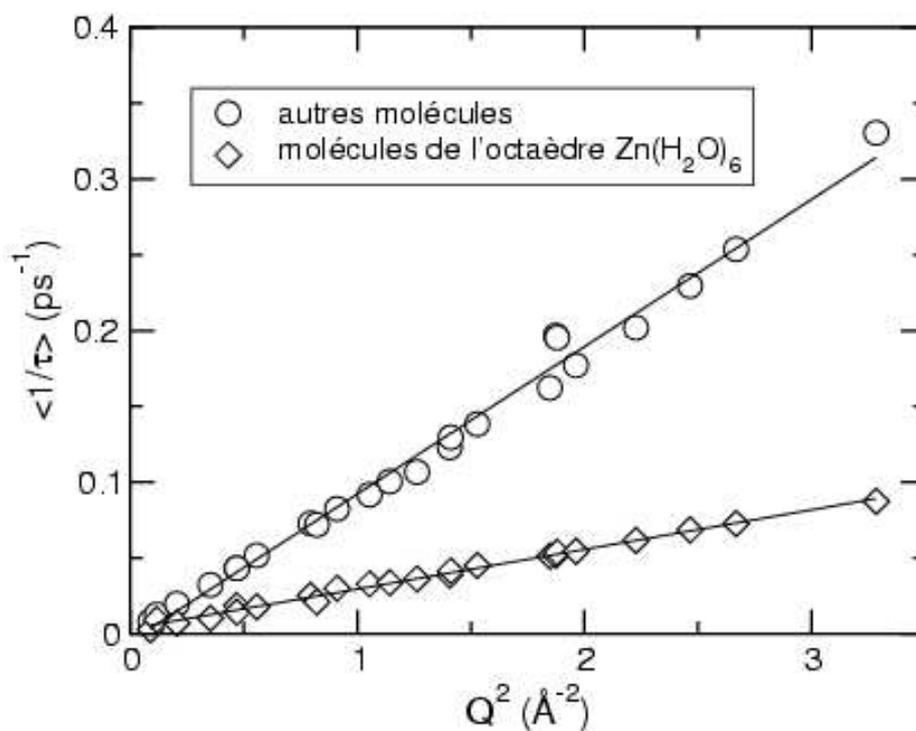


Figure VII.12 : Dépendance de l'inverse du temps de relaxation moyen par rapport à  $Q^2$ . Les lignes continues sont les régressions linéaires.

La figure VII.12 représente la dépendance de l'inverse du temps de relaxation moyen  $\langle \tau \rangle$  par rapport à  $Q^2$  obtenue à partir de la fonction de diffusion intermédiaire  $F(\mathbf{Q}, t)$  préalablement approchée par la fonction de Kohlrausch-Williams-Watts (voir chapitre VI, équation VI.7, page 135). En calculant la pente de la droite obtenue, nous avons accès au coefficient de diffusion  $D$ . Dans le cas des molécules d'eau ne participant pas à l'octaèdre  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  nous obtenons un coefficient  $D=(0,97\pm 0,15)\times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . Cette valeur correspond à la valeur calculée pour le système ne comportant pas de cation dans l'espace interfoliaire. L'interaction entre l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  et les six molécules d'eau de sa sphère de coordination empêche tout échange de molécule et ce même sur des temps relativement longs (la simulation a duré 2,4 ns). Nous avons également calculé le coefficient de diffusion des molécules de l'octaèdre :  $D=(0,26\pm 0,09)\times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . Le coefficient de diffusion des molécules d'eau appartenant à la première sphère d'hydratation du zinc est quatre fois plus faible que celui des autres molécules du système.

Le coefficient de diffusion que nous calculons pour les molécules ne participant pas à la sphère d'hydratation du zinc (II) est du même ordre de grandeur que le coefficient déterminé expérimentalement pour une Na-vermiculite ( $0,88\times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ).<sup>22</sup> D'après Swenson *et al.*, il existe deux types de molécules au sein de l'espace interfoliaire. Un premier type de molécules engagées dans des liaisons hydrogène avec d'autres molécules d'eau présentent un coefficient de diffusion du même ordre de grandeur que les molécules d'eau dans l'eau liquide ; un second type de molécules en interaction avec les surfaces de l'argile ou le cation compensateur ont un coefficient de diffusion quarante fois plus faible que celui des molécules d'eau dans l'eau liquide.<sup>23,24</sup> L'existence de deux types de molécule d'eau est confirmé par notre simulation de la Zn-vermiculite hydratée, mais les ordres de grandeur que nous obtenons pour le coefficient  $D$  sont sensiblement différents. En effet les molécules de la première sphère d'hydratation du zinc ont un coefficient de diffusion  $D$  égal à  $0,26\pm 0,09\times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , ce qui correspond sensiblement à une diffusion des molécules dix fois moins rapide que celle des molécules d'eau dans l'eau liquide. Les différences observées peuvent s'expliquer par les différences de masse et de charge entre les cations interfoliaires ( $\text{Na}^+$  dans le cas de l'étude menée par Swenson *et al.* et  $\text{Zn}^{2+}$  pour notre étude).

Les résultats que nous avons obtenu pour le coefficient de diffusion du zinc dans la vermiculite sont supérieurs de plusieurs ordres de grandeur à certains résultats expérimentaux

déterminé par marquage isotopique sur des sols.<sup>25</sup> Néanmoins, ces résultats expérimentaux ont été obtenus pour des processus se déroulant sur des distances caractéristiques largement supérieures à la taille de notre boîte de simulation, il est donc probable que pour réaliser une bonne comparaison avec ces résultats une simulation devra prendre en compte d'autres phénomènes comme par exemple la diffusion au niveau des joints de grains.

## Bibliographie du chapitre VII

- [1] N.T. Skipper, G. Sposito and F.-R. Chou Chang, *Clays Clay Miner.*, 1995, **43**, 294.
- [2] E.S. Boek, P.V. Coveney and N.T. Skipper, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 12608.
- [3] E.J.M. Hensen and B. Smit, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 12664.
- [4] D.A. Young and D.E. Smith, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 9163.
- [5] J.A. Greathouse, K. Refson and G. Sposito, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 11459.
- [6] E.J.M. Hensen, T.J. Tambach, A. Blik and B. Smit, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 3322.
- [7] F.-R. Chou Chang, N.T. Skipper and G. Sposito, *Langmuir*, 1997, **13**, 2074.
- [8] D.E. Smith, *Langmuir*, 1998, **14**, 5959.
- [9] M. Chávez-Péz, K. van Workum, L. de Pablo and J.J. de Pablo, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 1405.
- [10] M. Chávez-Péz, L. de Pablo and J.J. de Pablo, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 10948.
- [11] D. H. Powell, H. E. Fischer et N. T. Skipper, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 10899.
- [12] A. Mc L. Mathieson et G. F. Walker, *Am. Mineral.*, **1954**, *39*, 231.
- [13] A. C. Hess et V. R. Saunders, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 4367.
- [14] J. L. Anchell, J. C. White, M. R. Thompson et A. C. Hess, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 4463.
- [15] J. C. White, J. B. Nicholas et A. C. Hess, *J. Phys. Chem.*, **1997**, *101*, 590.
- [16] M. Arab, D. Bougeard et K. S. Smirnov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, *4*, 1957.
- [17] M. Arab, D. Bougeard et K. S. Smirnov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, soumis.
- [18] N. T. Skipper, A. K. Sopper et J. D. C. McConnell, *J. Chem. Phys.*, **1991**, *94*, 5751.

- [19] N. T. Skipper, M. V. Smalley, G. D. Williams, A. K. Sopper et C. H. Thompson, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 14201.
- [20] G. Chillemi, P. D'Angelo, N. Viorel Pavel, N. Sanna et V. Barone, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 1968.
- [21] R. M. Shroll et D. E. Smith, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, 9025.
- [22] J. Swenson, R. Bergman et W. S. Howells, *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*, 2873.
- [23] J. Swenson, R. Bergman, D. T. Bowron et S. Longeville, *Phil. Mag. B*, **2002**, *82*, 497.
- [24] J. Swenson, R. Bergman, S. Longeville et W. S. Howells, *Physica B*, **2001**, *301*, 24.
- [25] M. B. Meisheri et D. L. Deb, *J. Nuclear Agric. Biol.*, **1985**, *14*, 43.

# Chapitre VIII

## Conclusions et Perspectives

L'étude par dynamique moléculaire de l'adsorption du zinc (II) dans la vermiculite hydratée nous a permis de donner une image microscopique de la structure et des processus se déroulant au sein d'une argile. Au cours de cette thèse, nous avons élaboré, testé et utilisé un potentiel qui a servi à modéliser un système complexe contenant des atomes de silicium, d'aluminium, de magnésium, d'oxygène, d'hydrogène, des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et des molécules d'eau.

En ajoutant des termes prenant en compte les déformations intramoléculaires des molécules du modèle SPC, nous avons dans un premier temps étudié la solution aqueuse de zinc (II). Nous avons reproduit par calcul les résultats expérimentaux relatifs à la structure de la première sphère d'hydratation de l'ion  $\text{Zn}^{2+}$ . Le complexe  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  s'arrange selon un octaèdre régulier. Les molécules d'eau de la sphère d'hydratation du zinc sont disposées selon une configuration dite dipolaire, c'est-à-dire que pour chaque molécule le moment dipolaire et l'axe Zn–O sont parallèles. Nous avons également mis en évidence les modifications structurales des molécules d'eau de la première sphère d'hydratation de l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  (allongement des liaisons O–H et diminution des angles HOH). Ces différences de structure ont été corrélées au comportement vibrationnel particulier des molécules d'eau du complexe  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ . Enfin, nous n'avons observé aucun échange de molécules entre la sphère d'hydratation de l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  et les autres molécules du système pour la durée de la simulation (2,4 ns).

Nous avons ensuite étudié la structure et les spectres vibrationnels de la vermiculite en utilisant des techniques expérimentales (spectroscopies Raman et infrarouge) complétées

par une approche théorique (calculs de chimie quantique et simulation par dynamique moléculaire). A l'aide des calculs de chimie quantique *ab initio*, nous avons développé un potentiel de type valence généralisée pour les atomes de magnésium situés en sites octaédriques. A l'aide de ce potentiel, nous avons réalisé une simulation par dynamique moléculaire de la vermiculite qui a fourni des résultats structuraux et dynamiques en accord avec les résultats expérimentaux. Sur la base de cette simulation nous avons attribué les bandes présentes dans les spectres de vibrations aux mouvements des entités constitutives de la vermiculite (octaèdres  $\text{MgO}_6$  et tétraèdres  $\text{SiO}_4$ ). Cette corrélation distingue les argiles des zéolithes pour lesquelles les études théoriques ne permettent pas de mettre en évidence une relation entre la présence de certaines bandes dans les spectres vibrationnels et la présence de certaines entités constitutives dans la structure.

Puis nous avons utilisé les techniques de simulation par dynamique moléculaire pour étudier la structure et la dynamique des molécules d'eau confinées dans l'espace interfoliaire d'un modèle d'argile de type 2 : 1 non chargée. Les molécules d'eau s'arrangent en formant deux feuillets à proximité des surfaces argileuses. Il existe deux sites d'adsorption sur les surfaces de notre modèle : le premier se trouve au centre des hexagones formés par les atomes de silicium des feuillets de l'argile ; le second se situe à la verticale d'un atome de silicium, au centre d'un triangle délimité par trois atomes d'oxygène de la surface de l'argile. La structure locale de l'eau interfoliaire est très similaire à celle de l'eau liquide. En effet, la distance entre les sites d'adsorption est très proche de la distance O-O dans l'eau liquide. Les spectres de vibration des molécules confinées ont montré que le réseau de liaisons hydrogène de l'eau interfoliaire est perturbé dans la direction perpendiculaire à la surface des feuillets de l'argile. L'étude des phénomènes de diffusion indique que le modèle de diffusion continue pouvait être appliqué pour décrire les processus de diffusion des molécules dans un plan parallèle aux feuillets de l'argile. Le coefficient de diffusion de l'eau interfoliaire que nous avons calculé est trois fois plus faible que celui calculé pour l'eau liquide.

Enfin nous avons simulé par dynamique moléculaire un modèle très proche des systèmes que nous pouvons observer dans la nature constitués de vermiculite, d'eau et de zinc. La structure de la sphère d'hydratation de l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  dans l'espace interfoliaire de la vermiculite est identique à celle observée dans une solution aqueuse de zinc (II).

Les différences de comportement dynamique observées entre les molécules de la première sphère d'hydratation et les autres molécules lors de la simulation de la solution aqueuse de zinc (II) se retrouvent également dans le cas de zinc piégé dans l'espace interfoliaire de la vermiculite hydratée. Pour les molécules d'eau les plus proches des surfaces d'argiles il existe des sauts entre différentes positions. Néanmoins à la concentration étudiée, le cation  $\text{Zn}^{2+}$  n'a qu'une influence limitée sur l'arrangement spatial des molécules d'eau entre les feuillets de l'argile. Même pour des simulations relativement longues (2,4 ns), nous n'observons pas d'échange de molécules entre la sphère d'hydratation du zinc et les autres molécules d'eau du système. Le coefficient de diffusion calculé pour les molécules d'eau du complexe  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  est dix fois plus faible que celui des molécules d'eau dans l'eau liquide.

L'ensemble des résultats précédents met en évidence que le but visé par ce projet a été atteint. Nous avons pu élaborer et mettre en œuvre un modèle microscopique permettant l'analyse par dynamique moléculaire de systèmes complexes de type argile/eau/ion métallique. Ce modèle donne accès à des grandeurs structurales et dynamiques (vibrations, diffusion) utiles pour caractériser ces systèmes. L'ensemble des résultats a soulevé un certain nombre de questions encore non résolues. Nous pouvons noter qu'une étude préliminaire sur la Zn-vermiculite avec des concentrations en zinc beaucoup plus élevées a montré une modification totale de l'orientation des molécules d'eau au voisinage des feuillets de l'argile. Il serait donc intéressant de réaliser une analyse de l'espace interfoliaire de la Zn-vermiculite en fonction de la concentration en zinc. D'autres paramètres peuvent être modifiés en vue d'analyser leur influence : la température, la nature du cation compensateur (pollution par d'autres métaux lourds : plomb, cadmium, . . .), la nature de l'argile hôte, rendre le réseau de l'argile flexible, prendre en compte la polarisation des atomes, et enfin travailler dans des conditions hors équilibre. Ces études permettront d'obtenir des connaissances précises au niveau microscopique sur des systèmes modèles qui sont nécessaires pour l'analyse des systèmes naturels encore plus complexes et inhomogènes.

# Liste des figures

II.1	L'algorithme de Verlet. . . . .	17
II.2	Conditions de limites périodiques à deux dimensions. . . . .	19
II.3	Représentation des systèmes d'axes cartésiens et cristallographiques. . .	21
II.4	Représentation des coordonnées internes. . . . .	24
II.5	Potentiel décalé. . . . .	29
II.6	Sommation d'Ewald. . . . .	32
II.7	Représentation d'une molécule d'eau. . . . .	38
III.1	Représentation d'un feuillet de vermiculite et de kaolinite. . . . .	47
III.2	Représentation des modèles SPC, TIP4P et SPC/E. . . . .	52
III.3	Spectres infrarouge et Raman de l'eau liquide. . . . .	54
III.4	Représentation d'un site d'adsorption hexagonal à la surface d'une argile.	59
IV.1a	Fonctions radiales de distribution des paires Zn-O pour les simulations SPC/E et SPC/F. . . . .	71
IV.1b	Fonctions radiales de distribution des paires Zn-H pour les simulations SPC/E et SPC/F. . . . .	71
IV.2	Fonctions radiales de distribution des paires O-H et distribution des angles HOH. . . . .	73
IV.3	Spectre de densité des états vibrationnels de tous les atomes du système Zn <sup>2+</sup> + 256 H <sub>2</sub> O. . . . .	75
IV.4	Spectre de densité des états vibrationnels dans la région de l'élongation des liaisons O-H. . . . .	76
IV.5	Représentation d'un ion Zn <sup>2+</sup> et de sa première sphère d'hydratation. . .	78
IV.6	Spectre de densité des états vibrationnels de l'ion Zn <sup>2+</sup> . . . . .	79
IV.7	Représentation des modes de vibrations de l'octaèdre Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> . . . . .	80

IV.8	Energie potentielle d'interaction entre deux molécules d'eau et un ions $Zn^{2+}$ . . . . .	82
IV.9	Spectre Raman calculé et expérimental de $Zn(H_2O)_6^{2+}$ . . . . .	83
IV.10a	Fonction d'autocorrélation du moment dipolaire des molécules d'eau. . . . .	84
IV.10b	Fonction d'autocorrélation du vecteur $\vec{HH}$ des molécules d'eau. . . . .	84
V.1	Structure of vermiculite. . . . .	94
V.2	Représentation de la décomposition du tétraèdre $SiO_4$ . . . . .	97
V.3	Représentation de la décomposition de l'octaèdre $MgO_6$ . . . . .	98
V.4	Experimental and calculated Raman spectrum of vermiculite in the framework region. . . . .	103
V.5	Experimental and calculated infrared spectrum of vermiculite in the framework region. . . . .	103
V.6	Calculated power spectra of silicon, magnesium, and oxygen atoms. . . . .	106
V.7	Calculated spectra of the stretching symmetry coordinates $T$ of $SiO_4$ tetrahedra. . . . .	107
V.8	Calculated spectra of the stretching symmetry coordinates $S$ of $MgO_6$ octahedra. . . . .	108
VI.1	Density profile of the oxygen and hydrogen atoms of water molecules in the hydrated clay structure. . . . .	124
VI.2	atomic structure of the clay surface . . . . .	125
VI.3	Atom-atom radial distribution function $g_{ij}(r)$ for atoms of water molecules. . . . .	128
VI.4	Power spectra of water molecules in the CoM molecular frame . . . . .	130
VI.5	Diffusion coefficient of the interlayer water molecules computed from the second and fourth moments of the propagator. . . . .	133
VI.6	Intermediate scattering functions $F(Q, t)$ for three selected values of the momentum transfer $Q$ . . . . .	134
VI.7	Dependence of the inverse relaxation time $\langle \tau \rangle^{-1}$ on the $Q^2$ . . . . .	136
VI.8	Dependence of the half-width at half maximum $(\Delta\omega)$ of the QENS peak on square of momentum transfer $Q^2$ . . . . .	138

---

VII.1	Fonctions radiales de distribution Zn-Si, Zn-Al, et Zn-O <sub>C</sub> pour les système vermiculite/H <sub>2</sub> O/Zn <sup>2+</sup> et pour le système vermiculite/Zn <sup>2+</sup> . . . . .	151
VII.2	Trajectoire d'un ion Zn <sup>2+</sup> dans un plan parallèle aux feuillets de l'argile. . . . .	153
VII.3	Fréquence de présence des atomes d'oxygène et d'hydrogène. . . . .	154
VII.4	Variation de l'angle entre le moment dipolaire des molécules d'eau et la normale aux feuillets d'argile . . . . .	155
VII.5	Variation de l'angle entre le vecteur HH des molécules d'eau et la normale aux feuillets d'argile . . . . .	156
VII.6	Fonction de distribution radiale des paires Zn-O, O-O, et O-H. . . . .	158
VII.7	Image instantanée de l'octaèdre Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> entre les feuillets de la vermiculite. . . . .	160
VII.8	Variation de la distance entre les atomes d'une molécules d'eau et trois atomes d'oxygène de la surface d'argile au cours du temps. . . . .	161
VII.9	Fonctions radiales de distribution des paires d'atomes des molécules d'eau ne participant pas à la première sphère d'hydratation du cation. . . . .	161
VII.10	Spectre de densité des états vibrationnels calculés dans le systèmes de coordonnées du centre de masse des molécules d'eau. . . . .	163
VII.11	Densités des états vibrationnels calculées pour le zinc . . . . .	165
VII.12	Dépendance de l'inverse du temps de relaxation moyen par rapport à $Q^2$ . . . . .	166

# Liste des tableaux

III.1	Pourcentages atomiques des éléments présents dans un échantillon naturel de vermiculite. . . . .	49
III.2	Paraètres utilisés dans les modèles SPC, SPC/E et TIP4P. . . . .	52
III.3	Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques. . . . .	53
III.4	Résultats obtenus par différents potentiels pour la simulation du système $\text{Zn}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	56
III.5	Paramètres utilisés dans le modèle de Chillemi. . . . .	57
IV.1	Paramètres du modèle SPC flexible . . . . .	68
IV.2	Propriétés de l'eau liquide à 298 K. . . . .	69
IV.3	Energie d'interaction entre $\text{Zn}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	74
IV.4	Fréquences de vibration de $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ . . . . .	81
V.1	Electrooptical parameters used in the Raman spectra calculation. . . . .	97
V.2	Calculated bond lengths and force constants for Mg models. . . . .	99
V.3	Force field parameters used in MD calculations for $\text{MgO}_6$ octahedra and Mg-O-H(Si) linkages. . . . .	101
V.4	Observed and calculated positions of bands in the spectra of vermiculite and proposed assignment . . . . .	105
VI.1	Parameters of the potential used in calculations. . . . .	120
VI.2	Diffusion coefficient of interlayer water calculated from the analysis of the first four moments of the propagator. . . . .	132
VII.1	Paramètres du potentiel de Lennard-Jones et charges atomiques utilisées dans la simulation du système vermiculite/ $\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Zn}^{2+}$ . . . . .	149