



THESIS / THÈSE

DOCTEUR EN SCIENCES

Simulations du comportement de molécules en interaction avec un réseau zéolithique

Leherte, Laurence

Award date:
1990

Awarding institution:
Universite de Namur

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

NAMUR
Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix

Facultés des Sciences
LABORATOIRE DE CHIMIE THEORIQUE APPLIQUEE

**SIMULATIONS DU COMPORTEMENT DE MOLECULES EN INTERACTION
AVEC UN RESEAU ZEOLITHIQUE**

Dissertation présentée pour l'obtention du
grade de Docteur en Sciences

Laurence LEHERTE

-1990-

Errata

p.22 Lire: "La rotation n'est toutefois pas traitée et les fonctions de partition de translation, ainsi que celles correspondant . . . "

" . . . que les cations soient localisés en un site i . . . "

"Si le site i est dégénéré ω_i fois . . . "

p.120 Première phrase " . . . il faut garder à l'esprit que les calculs ne sont réalisés que . . . "

p.133 Dernière phrase: " . . . l'énergie électrostatique *attractive entre les atomes d'oxygène des molécules d'eau et le réseau domine en valeur absolue* l'énergie électrostatique *répulsive hydrogène-réseau*: "

p.161 Dernière phrase du premier paragraphe: " . . . sont respectivement localisés près *des fenêtres $6T$ et à proximité des protons liés au réseau.*"

p.200 Relation (V.B.38b):
$$\frac{\langle v(t).v(0) \rangle}{\langle v(0).v(0) \rangle} = 1 - \frac{t^2}{2!} \frac{\langle F(0).F(0) \rangle}{m^2 \langle v^2 \rangle}$$

p.203 Deuxième phrase: " . . . avec une fréquence fixe ω_0 ."

p.205 Tableau:

	X	Y	Z	Simulation
premier minimum (ps)	0.025 (-0.493)	0.022 (-0.479)	0.025 (-0.349)	N=23
	0.024 (-0.526)	0.022 (-0.474)	0.023 (-0.408)	N=33
	0.025 (-0.524)	0.022 (-0.440)	0.023 (-0.345)	N=41
	0.030 (-0.537)	0.024 (-0.527)	0.025 (-0.521)	H ₂ O [III.111b]

p.206 Neuvième: ". . . est donc accrue. . ."

p.XXVIII. Lire: "Si $\omega^2 \tau_c^2 \ll 1$, alors . . . "

Fig.IV.7 Légende: " . . . au canal principal, . . . "

Fig.V.26 Légende: " . . . moléculaire [III.111b]."

Fig.V.32 Les moments angulaires J sont donnés en [10^{-34} kg.m²s⁻¹].

Fig.V.34 Légende: " . . . moléculaire [III.111b]."

Fig.V.39 Légende: (i) doit être remplacé par 6H et (ii) par - - - 6T.

Au terme de ce travail, je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à Monsieur le Professeur J.-M. André, promoteur de cette thèse, qui m'a permis d'entreprendre ce travail. Je voudrais également exprimer ma plus vive reconnaissance à Monsieur le Professeur E. G. Derouane pour l'attention qu'il a portée à l'évolution de ce travail, ainsi qu'à Monsieur le Professeur A. A. Lucas pour m'avoir permis de travailler dans le cadre stimulant du projet PAI-ISIS (Institute for Studies in Interface Sciences).

Je remercie chaleureusement le professeur J. A. Delhalle ainsi que le Docteur J. G. Fripiat pour le soutien et les conseils précieux prodigués durant le déroulement de cette thèse.

Je m'en voudrais de ne pas honorer la compétence sans faille et la disponibilité illimitée du Docteur D. P. Vercauteren avec qui j'ai eu l'avantage de travailler durant ces quatre années.

Je tiens également à remercier Didier Vanderveken et Guy Baudoux qui ont permis, par leur compétence en programmation graphique, la visualisation des résultats de ce travail, ainsi que Bruno Durasse pour la résolution des problèmes informatiques.

Un grand merci aux membres du laboratoire, Berangère, Pascal, Geneviève, Magda, Benoît, qui ont su créer une ambiance de travail plus que dynamique.

En outre, j'exprime ma sincère reconnaissance à l'Institut pour l'encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture, au Fonds National de la Recherche Scientifique et à IBM-Belgique, aux Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, pour l'aide financière qu'ils m'ont apportée au cours de ces quatre années. Ces travaux ont également été financés par le Programme de recherches "Pôles d'Attraction Interuniversitaires" (PAI) mis en oeuvre à l'initiative de l'Etat Belge - Services du Premier Ministre - Programmation de la Politique Scientifique.

Je ne puis terminer sans témoigner ma plus profonde reconnaissance à mes parents qui m'ont soutenue tout au long de ces années d'étude.

INTRODUCTION.....	1
Références bibliographiques.....	2
I. SYSTEMES ZEOLITHIQUES.....	3
I.A. Structure et composition chimique.....	3
I.B. Propriétés physico-chimiques envers un adsorbat.....	4
I.B.1. Les zéolithes en tant qu'échangeurs ioniques.....	4
I.B.2. Les zéolithes en tant que tamis moléculaires.....	5
I.B.3. Les zéolithes en tant que catalyseurs.....	6
I.C. Inscription dans le cadre de notre travail: l'eau dans la ferriérite.....	7
Références bibliographiques.....	9
II. MECANIQUE STATISTIQUE.....	11
Thermodynamique statistique.....	11
1. Concepts en thermodynamique statistique.....	11
2. Etude de systèmes constitués de plusieurs particules.....	12
Relations entre propriétés thermodynamiques et somme statistique.....	13
3. Détermination des propriétés thermodynamiques pour un gaz parfait.....	14
4. Système de particules en interaction.....	15
a) Fonctions de partition semi-classique d'un gaz réel.....	15
b) Autres ensembles de simulation.....	18
5. Traitement du phénomène d'adsorption par la thermodynamique statistique.....	19
a) Adsorption localisée sans interaction entre particules.....	19
b) Adsorption mobile sans interaction entre particules.....	20
c) Adsorption de plusieurs couches (modèle BET).....	20
6. Etudes des systèmes zéolithiques par la thermodynamique statistique.....	21
Références bibliographiques.....	23
III. SIMULATIONS EN MECANIQUE STATISTIQUE.....	24
III.A. Méthodologie du processus de simulation Monte Carlo.....	26
III.A.1. Définition.....	26
III.A.2. Méthodologie.....	29
a) Valeurs moyennes et distribution.....	29
b) Calcul de moyennes dans l'ensemble canonique.....	30
c) Méthode "Crude Monte Carlo".....	32
d) "Importance Sampling".....	33
e) Algorithme Metropolis.....	34
<i>Le processus de Markov.....</i>	<i>34</i>
<i>Pratique de l'algorithme Metropolis.....</i>	<i>41</i>

<i>Vitesse de convergence de la simulation vers la distribution limite</i>	45
1) Echantillonnage dans le sens des forces	47
2) Méthode "Smart Monte Carlo" ou "Brownian dynamics".....	49
3) Procédure de l'échantillonnage préférentiel.....	50
4) Déplacements simultanés de plusieurs particules	51
<i>Traitement des erreurs statistiques</i>	52
<i>Temps de calcul</i>	52
III.A.3 Propriétés évaluables directement par simulation MC.....	53
a) Propriétés thermodynamiques.....	53
b) Propriétés structurales	56
III.B. Méthodologie de la dynamique moléculaire	58
III.B.1. Définition.....	58
III.B.2. Méthodologie de la dynamique moléculaire traitant un système de molécules rigides	60
a) Choix de l'intervalle de temps.....	61
b) Etapes de la simulation.....	62
<i>Première étape: initialisation du système</i>	62
<i>Deuxième étape: équilibrage du système</i>	64
Algorithmes d'intégration	65
1) Intégrateur Leap-Frog.....	65
2) Algorithme prédicteur-correcteur	68
3) Résolution des équations de rotation au second ordre.....	69
<i>Troisième étape: production des trajectoires dans l'espace des phases</i>	71
III.B.3. Propagation des erreurs sur les trajectoires.....	72
a) Erreurs sur les trajectoires	72
b) Possibilité de correction des déviations de l'énergie totale pendant la simulation.....	73
III.B.4. Propriétés du système pouvant être étudiées par la dynamique moléculaire	74
a) Propriétés correspondant à l'état d'équilibre	74
<i>Propriétés énergétiques</i>	77
<i>Propriétés structurales</i>	78
b) Propriétés dynamiques.....	79
<i>Propriétés des fonctions d'autocorrélation</i>	80
c) Analyse de Fourier d'une fonction aléatoire stationnaire.....	82
<i>La transformée de Fourier</i>	87

d) Erreurs statistiques des propriétés statiques.....	89
e) Erreurs statistiques des fonctions de corrélation.....	93
f) Temps de calcul.....	94
III.C. Conditions de simulation.....	95
III.C.1. Formes analytiques de l'énergie potentielle d'interaction.....	95
a) Potentiels analytiques issus de calculs <i>ab initio</i>	96
<i>Potentiel d'interaction H₂O-H₂O</i>	97
<i>Caractérisation du potentiel MCY</i>	98
1) Propriétés statiques définissant la qualité d'un potentiel.....	98
2) Propriétés dynamiques définissant la qualité d'un potentiel.....	99
3) Potentiels d'interaction eau-eau non empiriques.....	100
4) Effets de la corrélation électronique.....	101
5) Discussion du potentiel d'interaction eau-eau non empirique MCY.....	103
6) Effet de l'ensemble statistique de simulation.....	104
7) Effet de la méthode d'échantillonnage d'une simulation.....	105
8) Potentiels d'interaction transférables et comparaison avec le potentiel MCY.....	106
9) Introduction des interactions entre plus de deux corps.....	107
10) Validité du potentiel MCY dans les conditions extrêmes.....	107
11) Comportement dynamique de l'eau modélisée par le potentiel MCY.....	108
12) Potentiel concurrent: le potentiel empirique TIP4P.....	109
13) Description de systèmes incluant des molécules d'eau simulées par le potentiel MCY.....	110
14) Conclusions à propos des potentiels d'interaction eau-eau.....	110
<i>Calculs ab initio concernant les systèmes zéolithiques</i>	111
b) Potentiels d'interaction empiriques.....	113
<i>Energie de dispersion: description</i>	115
<i>Energie électrostatique: description</i>	117
<i>Energie de répulsion: description</i>	118
<i>Interactions de répulsion et de dispersion: analyse et discussion</i>	119
<i>Interactions électrostatiques: analyse et discussion</i>	120

<i>Applications des potentiels d'interaction empiriques</i>	123
<i>Energie d'induction: analyse et discussion</i>	126
III.C.2. Simulation d'un système infini	127
a) Effets de surface	127
Troncature des interactions	128
Taille et forme du modèle	129
b) Interactions à longue portée	130
<i>Méthode du champ réactionnel "Reaction Field"</i>	130
<i>Méthode des sommes d'Ewald</i>	130
<i>Analyse des conditions de périodicité et des interactions</i> <i>électrostatiques à longue portée</i>	132
1) Sans effet de l'environnement.....	132
2) Avec périodicité, convention de l'image minimale.....	134
3) Interactions à longue portée	135
III.C.3. Conclusions.....	138
Références bibliographiques.....	139

IV. ETUDE DU SYSTEME EAU-FERRIERITE PAR LA METHODE MONTE

CARLO	150
IV.A. Introduction et revue des travaux antérieurs.....	150
IV.B. Traitement du système eau-ferrièreite.....	157
IV.B.1. Simulation d'un système sans effet de l'environnement.....	157
a) Conditions de simulation	157
b) Résultats énergétiques	158
c) Analyse structurale	161
<i>Analyse d'une configuration du système à l'équilibre</i>	161
<i>Analyse statistique de la répartition des molécules dans le</i> <i>réseau</i>	162
IV.B.2. Simulation d'un système avec périodicité	163
a) Conditions de simulation	164
b) Influence de la périodicité sur les résultats énergétiques et la répartition des molécules dans le.....	164
IV.B.3. Simulation pour un système avec périodicité et interactions électrostatiques à longue portée.....	165
a) Conditions de simulation	165
b) Résultats énergétiques	166
c) Résultats structuraux	166
IV.C. Conclusions.....	168
IV.D. Traitement du phénomène de diffusion par la méthode MC.....	169
Références bibliographiques.....	170

V. ETUDE DU SYSTEME EAU-FERRIERITE PAR LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE.....	172
V.A. Introduction et revue des travaux antérieurs.....	172
V.B. Etude du comportement de l'eau dans la ferriérite par la dynamique moléculaire.....	175
V.B.1. Conditions de simulation.....	175
V.B.2. Résultats énergétiques.....	177
V.B.3. Répartition des molécules d'eau dans le réseau de la ferriérite.....	180
V.B.4. Propriétés dynamiques.....	183
a) Coefficient de diffusion.....	184
b) Fonctions d'autocorrélation des vitesses linéaires et des forces.....	193
c) Fonctions d'autocorrélation des vitesses angulaires et des moments de force.....	201
d) Fonctions d'autocorrélation de réorientation et spectroscopies associées.....	207
<i>Spectroscopie dans l'infra-rouge.....</i>	<i>207</i>
<i>Mécanismes de relaxation en Résonance Magnétique Nucléaire et mouvements moléculaires.....</i>	<i>208</i>
<i>Fonctions d'autocorrélation dipôle-dipôle ou de réorientation.....</i>	<i>209</i>
<i>Analyse de Fourier des fonctions de réorientation.....</i>	<i>212</i>
<i>Temps de relaxation de réorientation.....</i>	<i>213</i>
e) Spectroscopie de diffusion incohérente quasi élastique et inélastique de neutrons.....	214
<i>Spectre de diffusion inélastique incohérente de neutrons.....</i>	<i>216</i>
<i>Spectre de diffusion quasi-élastique de neutrons fluctuations de densité.....</i>	<i>218</i>
V.C. Conclusions.....	220
Références bibliographiques.....	220
DISCUSSIONS.....	224
A. Equivalence des simulations Monte Carlo et de dynamique moléculaire.....	224
B. Validité de l'approche classique.....	225
C. Détermination de l'énergie libre et de l'entropie.....	227
C.1. Principe de la méthode des perturbations.....	228
C.2. Principe de l'intégration thermodynamique.....	230
Références bibliographiques.....	231
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVE.....	233

Annexe 1. Définition des angles d'Euler et matrice de rotation associée	I
Annexe 2. Définition de divers potentiels d'interaction H ₂ O-H ₂ O.....	III
Annexe 3. Méthode des sommes d'Ewald	VI
Annexe 4. Intégration du potentiel LJ sur la surface d'un cylindre	X
Annexe 5. Résolution de l'équation de Langevin	XII
Annexe 6. Développement en série d'une fonction d'autocorrélation.....	XIII
Annexe 7. Théorie cinétique des gaz: distributions des vitesses de Maxwell-Boltzmann	XV
Annexe 8. Absorption de radiations	XVIII
Annexe 9. Développement dans le temps d'un système quantique.....	XXV
Annexe 10. Mécanismes de relaxation en Résonance Magnétique Nucléaire et mouvements moléculaires.....	XXVI
Annexe 11. Spectroscopie de diffusion des neutrons	XXIX
Abréviations	XXXVII
Publications relatives à cette thèse	XXXIX
Table de conversion et constantes physiques	XL

INTRODUCTION

Les zéolithes font actuellement l'objet d'études scientifiques et d'applications industrielles de nature très diversifiée. Leur découverte, en 1756, est attribuée au minéralogiste suédois Crönsted [0.1]. Il a cependant fallu attendre les années 50 et le craquage des hydrocarbures [0.2] pour leur voir conférer un réel intérêt scientifique. En effet, les applications industrielles les plus importantes des zéolithes se situent actuellement dans le secteur du pétrole et de ses dérivés. Les structures zéolithiques présentent des avantages uniques et remarquables. Elles sont particulièrement efficaces dans une variété de processus industriels impliquant la conversion de molécules organiques et inorganiques. Ces minéraux, naturels ou synthétisés, attisent continuellement la curiosité des scientifiques. La description microscopique des phénomènes d'adsorption et catalytiques est en effet essentielle pour concevoir de nouvelles structures toujours plus performantes. Deux grandes voies d'études sont dès lors disponibles. L'une, expérimentale, regroupe diverses méthodes spectroscopiques qui sondent littéralement le réseau et les molécules interagissant avec lui. Toutefois, pour comprendre, à l'échelle moléculaire, atomique et même électronique, les réponses de tels systèmes à l'application de processus expérimentaux, des études théoriques doivent être mises en oeuvre. Il semblerait, *a priori*, que la complexité des systèmes zéolithiques éloigne les scientifiques de ce type d'approche. Mais un très grand nombre de travaux sont effectués dans ce domaine [0.3]. Ils relèvent de l'étude fondamentale, au niveau moléculaire, des phénomènes catalytiques ou d'adsorption particuliers aux zéolithes. Depuis juillet 1989, un Groupe de Travail spécialement intéressé par les études théoriques concernant les systèmes zéolithiques s'est par ailleurs créé lors de la "8th International Zeolite Conference" qui s'est déroulée à Amsterdam.

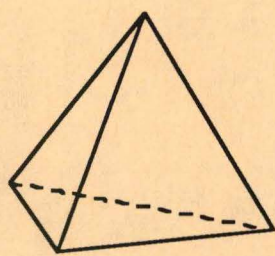
Le comportement des molécules est fondamentalement régi par la mécanique quantique [0.4]. La résolution de l'équation de Schrödinger permet, en principe, la détermination de la fonction d'onde et des propriétés de systèmes chimiques. Le développement de la puissance de calcul des ordinateurs permet d'approcher numériquement de plus en plus précisément ces propriétés pour des systèmes isolés, et de taille relativement réduite. Il faut cependant faire appel à la mécanique statistique pour calculer les propriétés qui caractérisent l'état macroscopique des systèmes chimiques. La détermination des propriétés thermodynamiques nécessite l'évaluation de la fonction de partition qui dépend des potentiels d'interaction entre les différents constituants du système. Si le nombre de degrés de liberté augmente en même temps que la complexité du potentiel d'interaction, ces fonctions de partition sont de plus en plus difficiles à obtenir analytiquement. L'évaluation des propriétés macroscopiques se fait dès lors en *simulant* [0.5] le comportement statistique et/ou temporel du système. Les simulations théoriques sont effectuées sur des modèles de taille largement supérieure aux modèles traités par la mécanique quantique, rendant possible la détermination du comportement de molécules en interaction avec un grand nombre d'autres particules, tels les atomes du réseau zéolithique et des molécules "hôtes". Dans l'étude de systèmes constitués de particules en interaction, l'énergie de configuration et les forces correspondantes sont évaluées à partir des équations

analytiques de l'énergie potentielle d'interaction, ajustées à l'aide de données expérimentales et/ou de calculs issus de la mécanique quantique. La simulation par ordinateur de systèmes moléculaires se résume à une intégration numérique de l'expression de l'énergie moyenne ou des équations différentielles gouvernant le comportement temporel des particules sous l'effet des forces qu'elles ressentent, par un échantillonnage réalisé de manière probabiliste (méthode dite de Monte Carlo) ou déterministe (dynamique moléculaire). Ces procédés numériques très lourds ne peuvent s'effectuer qu'avec l'aide de l'ordinateur. La précision de l'énergie moyenne et la stabilité des trajectoires dans le temps sont directement fonctions de la qualité du potentiel inter(intra)moléculaire.

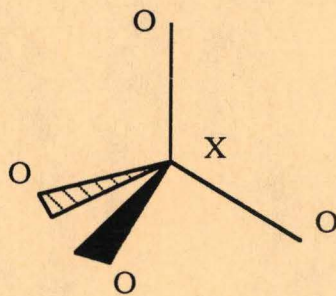
Ce travail est rédigé selon le schéma suivant. Dans la première partie, nous décrivons brièvement les systèmes zéolithiques en général, et le système eau-ferriérite en particulier. La seconde partie énonce les notions de mécanique statistique nécessaires à l'élaboration de la troisième partie, détaillant les méthodes de Monte Carlo et de dynamique moléculaire. Cette troisième partie comporte également la description de tous les pré-requis nécessaires à la mise en oeuvre des méthodes de simulation (potentiel d'interaction, conditions de simulations, ...). La caractérisation particulière du système eau-ferriérite par les méthodes Monte Carlo et de dynamique moléculaire est décrite et analysée par la mécanique statistique dans les quatrième et cinquième parties, respectivement. Finalement, les conclusions mettent en évidence que l'approche classique des méthodes de simulation est possible pour les systèmes zéolithiques moyennant certaines conditions.

Références bibliographiques

- 0.1 A. F. Crönsted, Kongl. Vet. Acad. Handl. 17, 120 (1756)
- 0.2 E. G. Derouane, P. A. Jacobs, Nouvelles de la Science et des Technologies 6, 79 (1988)
- 0.3 G. B. Suffritti, A. Gamba, Int. Rev. Phys. Chem. 6, 299 (1987)
- 0.4 J. G. Fripiat, E. G. Derouane, Nouvelles de la Science et des Technologies 6, 35 (1988)
- 0.5 S. Wolfram, Sci. Amer. 251, 188 (1984)



(a)



(b)

Fig. I.1 Méthodes de représentation de la géométrie tétraédrique des agrégats XO_4 , où $X=Si, Al$ d'après (a) les liaisons O-O, (b) les liaisons O-X.

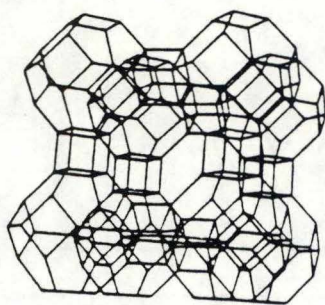
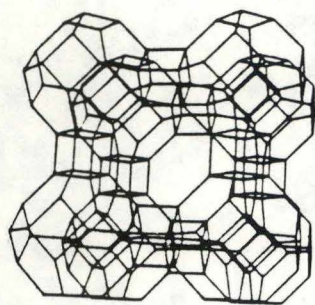
I. SYSTEMES ZEOLITHIQUES

I.A. Structure et composition chimique

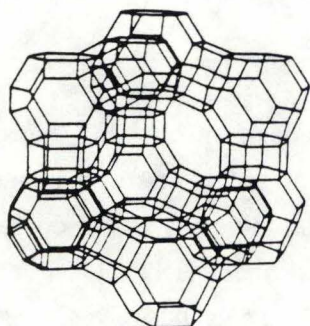
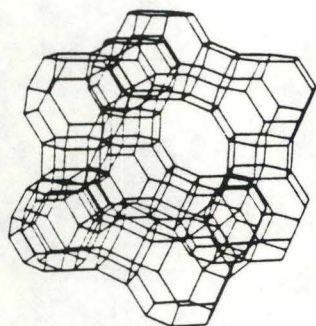
Le fait fondamental que quelques-uns des éléments chimiques se révèlent exceptionnellement abondants dans la lithosphère (partie solide de l'écorce terrestre) contrôle étroitement la composition chimique des minéraux les plus courants. Le tableau suivant répertorie les abondances relatives de quelques éléments chimiques dans la lithosphère [I.1, p. 264] et montre que les huit premiers éléments les plus abondants représentent à eux-seuls 98.6 % de la masse de la croûte terrestre. Parmi ceux-ci, l'oxygène à lui-seul constitue presque la moitié de cette masse.

Elément	Abondance relative (ppm) ou (g par tonne de matériau)	Nombre relatif d'atomes pour 1000 at. d'oxygène
O	46.60 10 ⁴	(1000)
Si	27.72 "	339
Al	8.13 "	103
Fe	5.00 "	31
Ca	3.63 "	31
Na	2.83 "	42
K	2.59 "	23
Mg	2.09 "	30
H	0.14 "	48
.		
C	0.032 "	1
.		
U	0.0002 "	(1 10 ⁻⁴)

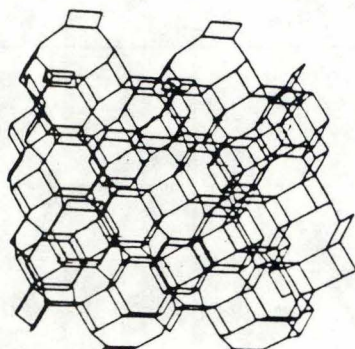
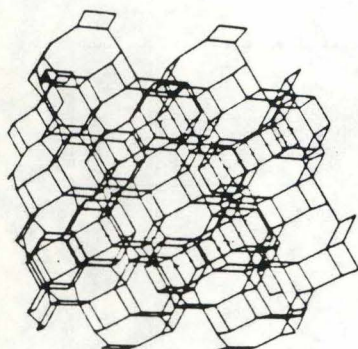
A l'état naturel, ces éléments apparaissent principalement à l'état d'oxydes. Les principales combinaisons chimiques du monde minéral sont ainsi définies par la silice SiO₂, l'alumine Al₂O₃, les oxydes ferriques et ferreux Fe₂O₃ et FeO, la chaux CaO, la magnésie MgO, la soude Na₂O, et la potasse K₂O. Le motif structural de base des silicates est constitué formellement par un cation Si⁴⁺ situé au centre d'un tétraèdre formé par quatre anions O²⁻, l'ensemble étant défini aussi bien par les droites qui unissent les quatre atomes d'oxygène que par l'orientation tétraédrique des liaisons interatomiques silicium-oxygène (1.6 Å) (fig. I.1).



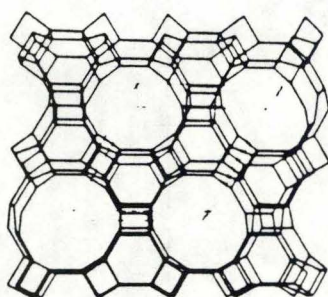
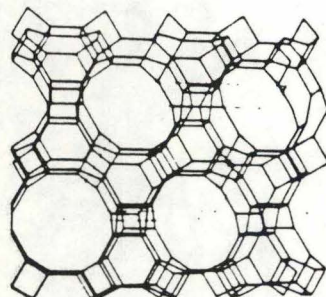
Linde A **LTA**
 cavités: sodalite: 6.6 Å
 supercage: 11.4 Å
 pores: 8T: 4.1 Å (3D)
 Si/Al: 1



Faujasite **FAU**
 cavités: sodalite: 6.6 Å
 supercage: 11.8 Å
 pores: 12T: 7.4 Å (3D)
 Si/Al: zéolithe X: 1.2 - 1.3
 zéolithe Y: 1.7 - 2.4

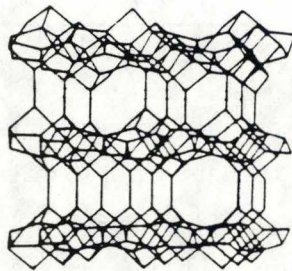
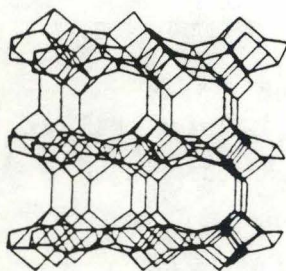


Chabazite **CHA**
 cavités: 20-èdre: 6.5*11 Å
 pores: 8T: 3.6*3.7 Å (3D)
 Si/Al: 2



Gmelinite **GME**
 cavités: 14-èdre: 6.0*7.4 Å
 pores: 12T: 7.0 (1D)
 8T: 3.6*3.9 Å (2D)
 Si/Al: 2

|*



Heulandite **HEU**
 pores: 8T: 4.0*5.5 (1D)
 [10T: 4.4*7.2 Å (1D)
 8T: 4.1*4.7 Å (1D)]
 Si/Al: 3.5

|*

Fig. I.2 Représentations stéréoscopiques de diverses structures zéolithiques issues de la référence [I.3] .../..

Dans la classe minéralogique des silicates, sous-classe des tectosilicates, les tétraèdres SiO_4 s'articulent les uns aux autres de manière à former une "charpente" s'étendant dans les trois directions de l'espace. Chaque atome de silicium partage ainsi ses quatre oxygènes avec des atomes de silicium voisins, comme par exemple, dans le cas du quartz (formule de structure: SiO_2).

La substitution isomorphe d'atomes de silicium tétravalents par des atomes trivalents tels que Al^{3+} fait apparaître une charge négative sur l'édifice de base $(\text{SiO}_2)_{n-x}(\text{AlO}_2)_x)^{-x}$, compensée dès lors par la présence de cations. Plus particulièrement, les tectosilicates sont caractérisés soit par une structure poreuse, soit par un réseau non poreux comme dans le quartz. Parmi les tectosilicates poreux, on trouve les ZEOLITHES (d'étymologie grecque: Zeo="bouillir" et Lithos="pierre"), mises pour la première fois en évidence et ainsi baptisées par A. F. Crönsted [0.1] en 1756, car suite à un chauffage rapide, ce type de minéral libère son eau de constitution en donnant l'impression de bouillir. La formule de structure d'une maille cristallographique de ces aluminosilicates cristallins s'exprime par:



où M est un cation de valence v, et w est le nombre de molécules d'eau. Ces deux constituants chimiques sont indépendants du réseau tri-dimensionnel pour lequel n est le nombre de tétraèdres d'une maille [I.2].

Quelques structures zéolithiques (et leur nom de code), citées plus loin dans ce travail, sont présentées à la figure I.2 [I.3].

I.B. Propriétés physico-chimiques envers un adsorbat [I.1, I.2, I.4]

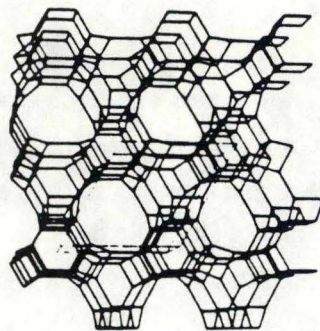
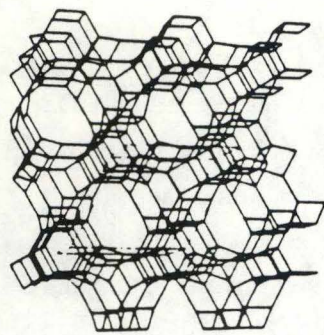
Trois propriétés remarquables:

- l'échange ionique,
- l'adsorption sélective,
- la possibilité de catalyser sélectivement un certain nombre de réactions chimiques,

trouvent leur origine dans la structure régulière tri-dimensionnelle constituée de pores, de cages, et de cavités. Ceux-ci contiennent les cations, normalement hydratés, qui équilibrent les charges négatives du réseau provenant de la substitution du silicium par l'aluminium en position tétraédrique.

I.B.1. Les zéolithes en tant qu'échangeurs ioniques

Puisqu'ils ne font pas partie du réseau "rigide" zéolithique, les cations peuvent être aisément échangés et peuvent par conséquent présenter une grande mobilité. Citons, par exemple et de manière



Offrétite **OFF**

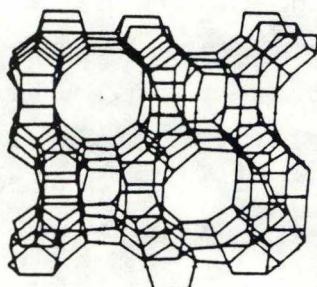
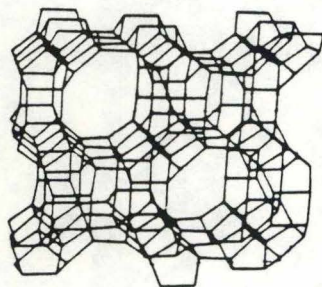
cavités: 14-èdre: 6.0*7.4 Å

pores: 12T: 6.4 (1D)

8T: 3.6*5.2 Å (2D)

Si/Al: 3.5

| *



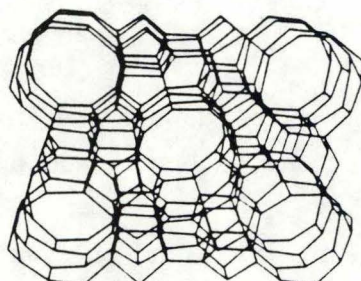
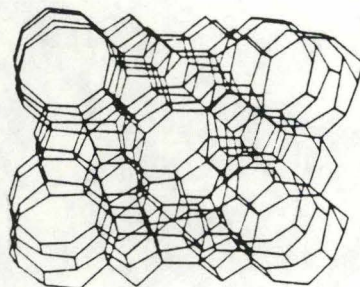
Mordenite **MOR**

pores: 12T: 6.7*7.0 (1D)

8T: 2.9*5.7 Å (1D)

Si/Al: 5

| *



ZSM-5 **MFI**

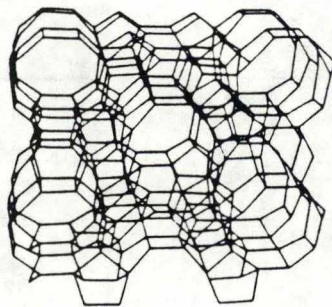
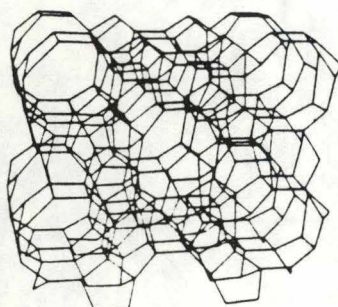
pores: 10T: 5.4*5.6 (1D)

10T: 5.1*5.5 (1D)

sinusoïdals

Si/Al: 5 - ∞

| *



ZSM-11 **MEL**

pores: 10T: 5.1*5.5 (3D)

Si/Al: 5 - ∞

Fig. I.2 Représentations stéréoscopiques de diverses structures zéolithiques issues de la référence [I.3]. nT et nD représentent respectivement le nombre d'atomes d'oxygène déterminant la taille du pore et la dimensionnalité des canaux. * signifie que les canaux sont interconnectés.

non exhaustive, l'utilisation d'une zéolithe naturelle telle que la clinoptilolite (CLI) pour la soustraction du $^{137}\text{Cs}^+$ radioactif des déchets nucléaires et leur stockage [I.5], ou encore la mise à profit de certaines zéolithes comme engrais si ces matériaux possèdent la propriété de libérer progressivement les ions NH_4^+ , K^+ [I.6]. Un autre type d'application concerne l'utilisation des zéolithes A échangeuses d'ions comme charge dans les détergents à faible concentration de polyphosphates et en tant qu'adoucisseurs d'eau [I.4c, I.7].

Il est également possible d'introduire dans le réseau des sites de coordination bien définis, divers ions (dont ceux des métaux de transition) qui possèdent des propriétés catalytiques spécifiques, ou de remplacer les cations par des protons H^+ , ce qui confère aux zéolithes des propriétés acides.

I.B.2. Les zéolithes en tant que tamis moléculaires

La déshydratation des zéolithes permet l'accès du volume poreux aux molécules de dimensions adéquates, le diamètre variant, suivant la structure du réseau, de 4 Å (Linde A ou LTA) à 7.5 Å (Faujasite ou FAU). Dernièrement, la synthèse de certains matériaux aluminophosphates (VPI-5) et silico-aluminophosphates (MCM-9) associés aux structures zéolithiques a fait apparaître des pores d'une ouverture d'environ 13 Å [I.8, I.9]. La taille des pores d'une zéolithe est déterminée par le diamètre de leur fenêtre. Mais on peut aussi l'exprimer en comptant le nombre de côtés du polygone, ou "anneau", qui délimite cette fenêtre. Le nombre de ces côtés est d'ailleurs égal au nombre de sites tétraédriques T formant l'ouverture du pore.

Ces dimensions sont aussi modifiées par la nature et la quantité des contre-ions ou autres espèces adsorbées. Par exemple, la zéolithe 4A (forme sodée de la zéolithe LTA) admet des molécules de section efficace d'environ 4 Å. L'échange partiel d'ions Na^+ par des ions Ca^{2+} permet de débloquer certains sites localisés dans les fenêtres et par conséquent d'admettre des molécules de section efficace jusqu'à 5 Å, c'est-à-dire des molécules telles que les n-paraffines, à l'exclusion de toutes molécules ramifiées. L'échange des ions sodium Na^+ par des ions potassium K^+ de taille plus importante réduit l'ouverture des pores et cette zéolithe (3A) n'admettra que des molécules H_2O ou NH_3 . Cette zéolithe est utilisée pour le séchage de flux d'hydrocarbures insaturés et de liquides polaires tels que CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [I.4e].

Les zéolithes sont donc qualifiées de "tamis moléculaires". Cette dénomination rend compte de leur propriété d'adsorption sélective à l'échelle moléculaire, propriété principalement due à leur structure particulière mais aussi à leur composition chimique. La séparation de molécules de natures différentes est en effet réalisée par adsorption sur des structures zéolithiques, profitant de la différence de taille entre chaque type de molécule. Toutefois, l'utilisation des zéolithes comme adsorbants n'est pas exclusivement basée sur la taille des pores/cavités et des molécules. Les zéolithes, par définition, adsorbent et désorbent réversiblement l'eau. En particulier, les zéolithes dont le rapport Si/Al est faible sont caractérisées par un réseau anionique et le complément en cations de telle façon qu'elles interagissent fortement avec les molécules polaires. Ces zéolithes sont souvent utilisées comme dessiccateurs [I.4e]. Les zéolithes à forte teneur en silicium, d'autre-part, sont caractérisées par un

réseau comportant très peu de groupements chargés négativement et ont donc une affinité plus prononcée pour les molécules organiques non polaires. Un autre exemple frappant de ce processus de sélectivité basé sur les affinités d'interaction adsorbat-adsorbant est la production d'oxygène O₂ (pureté > 90%) par adsorption sélective de l'azote N₂ de l'air [I.10]. A température ambiante, une zéolithe naturelle (MOR, CLI) ou synthétique (5A, MOR) permet de retenir préférentiellement les molécules N₂ via les interactions qui se créent entre le cation et le moment quadrupolaire de l'azote.

I.B.3. Les zéolithes en tant que catalyseurs

Les immenses possibilités offertes par les zéolithes dans le domaine de la catalyse hétérogène sont l'objet de recherches intenses. En plus de leurs propriétés acides, les propriétés d'échange ionique et de tamisage moléculaire y associent une sélectivité de réaction exceptionnelle.

Le craquage des hydrocarbures a notamment révolutionné la pétrochimie. Ce processus a pour but de scinder des composants du pétrole brut en molécules de poids moléculaire plus faible, plus volatiles, telles que les composants de l'essence. Par rapport aux aluminosilicates amorphes utilisés avant les années 60, la faujasite (FAU) contenant de petites quantités d'ions La³⁺ ou Ce³⁺ possède une activité jusqu'à 10⁴ fois plus grande [I.11].

La première synthèse de la ZSM-5 (MFI), de la famille des zéolithes "pentasil", fut une révélation dans la chimie des zéolithes durant les années 70 [I.7]. Ce type de zéolithe pentasil riche en silicium, et donc très acide (sites acides de Brønsted isolés), présente une sélectivité de forme étonnante et est très stable thermiquement. Son utilisation a permis l'établissement de bons nombres de nouveaux processus pétrochimiques industriels. Citons par exemple la transformation du méthanol en essence à haut indice d'octane (supérieur à 90) pour laquelle un site d'application industrielle est établi en Nouvelle-Zélande depuis 1985 [I.12] et produit actuellement 607 000 gallons d'essence par jour (1870 tonnes), ou l'alkylation du toluène en xylène pour former principalement le composé *para* [I.13].

Cette sélectivité de forme présentée par les structures zéolithiques permet de traiter un des principaux problèmes de la catalyse: diriger une réaction chimique vers un produit désiré, c'est-à-dire augmenter sa sélectivité envers un chemin réactionnel particulier. La sélectivité moléculaire de forme tire son principe de la présence des sites catalytiques actifs au niveau intracristallin et de leur action sur les molécules diffusant dans leur environnement. La configuration et les dimensions des molécules ainsi que la géométrie et la taille des pores sont donc des facteurs de première importance. En particulier, on peut détailler plusieurs types de sélectivité de forme [I.4a]:

- une sélectivité envers les réactifs: seuls les réactifs de configuration et de dimensions adéquates pourront atteindre les sites actifs responsables la réaction;
- une sélectivité envers les produits: la désorption et la diffusion facilitées de certains produits de réaction parmi ceux qui peuvent se former entraînent une modification de l'équilibre réactionnel et le déplacement sélectif de cet équilibre;

- une sélectivité envers l'état de transition: la formation de l'état de transition est modulée par les contraintes stériques imposées par le réseau sur le(s) réactif(s), l'empêchant de réagir, ou sur les produits, empêchant leur formation, par l'intermédiaire de l'état de transition dont la taille et la forme seront limitées.

Dans le réseau de la ZSM-5 (MFI), un phénomène de contrôle du trafic moléculaire a été postulé [I.14]. Ce contrôle apparaît dans les zéolithes caractérisées par plus d'un type de pores. Il implique la diffusion du réactif dans un type de canaux et la diffusion des produits le long d'un autre système de pores, distincts des premiers mais qui leur sont connectés.

L'introduction de métaux joue un rôle important en catalyse hétérogène. Ils sont utilisés pour catalyser des réactions d'hydrogénation, d'oxydation, ou en toutes généralités, des processus nécessitant un contrôle des propriétés électroniques des molécules [I.4b,d]. Citons les catalyseurs de dépollution actifs lors de la réduction des oxydes d'azote et de soufre et les catalyseurs bifonctionnels d'hydrotraitement.

I.C. Inscription dans le cadre de notre travail: l'eau dans la ferriérite

Dans le chapitre I.B, nous avons décrit brièvement les propriétés de tamis moléculaires et de catalyseurs des structures zéolithiques. Les études théoriques quantiques couvrent largement la caractérisation et la stabilité du réseau et de ses sites actifs, ainsi que les propriétés énergétiques (énergies internes, cinétiques, chaleurs d'adsorption, ...) issues de l'interaction adsorbat-adsorbant [I.15]. Dans ce travail, nous ne traitons que le phénomène de *physisorption*, processus réversible, qui n'implique aucune rupture de liaison chimique. Ceci sera complètement visualisé lors de la description des potentiels d'interaction dans la troisième partie de cette thèse. Pour qualifier ce processus d'adsorption physique, nous emploierons indifféremment les termes "sorption", "adsorption" et "physisorption", sachant qu'ils ne correspondent pas, dans le cadre de ce travail, au phénomène de chimisorption (sauf si précisé).

L'aspect dynamique est généralement abordé moins systématiquement lors d'études théoriques; mais avec l'utilisation de plus en plus accrue des méthodes de simulation, les processus temporels peuvent être étudiés avec succès (dans le cadre des approximations qu'ils nécessitent). Il s'avère en effet que l'aspect dynamique est très important, ne fût-ce que par les contraintes diffusionnelles que rencontrent les molécules au sein du réseau. Dans le cadre de ce travail, seule la diffusion dite "intracrystalline" d'un unique adsorbat au sein d'un système à l'équilibre sera étudiée puisque les méthodes de calcul appliquées traitent des systèmes à l'équilibre thermique. Le coefficient de diffusion caractérisant ce processus est appelé coefficient "d'autodiffusion".

L'objet de ce travail consiste à décrire statistiquement la répartition des molécules dans un réseau zéolithique, ainsi que leur comportement dynamique, et notamment diffusionnel. Il sera dès lors possible de clarifier les observables macroscopiques en caractérisant les mouvements

microscopiques qui en sont les causes. Au cours de ce travail, il s'est avéré que l'application directe des méthodes de simulation disponibles au laboratoire n'est pas réalisable. La mise au point de ce type de calculs montre en fait que la simulation des systèmes zéolithiques requiert des conditions qui dépendent directement de la structure particulière des réseaux périodiques. L'estimation de la chaleur d'adsorption nous servira notamment de guide pour déterminer la qualité des conditions selon lesquelles se déroulent les simulations.

Le choix du système détaillé tout au long de ce travail, l'eau dans les canaux de la ferriérite, découle des origines suivantes. Des calculs quantiques effectués au laboratoire [I.16] ont fourni des informations sur la localisation la plus probable, d'un point de vue énergétique, des sites aluminiques dans le réseau. De plus, avantage important lors de la mise au point de nouvelles techniques, la ferriérite présente une maille cristallographique contenant relativement moins d'atomes que d'autres zéolithes étudiées au laboratoire. Le tableau suivant rend compte de ces caractéristiques [I.2, I.3, I.17].

Zéolithe	symétrie	groupe spatial	paramètres (Å)			volume (Å ³) de la cell. unité	n ^{bre} d'atomes (Si, Al, O)
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
Ferriérite	orthorhombique	Immm	19.15	14.12	7.47	2027	108
ZSM-5	orthorhombique	Pnma	20.07	19.92	13.42	5365	288
Mordénite	orthorhombique	Cmcm	18.13	20.49	7.52	2794	144
Offrétite	hexagonale	P $\bar{6}$ m2	13.29		7.58	1160	54
ZSM-11	quadratique	I $\bar{4}$ m2	20.12		13.44	5441	288

Le temps de calcul est en effet une contrainte importante dans des systèmes de cette ampleur. Il est à noter, qu'étant donnée la symétrie hexagonale de l'offrétite, il faut multiplier le nombre d'atomes par 3 si l'on veut construire un modèle définissant au moins un canal principal. Le caractère orthorhombique de la ferriérite est également très avantageux lors de la reproduction par translation du modèle dans les trois directions de l'espace sous l'effet des conditions de périodicité aux limites imposées lors de la simulation [v. chapitre III.C].

Pour limiter le nombre de degrés de liberté, une molécule de taille réduite telle que l'eau est un modèle très intéressant. De nombreuses simulations par la mécanique statistique lui sont consacrées dans le but de tester les divers potentiels d'interaction eau-eau proposés, mais aussi dans le but d'aborder les nombreux phénomènes biologiques qui lui sont liés (hydratation des protéines, interactions hydrophobes, ...) [v. chapitre III.C]. Un avantage supplémentaire réside dans le fait qu'une petite molécule subira *a priori* moins les contraintes du réseau. Son comportement dynamique sera décrit par des temps caractéristiques plus courts et pourra par conséquent être abordé par une simulation relativement courte.

L'eau joue aussi un rôle important dans le domaine des zéolithes. En effet, la capacité que possède une zéolithe hydrophile pour l'adsorption est habituellement reliée au volume libre déterminé par la quantité d'eau adsorbée lors de l'hydratation complète. Ce volume fournit également des informations sur la quantité de sites aluminiques présents dans le réseau [I.18] Dans le cas de la

ferrièreite, ce volume s'élève à 0.28 cc d'eau/cc de zéolithe [I.2], soit approximativement 18 molécules d'eau par maille, à saturation. L'eau constitue le milieu dans lequel la synthèse des zéolithes a lieu (naturelle ou synthétique). L'expression "conditions hydrothermales" est généralement utilisée. La présence d'eau (ou d'ammoniac) dans le réseau zéolithique a un effet prononcé de stabilisation car elle diminue le potentiel chimique du cristal [I.2] et induit un effet stabilisant lors de la croissance des cristaux zéolithiques. Dans les structures zéolithiques, les molécules d'eau peuvent adopter des positions bien définies (coordination avec les cations) dans les petites cavités ou tendre vers le comportement de l'eau liquide dans les grandes cavités [I.2, p. 412]. Artioli *et al.* [I.19] ont étudié, par diffraction de neutrons, les liaisons de type pont hydrogène formées par les molécules d'eau dans les zéolithes. Ces molécules complètent la coordination dans les cavités et minimisent les répulsions électrostatiques entre les atomes d'oxygène du réseau. L'étude montre qu'une majorité des atomes d'hydrogène, sont impliqués dans des liaisons par ponts hydrogènes et sont dirigés vers les atomes d'oxygène du réseau.

Références bibliographiques

- I.1 G. Aubert, G. Guillemin, R. Pierrot, Précis de minéralogie, Masson, Paris 1978.
- I.2 D. W. Breck, Zeolites Molecular Sieves, J. Wiley & Sons, New York 1974.
- I.3 J. V. Smith, Chem. Rev. 88, 149 (1988)
- I.4 Ce chapitre est notamment basé sur les articles de revue suivants:
- a- S. M. Csicsery, dans: Zeolite Chemistry and Catalysis, Ed. J. Rabo, A.C.S. Monograph 171, Amer. Chem. Soc., Washington 1976, p. 680.
- b- J. B. Uytterhoeven, Progr. Colloid. & Polymer Sci. 65, 233 (1978)
- c- D. W. Breck, dans: The Properties and Applications of Zeolites, Ed. R. P. Townsend, The Chemical Society, Special Publication n° 33, London 1980, p. 391.
- d- W. Hölderich, M. Hesse, F. Naumann, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27, 226 (1988)
- e- J. M. Newsam, Science 231, 1093 (1986)
- I.5 B. W. Mercer, L. L. Ames, dans: Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use, Eds. L. B. Sand, F. A. Murton, Pergamon Press, Oxford 1978, p.451.
- I.6 a- N. Burriesci, S. Valente, C. Zipelli, J. C. J. Bart, Zeolites 4, 373 (1984)
- b- K. Torii, dans: Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use, Eds. L. B. Sand, F. A. Murton, Pergamon Press, Oxford 1978, p. 441.
- I.7 G. T. Kerr, Scient. Amer. 261, 82 (1989)
- I.8 a- M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, Zeolites 8, 362 (1988); Nature 331, 698 (1988)
- b- J. Haggin, Chem. & Engn. News 66 (March 21), 22 (1988)
- I.9 E. G. Derouane, L. Maistriau, Z. Gabelica, A. Tuel, J. B. Nagy, R. Von Ballmoos, Appl. Catal. 51, L13 (1989) et références incluses.

- I.10 a- I. M. Galabova, G. A. Haralampiev, B. Alexiev, dans: *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*, Eds. L. B. Sand, F. A. Murton, Pergamon Press, Oxford 1978, p. 431.
b- H. Minato, dans: *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*, Eds. L. B. Sand, F. A. Murton, Pergamon Press, Oxford 1978, p. 509.
- I.11 a- J. N. Miale, N. Y. Chen, P. B. Weisz, *J. Catal.* 6, 278 (1966)
b- P. B. Weisz, *Science* 179, 433 (1973)
- I.12 a- J. Haggin, *Chem. & Engn. News* 63 (March 25), 39 (1985)
b- J. Haggin, *Chem. & Engn. News* 65 (June 1), 22 (1987)
- I.13 a- N. Y. Chen, W. W. Kaeding, F. G. Dwyer, *J. Amer. Chem. Soc.* 101, 6781 (1979)
b- W. W. Kaeding, C. Chu, L. B. Young, B. Weinstein, S. A. Butter, *J. Catal.* 67, 159 (1981)
- I.14 a- E. G. Derouane, Z. Gabelica, *J. Catal.* 65, 486 (1980)
b- E. G. Derouane, Z. Gabelica, P. A. Jacobs, *J. Catal.* 70, 238 (1981)
- I.15 J. Sauer, *Chem. Rev.* 89, 199 (1989)
- I.16 J. G. Fripiat, P. J. Galet, J. Delhalle, J.-M. André, J. B. Nagy, E. G. Derouane, *J. Chem. Phys.* 89, 1932 (1985)
- I.17 E. G. Derouane, dans: *Intercalation Chemistry*, Eds. M. S. Whittingham, A. J. Jackson, Academic Press, New York 1982, p. 101.
- I.18 E. G. Derouane, dans : *Catalysis on the Energy Scene*, Eds. S. Kaliaguine, A. Mahay, Elsevier, Amsterdam 1984, p. 1.
- I.19 G. Artioli, J. V. Smith, A. Kvik, J. J. Pluth, K. Stahl, dans: *Zeolites*, Eds. B. Dram, S. Hocevar, S. Paovnik, Elsevier, Amsterdam 1985, p. 249.

II. MECANIQUE STATISTIQUE

Dans cette seconde partie, nous introduisons les concepts de la mécanique statistique qui seront utilisés lors du développement des méthodes Monte Carlo et dynamique moléculaire.

La mécanique statistique est une branche de la physique qui étudie les systèmes macroscopiques d'un point de vue microscopique ou moléculaire. Le but de cette théorie est la compréhension et la prédiction de phénomènes macroscopiques et le calcul de propriétés macroscopiques à partir des propriétés microscopiques individuelles ou collectives qui caractérisent le système. La mécanique statistique peut être grossièrement classifiée en deux catégories: l'une traitant de systèmes à l'équilibre et l'autre traitant de systèmes dans un état de non-équilibre. Le traitement de systèmes à l'équilibre est habituellement nommé "thermodynamique statistique" puisqu'elle forme un pont entre la thermodynamique et la physique moléculaire. D'une part, la thermodynamique classique fournit des relations générales qui ne nécessitent pas la connaissance ultime de la matière; d'autre part, en thermodynamique statistique, seule la connaissance de la taille, de la forme et des fréquences de vibration des molécules est nécessaire pour calculer les propriétés thermodynamiques. Cette théorie se base sur le principe qui stipule que les observables thermodynamiques reflètent les moyennes de propriétés moléculaires et établit un schéma pour les calculer à partir des distributions les plus probables des particules sur chaque niveau énergétique. La thermodynamique statistique peut elle-même être subdivisée en deux classes: la première étudie les systèmes de molécules sans interaction et la seconde traite les systèmes constitués de particules interagissant entre-elles. Cette première classe permet, comme nous le verrons brièvement, de simplifier énormément les calculs.

Thermodynamique statistique

1. Concepts en thermodynamique statistique [II.1; II.2; II.3, p. 507; II.4]

Considérons une description statistique d'un système, réalisée sur base d'une série d'observations effectuées sur ce dernier. Ensuite, au lieu de s'intéresser à un seul système, on considère un très grand nombre N_s de systèmes semblables soumis chacun à une expérience identique. On peut évaluer la probabilité P_r d'apparition d'un même résultat:

$$P_r = \frac{N_r}{N_s} \quad (\text{II.1})$$

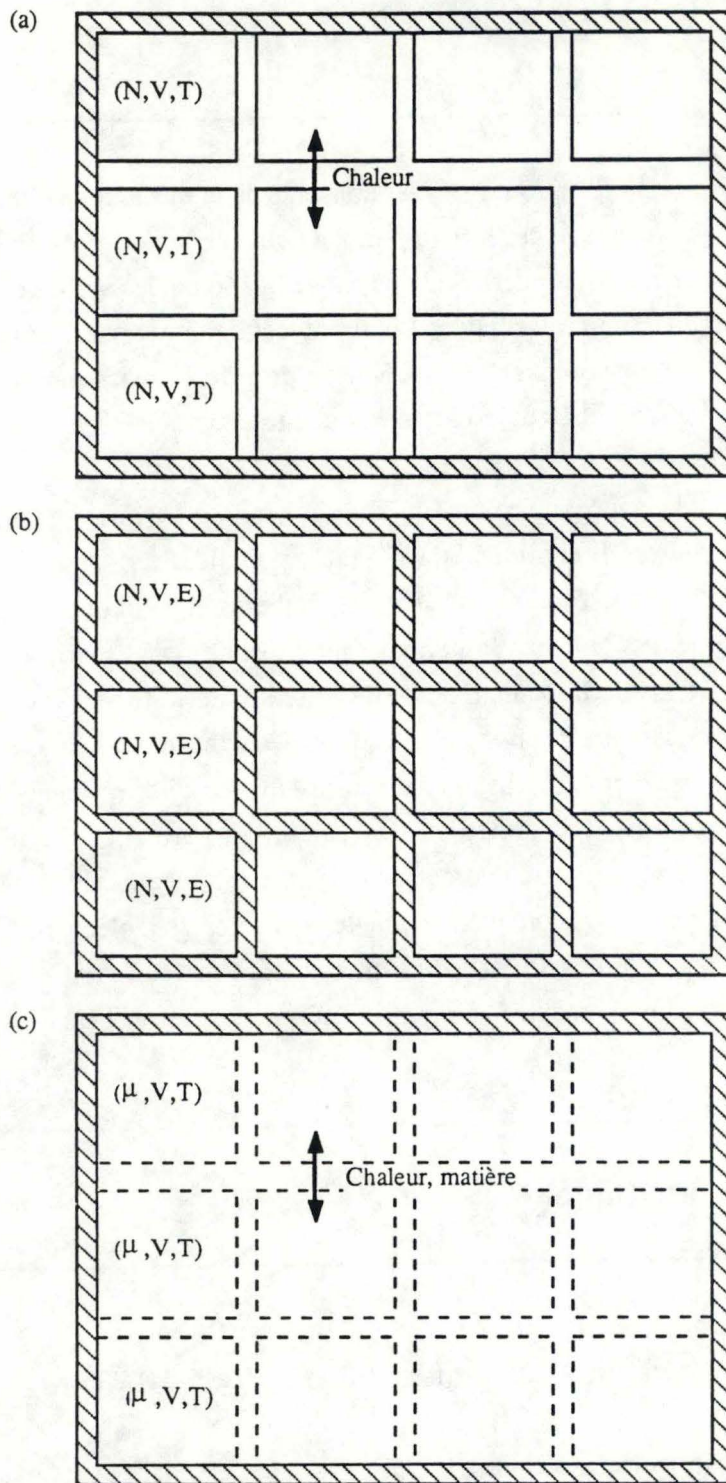


Fig. II.1 Représentation schématique de (a) un ensemble canonique, (b) un ensemble microcanonique, et (c) un ensemble grand canonique.

où N_r est le nombre de fois que la réponse r est fournie (ou nombre d'événements). Dans la mesure où N_s est très grand, la répétition de la même expérience sur l'ensemble conduit avec une reproductibilité croissante au même rapport P_r . La définition (II.1) est alors parfaitement précise à la limite où N_s est choisi arbitrairement grand. Dans le cas d'un système constitué d'un grand nombre de particules, il n'est pas possible de prédire un comportement unique pour chacune des particules. On recourt donc à une description statistique en considérant l'état instantané de N_s systèmes. Un *ensemble statistique* de systèmes est indépendant du temps si le nombre de systèmes qui présentent un certain événement est constant. La probabilité d'apparition d'un événement particulier dans cet ensemble est indépendante du temps. La description statistique apporte alors une définition de l'équilibre. Un système macroscopique isolé est dit en équilibre si un ensemble statistique de tels systèmes est indépendant du temps.

Pour permettre les calculs statistiques, le concept d'ensemble est donc introduit (fig. II.1). Un ensemble est composé de multiples reproductions d'un système qui peut être caractérisé par un nombre N de particules, un volume V , une température T . La collection imaginaire de ces N_s répliques est alors appelée *ensemble canonique* (fig. II.1a). D'autres ensembles sont utilisés en thermodynamique statistique: l'*ensemble microcanonique* où N , V , E (énergie du système) sont des constantes (fig. II.1b), et l'*ensemble grand canonique* où μ (potentiel chimique), V , T sont fixés (fig. II.1c). L'ensemble canonique est associé à une reproduction de systèmes fermés, dont la température reste constante par échange de chaleur entre eux. Le tout est isolé, c'est-à-dire qu'aucun transfert d'énergie ou de matière n'est permis. L'ensemble microcanonique est quant à lui une collection de systèmes isolés, tous de même énergie E correspondant toutefois à des distributions particulières des particules sur les divers niveaux énergétiques possibles. Le troisième type cité correspond à un ensemble de systèmes ouverts et isothermes. Le concept d'ensemble combiné avec deux postulats permet le calcul des propriétés moyennes sans aucune référence au comportement des particules individuelles avec le temps. Ces deux postulats sont connus sous le nom de *moyenne d'ensemble* et d'*ergodicité*. L'ergodicité résulte du fait que la mécanique statistique est l'étude de moyennes d'observables mécaniques effectuées sur une période infinie de temps. Un système est ergodique quand les moyennes temporelles sont identiques aux moyennes d'ensemble et peuvent donc être calculées sans connaître le comportement dynamique exact du système.

2. Etude de systèmes constitués de plusieurs particules

Considérons un ensemble de N particules discernables à répartir sur n niveaux énergétiques éventuellement dégénérés. Le nombre de manières distinctes d'organiser ces particules est donné par:

$$P = \frac{N!}{\prod_i n_i!} \prod_i g_i^{n_i} \quad (\text{II.2})$$

où n_i et g_i représentent respectivement la population et la dégénérescence du niveau i . L'état le plus probable est celui qui correspond à un état d'équilibre. Nous rechercherons alors le maximum de P , en appliquant la méthode des multiplicateurs de Lagrange:

$$d \ln P + \alpha dN + \beta dE = 0 \quad (\text{II.3})$$

où α et β sont des constantes. Cette méthode tient compte des conditions suivantes: le nombre de particules et l'énergie totale du système sont constants ($dN=0$, $dE = 0$).

En introduisant l'expression (II.2) dans la relation (II.3), on obtient:

$$n_i = g_i \exp(\alpha) \exp(-E_i/kT) \quad \text{car } \beta = -1/kT \quad (\text{II.4})$$

En sommant sur tous les niveaux i de part et d'autre de l'égalité (II.4), on obtient l'expression de la distribution de Boltzmann:

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{N}{\Omega} \exp(-E_i/kT) \quad (\text{II.5})$$

où Ω , appelée "*somme statistique*" est définie par:

$$\Omega = \sum_i g_i \exp(-E_i/kT) \quad (\text{II.6})$$

On peut également définir la *fonction de partition* Z par la relation:

$$Z = \exp(E_0/kT) \Omega \quad (\text{II.7})$$

La fonction de partition Z répartit les populations entre le niveau d'énergie le plus bas (E_0) et les niveaux supérieurs et établit la connexion fondamentale entre les niveaux énergétiques quantiques disponibles dans un système de N particules et ses fonctions thermodynamiques.

Relations entre propriétés thermodynamiques et somme statistique

Le lien entre les diverses propriétés thermodynamiques d'un gaz parfait et la fonction de partition est résumé dans le tableau suivant:

propriété	relation	
énergie interne	$U = k T^2 \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial T} \right)_V$	$= U_0 + R T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$
entropie	$S = R \ln \Omega + \frac{U}{T}$	$= R \ln Z + \frac{U_T - U_0}{T}$
énergie libre	$F = -R T \ln \Omega$	$= U_0 - R T \ln Z$
pression	$P = - \frac{\partial F}{\partial V} = R T \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_T$	$= R T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T$

où U_0 est l'énergie interne intrinsèque du système (à 0 K).

Il est important de ne pas oublier que la statistique de Maxwell-Boltzmann est obtenue en considérant des particules discernables, ce qui n'est pas le cas pour un gaz pur. Une correction doit être appliquée à la valeur de P : $P_{\text{exacte}} = P/N!$. Ainsi, $S_{\text{exacte}} = R \ln(e\Omega/N!) + U/T$, où e est le nombre d'Euler. On remarque que le tableau précédent répertorie des relations directes entre les propriétés macroscopiques et la fonction de partition de nature microscopique.

3. Détermination des propriétés thermodynamiques d'un gaz parfait

Considérons un système constitué de molécules sans interaction. L'énergie totale de ce système correspond alors uniquement aux énergies cinétiques et vibrationnelles des particules. Le problème est résolu dès que l'on peut déterminer les dégénérescences g_i et les énergies E_i . Les expressions des propriétés thermodynamiques (de translation, de rotation, de vibration, électroniques) sont établies dans le tableau ci-dessous. Elles ont été obtenues en introduisant les fonctions de partition dans les relations du tableau précédent.

	Ω	U	C_v	P
transl.	$\frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3}$	$\frac{3}{2} R T$	$\frac{3}{2} R$	$\frac{RT}{V}$
rot.lin. ^a	$\frac{(8\pi^2 I k T)}{\sigma h^2}$	$R T$	R	0
rot.nlin. ^a	$\frac{(\pi I_x I_y I_z)^{1/2} (8\pi^2 k T)^{3/2}}{h^3 (\sigma_x \sigma_y \sigma_z)^{1/2}}$	$\frac{3}{2} R T$	$\frac{3}{2} R$	0
vibr.	$\frac{(e^{-x/2})}{(1 - e^{-x})}$	$R\theta \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{(e^x - 1)} \right)$	$R \frac{(x^2 e^x)}{(e^x - 1)^2}$	0
électr.	$g_0 \exp(-E_0/kT)$	$N E_0$	0	0

où σ représente la symétrie de la molécule, $\theta = hv/k$, $x = \theta/T$.

^aLes expressions "rot.lin." et "rot.nlin." caractérisent respectivement le traitement du mouvement de rotation d'une molécule linéaire et d'une molécule non linéaire.

Remarquons que l'on retrouve la loi empirique des gaz parfaits $P V = R T$ même si l'on tient compte explicitement des rotations et vibrations moléculaires.

En négligeant tout couplage entre les divers degrés de liberté, l'énergie d'une molécule en phase gazeuse est la somme d'énergies partielles de translation, de rotation, de vibration, électroniques,...

$$U = U_{tr} + U_{rot} + U_{vib} + U_{électr} + \dots \quad (\text{II.8})$$

$$\text{avec } \Omega = \Omega_{tr} \Omega_{rot} \Omega_{vib} \Omega_{électr} \dots \quad (\text{II.9})$$

4. Système de particules en interaction

a) Fonctions de partition semi-classique d'un gaz réel [II.4]

L'énergie d'un système de N particules exprimée classiquement s'écrit sous la forme d'un Hamiltonien:

$$H = T + U \quad (\text{II.10})$$

où T et U représentent respectivement les énergies cinétiques et potentielle d'interaction.

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) \quad (\text{II.11})$$

où \mathbf{q} représente les coordonnées caractérisant chaque molécule i du système.

Si les écarts entre niveaux énergétiques ont une valeur inférieure à kT , on peut admettre l'approximation que les états varient de manière continue, et remplacer la somme (II.6):

$$\sum_i g_i \exp(-E_i/kT) \quad (\text{II.12})$$

$$\text{par une intégrale: } Z = C \int \dots \int e^{-H(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)/kT} d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N \quad (\text{II.13})$$

où \mathbf{p} correspond à l'impulsion des particules et \mathbf{q} à leur position. Pour déterminer la constante C qui apparaît dans l'expression (II.13), il existe certaines limitations en ce sens que la description classique

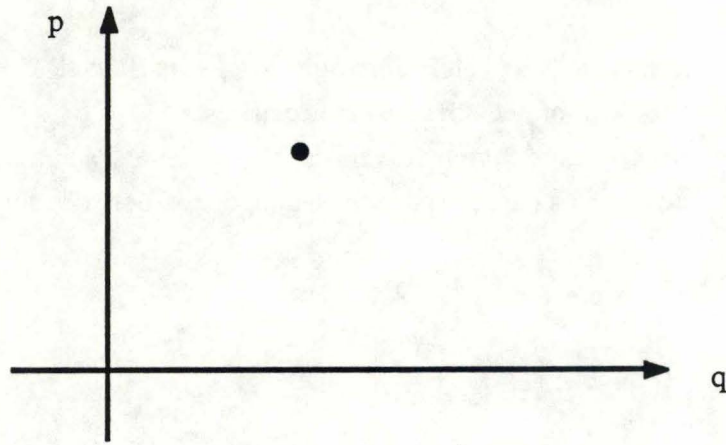


Fig. II.2 Espace de phases classique.

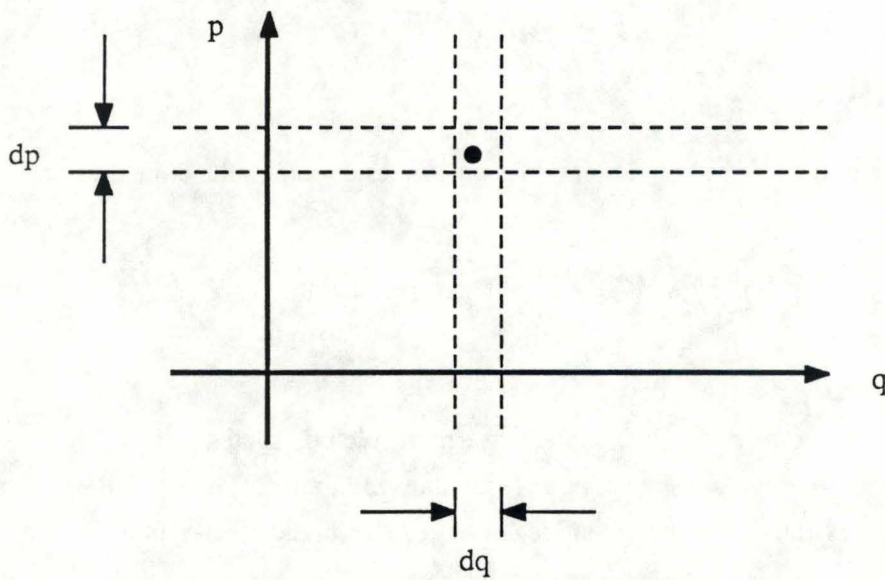


Fig. II.3 Espace de phases divisé en cellules égales de volume $dpdq = h^3$ [II.4].

ne permet pas l'estimation de C et n'est pas valable dans le cas où $kT \leq \Delta E$ c'est-à-dire lorsque l'intervalle ΔE entre les niveaux d'énergie est trop important.

La description classique sera cependant satisfaisante si les effets quantiques sont négligeables. La limitation quantique fondamentale imposée à la signification des concepts classiques est exprimée par le "*principe d'incertitude d'Heisenberg*". Celui-ci affirme qu'une détermination simultanée d'une coordonnée q et de l'impulsion correspondante p ne peut être réalisée avec une précision infinie; leurs déterminations sont nécessairement entachées d'incertitudes minimales Δq et Δp telles que :

$$\Delta p \Delta q \geq \frac{h}{2\pi} \quad (\text{II.14})$$

où h est la constante de Planck. Considérons une particule d'impulsion p_0 située en q_0 ; si le produit $q_0 p_0 \geq h/2\pi$, les limites imposées par le principe d'incertitude d'Heisenberg deviennent négligeables et l'approximation classique est valable. Si $q_0 p_0 \gg h/2\pi$, alors $q_0 \gg (h/p_0 2\pi)$, où h/p_0 correspond à la longueur d'onde de de Broglie. Cette inégalité montre que les effets quantiques sont négligeables si la plus petite distance q_0 considérée est grande par rapport à (h/p_0) . Les propriétés ondulatoires de la particule sont alors sans importance.

La définition complète d'un système en mécanique classique exige la connaissance de la coordonnée q et de l'impulsion p correspondante. La connaissance simultanée de q et p à tout instant est possible en théorie classique. Il faut également que les valeurs de p et q à tout autre instant puissent être calculées à partir des lois de la mécanique classique. Si p et q sont les axes d'un repère cartésien, on définit ce que l'on appelle un *espace de phases*. L'état instantané d'un système à une particule est alors représenté par un point (fig. II.2). Il existe une relation étroite entre le volume dans l'espace de phases en mécanique classique et le nombre d'états en mécanique quantique. Considérons le problème d'une particule libre dans une boîte cubique de longueur L traité en mécanique quantique. La longueur d'onde associée à la particule est égale à $\lambda = 2L/n$ et les composantes de son impulsion à $p_x = n_x h/(2L)$, $p_y = n_y h/(2L)$ et $p_z = n_z h/(2L)$. Chaque ensemble (n_x, n_y, n_z) décrit un état possible pour la particule. Pour dénombrer les états possibles de la particule, on divise l'espace de phases en petites cellules de même dimension dont le "volume" est égal à (fig. II.3):

$$dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z \cdot dq_x \cdot dq_y \cdot dq_z = \frac{h^3}{(L^3 \cdot 8)} \cdot L^3 = \frac{h^3}{8} \quad (\text{II.15})$$

Seul un huitième de l'espace de phases ayant été pris en compte puisque nous avons considéré p_x , p_y , et p_z positifs, l'espace réellement occupé par la particule dans l'espace de phases est dès lors huit fois plus grand:

$$dq dp = h^3 \quad (\text{II.16})$$

Une description complète de l'état de la particule peut être donnée alors en indiquant que sa coordonnée se trouve dans un intervalle défini de q à $q+dq$ et son impulsion dans un certain intervalle

p à $p+dp$. Ainsi, le couple $\{q,p\}$ est situé dans une cellule de l'espace de phases. Pour un système de N particules en mouvement dans un espace à 3-D, il est nécessaire de connaître les $3N$ coordonnées ainsi que les $3N$ impulsions correspondantes pour caractériser le système. Un point de phase est défini par $6N$ valeurs. Une cellule de phase a alors un volume h^{3N} . Selon la théorie quantique, on ne peut distinguer aucune variation de n'importe quelle fonction dans un volume plus petit que h^{3N} . L'intégrale (II.13) devient alors:

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-H(p^N, q^N)/kT} dp^N dq^N \quad (\text{II.17})$$

appelée *fonction de partition semi-classique*.

Le terme h^{3N} apparaît car chaque produit $dpdq$ est de l'ordre de h . La division par $N!$ est due à l'indiscernabilité des particules. Par exemple, dans le cas d'un gaz monoatomique parfait:

$$H(p^N, q^N) = \frac{p_{x1}^2}{2m} + \dots + \frac{p_{zN}^2}{2m} \quad (\text{II.18})$$

$$\text{Puisque: } \int_0^\infty \exp(-p^2/2mkT) dp = (2\pi mkT)^{1/2} \quad (\text{II.19})$$

$$\text{alors, } Z = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3N/2} \frac{1}{N!} \int \dots \int dq^N \quad (\text{II.20})$$

$$\text{et } Z = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3N/2} \frac{V^N}{N!} \quad (\text{II.21})$$

est la fonction de partition correspondant à N particules.

Généralement, l'Hamiltonien H du système est décomposé en deux termes. $H_{\text{classique}}$ se réfère aux degrés de liberté qui peuvent être traités classiquement, c'est-à-dire la translation et la rotation (la séparation entre les niveaux énergétiques est négligeable par rapport à kT), et $H_{\text{quantique}}$ se réfère aux termes vibrationnels et électroniques.

Dans le cas de molécules polyatomiques:

$$H = H_{\text{classique}} + H_{\text{quantique}}$$

$$Z = Z_{\text{class}} \cdot Z_{\text{quant}}$$

$$Z = \frac{Z_{\text{quant}}}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-H_{\text{class}}/kT} dp^N dq^N \quad (\text{II.22})$$

où n correspond au nombre de degrés de liberté classiques d'une molécule. En introduisant l'Hamiltonien de la relation (II.11) dans l'expression (II.22), on découvre une nouvelle intégrale, dépendant de l'énergie potentielle d'interaction U , appelée *intégrale de configuration*:

$$Z_c = \int \dots \int e^{-U/kT} dq^N dp^N \quad (\text{II.23})$$

qui représente la contribution d'excès aux propriétés thermodynamiques par rapport aux gaz parfaits. L'intégration ne se réalise que sur les positions si l'énergie d'interaction ne dépend pas des impulsions p .

Nous pouvons introduire ici le "*principe d'équipartition de l'énergie*". En effet, nous avons vu que pour le mouvement de translation, l'énergie moyenne par molécule est de $3kT/2$; donc $kT/2$ par *degré de liberté* (nombre de coordonnées indépendantes nécessaires pour décrire le système). Le principe de l'équipartition de l'énergie établit la même valeur pour les degrés de liberté de rotation. Aux températures moyennes, c'est-à-dire aux températures suffisamment basses pour que les vibrations ne jouent pas encore de rôle mais suffisamment élevées pour que la valeur d'équipartition de l'énergie de rotation soit déjà atteinte, l'énergie moléculaire pour des gaz biatomiques est approximativement de $(3+2)kT/2 = 5kT/2$. Evidemment, cette loi de l'équipartition de l'énergie n'est valable que si la translation et la rotation ne s'influencent pas mutuellement. Pour la vibration, cette loi ne se vérifie qu'aux hautes températures où l'énergie de vibration tend vers la valeur kT . Toutes ces observations peuvent être résumées dans un principe: *quand les effets quantiques peuvent être ignorés, les termes quadratiques intervenant dans l'expression de l'énergie:*

$$U_{tr} = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2 \quad (\text{II.24})$$

$$U_{rot} = \frac{1}{2} I_x \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_y \omega_y^2 + \frac{1}{2} I_z \omega_z^2 \quad (\text{II.25})$$

$$U_{vib} = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} k x^2 \quad (\text{II.26})$$

ont la même valeur, $1/2kT$. I est le moment d'inertie selon les axes X, Y ou Z d'un référentiel orthonormé. ω et v sont respectivement les vitesses angulaire et linéaire.

b) Autres ensembles de simulation

Nous détaillons ici l'ensemble microcanonique [II.5] puisqu'il définit les critères de validité d'une simulation par la dynamique moléculaire. Supposons *a priori* que tout ce que nous connaissons sur l'état du système est son énergie comprise entre deux limites bien déterminées E et $E+dE$; l'ensemble représentatif associé est alors constitué de points distribués uniformément sur toute la portion de l'espace de phases qui correspond à une énergie comprise entre ces deux limites. Cette

distribution est maintenue dans le temps et suppose l'égalité des probabilités *a priori* pour les divers états accessibles d'un système. Cet ensemble est appelé ensemble microcanonique. Nous admettons le postulat qui stipule que le comportement du système isolé est prédit valablement à partir d'un ensemble représentatif où tous les états accessibles du système sont représentés avec la même probabilité. L'expression de la fonction de partition est donnée par [II.6]:

$$Z(N, V, E) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_V d\mathbf{q}^N \int d\mathbf{p}^N \delta[H(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N, V) - E] \quad (\text{II.27})$$

La fonction de partition qui définit l'ensemble grand canonique dépend quant à elle du potentiel chimique μ [II.1, p. 20]:

$$Z(\mu, V, T) = \sum_i \sum_N e^{-E_i(N, V)/kT} e^{N\mu/kT} = \sum_N Z(N, V, T) e^{N\mu/kT} \quad (\text{II.28})$$

5. Traitement du phénomène d'adsorption par la thermodynamique statistique

a) Adsorption localisée sans interaction entre particules

Le traitement le plus simple de l'adsorption concerne la description d'une adsorption de type Langmuir [II.1, p. 124; II.7; II.8]. N particules monoatomiques sont adsorbées sur M sites équivalents, non perturbés par le phénomène d'adsorption. Le modèle de Langmuir correspond à une adsorption localisée où les trois mouvements de translation de la particule en phase gazeuse sont convertis en trois mouvements de vibration. Hill [II.1] ainsi que Richardson et Bradshaw [II.9] montrent que l'adsorption modifie la nature des degrés de liberté mais conserve leur nombre. La fonction de partition rend compte de la distribution de ces N molécules parmi M sites:

$$Z(N, M, T) = \frac{M!}{N! (M-N)!} [q_x q_y q_z]^N e^{-NU/kT} \quad (\text{II.29})$$

où q_x est la fonction de partition de vibration à 1-D et U , la profondeur du puits de potentiel caractérisant l'interaction de la particule avec la surface. Dans le cas d'une particule polyatomique, Hill [II.8] considère que les vibrations internes sont relativement peu affectées par l'adsorption par rapport aux mouvements de translation et de rotation. Ces derniers, dans le cas d'une barrière de potentiel élevée, se transforment en une rotation autour d'un axe perpendiculaire à la surface solide et

une vibration (bending de l'axe moléculaire en dehors d'un plan parallèle à la surface). Dans le cas où les sites peuvent être de natures diverses (différenciées par la valeur de U) [II.10], la fonction de partition de la monocouche localisée devient alors:

$$Z = \prod_i \frac{N_i!}{N_i!(M_i-N_i)!} [q_i(T)]^{N_i} \quad (\text{II.30})$$

où $q_i(T)$ est la fonction de partition de la molécule adsorbée sur un site i , et N_i est le nombre de molécules adsorbées sur un site de nature i .

b) Adsorption mobile sans interaction entre particules

Ce type d'adsorption revient à traiter un gaz parfait à deux dimensions évoluant dans un potentiel créé par la surface. Dans ce cas, un seul des trois mouvements de translation est transformé en vibration. La fonction de partition s'écrit alors [II.7, II.8, II.11]:

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^2 A q_z \exp(-U/kT) \quad (\text{II.31})$$

où A est la surface que peut occuper le gaz bidimensionnel. Cet état rend compte d'une physisorption généralement présente à une plus haute température que dans le cas précédent.

c) Adsorption de plusieurs couches (modèle de Brünauer-Emmett-Teller)

Dans le modèle BET, les molécules d'une couche fournissent des sites d'interaction pour les molécules de la couche supérieure et le nombre de configurations possibles pour les molécules de la $i^{\text{ème}}$ couche est donné par [II.12]:

$$\frac{N_{i-1}!}{N_i! (N_{i-1} - N_i)!} \quad (\text{II.32})$$

Finalement, citons le travail de C. Vidal-Madjar *et al.* [II.13] qui ont détaillé les fonctions de partition pour diverses géométries moléculaires adsorbées à la surface du graphite. En fonction de la nature des degrés de liberté, ces auteurs décrivent plusieurs modèles nécessitant la résolution numérique des intégrales de configuration sur base du calcul de l'énergie des molécules dans diverses positions. Les interactions entre molécules adsorbées sont négligées (adsorption à recouvrement nul). La comparaison des valeurs théoriques avec l'expérience permet de sélectionner le modèle le plus adéquat.

6. Etudes des systèmes zéolithiques par la thermodynamique statistique

En général, la détermination des propriétés thermodynamiques d'un adsorbat au sein d'un réseau zéolithique est effectuée en calculant numériquement l'intégrale de configuration [v. chapitre III.C] d'une molécule pour diverses orientations adoptées dans le réseau. L'intégrale de configuration permet d'obtenir ultérieurement la fonction de partition canonique puis la fonction de partition grand canonique qui en dépend. Par exemple, Bräuer *et al.* [II.14] appliquent cette méthode à l'étude des systèmes Ar-NaA et CH₄-CaA. Kono et Takasaka [II.15] supposent que les molécules adsorbées (Ar, N₂) dans un réseau de type 4A sont caractérisées par une fonction de partition incluant un terme translationnel et configurationnel:

$$Z(N) = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-U(q^N)/kT} dq^N \quad (\text{II.33})$$

qui permet ultérieurement la détermination de la fonction de partition grand canonique et des isothermes d'adsorption $\langle N \rangle = f(\text{pression})$:

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_{N=1}^{\infty} N Z(N) e^{N\mu/kT}}{1 + \sum_{N=1}^{\infty} Z(N) e^{N\mu/kT}} \quad (\text{II.34})$$

Par ailleurs, Bezus *et al.* [II.16] déterminent les caractéristiques thermodynamiques de l'adsorption de gaz nobles (Ar, Kr, Xe) et du méthane dans des réseaux de types NaA et CaNaA. La résolution numérique des intégrales:

$$I_1 = \int \dots \int e^{-U(q^N)/kT} dq^N \quad (\text{II.35})$$

$$\langle U \rangle = \frac{I_2}{I_1} = \frac{1}{I_1} \int \dots \int U(q^N) e^{-U(q^N)/kT} dq^N \quad (\text{II.36})$$

permet d'établir des relations entre la constante de Henry en fonction de l'inverse de la température ainsi que les chaleurs d'adsorption et de les comparer aux fonctions expérimentales dans le but de

définir la qualité des potentiels d'interaction employés. Takaishi *et al.* [II.17] considèrent la translation unidimensionnelle de l'argon et du xénon dans la ferriérite. Les vibrations par rapport aux parois du canal sont alors bidimensionnelles et le potentiel chimique de l'atome adsorbé devient:

$$\mu_s = - \frac{kT}{2} \ln \left[\frac{2\pi mkT}{h^2} \right] - kT \ln \left[\frac{kT}{hv'} \frac{kT}{hv''} \right] - U_0 \quad (\text{II.37})$$

alors qu'en phase gazeuse, il s'exprime par la relation:

$$\mu_g = - \frac{3kT}{2} \ln \left[\frac{2\pi mkT}{h^2} \right] - kT \ln [kT] \quad (\text{II.38})$$

Si les atomes sont localisés dans le réseau, le potentiel chimique est alors déterminé d'après leurs trois mouvements de vibration:

$$\mu_s = - kT \ln \left[\frac{(kT)^3}{hv' hv'' hv'''} \right] - U_0 \quad (\text{II.39})$$

et la constante de Henry est donnée par la relation:

$$\ln K_H = \frac{\mu_g - \mu_s}{kT} \quad (\text{II.40})$$

L'établissement de la fonction $K_{\text{Hexpérimentale}}$ en fonction de l'inverse de la température permet de valider le premier modèle, c'est-à-dire la diffusion unidimensionnelle de l'atome dans le réseau.

Roque [II.18] détaille l'expression des fonctions de partition grand canonique et canonique pour les molécules physisorbées dans un réseau zéolithique. L'adsorption est celle d'une phase mobile ou immobile avec ou sans interaction entre particules. La rotation n'est toutefois pas traitée et les fonctions de partition de translation correspondant aux degrés de liberté internes ne sont pas détaillées.

Le traitement statistique du réseau, en l'absence d'adsorbat, est effectué par Mortier [II.19] qui analyse la distribution des cations dans divers réseaux. La condition d'applicabilité de la théorie statistique qui décrit la probabilité que les cations soient localisées en un site i , donnée par le facteur de Boltzmann:

$$\frac{n_i}{n_0} = e^{-zeV_i/kT} \quad (\text{II.41})$$

est que les cations doivent être suffisamment mobiles. Dans la relation (II.41), z est la charge nette du cation et V_i , le potentiel électrostatique créé par le réseau environnant au point i . Si le site i est dégénère ω_i fois, alors:

$$\ln \frac{n_i \omega_j}{n_j \omega_i} = - \frac{V_i - V_j}{kT} \quad (\text{II.42})$$

pour deux types différents de sites i et j . Le terme de droite apparaissant dans l'égalité (II.42) est déterminé puisque le rapport $n_i \omega_j / n_j \omega_i$ peut être obtenu expérimentalement.

Références bibliographiques

- II.1 T. L. Hill, Introduction to Statistical Thermodynamics, Addison-Wesley 2^{ème} éd., Reading (Massachusetts) 1962.
- II.2 D. A. McQuarrie, Statistical Mechanics, Harper & Row, New York 1976.
- II.3 P. W. Atkins, Physical Chemistry, Oxford University Press 3^{ème} éd., Oxford 1986.
- II.4 F. Reil, Berkeley: Cours de Physique 5 - Physique Statistique, Armand Colin, Paris 1975, p. 224.
- II.5 R. Castaing, Thermodynamique Statistique, Masson, Paris 1970.
- II.6 H. C. Andersen, J. Chem. Phys. 72, 2384 (1980)
- II.7 D. H. Everett, Trans. Faraday Soc. 46, 942 (1950)
- II.8 T. L. Hill, Adv. Catalysis 4, 211 (1952)
- II.9 N. V. Richardson, A. M. Bradshaw, dans: Vibrations in Adsorbed Layers, Proceedings of the Jülich Conference (1978), p. 2.
- II.10 F. C. Tomkins, Trans. Faraday Soc. 46, 569 (1950)
- II.11 D. H. Everett, D. M. Young, Trans. Faraday Soc. 48, 1164 (1952)
- II.12 D. Nicholson, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 71, 238 (1975)
- II.13 C. Vidal-Madjar, M.-F. Gonnard, G. Guiochon, Adv. Chromat. 13, 177 (1975)
- II.14 P. Bräuer, A. A. Lopatkine, G. Ph. Stepanez, dans: Molecular Sieve Zeolites, Amer. Chem. Soc., Adv. Chem. series n° 102, 1971, p. 97.
- II.15 H. Kono, A. Takasaka, J. Phys. Chem. 91, 4044 (1987)
- II.16 A. G. Bezus, M. Kocirik, E. A. Vasilyeva, Zeolites 7, 327 (1987)
- II.17 a- T. Takaishi, Pure & Appl. Chem. 58, 1375 (1986)
b- T. Takaishi, K. Nonaka, T. Okada, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 83, 3317 (1987)
- II.18 R. Roque, Kinam 6, 35 (1984)
- II.19 W. J. Mortier, J. Phys. Chem. 79, 1447 (1975)

III. SIMULATIONS EN MECANIQUE STATISTIQUE

L'objet de la mécanique statistique, base de ce travail, est de fournir une théorie moléculaire relative à l'étude des propriétés de systèmes de taille macroscopique. Toutefois, des facteurs tels que le grand nombre de degrés de liberté des systèmes à traiter (intervenant nécessairement lors de la résolution de la fonction de partition), le manque de symétrie du problème (par exemple, l'anisotropie des interactions moléculaires), sont des obstacles sérieux à l'utilisation des approches analytiques faisant le pont entre la théorie microscopique et les propriétés observables d'un système. En ce sens, les simulations par ordinateur, ou "expériences par ordinateur", permettent de simplifier ou même de contourner ce genre de problème par une reproduction d'un système physique et des propriétés qui le régissent. La variété de processus physico-bio-chimiques traités par les méthodes de simulations [III.1-III.7], tels la catalyse hétérogène (étude des phénomènes d'adsorption), la biochimie (étude de la solvation de molécules biologiques), la dynamique des fluides (application des méthodes de simulation aux phénomènes de non-équilibre), l'état solide (approche du comportement ferromagnétique d'un système de spins par le modèle d'Ising), les transitions de phases (état solide, liquide, gazeux, ou au sein même d'une couche de molécules adsorbées) ..., rendent compte de l'intérêt de ces dernières. Les simulations ajoutent une nouvelle dimension à l'investigation scientifique en établissant un rôle important de "réconciliation" entre les approches expérimentales et la théorie (formulation mathématique traduisant un modèle idéalisé utilisé pour prédire le comportement d'un système et/ou pour structurer et interpréter certains résultats expérimentaux). Une preuve supplémentaire de l'intérêt croissant pour les travaux publiés dans ce domaine de la recherche scientifique assistée par ordinateur(s) est la création du journal "Molecular Simulations" en 1987.

La théorie est susceptible de présenter un avantage sur l'expérience. Des informations difficilement accessibles expérimentalement peuvent être obtenues par traitement analytique ou par simulation du problème, en ayant cependant à l'esprit que le modèle du théoricien est par définition incomplet vis-à-vis de la réalité qu'il idéalise. Un modèle peut être volontairement simplifié, par exemple dans le but de se défaire de contributions peu propices à l'apparition d'une propriété particularisant un système, ou au contraire progressivement complété pour tendre vers une représentation significative de celui-ci. Mais c'est seulement sur base de la combinaison à la fois des méthodes de simulation, des formulations mathématiques et de l'expérimentation que l'on peut tenter une approche prédictive et interprétative des processus et états physico-chimiques.

Certaines limitations intrinsèques peuvent jouer défavorablement dans l'évaluation des propriétés d'un système étudié. La taille du système étudié et le "temps" durant lequel celui-ci est "observé" (c'est-à-dire la longueur de la simulation) en sont deux aspects importants. La réponse finale vers laquelle vont converger plus ou moins rapidement les résultats dépend fortement du modèle utilisé, des propriétés que l'on désire lui faire rendre compte (ces points seront traités ultérieurement dans ce chapitre), mais aussi des échelles de temps et d'espace sur lesquelles s'étend le phénomène

(telle la présence d'états métastables caractérisés par un temps de vie élevé lors de la simulation d'une transition de phases). Les causes sont notamment issues de la mémoire disponible sur l'ordinateur et du temps de calcul, paramètres qui doivent être considérés avant de définir le système ou le phénomène à étudier.

Le but des simulations est multiple. A savoir, à la fois:

- fournir un lien utile entre les théories analytiques et les méthodes expérimentales appliquées à des systèmes complexes, comme les zéolithes par exemple;

- permettre une comparaison des résultats simulés aux résultats obtenus par résolution d'une expression analytique issue de la théorie (statistique en l'occurrence), ce qui fournit une appréciation des conséquences d'approximations introduites dans l'expression théorique. Lors de la comparaison entre la théorie analytique et les simulations, il faudra toutefois distinguer si les désaccords possibles sont issus des approximations faites dans la théorie ou des approximations de base de l'Hamiltonien modèle;

- caractériser le système physique (potentiels d'interaction, forces intermoléculaires, géométrie du modèle,...) par comparaison entre les résultats simulés et les résultats expérimentaux correspondants. Dans ce cas, les paramètres intervenant dans la définition du modèle peuvent être modulés à volonté pour "coller" à la réalité. Ceci n'est pas évident *a priori* si le nombre de paramètres est très grand et permet un grand nombre de combinaisons possibles;

- fournir une approche non perturbatrice du comportement du système et, sur base des données microscopiques récoltées tout au long des simulations, interpréter et caractériser les valeurs moyennes résultantes, valeurs théoriquement comparables aux observables macroscopiques. C'est dans cette optique que se situe le travail présenté dans cette thèse qui concernera l'étude des propriétés à l'équilibre et des propriétés dynamiques de systèmes classiques (caractérisés par un Hamiltonien H décrit classiquement) à plusieurs corps.

L'évaluation des propriétés d'un système de taille macroscopique (au sens de l'échantillon utilisé par un expérimentateur), tels les systèmes zéolithiques ou plus particulièrement les interactions zéolithes-adsorbats nécessite l'utilisation de fonctions d'énergie potentielle d'interaction peu simples et un grand nombre de particules. Ceci reste vrai même si le nombre de degrés de liberté est aussi réduit que possible (négligence des vibrations du réseau et des vibrations intramoléculaires de l'adsorbat). De ce fait, la fonction de partition d'un tel système, qui rend possible le calcul d'un grand nombre de propriétés thermodynamiques, n'est pas calculable. Mais certaines de ces informations, enrichies de quantités structurales et dynamiques sont obtenues par simulation sur ordinateurs. Dans ce but, les méthodes théoriques de la mécanique statistique telles que la méthode Monte Carlo et la dynamique moléculaire sont utilisées pour étudier des modèles de "grande" taille rendant possible la détermination du comportement de molécules en interaction avec un grand nombre d'autres particules, tels les atomes du réseau zéolithique et les molécules voisines. Dans l'étude de systèmes constitués de particules en interaction, l'énergie de configuration (énergie potentielle totale d'interaction) et les forces correspondantes sont évaluées à partir d'équations analytiques de l'énergie potentielle

d'interaction, ajustées à l'aide de données expérimentales ou de calculs issus de la mécanique quantique. La simulation par ordinateur de systèmes moléculaires se résume alors à une intégration numérique de l'expression de l'énergie moyenne par un échantillonnage des configurations du système (disposition dans l'espace à trois dimensions des molécules les unes par rapport aux autres et par rapport au réseau) réalisé de manière probabiliste (Monte Carlo) ou déterministe (dynamique moléculaire). Par "probabiliste", nous entendons que les configurations du système sont créées successivement à l'aide de nombres aléatoires tandis que par "déterministe", celles-ci sont créées par résolution des équations classiques du mouvement (Newton, Euler). La précision de l'énergie moyenne est directement fonction de la qualité du potentiel intermoléculaire.

Dans ce chapitre, nous présenterons en premier lieu les fondements théoriques de la méthode Monte Carlo (MC), ensuite ceux de la dynamique moléculaire (DM) appliqués au traitement de molécules rigides, et décrirons finalement les conditions nécessaires pour définir un modèle tendant vers une réalité physique, c'est-à-dire:

- la géométrie du modèle ferriérite-eau utilisé pour nos simulations,
- les caractéristiques du modèle, à savoir un réseau zéolithique rigide et fixé dans l'espace, et des molécules d'eau rigides soumises aux mouvements de translation et de rotation,
- la forme analytique décrivant l'énergie potentielle des molécules interagissant entre elles et avec le réseau, qui va notamment donner un volume aux atomes via la contribution répulsive du potentiel,
- les schémas numériques proposés pour simuler un système infini au départ d'un modèle dont la taille est limitée.

III.A. Méthodologie du processus de simulation Monte Carlo

III.A.1. Définition

Les problèmes traités par les méthodes Monte Carlo (MC) sont de nature stochastique ou déterministe suivant qu'ils sont ou non reliés directement au comportement et aux résultats de processus aléatoires.

Dans le cas d'un problème stochastique, l'approche MC la plus simple consiste à observer des nombres aléatoires, choisis de telle façon qu'ils simulent directement le processus physique stochastique et permettent d'inférer la solution à partir du comportement de ces nombres ¹.

L'idée de base de l'approche MC traitant des systèmes déterministes est de remplacer la formulation mathématique d'un problème insoluble par une "expérience". Etant déterministe, un tel système n'a pas de lien direct avec des processus aléatoires; mais si l'expression formelle décrit en fait un phénomène stochastique sous-jacent, le problème déterministe sera résolu par une simulation MC

de ce phénomène stochastique. Les résultats MC sont donc entachés d'erreurs statistiques (fluctuations) puisqu'ils seront issus de l'observation de données aléatoires. Pour réduire les erreurs, on simule successivement un grand nombre d'événements [III.8, III.9].

Les méthodes MC sont donc des processus d'échantillonnage utilisés pour simuler directement un problème purement statistique ou pour résoudre une formulation analytique compliquée en construisant un modèle stochastique en accord avec le problème analytique. Dans les deux cas, un élément du hasard est introduit selon des règles préalablement définies. Un grand nombre d'événements aléatoires sont créés et analysés selon les règles de la statistique.

Dans le cas d'un problème déterministe, telle l'évaluation d'une intégrale ou la résolution d'une équation différentielle, on recherche et analyse par la statistique un processus aléatoire dont le résultat est numériquement équivalent à la solution du problème. Deux raisons principales encouragent l'utilisation de méthodes MC pour la résolution de problèmes déterministes. Premièrement, la complexité du problème peut être telle que les techniques théoriques connues sont inutilisables. Deuxièmement, la méthode de résolution peut être connue, mais pratiquement irréalisable [III.10]. Citons l'exemple d'une intégrale multidimensionnelle à résoudre, telle la fonction de partition d'un système caractérisé par un grand nombre de degrés de liberté.

Afin de fixer les idées, nous proposons quelques exemples (qui peuvent bien évidemment être analytiquement résolus) mais qui mettent en évidence le schéma général suivi par un processus de résolution MC [III.11].

Soit l'intégrale à calculer:

$$\int_a^b f(x) dx \quad ; \quad y_i = f(x_i) \quad \text{(III.A.1)}$$

Le processus MC crée un ensemble de coordonnées aléatoires (x_i, y_i) , $i = 1, \dots, M$ tel un jeu de fléchettes pour lesquelles la cible est l'aire sous la courbe définie par la fonction $f(x)$.

Le couple (x_i, y_i) correspond à un lancé réussi si $y_i \leq f(x_i)$ et l'aire sous la courbe est approchée par:

¹ Par exemple, le développement d'une population d'insectes sera étudié sur base de statistiques de vie et de reproduction. Un ensemble de nombres aléatoires représentera l'âge des insectes au moment de la reproduction et à leur mort. Le même processus est suivi pour la descendance. Un échantillon aléatoire d'une population est obtenu et analysé comme si les données étaient récoltées au départ d'une population réelle. Il semble, d'après la littérature, que l'origine d'une telle utilisation de nombres aléatoires en tant qu'outil de recherche soit issue de travaux durant la seconde guerre mondiale relatifs à la mise au point de la bombe atomique. Ces applications impliquaient la simulation directe des problèmes probabilistes concernant la diffusion de neutrons dans un matériau fissile [III.8].

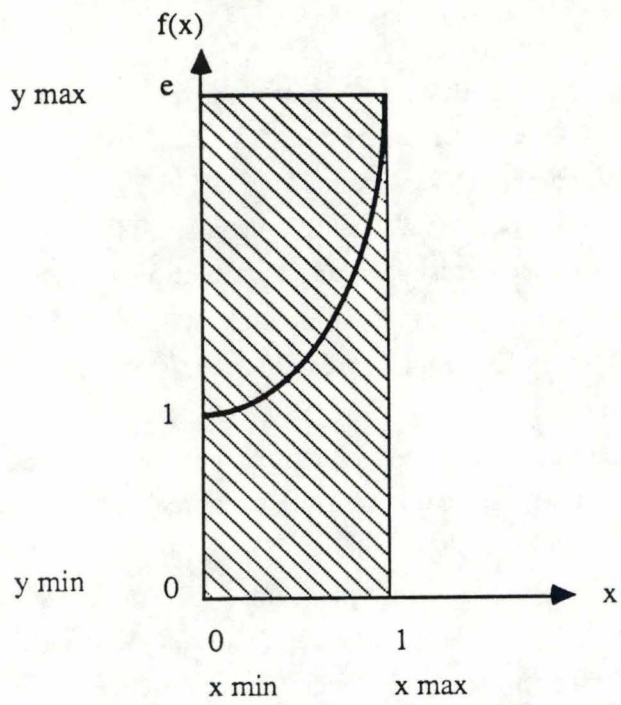


Fig. III.1 Représentation graphique de la fonction à intégrer $f(x) = \exp(x)$ (relation III.A.3). La surface hachurée met en évidence la surface totale de la relation III.A.2.

$$\int_a^b f(x) dx = \frac{\text{nombre d'essais réussis}}{\text{nombre total d'essais}} * \text{surface totale} \quad (\text{III.A.2})$$

La surface totale est définie par les intervalles numériques (x_{\max} - x_{\min}) et (y_{\max} - y_{\min}) dans lesquels sont choisis x_i et y_i (Fig. III.1).

A titre d'exemple, calculons l'intégrale définie:

$$\int_0^1 e^x dx = 1.71828... \quad ; \quad f(x) = e^x \quad (\text{III.A.3})$$

Par la méthode Monte Carlo, nous obtenons pour un nombre croissant d'essais, les résultats suivants:

Nombre d'essais	Valeur de l'intégrale obtenue par simulation
2 000	1.7112
102 000	1.7210
202 000	1.7182

Un domaine d'application de la méthode MC concernant la résolution numérique d'équations différentielles est celui de la cinétique chimique [III.12, III.13] pour lequel les équations de vitesse sont interprétées en termes de probabilités. Par exemple, considérons une réaction du premier ordre caractérisée par la constante de vitesse k ,



l'évolution de la concentration du réactif A en fonction du temps est donnée par:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad ; \quad [A]_t = [A]_0 e^{-kt} \quad (\text{III.A.4b})$$

Lors de la résolution numérique, le volume dans lequel se déroule la réaction est symbolisé par la constante V . Un essai correspondant à un événement de la réaction est défini comme suit: un nombre aléatoire ξ est comparé au produit $k[A]$. La réaction chimique a lieu si $k[A] \geq \xi$. Dans ce cas, la concentration de A est réduite et celle de B augmentée de la valeur $\frac{1}{V}$: $[A] = [A] - \frac{1}{V}$ et $[B] = [B] + \frac{1}{V}$. Ainsi si $[A]$ diminue, la probabilité d'observer une réaction diminuera. Dans le cas de réactions couplées pour lesquelles plusieurs vitesses de réaction sont définies, le test pour déterminer l'occurrence d'une réaction consistera à comparer un nombre aléatoire ξ à l'une des réactions

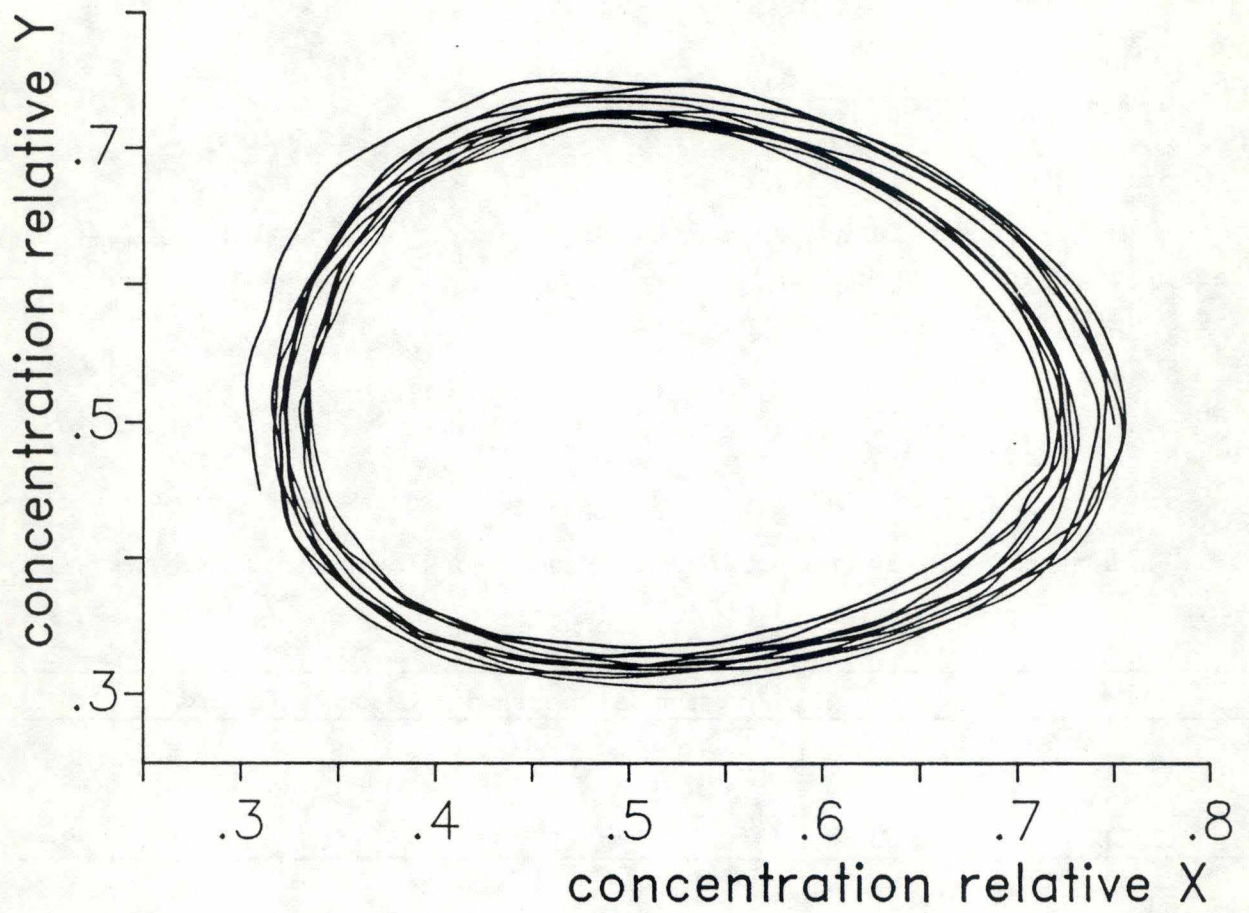
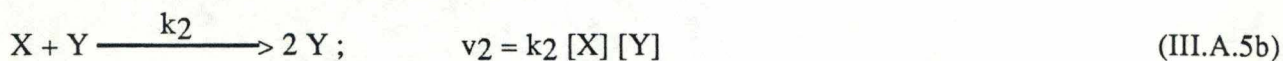
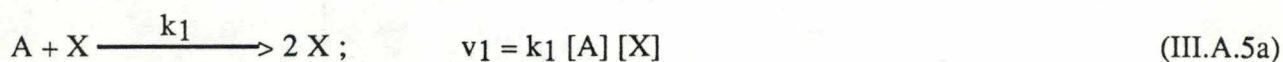


Fig. III.2 Evolution de la concentration [X] par rapport à la concentration [Y] pour le système d'équations de Lotka-Volterra simulé par la méthode Monte Carlo.

sélectionnées aléatoirement. Nous avons choisi de traiter à titre exemplatif le système de Lotka-Volterra correspondant aux équations chimiques suivantes:



Les conditions initiales suivantes sont utilisées^a:

[A]	1. (valeur constante)	V	25 000.
[X]	0.75	k ₁	1.
[Y]	0.5	k ₂	2.
[B]	0.	k ₃	1.

^aLe programme travaille en unités réduites, par conséquent les paramètres sont sans dimensions.

La création de 2 000 000 d'étapes par la méthode Monte Carlo permet de simuler l'évolution de la concentration [X] par rapport à la concentration [Y], comme représenté à la figure III.2.

Dès à présent, nous appliquons la méthode MC d'après son aptitude à estimer les intégrales multidimensionnelles par un échantillonnage de l'intégrand réalisé à l'aide de nombres aléatoires [III.14].

III.A.2. Méthodologie

a) Valeurs moyennes et distribution

Supposons que x soit une variable qui puisse prendre uniquement des valeurs discrètes x_i ($i = 1, \dots, N$), avec respectivement une probabilité $P(x_i)$ vers laquelle tend la fréquence relative d'apparition de x_i dans l'échantillon si la taille de celui-ci tend vers l'infini. La valeur moyenne de cette variable est définie par:

$$\langle x \rangle = \frac{\sum_i x_i P(x_i)}{\sum_i P(x_i)} \quad (\text{III.A.6})$$

Plus généralement, si $f(x)$ est une fonction de la variable x , sa moyenne équivaut à:

$$\langle f(x) \rangle = \frac{\sum_i f(x_i) P(x_i)}{\sum_i P(x_i)} \quad (\text{III.A.7})$$

Dans le cas où x est une variable continue et $f(x)$ une fonction continue, les valeurs moyennes seront alors définies comme:

$$\langle x \rangle = \frac{\int x P(x) dx}{\int P(x) dx} \quad (\text{III.A.8})$$

$$\langle f(x) \rangle = \frac{\int f(x) P(x) dx}{\int P(x) dx} \quad (\text{III.A.9})$$

où $P(x) dx$ correspond à la probabilité de trouver x dans l'intervalle $(x, x+dx)$.

b) Calcul de moyennes dans l'ensemble canonique

Comme nous l'avons montré dans le chapitre concernant la mécanique statistique, l'évaluation des propriétés macroscopiques d'un fluide fait appel à la fonction de partition, solution d'une intégrale multidimensionnelle. La méthode MC est dès lors appliquée à la mécanique statistique de systèmes à l'équilibre en calculant les moyennes d'ensemble statistique du système classique constitué de plusieurs particules en interaction:

$$\langle f \rangle = \frac{\int \dots \int f(q^{3N}, p^{3N}) e^{-H(q^{3N}, p^{3N})/kT} dq^{3N} dp^{3N}}{\int \dots \int e^{-H(q^{3N}, p^{3N})/kT} dq^{3N} dp^{3N}} \quad (\text{III.A.10})$$

$$\langle f \rangle = \int \dots \int f(q^{3N}, p^{3N}) \Pi(q^{3N}, p^{3N}) dq^{3N} dp^{3N} \quad (\text{III.A.11})$$

où $f(q^{3N}, p^{3N})$ est une quantité dépendant des positions q et impulsions p de l'ensemble des N particules du système (définissant l'état microscopique dans lequel il se trouve) dans l'espace à trois dimensions et caractérisé par l'Hamiltonien $H(q^{3N}, p^{3N})$. La moyenne de la propriété f est effectuée sur base de la fonction densité de probabilité $\Pi(q^{3N}, p^{3N})$:

$$\Pi(q^{3N}, p^{3N}) = \frac{e^{-H(q^{3N}, p^{3N})/kT}}{\int \dots \int e^{-H(q^{3N}, p^{3N})/kT} dq^{3N} dp^{3N}} \quad (\text{III.A.12})$$

La méthode MC (conventionnelle) estime de telles moyennes pour des systèmes modèles. Considérons une collection de N particules qui évoluent dans un volume V fixé, à température T , et qui interagissent entre elles. Le système est caractérisé par les trois variables thermodynamiques (N , V , T) indépendantes et chaque particule i est décrite par six variables (trois variables définissant la position et trois variables définissant l'impulsion). L'ensemble des $6N$ variables décrit lui-même un état du système caractérisé par l'Hamiltonien H représenté par un point dans l'espace de phases.

Dans l'exemple de l'énergie potentielle d'interaction du système $U(q^N)$, une propriété qui ne dépend que des variables configurationnelles $q^N = \{q_1, q_2, \dots, q_N\}$ des N particules du fluide, la valeur moyenne $\langle U_c \rangle$ s'écrira:

$$\langle U_c \rangle = \frac{\int \dots \int U(q^N) e^{-H(q^N, p^N)/kT} dq^N dp^N}{\int \dots \int e^{-H(q^N, p^N)/kT} dq^N dp^N} \quad (\text{III.A.13})$$

L'Hamiltonien du système est la somme de l'énergie cinétique T (dépendant des impulsions des particules) et de l'énergie potentielle U (dépendant des positions):

$$H = T(\mathbf{p}^N) + U(\mathbf{q}^N) \quad (\text{III.A.14})$$

il est dès lors possible de factoriser l'expression de l'énergie moyenne $\langle U_c \rangle$ en une intégrale sur les positions et une intégrale sur les impulsions, et la relation (III.A.13) devient:

$$\langle U_c \rangle = \frac{\int U(\mathbf{q}^N) e^{-U(\mathbf{q}^N)/kT} d\mathbf{q}^N}{\int e^{-U(\mathbf{q}^N)/kT} d\mathbf{q}^N} \quad (\text{III.A.15})$$

La partie sur les impulsions est ainsi éliminée et $\langle U_c \rangle$ représente la contribution configurationnelle à la valeur totale de l'énergie interne associée au système. En écrivant l'expression (III.A.15) sous la forme suivante:

$$\langle U_c \rangle = \int U(\mathbf{q}^N) \Pi(\mathbf{q}^N) d\mathbf{q}^N \quad (\text{III.A.16})$$

la fonction $\Pi(\mathbf{q}^N)$:

$$\Pi(\mathbf{q}^N) = \frac{e^{-U(\mathbf{q}^N)/kT}}{\int e^{-U(\mathbf{q}^N)/kT} d\mathbf{q}^N} \quad (\text{III.A.17})$$

est la distribution de probabilité normalisée de Boltzmann des états configurationnels d'un système à l'équilibre thermique.

Puisque, pour le nombre N de particules du système, le nombre de configurations nécessaires pour représenter les états configurationnels possibles du système est infini, le calcul séparé des deux intégrales n'est pas réalisable. A titre indicatif, même pour traiter le cas d'un système caractérisé par un nombre fini d'états possibles tel le modèle d'Ising en ferromagnétisme, Fosdick [III.15] estime à $4 \cdot 10^{16}$ ans le temps requis pour évaluer 2^{100} termes d'un réseau carré (10×10) à concurrence de $1 \cdot 10^{-6}$ seconde par terme. Dès lors, l'idée de base de la méthode MC sera de calculer numériquement le rapport de ces deux intégrales (résoudre (III.A.16)) en sélectionnant aléatoirement un ensemble d'états configurationnels $\{\mathbf{q}^N\}$.

c) Méthode "Crude Monte Carlo"

Pour chaque configuration j créée à l'aide de nombres aléatoires, l'énergie d'interaction totale $U_j(\mathbf{q}^N)$ et le poids statistique $\exp(-U_j(\mathbf{q}^N)/kT)$ sont calculés. La moyenne $\langle U_c \rangle$, basée sur le produit

$U_j(\mathbf{q}^N) \cdot \Pi_j(\mathbf{q}^N)$ est effectuée sur l'ensemble des M configurations engendrées dans l'espace discrétisé des configurations, selon:

$$\langle U_c \rangle = \frac{\sum_{j=1}^M U_j(\mathbf{q}^N) \cdot e^{-U_j(\mathbf{q}^N)/kT}}{\sum_{j=1}^M e^{-U_j(\mathbf{q}^N)/kT}} \quad (\text{III.A.18})$$

Mais en pratique, cette technique n'est pas fiable car seules les configurations de basse énergie présentent un poids statistique suffisamment important pour contribuer significativement à la moyenne $\langle U_c \rangle$. En échantillonnant un nombre fini de configurations, très peu interviennent de façon déterminante dans le calcul de la moyenne. Pour éviter la création d'un état trop énergétique, donc trop peu probable, l'échantillonnage est dès lors concentré dans la région intéressante de l'espace des configurations. Cette pratique est appelée "Importance Sampling".

d) "Importance Sampling"

Dans le cas de la technique "d'Importance Sampling", les configurations ne sont pas choisies de manière uniforme (selon une distribution de probabilité rectangulaire) mais selon une distribution de probabilité telle que la proportion des configurations échantillonnées participant à la moyenne soit augmentée. L'algorithme proposé par Metropolis *et al.* [III.16] est une technique qui permet la création d'une distribution de probabilités quelle que soit la valeur du nombre N de particules appartenant au système. De cette manière, les états configurationnels \mathbf{q}^N créés obéissent déjà à la distribution $\Pi(\mathbf{q}^N)$ de l'équilibre de telle manière que les valeurs U_j précédemment uniformément distribuées ne doivent plus être pondérées par la distribution de probabilité $\Pi_j(\mathbf{q}^N)$ lors du calcul de la moyenne $\langle U_c \rangle$.

Le schéma suivant est proposé dans l'article original de Metropolis [III.16] qui traite explicitement le problème à deux dimensions. Connaissant la position des N particules dans un "volume" V donné, à deux dimensions, l'énergie potentielle $U(\mathbf{q}^N)$ du système est calculée. Les particules sont déplacées successivement vers une nouvelle position (x', y') au départ de leur position initiale (x, y) selon:

$$x' = x + \Delta r \xi_1 \quad (\text{III.A.19a})$$

$$y' = y + \Delta r \xi_2 \quad (\text{III.A.19b})$$

où Δr est le déplacement maximal permis et ξ_j sont des nombres aléatoires compris entre -1 et +1. De cette façon, une particule est susceptible d'être déplacée dans un carré de côté $2\Delta r$ centré en (x, y) . La variation d'énergie ΔU entre l'état final et l'état initial détermine l'acceptation ou non du mouvement.

Si $\Delta U < 0$, c'est-à-dire que le système se trouve dans un état configurationnel plus stable, le mouvement est permis et la particule adopte sa nouvelle position. Par contre, si $\Delta U > 0$, le mouvement n'est accepté que s'il est suffisamment probable. Pour vérifier cette condition, un nombre aléatoire ξ_3 est sélectionné entre 0 et 1 et la molécule adopte sa nouvelle position si $\exp(-\Delta U/kT) > \xi_3$. Dans le cas contraire, la position initiale est conservée. Pour effectuer le calcul de la moyenne $\langle U_c \rangle$, tous les états j ($j=1, \dots, M$) sont considérés, qu'ils soient issus de déplacements acceptés ou non. Ainsi:

$$\langle U_c \rangle = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M U_j \quad (\text{III.A.20})$$

e) Algorithme Metropolis

Nous voulons montrer ici comment l'algorithme Metropolis, au départ d'états d'un système obéissant à une distribution de probabilité quelconque, mène à la création d'un ensemble d'états indépendants obéissant à la distribution de probabilité imposée (dans notre cas, la distribution de Boltzmann) [III.17]. Nous parlerons indifféremment d'états, d'états configurationnels, ou de configurations du système. Cet algorithme est utilisé dans les situations où il est nécessaire de créer un ensemble de variables s_i réparties selon une distribution de probabilité $W(s_1, s_2, \dots, s_M)$ pour laquelle l'ensemble des variables s_i représente, dans notre travail, l'ensemble (au sens statistique du terme) des configurations q^N_i ($i=1, \dots, M$) du système créées par la simulation. Cette distribution W correspond donc à la probabilité que la 1^{ère} configuration soit caractérisée par q^N_1 , la 2^{ième} par q^N_2, \dots , c'est-à-dire à la fonction de distribution de probabilité de Boltzmann $\exp(-U(q^N)/kT)$ décrite auparavant. Par convention, un ensemble des états i du système obéissant à la fonction de distribution W sera représenté par un vecteur \mathbf{W} (W_i, \dots, W_M).

Pour montrer comment une simulation faisant appel à des nombres aléatoires uniformément distribués permet d'obtenir les caractéristiques d'un système obéissant à un équilibre thermique donné, il faut se tourner vers un traitement formel du processus d'échantillonnage via la théorie des chaînes de Markov.

Le processus de Markov [III.8, III.18]

"Would you tell me, please, which way I ought to walk from here?"

"That depends a good deal on where you want to get to", said the Cat.

"I don't much care where", said Alice.

"Then it doesn't matter which way you walk", said the Cat.

Lewis Carroll.

L'idée est de définir une chaîne de Markov dans l'espace des configurations. Cette chaîne doit être construite pour que la distribution de probabilité limite Π qui lui est associée soit unique. Dans ce but, considérons un cheminement aléatoire (random walk) parmi les points de l'espace des configurations (représentant chacun d'eux un état du système caractérisé par un ensemble q^N de coordonnées) numérotés $i = 1, 2, 3 \dots$. Le processus de ce cheminement aléatoire est appelé "processus de Markov" si la probabilité de se trouver au point j à la $(n+1)$ ième étape ne dépend que du point i au "temps" n . Nous noterons cette probabilité conditionnelle, indépendante du temps, $p(j \leftarrow i) = p_{ji}$. Le processus de Markov est donc caractérisé par une matrice \mathbf{P} de probabilités de transition p_{ij} , et forme ce que l'on appelle une chaîne de Markov avec probabilités de transition stationnaires. Son rôle est de créer, au départ d'un ensemble d'états i obéissant à une distribution initiale non physique $Q(0)$, noté $Q(0)$, un ensemble d'états j obéissant à la distribution Π , noté Π .

Avant de poursuivre cette étude théorique, définissons maintenant la probabilité de transition en x -étapes $p^{(x)}_{ji}$, qui représente la probabilité pour le système de se trouver à l'état j au "temps" $n+x$, étant donné qu'il était à l'état i au "temps" n . Ainsi $p^{(1)}_{ji} = p_{ji}$.

La probabilité de se trouver à l'état j au "temps" n , quel que soit l'état i précédent est donc donnée par la distribution de probabilité $Q_j(n)$ à laquelle obéit l'état j :

$$Q_j(n) = \sum_i p_{ji} Q_i(n-1) \quad (\text{III.A.21})$$

Usant de la notation matricielle $\mathbf{Q}(n) = (Q_1(n) \ Q_2(n) \ \dots \ Q_M(n))$, l'expression (III.A.21) s'écrit:

$$\mathbf{Q}(n) = \mathbf{P} \mathbf{Q}(n-1) \quad (\text{III.A.22})$$

$$\mathbf{Q}(n) = \mathbf{P}^n \mathbf{Q}(0) \quad (\text{III.A.23})$$

C'est-à-dire que par application répétée de \mathbf{P} au départ d'un ensemble initial d'états obéissant à $Q(0)$, on définit un nouvel ensemble d'états obéissant à la distribution de probabilité $Q(n)$ qui, à long terme, doit être identique à la distribution de probabilité Π désirée pour que la simulation soit menée avec succès.

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \mathbf{P}^n \mathbf{Q}(0) = \Pi \quad (\text{III.A.24})$$

Mais il faut aussi s'assurer qu'une fois la distribution de probabilité Π atteinte, des applications ultérieures de \mathbf{P} ne serviront qu'à créer des états appartenant toujours au même ensemble caractérisé par Π , qui doit être la seule et unique distribution limite:

$$\mathbf{P} \Pi = \Pi \quad (\text{III.A.25})$$

α) L'atteinte de la distribution limite et sa conservation seront garanties si les conditions suivantes sont respectées:

$$1) \sum_j p_{ji} = 1 \quad (\text{III.A.26})$$

puisque la matrice \mathbf{P} des probabilités de transition permet toujours le passage d'un état i vers un autre (quel qu'il soit).

$$2) p_{ji} > 0 \quad (\text{III.A.27})$$

représente formellement la condition forte d'ergodicité. Cette condition signifie qu'il existe une probabilité non-nulle pour tout état initial de se retrouver en n'importe quel état final en une seule étape de la chaîne de Markov (en une seule application de la matrice \mathbf{P}). La chaîne de Markov est dite irréductible. De ce fait $p_{ii} \neq 1$, c'est-à-dire que le système peut ne pas conserver l'état dans lequel il se trouve.

$$3) \sum_i Q_i = 1 \quad (\text{III.A.28})$$

car à chaque étape de la chaîne de Markov, le système sera certainement dans un des états permis.

Un processus de Markov satisfait à ces trois conditions.

La matrice \mathbf{P} des probabilités de transition est aussi choisie pour satisfaire une autre condition appelée "detailed balance" ou condition de microréversibilité:

$$4) p_{ji} \Pi_i = p_{ij} \Pi_j \quad (\text{III.A.29})$$

qui assure que, pour le processus de Markov défini par \mathbf{P} , le vecteur $\mathbf{\Pi}$ auquel appartient Π_i est bien un vecteur propre de \mathbf{P} avec une valeur propre associée égale à 1 (v. relation (III.A.25)). Ceci peut être montré de la manière suivante. Au départ de la condition de microréversibilité (III.A.29), une sommation sur i sur chaque membre de l'égalité est effectuée:

$$\sum_i p_{ji} \Pi_i = \sum_i p_{ij} \Pi_j \quad (\text{III.A.30a})$$

$$= \Pi_j \sum_i p_{ij} \quad (\text{III.A.30b})$$

$$= \Pi_j \cdot 1 \quad (\text{de par la relation (III.A.26)}) \quad (\text{III.A.30c})$$

$$\sum_i p_{ji} \Pi_i = \Pi_j \quad (\text{III.A.30d})$$

$$\mathbf{P} \mathbf{\Pi} = \mathbf{\Pi} \quad (\text{III.A.30e})$$

En conclusion, \mathbf{P} conserve $\mathbf{\Pi}$, et $\mathbf{\Pi}$ est appelé point fixe du processus de Markov ou distribution stationnaire.

β) Il faut maintenant montrer que Π est unique; c'est-à-dire qu'au départ d'un ensemble initial quelconque, l'ensemble asymptotique (vers lequel la simulation converge) est toujours Π . Pour cela, il est plus aisé de définir une "distance" dans l'espace des distributions de probabilité.

Soit $d(Q(1), Q(2))$, la distance entre deux distributions $Q(1)$ et $Q(2)$:

$$d(Q(1), Q(2)) = \sum_i |Q_i(1) - Q_i(2)| \quad (\text{III.A.31})$$

Pour que d soit qualifiée de distance, il est nécessaire que:

$$d(Q(1), Q(1)) = 0 \quad (\text{III.A.32a})$$

$$d(Q(1), Q(2)) > 0 \quad \text{si } Q(1) \neq Q(2) \quad (\text{III.A.32b})$$

$$d(Q(1), Q(2)) = d(Q(2), Q(1)) \quad (\text{III.A.32c})$$

$$d(Q(1), Q(2)) + d(Q(2), Q(3)) \geq d(Q(1), Q(3)) \quad (\text{III.A.32d})$$

Les relations (III.A.32a-III.32c) se déduisent au départ de la relation (III.A.31). La dernière (III.A.32d) se démontre de la manière suivante:

$$d(Q(1), Q(3)) = \sum_i |Q_i(1) - Q_i(2) + Q_i(2) - Q_i(3)| \quad (\text{III.A.33a})$$

$$\leq \sum_i |Q_i(1) - Q_i(2)| + \sum_i |Q_i(2) - Q_i(3)| \quad (\text{III.A.33b})$$

$$\leq d(Q(1), Q(2)) + d(Q(2), Q(3)) \quad (\text{III.A.33c})$$

Considérons les théorèmes suivants:

Théorème 1. "Si P satisfait la condition forte d'ergodicité, alors: $d(PQ(1), PQ(2)) \leq \alpha d(Q(1), Q(2))$; avec $\alpha < 1$ pour toutes distributions $Q(1), Q(2)$ ". C'est-à-dire que si P est appliquée à deux distributions différentes, la distance entre les deux nouvelles distributions est réduite par rapport à la distance entre les distributions initiales et la réponse tend vers une seule et même distribution.

Pour montrer ce fait, considérons le raisonnement suivant:

a) Si $Q(1) = Q(2)$, alors le théorème est démontré;

b) Si $Q(1) \neq Q(2)$, on définit la variation $\Delta Q_i = Q_i(1) - Q_i(2)$. Alors: (III.A.34)

$$d(PQ(1), PQ(2)) = \sum_i |PQ_i(1) - PQ_i(2)| \quad (\text{III.A.35a})$$

$$d(\mathbf{P} \mathbf{Q}(1), \mathbf{P} \mathbf{Q}(2)) = \sum_i \left| \sum_j p_{ij} Q_j(1) - \sum_j p_{ij} Q_j(2) \right| \quad (\text{III.A.35b})$$

$$= \sum_i \left| \sum_j (p_{ij} Q_j(1) - p_{ij} Q_j(2)) \right| \quad (\text{III.A.35c})$$

$$= \sum_i \left| \sum_j p_{ij} \Delta Q_j \right| \quad (\text{III.A.35d})$$

La sommation interne est portée sur deux domaines; une région où $\Delta Q > 0$ (notée \sum_{j^+}) et une région pour laquelle $\Delta Q < 0$ (notée \sum_{j^-}). La relation (III.A.35d) s'écrit alors:

$$d(\mathbf{P} \mathbf{Q}(1), \mathbf{P} \mathbf{Q}(2)) = \sum_i \left| \sum_{j^+} p_{ij} \Delta Q_j + \sum_{j^-} p_{ij} \Delta Q_j \right| \quad (\text{III.A.36a})$$

$$= \sum_i \left| \left| \sum_{j^+} p_{ij} \Delta Q_j \right| - \left| \sum_{j^-} p_{ij} \Delta Q_j \right| \right| \quad (\text{III.A.36b})$$

et d'après l'identité suivante: $||x| - |y|| = |x| + |y| - 2 \min(|x|, |y|)$,

$$d(\mathbf{P} \mathbf{Q}(1), \mathbf{P} \mathbf{Q}(2)) = \sum_i \left(\sum_{j^+} p_{ij} \Delta Q_j - \sum_{j^-} p_{ij} \Delta Q_j \right) - 2 \sum_i \min \left(\left| \sum_{j^+} p_{ij} \Delta Q_j \right|, \left| \sum_{j^-} p_{ij} \Delta Q_j \right| \right) \quad (\text{III.A.36c})$$

$$= \sum_i \sum_j p_{ij} |\Delta Q_j|$$

$$- 2 \sum_i \min \left(\left| \sum_{j^+} p_{ij} \Delta Q_j \right|, \left| \sum_{j^-} p_{ij} \Delta Q_j \right| \right) \quad (\text{III.A.36d})$$

$$\begin{aligned}
d(\mathbf{P} \mathbf{Q}(1), \mathbf{P} \mathbf{Q}(2)) &= \sum_j |\Delta Q_j| \text{ (par analogie avec la relation (III.A.26))} \\
&- 2 \sum_i \min \left(\left| \sum_{j^+} p_{ij} \Delta Q_j \right|, \left| \sum_{j^-} p_{ij} \Delta Q_j \right| \right) \quad \text{(III.A.36e)} \\
&\leq \sum_j |\Delta Q_j| \\
&- 2 \sum_i \min \left(\min p_{ij} \left| \sum_{j^+} \Delta Q_j \right|, \min p_{ij} \left| \sum_{j^-} \Delta Q_j \right| \right) \quad \text{(III.A.36f)}
\end{aligned}$$

D'autre part, si nous considérons les relations (III.A.28) et (III.A.34), il est alors possible d'écrire:

$$\sum_{j^+} \Delta Q_j + \sum_{j^-} \Delta Q_j = \sum_j \Delta Q_j = \sum_j (Q_j(1) - Q_j(2)) = \sum_j Q_j(1) - \sum_j Q_j(2) = 1 - 1 = 0 \quad \text{(III.A.37)}$$

D'où nous tirons que:

$$\sum_{j^+} \Delta Q_j = - \sum_{j^-} \Delta Q_j \quad \text{(III.A.38a)}$$

$$\left| \sum_{j^+} \Delta Q_j \right| = \left| \sum_{j^-} \Delta Q_j \right| = \frac{1}{2} \sum_j |\Delta Q_j| \quad \text{(III.A.38b)}$$

Or par définition:

$$\sum_j |\Delta Q_j| = \sum_j |Q_j(1) - Q_j(2)| = d(\mathbf{Q}(1), \mathbf{Q}(2)) \quad \text{(III.A.38c)}$$

Notons $\min p_{ij} = p_{\min}^i > 0$. En combinant (III.A.38c) et (III.A.38b), au départ de l'expression (III.A.36f), nous obtenons:

$$\begin{aligned}
d(\mathbf{P} \mathbf{Q}(1), \mathbf{P} \mathbf{Q}(2)) &\leq \sum_j |\Delta Q_j| \\
&- 2 \sum_i \min \left(p_{\min}^i \left| \sum_{j^+} \Delta Q_j \right|, p_{\min}^i \left| \sum_{j^-} \Delta Q_j \right| \right) \quad \text{(III.A.39a)}
\end{aligned}$$

$$d(PQ(1), PQ(2)) \leq d(Q(1), Q(2))$$

$$- 2 \sum_i \min \left(p_{\min}^i \left| \sum_{j^+} \Delta Q_j \right|, p_{\min}^i \left| \sum_{j^-} \Delta Q_j \right| \right) \quad (\text{III.A.39b})$$

$$\leq d(Q(1), Q(2)) - 2 \sum_i \left(p_{\min}^i \frac{1}{2} \left| \sum_j \Delta Q_j \right| \right) \quad (\text{III.A.39c})$$

$$\leq d(Q(1), Q(2)) - 2 \sum_i p_{\min}^i \frac{1}{2} d(Q(1), Q(2)) \quad (\text{III.A.39d})$$

$$\leq d(Q(1), Q(2)) \left(1 - \sum_i p_{\min}^i \right) \quad (\text{III.A.39e})$$

ce qui prouve que $\alpha < 1$, puisque $\sum_i p_{\min}^i > 0$.

Au départ d'une distribution de probabilité $Q(0)$, il est donc possible de créer une séquence de distributions Q, PQ, P^2Q, \dots, P^nQ par applications successives de la matrice P de Markov fortement ergodique. Pour prouver que cette séquence converge vers une limite unique $\Pi = P^\infty Q$, considérons ce second théorème.

Théorème 2. "La séquence $(Q, PQ, P^2Q, \dots, P^nQ, \dots, P^{n'}Q)$ est telle que pour toute valeur ϵ petite, il existe un nombre entier M tel que $0 \leq d(P^nQ, P^{n'}Q) < \epsilon$, quelles que soient les valeurs de n et n' supérieures à M ". C'est-à-dire qu'une distribution converge d'autant plus vers une distribution limite unique pour autant que le nombre d'applications de P soit suffisamment grand. Pour démontrer ce théorème, considérons le raisonnement suivant:

a) Si la distribution limite Π est préservée par P , la démonstration est triviale;

b) Dans le cas contraire, par application répétée de la relation (III.A.32d), on écrit:

$$d(P^nQ, P^{n'}Q) \leq d(P^nQ, P^M Q) + d(P^M Q, P^{n'}Q) \quad (\text{III.A.40a})$$

$$\leq \dots$$

$$\leq \sum_{k=0}^{n-M-1} d(P^{M+k}Q, P^{M+k+1}Q) + \sum_{k'=0}^{n'-M-1} d(P^{M+k'}Q, P^{M+k'+1}Q) \quad (\text{III.A.40b})$$

$$\leq \sum_{k=0}^{n-M-1} \alpha^{M+k} d(Q, PQ) + \sum_{k'=0}^{n'-M-1} \alpha^{M+k'} d(Q, PQ) \quad (\text{III.A.40c})$$

$$d(P^n Q, P^{n'} Q) \leq \alpha^M d(Q, PQ) \left(\sum_{k=0}^{n-M-1} \alpha^k + \sum_{k'=0}^{n'-M-1} \alpha^{k'} \right) \quad (\text{III.A.40d})$$

Rappelons la progression géométrique: $\sum_{k=1}^n a q^{k-1} = \frac{a(q^n - 1)}{q - 1}$

On écrira donc: $\sum_{k=0}^{n-1} q^k = \frac{q^n - 1}{q - 1}$

L'inégalité (III.A.40d) devient:

$$d(P^n Q, P^{n'} Q) \leq \alpha^M d(Q, PQ) \left(\frac{(\alpha^{n-M} - 1)}{(\alpha - 1)} + \frac{(\alpha^{n'-M} - 1)}{(\alpha - 1)} \right) \quad (\text{III.A.41a})$$

$$\leq \alpha^M d(Q, PQ) \left(\frac{\alpha^{n-M} - 2 + \alpha^{n'-M}}{\alpha - 1} \right) \quad (\text{III.A.41b})$$

$$\leq d(Q, PQ) \left(\frac{2\alpha^M - \alpha^n - \alpha^{n'}}{1 - \alpha} \right) \quad (\text{III.A.41c})$$

$$< d(Q, PQ) \left(\frac{2\alpha^M}{1 - \alpha} \right) \quad (\text{III.A.41d})$$

Comme on peut toujours écrire $M \geq \ln \left(\frac{\varepsilon (1 - \alpha)}{2 d(Q, PQ)} \right) \frac{1}{\ln \alpha}$, alors:

$$d(P^n Q, P^{n'} Q) < \varepsilon, \text{ valeur d'autant plus petite que } M \text{ et donc } n \text{ et } n' \text{ sont grands.} \quad (\text{III.A.41e})$$

Pratique de l'algorithme Metropolis

Le choix de la matrice de probabilités de transition pour l'échantillonnage des états du système à l'aide d'une chaîne de Markov est le suivant. Sachant que la distribution limite $\Pi = (\Pi_1 \Pi_2 \dots \Pi_M)$ correspond à la distribution de Boltzmann normalisée:

$$\Pi_i = \text{cste} * e^{-U_i/kT}; \quad \text{cste} = \int e^{-U_i/kT} dq^N \quad (\text{III.A.42})$$

les probabilités de transition p_{ji} sont définies par:

$$p_{ji} = 1 \quad \text{si } \Pi_i < \Pi_j, \text{ c'est-à-dire que } U_j < U_i \quad (\text{III.A.43a})$$

$$p_{ji} = \frac{\Pi_j}{\Pi_i} \quad \text{si } \Pi_i \geq \Pi_j, \text{ c'est-à-dire que } U_j \geq U_i \quad (\text{III.A.43b})$$

De ce fait, les probabilités de transition ne dépendent pas de la valeur de l'intégrale de configuration, inconnue au départ, et pour laquelle la simulation ne nous permettra de retirer aucune information. Pour ce processus d'échantillonnage Metropolis conventionnel, la probabilité d'acceptation d'un mouvement est déterminée par:

$$p_{acc} = \min \left(1, \frac{\Pi_j}{\Pi_i} \right) \quad (\text{III.A.44})$$

Vérifions dès à présent que la matrice des probabilités de transition issue de ce choix obéit aux quatre conditions citées précédemment.

$$1) \sum_j p_{ji} = 1 \text{ puisque } \Pi_i \text{ est toujours soit plus petit, soit plus grand ou égal à } \Pi_j,$$

$$2) p_{ji} = 1 \text{ ou } e^{-(U_j - U_i)/kT} > 0$$

$$3) \sum_i \Pi_i = 1$$

$$4) p_{ji} \Pi_i = p_{ij} \Pi_j$$

Pour montrer cette relation, considérons les deux cas qui peuvent être rencontrés durant la simulation:

$$a) \text{ si } \Pi_i < \Pi_j, \text{ alors } p_{ji} = 1 \text{ et } p_{ij} = \frac{\Pi_i}{\Pi_j},$$

$$b) \text{ si } \Pi_i \geq \Pi_j, \text{ alors } p_{ji} = \frac{\Pi_j}{\Pi_i} \text{ et } p_{ij} = 1, \text{ la relation (III.A.29) est donc vérifiée dans les deux cas.}$$

Nous avons parlé précédemment de la condition d'ergodicité à laquelle obéit la chaîne de Markov. Toutefois, si les variables du système sont modifiées une à une, cette condition n'est pas automatiquement satisfaite. En effet, la probabilité de passage d'un état i vers un état j peut être nulle: $p_{ij} \geq 0$ si une seule variable du système sur les N possibles est modifiée [III.19]. Le processus de Markov est alors quasi-ergodique. Ce problème s'avère en fait moins grave qu'il n'y paraît en considérant le raisonnement suivant. Soit la probabilité de transition $k \leftarrow i$, via l'état j :

$$p'_{ki} = \sum_j p_{ji} p_{kj} \quad (\text{III.A.45})$$

pour laquelle nous voulons montrer que si \mathbf{P} conserve Π , alors \mathbf{P}' conserve Π également. C'est-à-dire que l'on pourra renouveler toutes les variables du système de façon séquentielle en leur appliquant une à une la matrice \mathbf{P} des probabilités de transition et considérer l'effet cumulatif du renouvellement de toutes les variables comme une seule étape de Markov. Cette étape cumulative est fortement ergodique. La démonstration se déroule en deux étapes; la première montre que \mathbf{P}' définit un processus de Markov, la seconde établit que Π est bien la distribution limite de \mathbf{P}' .

a) Puisque la matrice \mathbf{P} est positive ($p_{ji} > 0$), alors \mathbf{P}' est positive. De plus, la valeur de p_{ji} étant comprise entre 0 et 1, on peut écrire:

$$p'_{ki} \leq \sum_j p_{kj} = 1 \quad (\text{III.A.46})$$

Finalement, en sommant sur tout les états i de part et d'autre de l'égalité (III.A.45):

$$\sum_i p'_{ki} = \sum_i \sum_j p_{ji} p_{kj} \quad (\text{III.A.47a})$$

$$= \sum_j p_{kj} \sum_i p_{ji} \quad (\text{III.A.47b})$$

$$= \sum_j p_{kj} \quad (1) \quad (\text{III.A.47c})$$

$$= 1$$

\mathbf{P}' satisfait donc les conditions d'un processus de Markov.

b) Montrons que la distribution limite obtenue par l'application de \mathbf{P}' est Π . En multipliant à droite de chaque membre de l'égalité (III.A.45) par Π_k , on obtient:

$$p'_{ki} \Pi_k = \sum_j p_{ji} p_{kj} \Pi_k \quad (\text{III.A.48a})$$

Puis en sommant sur tous les états k :

$$\sum_k p'_{ki} \Pi_k = \sum_k \sum_j p_{ji} p_{kj} \Pi_k \quad (\text{III.A.48b})$$

$$\sum_k p'_{ki} \Pi_k = \sum_j p_{ji} \sum_k p_{kj} \Pi_k \quad (\text{III.A.48c})$$

$$= \sum_j p_{ji} \sum_k p_{jk} \Pi_j \quad \text{de par la condition de microréversibilité} \quad (\text{III.A.48d})$$

$$= \sum_j p_{ji} \Pi_j \sum_k p_{jk} \quad (\text{III.A.48e})$$

$$= \sum_j p_{ji} \Pi_j \quad (\text{III.A.48f})$$

$$= \Pi_j \quad \text{en utilisant à nouveau la condition de microréversibilité} \quad (\text{III.A.48g})$$

Pour la simulation du comportement de particules telles que les molécules d'eau, le processus de création d'une chaîne de Markov est identique à celui proposé par Metropolis *et al.* [III.16] que nous avons déjà décrit. Il faut simplement transposer le problème dans un espace à trois dimensions. Toutefois dans le cas présent, une molécule choisie au hasard (il est à noter que les molécules peuvent être déplacées de manière successives comme dans le papier original de Metropolis *et al.*) subira, en plus d'une translation d'amplitude et de direction aléatoires:

$$x' = x + \Delta r \xi_1 \quad (\text{III.A.49a})$$

$$y' = y + \Delta r \xi_2 \quad (\text{III.A.49b})$$

$$z' = z + \Delta r \xi_3 \quad (\text{III.A.49c})$$

une rotation d'un angle ($\Delta\phi \xi_4$) autour d'un axe sélectionné aléatoirement selon le schéma proposé par Barker et Watts [III.20]:

$$\Phi' = \Phi + \Delta\phi \xi_4 \quad (\text{III.A.49d})$$

ξ_j étant un nombre aléatoire choisi entre -0.5 et 0.5, et $\Delta\phi$ est l'angle de rotation maximal permis. Le calcul des propriétés mécaniques (dépendant des positions) est réalisé sur l'ensemble des configurations créées par le processus Monte Carlo-Metropolis. Ces résultats sont qualifiés de moyennes d'ensemble puisque la séquence des états générés représente une collection de systèmes obéissant tous à une même distribution d'équilibre qu'est la distribution de Boltzmann. On exclut de ces moyennes les premières configurations engendrées au départ d'une distribution de probabilité non physique puisqu'elles incluraient dans le résultat des effets de non équilibre. Trois phases sont alors distinguées lors de la réalisation d'une simulation MC:

- la définition du modèle et des conditions de la simulation;

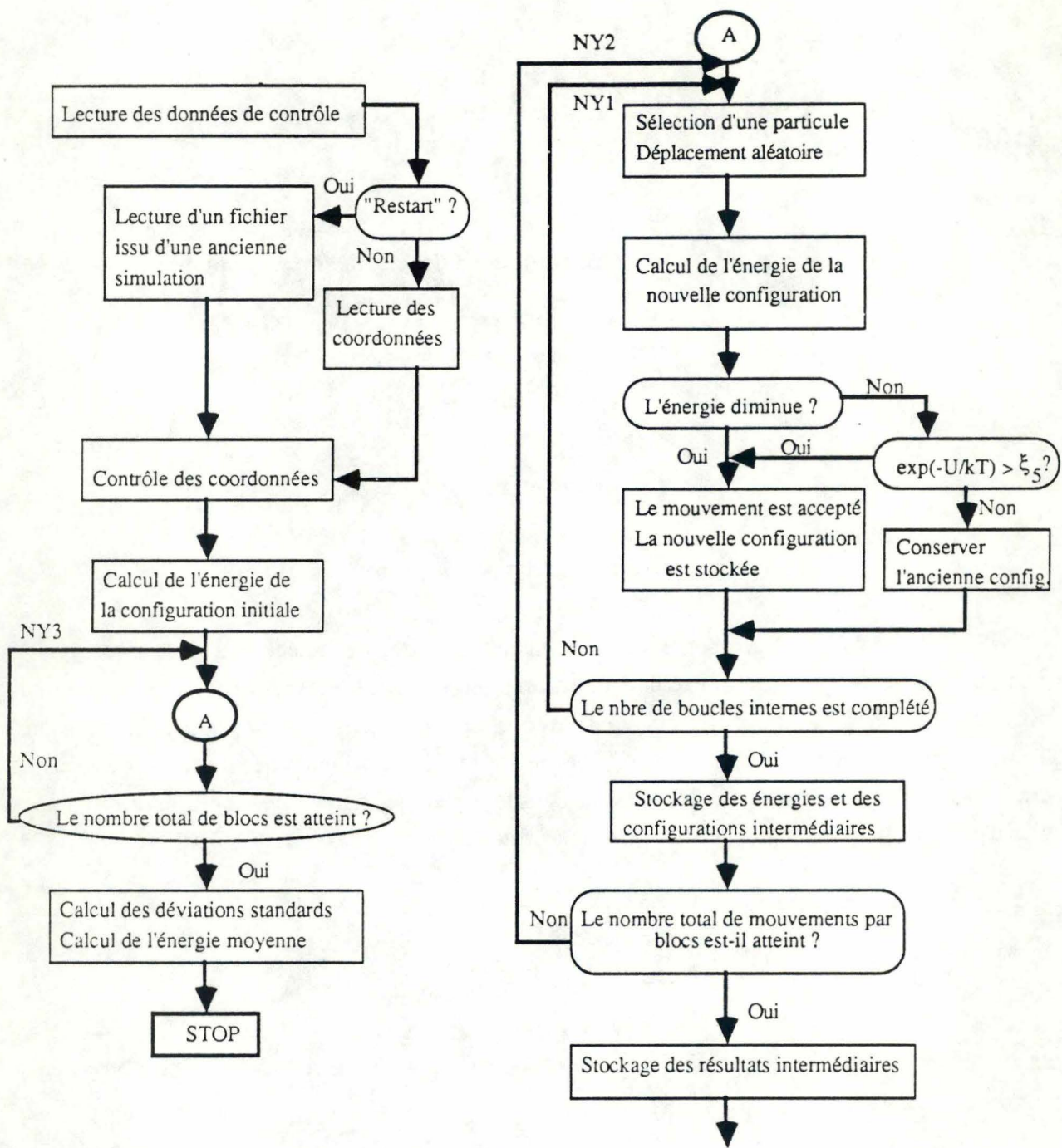


Fig. III.3 Algorithme de simulation Monte Carlo [III.22]. NY3 représente le nombre de blocs ou sections indépendantes de la simulation.

- l'équilibrage du système, une étape qui consiste à atteindre l'équilibre thermique au départ d'un système non physique. Cette réalisation est visualisée par le contrôle de la convergence des moyennes calculées. Durant cette phase, l'énergie interne de configuration change d'abord rapidement et par la suite, ne varie plus que "très peu" durant l'échantillonnage. La simulation est dite équilibrée;

- la production des configurations obéissant à la distribution d'équilibre et le stockage des variables caractérisant celles-ci en vue de leur analyse en termes de moyennes d'ensemble. Par définition, pour un nombre M d'itérations suffisamment grand, le nombre de fois M_i que l'on observe l'état i et donc la valeur U_i pendant la simulation permet d'approcher la distribution de probabilité de cet état:

$$\Pi_i = \frac{e^{-U_i(q^N)/kT}}{\sum_{j=1}^M e^{-U_j(q^N)/kT}} = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{M_i}{M} \quad (\text{III.A.50})$$

exprimée dès lors par la fréquence d'occurrence $\frac{M_i}{M}$ de l'état i [III.21]. L'expression initiale de la moyenne d'ensemble (III.A.16), approchée par:

$$\langle U_c \rangle = \sum_{i=1}^M U_i \Pi_i \quad (\text{III.A.51})$$

devient:

$$\langle U_c \rangle = \sum_{M_i} U_i \frac{M_i}{M} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M U_i \quad (\text{III.A.52})$$

Les simulations sont réalisées selon le schéma proposé par Corongiu et Clementi [III.22] présenté à la figure III.3.

Vitesse de convergence de la simulation vers la distribution limite

En dépit des théorèmes sur la convergence que nous avons exposés précédemment, une simulation Monte Carlo (MC) fournit parfois des résultats correspondants à des états métastables que l'on ne peut quitter qu'après un très grand nombre d'étapes MC. Ceci est dû à la quasi-ergodicité de la chaîne de Markov. En pratique pour éviter cette difficulté, plusieurs simulations MC sont menées au départ de différents états initiaux. Une autre possibilité est de comparer les résultats d'une

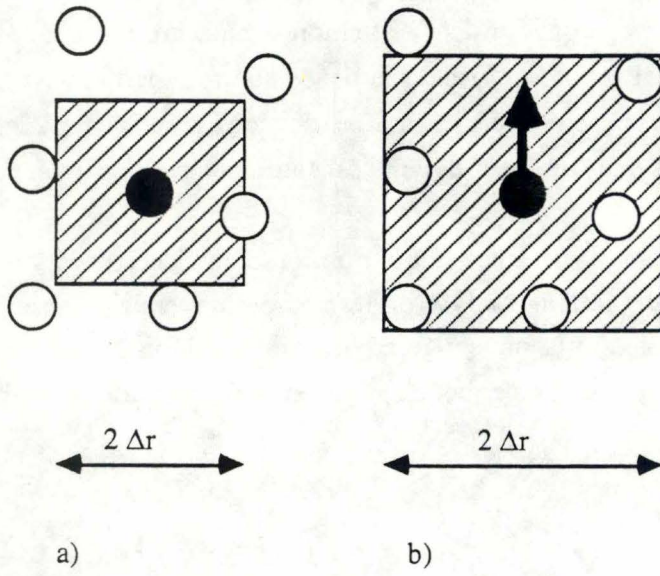


Fig. III.4 Représentation schématique de l'influence du déplacement maximum permis Δr lors d'une simulation Monte Carlo a) Δr réduit, b) Δr accru.

simulation aux valeurs correspondantes issues d'une application de la dynamique moléculaire. La similitude des résultats signifie que la distribution limite est atteinte [III.23], c'est-à-dire que les moyennes sont indépendantes de l'état initial. Mezei *et al.* [III.23] montrent aussi que la forme générale de la fonction de contrôle $\langle U_c \rangle$ est due à la superposition de deux cycles d'oscillations, l'un de plus faible fréquence qui implique la nécessité de longues simulations pour pouvoir inclure ses conséquences dans l'analyse statistique des propriétés.

Valleau et Gardner [III.24] mentionnent la présence de tels états métastables lors de l'étude de molécules d'eau évoluant entre deux plans parallèles et identiques. Ceux-ci s'observent par l'apparition d'une distribution asymétrique des molécules par rapport aux deux plans. Pour résoudre ce problème, ils ont effectué une simulation à haute température, 999 K, puis à des températures successivement réduites, 799, 599, 399 K, et finalement à 298 K. Chaque simulation est menée au départ de la configuration finale de la simulation précédente. Les résultats n'en sont toutefois pas plus satisfaisant et les auteurs concluent que le potentiel d'interaction H₂O-H₂O employé, connu sous le nom de potentiel TIPS2, ne permet pas de représenter correctement les molécules d'eau dans un milieu inhomogène à température ambiante.

On peut dès à présent noter que, par rapport à la méthode d'échantillonnage "Crude Monte Carlo", le processus "Importance Sampling" permet d'augmenter la vitesse de convergence en diminuant le nombre de configurations possibles pour le système. La vitesse de convergence dépend également des valeurs Δr et $\Delta \phi$ choisies. Si ces deux paramètres sont trop petits, l'espace des configurations ne sera pas suffisamment échantillonné, bien que la plupart des mouvements soient acceptés. Si leur valeur est trop grande, la majorité des mouvements sera rejetée puisqu'un recouvrement entre particules est plus probable. Généralement, le rapport 1/1 entre les mouvements acceptés et refusés est adopté [III.14]. Kincaid et Scheraga [III.25] ont recherché un moyen d'optimiser la procédure d'échantillonnage Metropolis en ne tenant pas compte de la contrainte du rapport d'acceptation 1/1 entre les mouvements acceptés et refusés. Comme attendu, une diminution de la grandeur des déplacements maximaux permis conduit à une augmentation de ce rapport. Pour tester la convergence de la méthode, ils se basent sur l'estimation de "coefficients de diffusion", n'ayant aucune signification physique, mais fournissant une mesure de la vitesse avec laquelle les molécules explorent l'espace des configurations. Ces coefficients de diffusion sont estimés via le déplacement quadratique moyen des molécules $\langle \Delta r^2 \rangle$ (proportionnel à la diffusion occasionnée par la translation) et la fonction de corrélation d'orientation des molécules basée sur l'orientation des axes moléculaires μ_i en fonction du nombre n d'itérations MC $\langle \mu_i(0) \cdot \mu_i(n) \rangle$ (proportionnelle à la diffusion de rotation). Plus ces valeurs sont élevées lors de la simulation, pour un nombre donné de configurations, meilleur sera l'échantillonnage de l'espace des configurations. Dans un premier temps, ils observent qu'une augmentation de la taille des déplacements accroît le déplacement quadratique moyen des molécules même si le rapport d'acceptation des mouvements est réduit. Pour expliquer cela, considérons la figure III.4. Ce modèle est la représentation idéalisée d'un système bidimensionnel dans lequel la molécule centrale (en noir) subit un déplacement. Le carré hachuré symbolise le domaine maximal dans lequel pourra évoluer la molécule. Selon la figure III.4a, le mouvement ne contraindra pas la molécule à se rapprocher de trop près des autres particules du

système. On peut donc s'attendre à un rapport d'acceptation élevé. Aucune direction préférentielle, selon laquelle la probabilité de passage p_{ji} serait significativement plus élevée que pour les autres mouvements, n'apparaît. Si la taille du déplacement permis est accrue (fig. III.4b), le déplacement de la molécule peut la mener très près des autres molécules. Par conséquent, une grande partie du domaine ne sera pas accessible par la procédure MC Metropolis et le rapport d'acceptation diminuera. Toutefois, il existe un sens de déplacement préférentiel (représenté par la flèche noire). L'adoption d'un déplacement dans cette direction mène alors à augmenter le déplacement quadratique moyen de la simulation par rapport au cas représenté par la figure III.4a. En d'autres mots, la procédure Metropolis est un algorithme de rejet qui déplace les molécules préférentiellement parmi les régions de densité locale faible. Bien sûr, si Δr devient trop grand, presque tous les mouvements seront rejetés et le système n'évoluera plus que très lentement. Un raisonnement analogue est valable pour les déplacements angulaires.

Pratiquement, la convergence de la simulation est contrôlée à l'aide de calculs intermédiaires de l'énergie interne de configuration du système sur des sections indépendantes ou "blocs" de la chaîne de Markov. Le programme de simulation MC fait apparaître à la figure III.3 trois boucles d'amplitude NY1, NY2, et NY3 dont la dernière correspond au nombre de blocs de la simulation. Après convergence, l'énergie interne doit être constante (idéalement) et osciller aléatoirement autour d'une valeur moyenne. Les erreurs statistiques correspondantes sont établies en termes de déviations standards [III.26].

Outre l'optimisation des "coefficients de diffusion", d'autres procédures peuvent être considérées dans le but d'accélérer la convergence d'une application MC. Celles-ci sont connues sous le nom de "Force Bias Sampling" (FBS) de Berne, Rao et Pangali [III.27] appliquée à l'origine au traitement de l'eau liquide, et "Preferential Sampling" (PS) de Owicki et Scheraga [III.28] relative à l'étude des interactions hydrophobes. Cette dernière méthode a ultérieurement été appliquée par Kincaid et Scheraga à l'étude du méthane en solution aqueuse [III.25]. Une revue comparative de ces méthodes est proposée par Mehrotra *et al.* [III.29]. Les différents processus d'échantillonnage discutés à présent diffèrent essentiellement de la méthode Metropolis par la façon selon laquelle l'état j est créé à partir d'un état i en une seule étape de la chaîne de Markov.

1) Echantillonnage dans le sens des forces (FBS) [III.27]

En permettant à la molécule d'évoluer dans un cube d'arête $2\Delta r$ avec une même probabilité quelle que soit la direction du déplacement, l'algorithme Metropolis donne un poids égal aux mouvements aussi bien parallèles qu'antiparallèles aux forces agissant sur la molécule. Si on augmente la probabilité d'occurrence des déplacements parallèles, on peut donc s'attendre à une augmentation de la vitesse de convergence puisque le nombre de mouvements acceptés augmente. Sachant que la probabilité de transition p_{ji} d'un état i vers un état j dépend de la probabilité conditionnelle p_{ji}^* de sélectionner j au départ de i et de la probabilité p_{acc} d'accepter le mouvement:

$$p_{ji} = p_{ji}^* p_{acc}$$

(III.A.53)

la procédure FBS est caractérisée par:

$$p_{ji} = p_{ji}^* \quad \text{si } p_{ji}^* \Pi_i < p_{ij}^* \Pi_j \quad (\text{III.A.54a})$$

$$p_{ji} = p_{ji}^* \frac{\Pi_j}{\Pi_i} \quad \text{si } p_{ji}^* \Pi_i \geq p_{ij}^* \Pi_j \quad (\text{III.A.54b})$$

avec:

$$p_{ji}^* = \text{cste} \ e^{-\lambda \left(\frac{\mathbf{F}_i \Delta \mathbf{r}_i + \mathbf{\Gamma}_i \Delta \phi_i \mathbf{u}}{kT} \right)} \quad (\text{III.A.55})$$

$$p_{acc} = \min \left(1, \frac{p_{ji}^* \Pi_j}{p_{ij}^* \Pi_i} \right) \quad (\text{III.A.56})$$

qui obéit toujours à la condition de microréversibilité. Notons encore que dans la procédure Metropolis conventionnelle, $p_{ji} = p_{acc}$ puisque p_{ji}^* obéit à une distribution uniforme. Dans cette expression, \mathbf{F}_i , $\mathbf{\Gamma}_i$, $\Delta \mathbf{r}$, $\Delta \phi$ et \mathbf{u} sont respectivement la force totale, le moment de force, le déplacement du centre de masse, le déplacement angulaire et un vecteur unitaire parallèle à l'axe de rotation de la molécule i . λ est un paramètre à déterminer pour optimiser les "coefficients de diffusion". L'axe de rotation n'est pas choisi aléatoirement parmi les trois axes d'un référentiel fixé à la molécule [III.20] puisqu'il n'est pas nécessairement parallèle au moment de force $\mathbf{\Gamma}_i$, mais bien à l'aide des angles d'Euler définissant l'orientation de la molécule par rapport au référentiel du système, ce qui permet d'augmenter la probabilité de sélectionner un axe de rotation dans le sens du moment de force. Il semble que le schéma proposé par Metropolis *et al.* demande 3 à 4 fois plus de configurations que la méthode d'échantillonnage FBS pour représenter la même diffusion, c'est-à-dire pour échantillonner une partie de l'espace des configurations de même taille. Il est important de noter ici que les lignes de programmation qui demandent le plus de temps de calcul sont celles correspondant au calcul de l'énergie et des forces. Dans la méthode FBS, le calcul supplémentaire des forces et des moments de forces est une contribution additionnelle au temps de calcul et il devient alors plus profitable de réaliser une application par la dynamique moléculaire qui, étant une méthode déterministe, mène le système automatiquement vers l'état d'équilibre associé aux données du problème (formes du potentiel d'interaction utilisées, ensemble statistique,...) et donne des informations dépendantes du temps, ce que ne permet pas MC. Malgré cela, d'un point de vue pratique, cette méthode est intéressante pour le traitement de fluides composés de particules en forte interaction, conduisant facilement à la formation d'états métastables impliquant donc une diminution de la vitesse de convergence.

Concernant le processus d'optimisation des déplacements maximaux permis et la méthode FBS, aucune règle ne permet de définir *a priori* Δr , $\Delta \phi$, et λ pour optimiser les "coefficients de diffusion". Une série de simulations sont effectuées et, c'est seulement après convergence de celles-ci, que le

calcul de $\langle \Delta r^2 \rangle$ et $\langle \mu_i(0) \cdot \mu_i(n) \rangle$ permet de mettre en évidence le jeu de paramètres optimal. Ces méthodologies sont donc réellement efficaces si on a la possibilité de déterminer Δr , $\Delta \phi$ et λ à l'avance.

2) Méthode "Smart Monte Carlo" ou "Brownian Dynamics" (SMC) [III.30]

Cette méthode proposée par Rosky *et al.* [III.30] est basée sur l'expression du déplacement de la particule comme la somme d'un terme proportionnel à la force agissant dans la direction du déplacement et d'un second terme aléatoire \mathbf{R} obéissant à une distribution Gaussienne $w(\mathbf{R})$ et représentant l'effet d'une force aléatoire:

$$\Delta \mathbf{r} = \frac{A \mathbf{F}}{kT} + \mathbf{R} \quad (\text{III.A.57})$$

$$w(\mathbf{R}) = \frac{1}{(4 A \pi)^{3/2}} e^{-\frac{|\mathbf{R}|^2}{4A}} \quad (\text{III.A.58})$$

Le paramètre A est une valeur arbitraire représentant le produit d'un coefficient de diffusion D et d'un espace de temps Δt durant lequel s'effectue le déplacement.

Puisque, par rapport au processus d'échantillonnage Metropolis conventionnel, le déplacement aléatoire des particules n'est pas uniformément distribué mais est biaisé selon la distribution (III.A.58), les états créés n'obéissent pas à la distribution de Boltzmann Π mais bien à une distribution de Boltzmann corrigée d'une fonction Gaussienne ($p_{ji}^* \cdot \Pi_j$). Les probabilités de transition p_{ji} sont données par les relations III.54a et III.54b pour lesquelles:

$$p_{ji}^* = \text{cste} e^{-\left(\frac{(\Delta \mathbf{r}_i - \frac{A \mathbf{F}_i}{kT})^2}{4A}\right)} \quad (\text{III.A.59})$$

Lors de la simulation par ordinateur, la probabilité d'accepter ou non un mouvement est alors décrite par la relation suivante:

$$p_{\text{acc}} = \min \left(1, \frac{p_{ij}^* \Pi_j}{p_{ji}^* \Pi_i} \right) \quad (\text{III.A.60})$$

Jusqu'à présent, le processus d'échantillonnage SMC n'a permis de traiter que le mouvement de translation.

Un facteur dominant de la vitesse de convergence est la capacité de la méthode d'échantillonnage à sortir le système d'un minimum énergétique local. Dès lors, les méthodes FBS et SMC pour lesquelles les mouvements les plus probables sont parallèles aux forces, seraient *a priori*

moins efficaces que les méthodes d'échantillonnage conventionnelles puisque la probabilité de quitter le minimum, c'est-à-dire de mouvoir la molécule dans le sens inverse de la force résultante, est amoindrie. Toutefois, selon Rao et Berne [III.27c] qui comparent les deux méthodes, l'échantillonnage FBS serait meilleur que SMC en ce sens qu'il échantillonne, pour un nombre de configurations données, une plus grande part de l'espace des configurations.

Un problème commun aux méthodes sélectionnant les particules à déplacer avec une même probabilité (Metropolis, FBS) se présente lors de la simulation de solutions très diluées. L'énergie d'interaction soluté-solvant est caractérisée par une vitesse de convergence très faible puisque le nombre de molécules de soluté par rapport aux molécules de solvant est réduit et donc la probabilité de sélectionner une molécule de soluté est moindre [III.31].

3) Procédure de l'échantillonnage préférentiel (PS) [III.28]

Beaucoup de propriétés intéressantes des solutions diluées sont déterminées principalement par les interactions soluté-solvant et solvant-solvant apparaissant au voisinage des particules de soluté. Ceci suggère que la convergence de telles propriétés lors d'une simulation augmenterait s'il était possible de concentrer l'échantillonnage au voisinage de la (des) molécule(s) en solution (généralement, le système utilisé pour simuler de telles solutions ne contient qu'une seule molécule de soluté dans un environnement de plusieurs dizaines, voire plusieurs centaines de molécules de solvant). La majorité de ces dernières, éloignées du soluté, serait échantillonnée avec une fréquence réduite par rapport aux méthodes conventionnelles. Cette stratégie est à la base de la méthode PS proposée par Owicki et Scheraga [III.28] pour le traitement du méthane en phase aqueuse. Bigot et Jorgensen [III.32] ont également appliqué ce processus d'échantillonnage à l'étude de la conformation du n-butane dans le tétrachlorure de carbone liquide. Cette méthode présente donc l'avantage d'augmenter la statistique relative au comportement des $(N-1)$ interactions soluté-solvant. Cette région de l'espace des configurations est échantillonnée plus fréquemment que la région où la majeure partie des $\frac{N(N-1)}{2} - (N-1)$ interactions ne sont pas largement perturbées par la présence du soluté. Il faut toutefois se rendre compte qu'un compromis doit être adopté car si le soluté est choisi trop fréquemment, les molécules de solvant n'ont pas le "temps" de se relaxer vers un état correspondant à l'équilibre thermique. Comparativement à l'algorithme Metropolis suivant lequel les molécules sont choisies avec une même probabilité, par l'échantillonnage PS, elles sont sélectionnées sur base de la distribution de probabilité:

$$D_j = \frac{w(R_j)}{\sum_{i=2}^N w(R_i)} = p_{ji}^* \quad (\text{III.A.61})$$

où $w(R)$ est un poids, non négatif et décroissant avec R , R étant une fonction des distances soluté-solvant. Par exemple $w(R)$ peut être inversement proportionnel à la $n^{\text{ième}}$ puissance de la distance R .

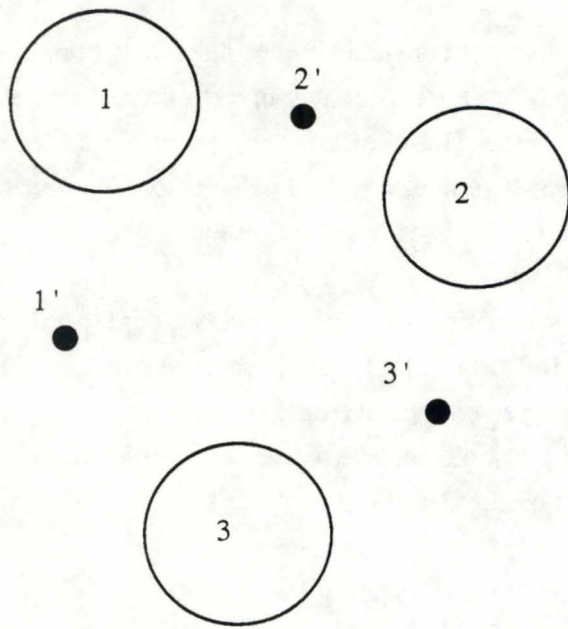


Fig. III.5 Représentation schématique du déplacement simultané de plusieurs particules par la méthode MC [III.2a].

La sommation appliquée dans la relation (III.A.61) s'étend de $i=2, \dots, N$ en supposant que la molécule de soluté porte le numéro 1. Dans le but d'obtenir la moyenne canonique adéquate, la probabilité d'accepter le déplacement de la molécule sélectionnée selon D doit être altérée, puisque l'échantillonnage ne suit plus exactement la distribution Π de Boltzmann. Pour ce faire, la probabilité d'acceptation d'un déplacement selon la méthode conventionnelle:

$$p_{\text{acc}} = \min \left(1, \frac{\Pi_j}{\Pi_i} \right) \quad (\text{III.A.62a})$$

est remplacée par:

$$p_{\text{acc}} = \min \left(1, \frac{D_j \Pi_j}{D_i \Pi_i} \right) \quad (\text{III.A.62b})$$

En conclusion, ces méthodes d'accélération de la convergence, optimisation de Δr , FBS, SMC et PS, ont un but commun qui est de concentrer l'intégration, dans des régions de l'intégrand considérées comme importantes. Ces méthodes peuvent être utilisées conjointement. Kincaid et Scheraga [III.25] associent PS et une optimisation de Δr tandis que Mehrotra *et al.* [III.29] utilisent à la fois FBS et PS. Sur base de l'accord plus rapide (en un nombre d'itérations MC moins grand) des fonctions de distribution radiales avec les courbes expérimentales, la mise en commun de différents processus d'échantillonnage a l'avantage d'induire une convergence plus rapide d'une simulation MC. Toutefois, l'ensemble de ces études ne concernent que le traitement de systèmes tels que l'eau liquide ou des solutions aqueuses infiniment diluées, pour lesquels les interactions fortes sont à l'origine d'une convergence assez lente selon Metropolis qui définit un changement relativement lent de la structure locale. Pour des systèmes caractérisés par des interactions plus faibles, plus homogènes, la perte de mémoire de l'état initial serait sans doute plus rapide et l'apport au point de vue de la convergence dû à d'autres méthodes d'échantillonnage serait moins important.

4) Déplacements simultanés de plusieurs particules

Ce choix est rarement effectué [III.2a, p. 140] pour la raison suivante. On peut envisager des configurations (1', 2' et 3') pour lesquelles le mouvement d'une seule particule rencontrerait une barrière énergétique répulsive importante, tel le passage de la particule 2 en position 2' (Fig. III.5). Par contre, le déplacement des particules 1, 2 et 3, simultanément en position 1', 2' et 3' semble acceptable avec une probabilité plus élevée. Pour permettre le déplacement concerté de plusieurs molécules, il faut donc connaître à l'avance les combinaisons de déplacements qui sont les plus probables, ou sinon s'attendre à un pourcentage considérable de mouvements collectifs rejetés impliquant la lente convergence de la simulation. Il faut savoir que la probabilité d'accepter plusieurs déplacements en une seule fois est en fait proportionnelle au produit de tous les facteurs individuels $\exp(-U/kT)$ [III.33]. La méthode Metropolis conventionnelle n'est donc pas adaptée à ce type

d'échantillonnage puisque le déplacement des particules est uniformément distribué dans l'espace. Les méthodes les plus adéquates nous semble être celles dont l'échantillonnage est biaisé dans le sens des forces (FBS et SMC) agissant sur les particules qui estiment, avant d'effectuer les déplacements, leur amplitude en fonction de la distance entre les particules.

Traitement des erreurs statistiques

Comme nous l'avons déjà décrit, les propriétés moyennes du système sont calculées sur la section équilibrée de la simulation. Les fonctions de contrôle de la convergence sont également estimées par les déviations standards des propriétés calculées sur des sections indépendantes, appelées "blocs", de la chaîne de Markov:

$$s = \left[\frac{1}{NY3(NY3-1)} \sum_{j=1}^{NY3} (\langle U_c \rangle_j - \langle U_c \rangle)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{III.A.63})$$

où NY3 est le nombre de blocs. L'expression "sections indépendantes" est à justifier ici. L'estimation des erreurs est un problème difficile à cause de la corrélation qui existe entre les états successifs. On forme habituellement une séquence de valeurs moyennes $\langle U_c \rangle_j$ calculées sur des successions d'états suffisamment longs pour que la corrélation entre ces valeurs moyennes soit négligeable. La moyenne $\langle U_c \rangle$ des moyennes $\langle U_c \rangle_j$ est effectuée et la variance correspondante fournit probablement une estimation réaliste de l'erreur statistique de l'échantillonnage [III.14]. *A priori*, il n'est pas possible de décider de la taille d'un bloc. Cette taille est suffisante quand l'estimation de la variance n'en dépend plus. Binder [III.1] estime que la précision relative

$$\left(\frac{\langle U_c \rangle_j - \langle U_c \rangle}{\langle U_c \rangle} \right) \quad (\text{III.A.64})$$

habituellement atteinte après 10^3 à 10^4 itérations MC par particules, est de l'ordre de 10^{-2} . L'erreur statistique sur les résultats est bien sûr due au fait que la méthode MC utilise des nombres aléatoires mais dépend aussi du nombre N pour lesquelles le nombre total de configurations évolue dans le même sens. Ces erreurs statistiques inhérentes au processus de simulation MC viennent s'ajouter aux incertitudes du modèle et de son Hamiltonien.

Temps de calcul

Bien évidemment, le temps de calcul est une fonction directe de la vitesse de convergence. Augmenter celle-ci permet d'atteindre l'équilibre via un nombre réduit de configurations et donc un temps de calcul moindre, si l'algorithme n'implique pas un surplus excessif d'opérations.

Lorsque la simulation est réalisée par déplacement d'une seule particule à la fois, et si l'énergie potentielle de configuration U_i de cette molécule est une somme d'interactions entre deux corps:

$$U = \sum_i U_i = \sum_j U_{ij} \quad (\text{III.A.65})$$

alors il est utile de stocker les $\frac{N(N-1)}{2}$ valeurs U_{ij} et de ne recalculer, à chaque itération, que les $(N-1)$ énergies d'interaction associées à la molécule déplacée. Si la fonction U_{ij} est compliquée, une table de valeurs peut être créée pour permettre l'estimation des U_{ij} par interpolation. Ceci est réalisé par le programme décrit précédemment à la figure III.3.

III.A.3. Propriétés évaluables directement par simulation MC

Comme montré précédemment, la réalisation d'une chaîne de Markov est la création d'une séquence d'états qui, pour une simulation suffisamment longue, représente un échantillon de la distribution de Boltzmann. Toute propriété qui peut s'exprimer à l'aide de la relation:

$$\langle f \rangle = \frac{\int \dots \int f(\mathbf{q}^N) e^{-H(\mathbf{q}^N)/kT} d\mathbf{q}^N}{\int \dots \int e^{-H(\mathbf{q}^N)/kT} d\mathbf{q}^N} \quad (\text{III.A.66})$$

peut être *a priori* estimée directement en tant que moyenne d'ensemble des états successifs.

a) Propriétés thermodynamiques

α) L'énergie interne de configuration $\langle U_c \rangle$ du système est calculée comme la moyenne de l'énergie potentielle d'interaction (ou de configuration) d'un nombre suffisamment grand d'états. A cette valeur, sont ajoutées les deux contributions $3/2 RT$ pour la translation et la rotation, en supposant que ces termes de l'énergie cinétique totale sont inchangés par rapport au gaz parfait. L'énergie interne totale du système (exceptées les contributions dues aux modes normaux de vibration) est alors calculée selon:

$$U = \langle U_c \rangle + \frac{3}{2} R T \quad (\text{III.A.67})$$

β) Les moyennes $\langle U_c \rangle$ et $\langle U_c^2 \rangle$ permettent, dans l'ensemble canonique (N, V, T), le calcul de la chaleur spécifique à volume constant C_V puisque l'on peut montrer que C_V s'exprime comme la variance de l'énergie interne $\langle U_c \rangle$. Au départ de la définition de la chaleur spécifique à volume constant:

$$C_V(\text{MC}) = \left(\frac{\partial U_c}{\partial T} \right)_V \quad (\text{III.A.68a})$$

l'expression de $\langle U_c \rangle$ en tant que moyenne d'ensemble (III.A.66) est introduite:

$$\left(\frac{\partial \langle U_c \rangle}{\partial T} \right)_V = \frac{\frac{\partial}{\partial T} \int U_c e^{-U_c/kT} dq^N \cdot \int e^{-U_c/kT} dq^N - \frac{\partial}{\partial T} \int e^{-U_c/kT} dq^N \cdot \int U_c e^{-U_c/kT} dq^N}{\left(\int e^{-U_c/kT} dq^N \right)^2} \quad (\text{III.A.68b})$$

$$= \frac{\frac{\partial}{\partial T} \int U_c e^{-U_c/kT} dq^N}{\int e^{-U_c/kT} dq^N} - \frac{\frac{\partial}{\partial T} \int e^{-U_c/kT} dq^N}{\left(\int e^{-U_c/kT} dq^N \right)^2} \cdot \int U_c e^{-U_c/kT} dq^N \quad (\text{III.A.68c})$$

$$= \int \frac{\partial (U_c e^{-U_c/kT})}{\partial T} dq^N \cdot \frac{1}{\int e^{-U_c/kT} dq^N} - \frac{\partial \left(\int e^{-U_c/kT} dq^N \right)}{\partial T} \cdot \frac{\langle U_c \rangle}{\int e^{-U_c/kT} dq^N} \quad (\text{III.A.68d})$$

Le deuxième membre de la sommation est déduit de l'expression de $\langle U_c \rangle$ (III.A.66). Le premier terme est déduit du raisonnement suivant: la dérivée de l'intégrale est remplacée par l'intégrale de la dérivée, ce qui est permis puisque la fonction $(U \exp(-U/kT))$ est continue. Ce raisonnement est également appliqué pour écrire l'égalité suivante:

$$\left(\frac{\partial \langle U_c \rangle}{\partial T}\right)_V = \frac{\int \left[\frac{\partial U}{\partial T} \cdot e^{-U/kT} + U \frac{\partial e^{-U/kT}}{\partial T} \right] dq^N}{\int e^{-U/kT} dq^N} - \frac{\int \frac{\partial e^{-U/kT}}{\partial T} dq^N}{\int e^{-U/kT} dq^N} \cdot \frac{\langle U_c \rangle}{\int e^{-U/kT} dq^N} \quad (\text{III.A.68e})$$

Si la forme analytique de l'énergie potentielle d'interaction U ne dépend pas de la température, le terme $\partial U/\partial T$ est nul et l'égalité devient:

$$\left(\frac{\partial \langle U_c \rangle}{\partial T}\right)_V = \frac{\int U \frac{U}{kT^2} e^{-U/kT} dq^N}{\int e^{-U/kT} dq^N} - \int \frac{U}{kT^2} e^{-U/kT} dq^N \cdot \frac{\langle U_c \rangle}{\int e^{-U/kT} dq^N} \quad (\text{III.A.68f})$$

$$= \frac{1}{kT^2} [\langle U_c^2 \rangle - \langle U_c \rangle^2] \quad (\text{III.A.68g})$$

En première approximation, pour obtenir la chaleur spécifique à volume constant, les contributions de translation et rotation du gaz parfait ($3/2 R$) sont ajoutées à la valeur obtenue par la simulation:

$$C_V = C_V(\text{MC}) + \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R \quad (\text{III.A.69})$$

Il est important de noter ici que la convergence de cette propriété calculée sur base des fluctuations statistiques de l'énergie potentielle est plus lente que la convergence de $\langle U_c \rangle$ évaluée directement en tant que moyenne canonique.

γ) La variation d'enthalpie ΔH du système par rapport à un état de référence est approchée de la manière suivante, au départ de la relation thermodynamique:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (\text{III.A.70a})$$

Soit un système de référence représenté par l'état du gaz parfait (GP) pour lequel $U_{GP} = 3/2 RT + 3/2 RT$ et PV est remplacé par RT , alors:

$$H_{GP} = U_{GP} + RT \quad (\text{III.A.70b})$$

Considérons maintenant le système constitué d'une phase adsorbée à la surface d'un solide pour lequel l'énergie interne U (en négligeant les termes de vibration) est déterminée par une simulation MC:

$$H = \langle U_c \rangle + \frac{3}{2} RT + \frac{3}{2} RT + PV \quad (\text{III.A.70c})$$

La variation d'enthalpie ΔH fait apparaître $\Delta V = V_{\text{phase adsorbée}} - V_{GP}$. Puisque le volume occupé par la phase adsorbée est négligeable par rapport au volume occupé par le gaz parfait, ce premier est éliminé et la relation (III.A.70a) devient:

$$\Delta H = \langle U_c \rangle + P (-V_{GP}) \quad (\text{III.A.70d})$$

$$\Delta H = \langle U_c \rangle - RT \quad (\text{III.A.70e})$$

Cette propriété permet d'approcher la chaleur d'adsorption expérimentale $-\Delta H$.

δ) Des informations concernant l'énergie libre F et l'entropie S du système sont également recherchées. Mais ces quantités posent des problèmes car elles requièrent la connaissance de l'intégrale de configuration. Comme nous l'avons déjà noté, la procédure Metropolis contourne intentionnellement le problème de l'estimation de cette valeur en créant des états ayant seulement des probabilités relatives correctes. L'intégrale de configuration disparaît dans le rapport Π_j/Π_i . L'estimation de l'énergie libre a été abordée de maintes façons que nous détaillerons dans les discussions à la fin de ce travail.

b) Propriétés structurales

Outre la possibilité d'obtenir directement certaines propriétés thermodynamiques, le fait d'échantillonner l'espace de configuration en créant un ensemble de positions moléculaires permet l'étude de la structure du fluide étudié. Dans un liquide moléculaire, on définit les fonctions de distribution de paires atomiques $g_{ab}(r)$ telles que:

$$dn = \rho_b g_{ab}(r) dr \quad (\text{III.A.71})$$

est le nombre d'atomes de l'espèce b dans un élément de volume d'épaisseur dr à distance r de l'espèce atomique a appartenant à une autre molécule du fluide pour lequel ρ_b est la densité d'atomes

b . Soit $n(r)$, le nombre d'atomes b par unité de volume à la distance r de a , alors:

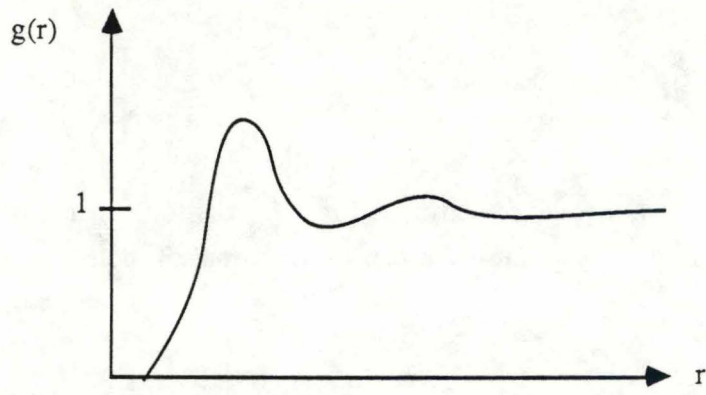


Fig. III.6 Allure générale d'une fonction de distribution radiale $g(r)$.

$$dn = \frac{1}{4 \pi r^2} n(r) dr \quad (\text{III.A.72})$$

et $g_{ab}(r)$ s'exprime donc par la relation:

$$g_{ab}(r) = \frac{1}{4 \pi r^2} \frac{n(r)}{\rho_b} \quad (\text{III.A.73})$$

Les caractéristiques de cette fonction $g(r)$, dues au caractère limité aux courtes distances de l'ordre de la répartition des particules et à l'impossibilité de recouvrement entre celles-ci, sont exprimées par les deux limites:

$$\lim_{r \rightarrow R} g(r) = 1 \quad \text{où } R \gg \text{ une distance intermoléculaire} \quad (\text{III.A.74a})$$

$$\lim_{r \rightarrow 0} g(r) = 0 \quad (\text{III.A.74b})$$

La fonction $g(r)$ donne la "probabilité" relative de trouver une particule à une distance r d'une autre particule supposée à l'origine (fig. III.6). Lorsque la fonction tend vers 1 en R , il n'y a plus de corrélation entre la distribution des molécules au-delà de R et la position de la molécule à l'origine. Ces fonctions sont déterminées à partir de résultats expérimentaux issus de l'application des méthodes de diffraction des rayons X et des neutrons qui fournissent des informations structurales concernant l'organisation moléculaire.

Lors d'une simulation MC caractérisée par M configurations, l'accumulation de statistiques sur les fonctions de distribution radiale est réalisée selon:

$$g(r) = \frac{1}{4 \pi r^2 \Delta r \rho} \cdot \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M n_j(r) \quad (\text{III.A.75})$$

$$\text{avec } n(r) = 4 \pi \rho \int_0^r r^2 g(r) dr \quad (\text{III.A.76})$$

qui fournit une estimation du nombre moyen de voisins en deçà de la distance r .

La fonction de distribution radiale $g(r)$ ne fournit *a priori* pas d'informations sur l'orientation des molécules les unes par rapport aux autres, mais certaines de celles-ci peuvent être obtenues par l'établissement de plusieurs fonctions $g(r)$ pour un même fluide. Pour l'eau, trois fonctions de distribution sont définies: $g_{OO}(r)$, $g_{OH}(r)$ et $g_{HH}(r)$ qui sont obtenues indirectement par l'expérience [III.34] en combinant des informations issues à la fois de la diffraction des rayons X par H_2O et de la

diffraction de neutrons par D₂O. Il faut noter que l'information obtenue sur $g(r)$ par simulation ne peut couvrir une distance supérieure à $R = \frac{1}{2}$ fois la longueur du volume de simulation.

III.B. Méthodologie de la dynamique moléculaire

III.B.1. Définition

"Une intelligence qui pour un instant donné connaîtrait toutes les forces dont la nature est animée et la situation respective des êtres qui la composent, si d'ailleurs elle était assez vaste pour soumettre ces données à l'analyse, embrasserait dans la même formule les mouvements des plus grands corps de l'univers et ceux du plus léger atome: rien ne serait incertain pour elle, et l'avenir, comme le passé, serait présent à ses yeux"

P. S. de Laplace "Essai philosophique sur les probabilités", 1825 (5^{ième} éd.)
Ed. C. Bourgois
Collection "Epistémè", 1986.

Un intérêt de première importance pour les chimistes, physiciens, et biologistes, est de comprendre les mouvements de particules (molécules ou atomes) au sein des divers états de la matière. Un grand nombre de méthodes expérimentales sont disponibles pour sonder ces mouvements (spectroscopies IR, Raman, neutrons, RMN, ...) mais les résultats sont parfois difficiles à interpréter et un problème courant reste de savoir jusqu'à quel point les techniques expérimentales perturbent l'échantillon et affectent les résultats qui en découlent. Un avantage des simulations par la dynamique moléculaire est qu'elles étudient un système de manière non perturbatrice. Toutefois notons ici que pour comparer nos résultats simulés aux valeurs expérimentales correspondantes, nous serons obligés de négliger ce fait. La description du comportement dynamique du système non perturbé est entièrement effectuée en termes de fonctions de corrélation dépendantes du temps des variables dynamiques des particules [III.35]. Nous examinerons en détail certaines de ces fonctions.

La contribution de la dynamique moléculaire (DM) permet de quitter le domaine de la statique des systèmes physiques, étude entreprise par la méthode Monte Carlo (MC), et d'aborder l'étude de la mobilité des molécules et notamment leur caractère diffusif. En effet, la méthode MC échantillonne les états configurationnels d'un système de manière aléatoire, c'est-à-dire que l'ordre d'apparition des états au cours de la simulation n'a pas de signification physique et aucune échelle de temps ne peut lui être associée. La méthode MC ne fournit donc aucune information dynamique. Par

contre, une simulation par la DM suit l'évolution temporelle du système gouvernée par les forces intermoléculaires (et/ou intramoléculaires) dans l'espace de phases et fournit un moyen direct de sonder la dynamique de systèmes à plusieurs corps. Cette méthode permet d'élucider le mécanisme des mouvements individuels (fonctions de corrélation de propriétés individuelles) mais aussi des processus collectifs (fonctions de corrélation de propriétés collectives) des fluides et trouve son origine dans les travaux d'Alder et Wainwright [III.36] concernant des systèmes de "disques durs et sphères dures". La première étude par la dynamique moléculaire d'un fluide dont le potentiel d'interaction est une fonction continue des séparations interatomiques date de 1964 et a été effectuée par Rahman [III.37]. Il mettait alors en évidence la possibilité d'intégrer directement les équations du mouvement pour plusieurs centaines de particules (atomes d'argon) interagissant via un potentiel de type Lennard-Jones.

Sur base des potentiels d'interaction, la dynamique moléculaire a pour but de créer des trajectoires dans l'espace de phases P (définies par un ensemble de points discrets) par résolution numérique des équations classiques du mouvement. Le processus de résolution DM est purement déterministe. Il est alors possible de connaître les positions et vitesses des molécules pour des points discrets de P séparés par un intervalle de temps de valeur constante Δt tel que:

$$\Delta t = t(n+1) - t(n) \quad (\text{III.B.1})$$

Les techniques de base des simulations par la DM, proposées par Alder et Wainwright et Rahman ont depuis été largement développées et utilisées pour la simulation de systèmes atomiques et de systèmes moléculaires rigides. Rahman et Stillinger, pionniers dans ce domaine, ont largement contribué à l'étude de l'eau liquide [III.38]. Les molécules flexibles peuvent être modélisées par une collection d'atomes obéissant aux forces intra- et intermoléculaires. Dans ce cas, seules les équations du mouvement de translation nécessitent une résolution numérique, alors que les molécules rigides requièrent le traitement des équations de rotation ou une procédure de rigidification des liaisons [III.39]. Beaucoup de travaux impliquant le traitement des degrés de liberté intramoléculaires ont été effectués par les groupes de Karplus [III.40] et Kollman [III.41] relatifs à l'étude de macromolécules d'intérêt biologique, de leurs conformations et de leur comportement en milieu aqueux. Le traitement des degrés de liberté de vibration de la molécule d'eau ont été étudiés par Lie et Clementi [III.42], Demontis *et al.* [III.43] et par Dang et Pettitt [III.44]. Les interactions intramoléculaires ont également été considérées lors de l'étude d'alcanes [III.45] et de chaînes polymériques [III.46]. Dans la partie théorique suivante, nous traitons des méthodes adaptées au comportement de petites molécules rigides, en particulier les molécules H_2O en interaction avec un réseau zéolithique, telles qu'elles sont utilisées dans le programme BIOMOL [III.47] que nous considérons.

La variété des algorithmes utilisés pour l'intégration numérique des équations du mouvement sont preuves de la diversité des systèmes étudiés par la DM. On ne peut pas admettre, d'une manière générale, qu'un algorithme soit universellement meilleur qu'un autre. Le choix d'un processus d'intégration numérique dépend de la nature du système que l'on veut étudier. Par exemple, la classe de systèmes représentés uniquement par un "coeur dur" (disques durs, sphères dures, ...) fait appel à

un traitement numérique particulier [III.48a, III.49] différent de la méthodologie associée au traitement de systèmes impliquant des potentiels d'interaction continus [III.48b].

III.B.2. Méthodologie de la dynamique moléculaire traitant un système de molécules rigides

Considérons un système classique composé de N particules de masse m_i dont les positions sont exprimées en termes de coordonnées cartésiennes définissant les vecteurs centres de masse (cdm) $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$. Ce système est caractérisé par l'Hamiltonien H déjà utilisé dans le chapitre précédent (III.A.14):

$$H = T(\mathbf{p}^N) + U(\mathbf{q}^N) \quad (\text{III.B.2})$$

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i |\mathbf{v}_i|^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{i=1}^N \omega_{\alpha i} I_{\alpha\alpha} \omega_{\alpha i} + U(\mathbf{q}^N) \quad (\text{III.B.3})$$

où \mathbf{v}_i est le vecteur vitesse, $\omega_{\alpha i}$ est la vitesse angulaire définie par rapport à l'axe d'inertie α et $I_{\alpha\alpha}$ est la composante XX , YY , ou ZZ du tenseur moment d'inertie diagonalisé de la molécule i . X , Y , et Z sont les trois axes d'inertie fixé à la géométrie moléculaire.

L'évolution de ces particules dans un volume V fixé obéit aux équations classiques du mouvement écrites selon les équations de Newton (pour la translation) et d'Euler (pour la rotation):

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \quad (\text{III.B.4})$$

$$I_{XX} \dot{\omega}_{X_i}(P) = \Gamma_{X_i}(P) + \omega_{Y_i}(P) \omega_{Z_i}(P) (I_{YY} - I_{ZZ}) \quad (\text{III.B.5.a})$$

$$I_{YY} \dot{\omega}_{Y_i}(P) = \Gamma_{Y_i}(P) + \omega_{Z_i}(P) \omega_{X_i}(P) (I_{ZZ} - I_{XX}) \quad (\text{III.B.5.b})$$

$$I_{ZZ} \dot{\omega}_{Z_i}(P) = \Gamma_{Z_i}(P) + \omega_{X_i}(P) \omega_{Y_i}(P) (I_{XX} - I_{YY}) \quad (\text{III.B.5.c})$$

où Γ_i est le vecteur moment de force associé à la force \mathbf{F}_i agissant sur la molécule i . Cette quantité décrit le pouvoir rotatoire de \mathbf{F}_i et est définie par la relation:

$$\Gamma_i = \sum_{s_i=1}^4 \mathbf{l}_{s_i} \times \mathbf{F}_{s_i} \quad (\text{III.B.6})$$

pour laquelle la sommation est effectuée sur chaque produit vectoriel entre un vecteur \mathbf{l}_{s_i} dirigé du cdm vers un des quatre sites "s_i" de la molécule d'eau (chacun des atomes d'hydrogène, l'atome d'oxygène et la position P de la charge négative: voir la description de potentiel MCY d'interaction

H₂O-H₂O au chapitre III.C) et la force F_{si} agissant sur ce site. La force F_{si} est calculée par le gradient du potentiel d'interaction V_{si} du site "si":

$$F_{si} = - \nabla_{si} V_{si} \quad (\text{III.B.7})$$

En introduisant le fait que le potentiel d'interaction est une somme de contributions calculées entre deux sites "si" et "sj" appartenant à deux molécules distinctes (propriété d'additivité d'un potentiel à deux corps), la force totale agissant sur le site "si" sera calculé par:

$$F_{si} = \sum_{sj=5}^{4N} F_{si sj} \quad (\text{III.B.8})$$

Dans cette expression, "sj" représente tous les sites n'appartenant pas à la molécule i; notons que la molécule est rigide et qu'il n'existe donc pas de contributions intramoléculaires aux forces d'interaction. Si la force F_{ij} est isotrope ($F_{si sj} = F_{ij}$ par simplification de notation), alors on remplace le gradient (III.B.7) par la dérivée suivante:

$$F_{ij} = -F_{ji} = - \frac{\partial V_{ij}}{\partial r_{ij}} \quad \text{avec } r_{ij} = r_i - r_j \quad (\text{III.B.9})$$

Les équations différentielles du mouvement (III.B.4, III.B.5) doivent être résolues par intégration numérique pour chaque molécule i. Connaissant les valeurs des coordonnées et vitesses moléculaires au temps $t(n)$, le point $P(n)$ de l'espace de phases est spécifié. Le but de tout processus d'intégration est de déterminer le point $P(n+1)$ représentant l'état du système au temps $t(n+1) = t(n) + \Delta t$. $P(n+1)$ sera calculé au moyen d'un développement en série de Δt , tronqué après le terme $(\Delta t)^1$ où 1 est l'ordre de la méthode et Δt l'intervalle de temps entre deux étapes de la simulation.

a) Choix de l'intervalle de temps

L'intervalle de temps Δt doit être choisi de telle manière que la procédure d'intégration engendre une solution stable des équations du mouvement, stabilité qui est contrôlée en suivant la valeur d'une constante du mouvement, en l'occurrence l'énergie totale $E = T + U$. Les constantes de la simulation sont donc le nombre de molécules N , le volume V et l'énergie totale E , correspondant à la définition de l'ensemble microcanonique (N, V, E). Si Δt est trop grand, l'énergie n'est pas conservée puisque les erreurs dues à la troncature du développement en série des solutions des équations de translation et de rotation prennent de plus en plus d'importance. Si la valeur de Δt est trop faible, le nombre de pas d'intégration requis pour étudier la mobilité des molécules est trop lourd et ne permet pas une optimisation du temps de calcul. De plus, pour ce dernier cas, les points successifs créés dans l'espace de phases sont fortement corrélés et la qualité statistique des résultats à long terme est moins bonne, pour un temps machine donné [III.49]. En règle générale, Δt doit nécessairement être plus

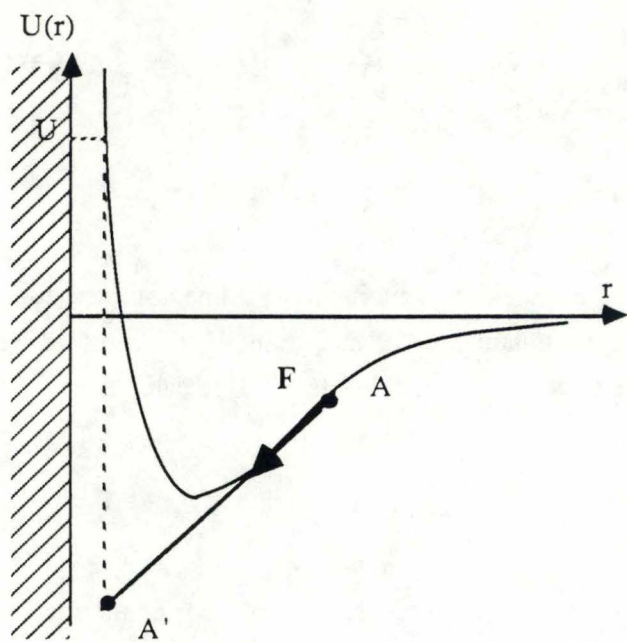


Fig. III.7 Illustration de l'effet d'un intervalle de temps Δt trop important sur la stabilité d'une simulation par la dynamique moléculaire.

petit que la période du mouvement le plus rapide associé au système [III.50]. Par exemple, le mouvement de vibration d'élongation d'une liaison O-H qui vaut 3657 cm^{-1} pour l'eau en phase gazeuse. Considérons pour illustrer cela, la figure III.7. Celle-ci met en évidence une situation particulière pour laquelle le choix d'un Δt trop grand est néfaste. Dans ce cas, l'intervalle de temps est tel que la particule en A, subissant une force attractive vers la paroi hachurée, va se retrouver en contact étroit avec celle-ci (position A'), ce qui induira une énergie d'interaction U beaucoup trop répulsive et déstabilisera complètement le système. Fincham [III.50] a effectué plusieurs simulations par la DM d'un même système, durant un même temps global d'observation, mais avec des valeurs Δt différentes. Il observe que si Δt est trop important, le système présente une instabilité de la température. L'augmentation de celle-ci modifie les valeurs thermodynamiques sans toutefois influencer significativement les quantités dynamiques individuelles (fonctions d'autocorrélation). Ceci est sans doute dû au fait que les valeurs thermodynamiques sont directement dépendantes du potentiel d'interaction sensible à de faibles changements structuraux, changements qui n'affectent pas de façon significative des fonctions individuelles comme la fonction d'autocorrélation des vitesses linéaires. Pour les fluides moléculaires, le mouvement de rotation est habituellement plus rapide que le mouvement de translation, ainsi l'intervalle de temps est considérablement plus petit ($\pm 0.5 \text{ fs}$) que pour les fluides monoatomiques ($\pm 10 \text{ fs}$) [III.35].

Tous les algorithmes d'intégration que nous allons présenter nécessitent le calcul, pour tous les points de l'espace des phases, de la force et du moment de force agissant sur chaque particule du système. Il est utile de définir, comme pour le procédé MC, les différentes étapes constituant une simulation par la DM.

b) Etapes de la simulation

Tout comme pour la méthode MC, le déroulement d'une simulation en dynamique moléculaire s'effectue en trois phases qui consistent à:

- initialiser le système, c'est-à-dire établir les conditions de la simulation et définir le point initial du système, l'eau en interaction dans la ferriérite dans notre cas, dans l'espace des phases,
- équilibrer thermiquement le système,
- produire une série de points discrets dans l'espace de phases en laissant le système évoluer par lui-même.

Première étape: initialisation du système

N molécules sont disposées selon une configuration aléatoire pour laquelle les orientations moléculaires sont définies en évitant des recouvrements entre molécules, ou sont obtenues après une simulation MC qui correspond déjà à une situation stable du point de vue énergétique. Les coordonnées des atomes du réseau, comme pour les simulations MC, sont issues de données

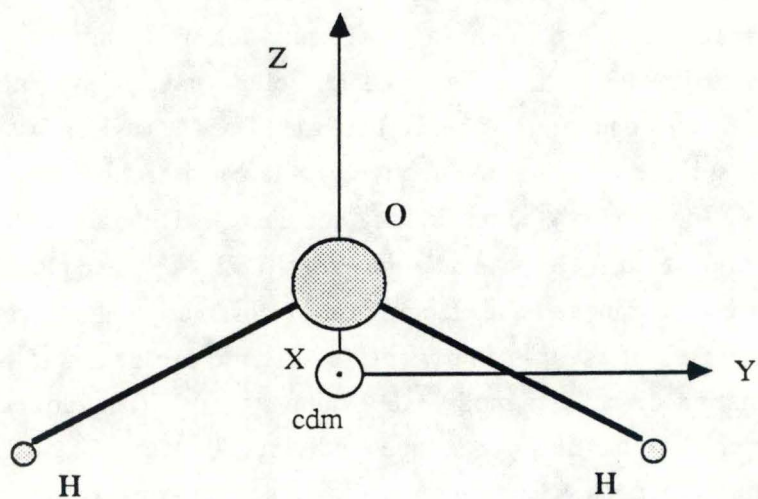


Fig. III.8 Définition du référentiel principal fixé à la géométrie moléculaire de H_2O ; cdm = centre de masse.

structurales expérimentales. Une fois que les fonctions analytiques de l'énergie potentielle sont connues, le système est défini. Ensuite, en fonction de la température de la simulation, des vitesses linéaires et angulaires sont attribuées à chaque particule mobile du système. Ces vitesses sont choisies aléatoirement en amplitude et direction et sont ensuite normalisées pour éviter toute impulsion résultante de l'ensemble du fluide par les formalismes suivants pour la translation et la rotation:

$$v_{ix}(\text{normalisée}) = \frac{(v_{ix} - v_x) \left[\frac{3RT}{m} \right]^{1/2}}{N} \quad \text{avec } v_x = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{ix} \quad (\text{III.B.10})$$

$$\left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=x,y,z} (v_{i\alpha} - v_\alpha)^2 \right]^{1/2}$$

$$\omega_{iX}(\text{normalisée}) = \frac{(\omega_{iX} - \omega_X) [NRT]^{1/2}}{\left[I_{XX} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\omega_{iX} - \omega_X)^2 \right]^{1/2}} \quad \text{avec } \omega_X = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \omega_{iX} \quad (\text{III.B.11})$$

On peut d'ores et déjà noter que de telles conditions de simulation diffèrent largement par rapport à celles utilisées dans un algorithme qui traiterait les équations hydrodynamiques d'un flux de particules. Ces vitesses sont telles que l'énergie cinétique de translation vérifie la relation (N est le nombre d'Avogadro):

$$E_{\text{transl.}} = \frac{3}{2} RT = \frac{1}{2} \frac{N}{N} \sum_{i=1}^N m_i v_i \cdot v_i \quad (\text{III.B.12})$$

et l'énergie cinétique de rotation pour des molécules non linéaires, la relation:

$$E_{\text{rot.}} = \frac{3}{2} RT = \frac{1}{2} \frac{N}{N} \sum_{\alpha}^3 \sum_{i=1}^N \omega_{\alpha i}^{(P)} I_{\alpha\alpha} \omega_{\alpha i}^{(P)} \quad (\text{III.B.13})$$

L'indice supérieur (P) indique que les quantités sont établies dans le référentiel principal de la molécule (fig. III.8). Dans le cas de molécules linéaires, la relation $E_{\text{rot.}} = RT$ sera vérifiée. Au cours de la simulation, les températures moyennes correspondant à chaque type de mouvement sont calculées sur base des relations (III.B.12, III.B.13) au départ des vitesses instantanées des particules. Dès à présent, nous distinguerons définitivement le référentiel fixé à la boîte de simulation selon les

trois paramètres cristallographiques a, b, c de la ferriérite, et noté (x, y, z) , du référentiel principal fixé à la géométrie moléculaire H_2O , noté (X, Y, Z) .

Deuxième étape: équilibrage du système

Nous reportons notamment dans ce chapitre les méthodes utilisées pour résoudre numériquement les équations différentielles du mouvement. Comme nous l'avons décrit précédemment, le mouvement de rotation des molécules est simulé par les équations d'Euler. Généralement, pour définir l'orientation du référentiel principal fixé à la molécule par rapport au référentiel de la boîte, les angles d'Euler θ, ψ et ϕ sont utilisés [III.51, p. 107]. Leur définition est établie à l'annexe 1. Toutefois, leur utilisation peut poser certains problèmes [III.52]. Par exemple, si $\theta = \psi = \phi = 0$, c'est-à-dire que les deux référentiels sont confondus, alors les composantes $\omega_X, \omega_Y, \omega_Z$, qui sont reliées aux dérivées premières des angles d'Euler par rapport au temps par la relation:

$$\begin{vmatrix} \omega_X \\ \omega_Y \\ \omega_Z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \cos\psi & \sin\theta \sin\psi & 0 \\ -\sin\psi & \sin\theta \cos\psi & 0 \\ 0 & \cos\theta & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \dot{\theta} \\ \dot{\phi} \\ \dot{\psi} \end{vmatrix} \quad (\text{III.B.14})$$

deviennent:

$$\begin{aligned} \omega_X &= \dot{\theta} \\ \omega_Y &= 0 \\ \omega_Z &= \dot{\phi} + \dot{\psi} \end{aligned}$$

Ce résultat anormal est expliqué par le fait que si $\theta = 0$, alors les angles ψ et ϕ ne sont pas indépendants et ne sont donc pas valables comme coordonnées généralisées [III.51]. Dès lors, pour décrire l'orientation des molécules, quatre paramètres (ξ, η, ζ, χ) appelés "quaternions" sont créés à partir de ces trois angles [III.51, p.109; III.52]:

$$\xi = \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{\psi - \phi}{2} \quad (\text{III.B.15a})$$

$$\eta = \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\psi - \phi}{2} \quad (\text{III.B.15b})$$

$$\zeta = \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\psi + \phi}{2} \quad (\text{III.B.15c})$$

$$\chi = \cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{\psi + \phi}{2} \quad (\text{III.B.15d})$$

Les quaternions obéissent aux relations d'orthonormalité:

$$\xi_i^2 + \eta_i^2 + \zeta_i^2 + \chi_i^2 = 1 \quad (\text{III.B.16a})$$

$$\xi_i \dot{\xi}_i + \eta_i \dot{\eta}_i + \zeta_i \dot{\zeta}_i + \chi_i \dot{\chi}_i = 0 \quad (\text{III.B.16b})$$

Pour relier une quantité arbitraire $\mathbf{B}^{(P)}$ définie dans le système d'axes principal (P) de la molécule à sa valeur correspondante $\mathbf{B}^{(B)}$ dans le référentiel de la boîte (B), la transformation suivante est appliquée:

$$\mathbf{B}^{(P)} = \mathbf{R} \mathbf{B}^{(B)} \quad (\text{III.B.17a})$$

où \mathbf{R} est la matrice de rotation s'exprimant en fonction des quaternions [III.52]:

$$\mathbf{R} = \begin{vmatrix} -\xi^2 + \eta^2 - \zeta^2 + \chi^2 & 2(\zeta\chi - \xi\eta) & 2(\eta\zeta + \xi\chi) \\ -2(\xi\eta + \zeta\chi) & \xi^2 - \eta^2 - \zeta^2 + \chi^2 & 2(\eta\chi - \xi\zeta) \\ 2(\eta\zeta - \xi\chi) & -2(\xi\zeta + \eta\chi) & -\xi^2 - \eta^2 + \zeta^2 + \chi^2 \end{vmatrix} \quad (\text{III.B.17b})$$

L'expression correspondante de cette matrice exprimée à l'aide des angles d'Euler se trouve à l'annexe 1. Cette matrice de rotation permettra de transformer les moments Γ_i issus de la relation (III.B.6) vers le référentiel principal de telle manière à pouvoir être utilisés dans les équations (III.B.5).

Algorithmes d'intégration

1) Intégrateur Leap-Frog (LF)

En 1967, Verlet [III.53] a développé un algorithme pour traiter un système d'atomes d'argon interagissant via un potentiel de type Lennard-Jones. La méthode de résolution est basée sur l'expression de la position d'une particule au temps (n+1) en terme d'un développement en série tronqué au second ordre:

$$\mathbf{r}(n+1) = \mathbf{r}(n) + \Delta t \dot{\mathbf{r}}(n) + \frac{\Delta t^2}{2} \ddot{\mathbf{r}}(n) \quad (\text{III.B.18})$$

$$\mathbf{r}(n-1) = \mathbf{r}(n) - \Delta t \dot{\mathbf{r}}(n) + \frac{\Delta t^2}{2} \ddot{\mathbf{r}}(n) \quad (\text{III.B.19})$$

Cet algorithme permet, en additionnant les équations (III.B.18) et (III.B.19), d'exprimer la position de la particule au temps (n+1) en fonction de sa position aux temps (n) et (n-1):

$$\mathbf{r}(n+1) = 2 \mathbf{r}(n) - \mathbf{r}(n-1) + (\Delta t)^2 \ddot{\mathbf{r}}(n) \quad (\text{III.B.20})$$

Dans cette relation, n'apparaît pas la vitesse de la particule. Celle-ci est obtenue en retranchant la relation (III.B.19) de (III.B.18). Une expression s'établit, exacte au premier ordre, qui permet le calcul des vitesses:

$$\dot{\mathbf{r}}(n) = \frac{(\mathbf{r}(n+1) - \mathbf{r}(n-1))}{2 \Delta t} \quad (\text{III.B.21})$$

La forme "Leap-Frog" de l'algorithme effectue le passage du point (n) au point suivant (n+1) via une situation intermédiaire créée en (n + 1/2). La vitesse au point (n + 1/2) est écrite sous la forme d'un développement en série limité à l'ordre 2:

$$\dot{\mathbf{r}}(n + 1/2) = \dot{\mathbf{r}}(n - 1/2) + \Delta t \ddot{\mathbf{r}}(n) \quad (\text{III.B.22})$$

pour laquelle l'accélération $\ddot{\mathbf{r}}(n)$ est calculée par:

$$\ddot{\mathbf{r}}(n) = \frac{\mathbf{F}(n)}{m} \quad (\text{III.B.23})$$

Les vitesses $\dot{\mathbf{r}}(n)$ pour les points non intermédiaires de l'espace de phases sont calculées par:

$$\dot{\mathbf{r}}(n) = \frac{\dot{\mathbf{r}}(n + 1/2) + \dot{\mathbf{r}}(n - 1/2)}{2} \quad (\text{III.B.24})$$

et permettent le calcul de l'énergie cinétique instantanée de translation. Les positions au point (n+1) sont alors obtenues par la relation:

$$\mathbf{r}(n+1) = \mathbf{r}(n) + \Delta t \dot{\mathbf{r}}(n + 1/2) \quad (\text{III.B.25})$$

Les relations (III.B.22 à III.B.25) permettent d'obtenir plus de précision sur la valeur des vitesses puisque l'expression (III.B.21), faisant intervenir une différence entre deux valeurs très proches, pourrait amener une perte de précision numérique et des erreurs d'arrondis.

Cette méthode permet également de traiter les équations du mouvement de rotation [III.54]. Dans un premier temps, le passage de l'étape (n) à l'étape (n + 1/2) est réalisé à l'aide des expressions suivantes, appliquées pour créer les quaternions au point (n + 1/2) à partir du point (n) de l'espace de phases. Connaissant les moments de force $\mathbf{\Gamma}$ calculés à partir des forces agissant sur chaque molécule, les moments cinétiques \mathbf{J} (aussi appelés moments angulaires) peuvent être établis dans le référentiel de la boîte:

$$\mathbf{J}^{(B)}(n) = \mathbf{J}^{(B)}(n - 1/2) + \frac{1}{2} \Delta t \mathbf{\Gamma}(n) \quad (\text{III.B.26})$$

(Pour rappel: $\mathbf{\Gamma} = \sum \mathbf{r} \times \mathbf{F}$; $\mathbf{J} = \sum \mathbf{r} \times m\mathbf{v}$; $\mathbf{\Gamma} = \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial \mathbf{t}}$)

puis sont transformés dans le référentiel principal par la relation:

$$\mathbf{J}^{(P)}(n) = \mathbf{R}(n) \mathbf{J}^{(B)}(n) \quad (\text{III.B.27})$$

Les vitesses angulaires définies par rapport aux trois axes principaux d'inertie $\alpha = X, Y$ et Z sont alors déduites:

$$\omega_{\alpha}^{(P)}(n) = \frac{J_{\alpha}^{(P)}(n)}{I_{\alpha\alpha}} \quad (\text{III.B.28})$$

pour permettre le calcul de l'énergie cinétique de rotation et des quaternions regroupés en un vecteur \mathbf{q} :

$$\mathbf{q}(n + 1/2) = \mathbf{q}(n) + \frac{1}{2} \Delta t \frac{1}{2} \mathbf{A}(n) \boldsymbol{\omega}^{(P)}(n) \quad (\text{III.B.29})$$

$$\text{où } \frac{1}{2} \mathbf{A}(n) \boldsymbol{\omega}^{(P)}(n) = \dot{\mathbf{q}}(n) \quad (\text{III.B.30})$$

La matrice \mathbf{A} , dépendante des quaternions, sera définie ultérieurement dans cet exposé. Ensuite, ces cinq relations (III.B.26 à III.B.30) sont de nouveau appliquées pour passer de l'étape $(n + 1/2)$ à l'étape $(n+1)$:

$$\mathbf{J}^{(B)}(n + 1/2) = \mathbf{J}^{(B)}(n - 1/2) + \Delta t \mathbf{\Gamma}(n) \quad (\text{III.B.26'})$$

$$\mathbf{J}^{(P)}(n + 1/2) = \mathbf{R}(n + 1/2) \mathbf{J}^{(B)}(n + 1/2) \quad (\text{III.B.27'})$$

$$\omega_{\alpha}^{(P)}(n + 1/2) = \frac{J_{\alpha}^{(P)}(n + 1/2)}{I_{\alpha\alpha}} \quad (\text{III.B.28'})$$

$$\mathbf{q}(n+1) = \mathbf{q}(n) + \Delta t \frac{1}{2} \mathbf{A}(n + 1/2) \boldsymbol{\omega}^{(P)}(n + 1/2) \quad (\text{III.B.29'})$$

$$\text{où } \frac{1}{2} \mathbf{A}(n + 1/2) \boldsymbol{\omega}^{(P)}(n + 1/2) = \dot{\mathbf{q}}(n + 1/2) \quad (\text{III.B.30'})$$

où les matrices $\mathbf{R}(n + 1/2)$ et $\mathbf{A}(n + 1/2)$ sont construites avec les quaternions créés lors de l'étape précédente. $\mathbf{J}(n + 1/2)$ est mémorisé et deviendra $\mathbf{J}(n - 1/2)$ à l'étape suivante. Ces expressions relient les moments cinétiques dans le référentiel de la boîte $\mathbf{J}^{(B)}$ et le référentiel principal $\mathbf{J}^{(P)}$, le moment de force $\mathbf{\Gamma}^{(B)}$ et la vitesse angulaire $\boldsymbol{\omega}^{(P)}$ aux quaternions.

L'algorithme Leap-Frog n'est précis qu'au second ordre lors de la résolution des équations du mouvement, et demande donc à être utilisé avec un intervalle de temps relativement petit, ce qui nous obligerait à utiliser un grand nombre d'itérations pour créer une trajectoire dans l'espace de phases. Mais étant donné le temps de calcul moindre par rapport à la méthode prédicteur-correcteur (PC) d'ordre supérieur que nous allons décrire, nous l'appliquerons lors de l'étape d'équilibrage, avec un intervalle de temps assez grand dans le but d'annuler rapidement toute corrélation ("de randomiser") entre le point initial de l'espace de phases et le dernier point créé durant l'étape d'équilibrage. Après cette étape, nous changerons d'algorithme d'intégration et utiliserons l'algorithme PC.

2) Algorithme prédicteur-correcteur (PC)

Cet algorithme [III.55] est également basé sur un développement en série de Taylor des solutions du système d'équations différentielles (III.B.4, III.B.5) pour toutes les molécules. Celles-ci sont exprimées en termes des dérivées d'ordres supérieurs (jusqu'à 5 ou 6) pour l'étape en cours, plutôt qu'en termes de leur dérivée première évaluée en plusieurs points antérieurs de la simulation. Cette méthode de résolution porte le nom de méthode de Nordsiek [III.55a]. Elle permet de déduire:

(1) les dérivées d'ordre k des coordonnées \mathbf{r} des centres de masse:

$$\mathbf{r}^{(k)(\text{préd})} = \sum_{j=k}^1 \frac{j!}{(j-k)!} \mathbf{r}^{(j)(n)} \quad (\text{III.B.31})$$

$$\text{où } \mathbf{r}^{(j)(n)} = \frac{(\Delta t)^{j-k}}{j!} \frac{\partial^j \mathbf{r}(n)}{\partial t^j} \quad (\text{III.B.32})$$

où \mathbf{r} , la position du centre de masse est notée ici $\mathbf{r}^{(0)}$; $\dot{\mathbf{r}}$, la vitesse linéaire associée au cdm est notée $\mathbf{r}^{(1)}$, ... Dans le programme BIOMOL [III.47], le développement en série est limité à l'ordre $l=5$.

Les coordonnées sont ensuite corrigées par le formalisme suivant:

$$\mathbf{r}^{(k)(\text{corr})} = \mathbf{r}^{(k)(\text{préd})} + C_k^{(2)} \mathbf{r}_c \quad (\text{III.B.33})$$

$$\text{où } \mathbf{r}_c = \frac{(\Delta t)^2}{2} \left(\frac{\mathbf{F}(\text{préd})}{m_{\text{H}_2\text{O}}} - \mathbf{r}^{(2)(\text{préd})} \right) \quad (\text{III.B.34})$$

$\mathbf{F}(\text{préd})$ est la force calculée à partir des coordonnées prédites. Durant une étape PC, les forces doivent donc être calculées deux fois. Les coefficients $C_k^{(2)}$ permettent de corriger les valeurs prédites pour qu'elles obéissent aux équations différentielles du mouvement de translation. Les coordonnées corrigées sont ensuite utilisées pour prédire les coordonnées de l'étape suivante;

(2) les vitesses angulaires et leurs dérivées

Les équations d'Euler du premier ordre (III.B.5) sont résolues à l'aide du formalisme suivant:

$$\omega^{(k)}(\text{préd}) = \sum_{j=k}^1 \frac{j!}{(j-k)!} \omega^{(j)}(n) \quad (\text{III.B.35})$$

$$\text{où } \omega^{(j)}(n) = \frac{(\Delta t)^{j-k}}{j!} \frac{\partial^j \omega(n)}{\partial t^j} \quad (\text{III.B.36})$$

Dans le cas du traitement des vitesses de rotation, le développement en série est limité au terme $l=6$. Les vitesses angulaires sont ensuite corrigées par les relations:

$$\omega^{(k)}(\text{corr}) = \omega^{(k)}(\text{préd}) + C_k^{(1)} \omega_c \quad (\text{III.B.37})$$

pour lesquelles les moments de force prédits sont utilisés pour estimer la correction à introduire:

$$\omega_{c\alpha} = \Delta t \left(\frac{\Gamma_{\alpha}(\text{préd})}{I_{\alpha\alpha}} - \omega_{\alpha}^{(1)}(\text{préd}) \right) \quad (\text{III.B.38})$$

(3) les quaternions et leurs dérivées (QPC)

$$q^{(k)}(\text{préd}) = \sum_{j=k}^{l=6} \frac{j!}{(j-k)!} q^{(j)}(n) \quad (\text{III.B.39})$$

$$\text{où } q^{(j)}(n) = \frac{(\Delta t)^{j-k}}{j!} \frac{\partial^j q(n)}{\partial t^j} \quad (\text{III.B.40})$$

Les quatre paramètres sont ensuite corrigés par un schéma de correction au premier ordre:

$$q^{(k)}(\text{corr}) = q^{(k)}(\text{préd}) + C_k^{(1)} q_c \quad (\text{III.B.41})$$

$$\text{où } q_c = \Delta t \left(\frac{1}{2} A(\text{préd}) \omega(\text{préd}) - q^{(1)}(\text{préd}) \right) \quad (\text{III.B.42})$$

3) Résolution des équations de rotation au second ordre (Q2PC) [III.56]

Ce traitement ne concerne que les équations de rotation. Toutefois dans cet algorithme, les opérations de prédiction (III.B.35, III.B.36) et de correction (III.B.37, III.B.38) des vitesses angulaires ne sont pas effectuées. Les vitesses angulaires ω sont reliées à la dérivée première des quaternions par l'expression:

$$\begin{pmatrix} \dot{\xi} \\ \dot{\eta} \\ \dot{\zeta} \\ \dot{\chi} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\zeta & -\chi & \eta & \xi \\ \chi & -\zeta & -\xi & \eta \\ \xi & \eta & \chi & \zeta \\ -\eta & \xi & -\zeta & \chi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_X^{(p)} \\ \omega_Y^{(p)} \\ \omega_Z^{(p)} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{III.B.43})$$

notée plus simplement:

$$\dot{\mathbf{q}} = \frac{1}{2} \mathbf{A} \boldsymbol{\omega}^{(p)} \quad (\text{III.B.44})$$

ce qui permet de calculer $\boldsymbol{\omega}$ de la façon suivante:

$$\boldsymbol{\omega} = 2 \mathbf{A}^T \dot{\mathbf{q}} \quad (\mathbf{A}^T = \mathbf{A}^{-1}, \mathbf{A} \text{ est une matrice orthogonale}) \quad (\text{III.B.45})$$

En dérivant cette équation par rapport au temps, la dérivée première des vitesses angulaires s'écrit:

$$\dot{\boldsymbol{\omega}} = 2 \dot{\mathbf{A}}^T \dot{\mathbf{q}} + 2 \mathbf{A}^T \ddot{\mathbf{q}} \quad (\text{III.B.46})$$

En insérant ces valeurs $\boldsymbol{\omega}$ dans les équations d'Euler (III.B.5), la dérivée seconde des quaternions par rapport au temps peut être déduite via:

$$\ddot{\mathbf{q}} = \frac{1}{2} \mathbf{A} (\dot{\boldsymbol{\omega}} - 2 \dot{\mathbf{A}}^T \dot{\mathbf{q}}) \quad (\text{III.B.47})$$

$$= \frac{1}{2} \mathbf{A} \begin{pmatrix} \Gamma_X(\text{préd}) + \omega_Y \omega_Z \frac{(I_{YY} - I_{ZZ})}{I_{XX}} \\ \Gamma_Y(\text{préd}) + \omega_Z \omega_X \frac{(I_{ZZ} - I_{XX})}{I_{YY}} \\ \Gamma_Z(\text{préd}) + \omega_X \omega_Y \frac{(I_{XX} - I_{YY})}{I_{ZZ}} \\ - 2 \dot{\mathbf{q}}(\text{préd}) \cdot \dot{\mathbf{q}}(\text{préd}) \end{pmatrix} \quad (\text{III.B.48})$$

avec les vitesses angulaires calculées selon la relation (III.B.45). Lors de l'utilisation de cet algorithme, le schéma de correction des quaternions diffère de celui présenté par les équations (III.B.41, III.B.42) puisque le terme de correction est du second ordre:

$$\mathbf{q}^{(k)}(\text{corr}) = \mathbf{q}^{(k)}(\text{préd}) + \mathbf{C}_k^{(2)} \mathbf{q}_c \quad (\text{III.B.49})$$

$$\text{où } \mathbf{q}_c = \frac{\Delta t^2}{2} \left(\frac{1}{2} \mathbf{A} \begin{pmatrix} \Gamma_X(\text{préd}) + \omega_Y \omega_Z \frac{(I_{YY} - I_{ZZ})}{I_{XX}} \\ \Gamma_Y(\text{préd}) + \omega_Z \omega_X \frac{(I_{ZZ} - I_{XX})}{I_{YY}} \\ \Gamma_Z(\text{préd}) + \omega_X \omega_Y \frac{(I_{XX} - I_{YY})}{I_{ZZ}} \\ - 2 \dot{\mathbf{q}}(\text{préd}) \cdot \dot{\mathbf{q}}(\text{préd}) \end{pmatrix} - \mathbf{q}^{(2)}(\text{préd}) \right) \quad (\text{III.B.50})$$

L'avantage d'utiliser des équations au second ordre réside dans le fait qu'elles peuvent être résolues à l'aide des mêmes techniques numériques que celles utilisées pour les équations de la translation et que les équations d'Euler sont résolues sans faire intervenir le calcul des dérivées premières et d'ordres supérieurs des vitesses angulaires [III.56a]. D'après une étude réalisée par Sonnenschein *et al.* [III.56c] sur un système constitué de molécules d'eau, le schéma Leap-Frog devrait si possible être abandonné en faveur de méthodes plus précises telle la résolution des équations de rotation au second ordre. En effet, ce dernier algorithme permet de créer des solutions plus stables dans le sens où des trajectoires identiques sont produites sur une gamme plus étendue de Δt que celle observée avec l'algorithme Leap-Frog.

Pendant l'étape d'équilibrage, à chaque itération les vitesses linéaires et angulaires sont corrigées en fonction de la température de la simulation ainsi que les dérivées d'ordre k supérieurs:

$$\text{vit}^{(k)} = \text{vit}^{(k)} \left[\frac{T_{\text{imposée}}}{T_{\text{instantanée}}} \right]^{1/2} \quad (\text{III.B.51})$$

L'impulsion résultante du fluide est annulée. Ceci dans le but d'amener le système dans un état d'équilibre correspondant à la température désirée. Durant cette étape, les vitesses initiales "se relaxent" vers leur distribution correcte d'équilibre de type Maxwell-Boltzmann.

Troisième étape: production des trajectoires dans l'espace des phases

Après un équilibrage suffisamment long, les équations du mouvement sont résolues sans réajustement des vitesses, et les positions, vitesses et autres propriétés sont régulièrement mémorisées. Si le système est à l'équilibre thermique, l'énergie totale, l'impulsion, les énergies cinétiques de translation et rotation doivent rester constantes. Si l'impulsion \mathbf{M} est constante, certains auteurs travaillent dans ce qu'ils appellent, non pas l'ensemble microcanonique (N, V, E) mais l'ensemble de la dynamique moléculaire (N, V, E, \mathbf{M}) [III.49, III.57] pour lequel la fonction de partition s'écrit:

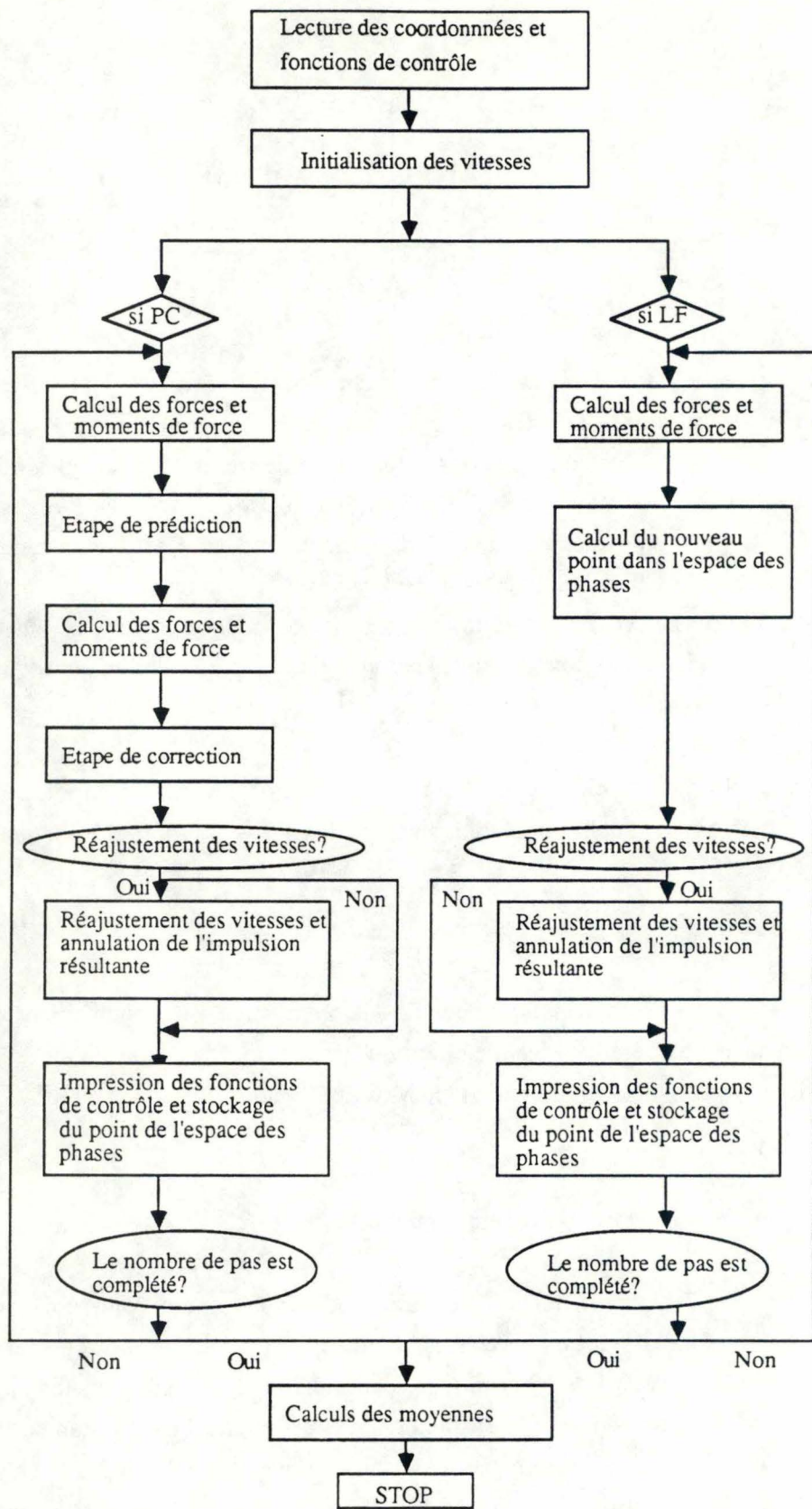


Fig. III.9 Organigramme simplifié du programme BIOMOL [III.47].

$$Z(N, V, E, M) = \int \dots \int \delta(E - H) \delta(M - m \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i) d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N \quad (\text{III.B.52})$$

A présent, il est intéressant de regrouper les algorithmes présentés ainsi que les trois étapes d'une simulation DM sous la forme d'un organigramme simplifié du programme BIOMOL [III.47] (fig. III.9).

III.B.3. Propagation des erreurs sur les trajectoires

a) Erreurs sur les trajectoires

La stabilité d'une simulation est, comme nous l'avons déjà noté, contrôlée par l'évolution de l'énergie totale, constante de la simulation. Certains algorithmes, pour traiter l'eau liquide, sont meilleurs que d'autres. Nous l'avons montré en citant les travaux de Sonnenschein *et al.* [III.56b, c] qui étudient la capacité de divers algorithmes à créer des trajectoires stables. Il met en évidence l'avantage certain de la méthode de résolution des équations de rotation au second ordre (Q2PC), surtout pour les molécules dont le tenseur d'inertie est fortement anisotrope [III.56b]. Par comparaison de la déviation quadratique moyenne de l'énergie totale d'un système simulé à l'aide de la méthode des contraintes [III.39a] et la méthode QPC [III.52], Sonnenschein *et al.* montrent que l'algorithme Q2PC est plus stable, c'est-à-dire qu'il permet l'utilisation d'un Δt plus grand avant d'observer une déstabilisation des trajectoires. On peut toutefois noter que la méthode QPC appliquée au traitement du méthane est elle-même plus stable qu'une méthode de résolution basée sur les angles d'Euler et non pas sur les quaternions. Une autre façon de caractériser la stabilité d'un algorithme est d'établir pour celui-ci plusieurs simulations de Δt variés. Au départ de deux de ces simulations (notées A et B), les fonctions suivantes sont calculées pour l'ensemble des N molécules:

$$C_{AB}(t) = \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_{iA}(t) - \mathbf{r}_{iB}(t))^2 \quad (\text{III.B.53})$$

$$V_{AB}(t) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{v}_{iA}(t) \cdot \mathbf{v}_{iB}(t)}{|\mathbf{v}_{iA}(t)|^2} \quad (\text{III.B.54})$$

Tant que l'algorithme est stable, ces deux fonctions doivent être nulles au cours du temps puisque les trajectoires (positions et vitesses) sont identiques pour les deux simulations. Sonnenschein [III.56c] observe que ces fonctions présentent ce comportement durant une plus longue

période de temps dans le cas de la résolution des équations de rotation au second ordre que dans le cas de l'algorithme Leap-Frog lors du traitement de l'eau liquide, pour les mêmes valeurs de Δt . Concernant la simulation de particules Lennard-Jones (LJ), une étude a montré que l'algorithme de Verlet ne permet pas de conserver l'impulsion totale [III.58], alors que cette quantité est conservée (pour un même Δt) par les algorithmes prédicteur-correcteur de Beeman [III.55b] et Rahman [III.37], ce dernier étant toutefois plus coûteux en temps de calcul pour la même précision.

D'autres causes des déviations de l'énergie totale sont les suivantes. Nous avons montré que pour gagner du temps de calcul par la méthode MC, une table de valeurs énergétiques peut être définie avant la simulation, et les énergies d'interaction déduites par interpolation. En dynamique moléculaire, les erreurs d'interpolation issues de l'estimation des forces au départ d'une table préalablement établie, peuvent causer l'instabilité de la simulation, et Sonnenschein *et al.* [III.56c] suggèrent que la tabulation des forces en dynamique moléculaire soit évitée aussi souvent que possible.

L'utilisation de la double précision est souhaitable et peut fortement réduire les erreurs même si cela présente un désavantage certain au niveau du temps de calcul [III.48a, III.59].

Comme nous le verrons ultérieurement, le modèle lui-même peut être la cause de l'instabilité de la simulation. En effet, la présence d'une distance limite ("cut-off") de calcul des interactions énergétiques issues de conditions aux limites, telles que l'entrée d'une molécule dans le volume de simulation par une face opposée à celle par laquelle elle est sortie, implique aussitôt une fluctuation de l'énergie qui peut surpasser les fluctuations causées par l'imprécision de l'algorithme [III.59]. Celles-ci seront éliminées si la taille du modèle est suffisamment grande et/ou si les interactions à longue portée sont explicitement incluses [III.60]. De plus la négligence dans le modèle de certains facteurs, tel l'effet des interactions à longue portée, en faussant l'estimation des forces, peut être catastrophique [v. chapitres III.C et V]. Nous discuterons encore de ce problème dans le chapitre III.C traitant des conditions de simulation.

b) Possibilité de correction des déviations de l'énergie totale pendant la simulation

Un schéma de minimisation des variations de l'énergie totale consiste à réajuster les vitesses linéaires et angulaires dans le but de maintenir une température constante ou une énergie totale constante durant l'étape de production, de la même manière que pour l'étape d'équilibrage. Dans l'ensemble (N, V, E), un réajustement de la température crée automatiquement des fluctuations de l'énergie totale [III.61] alors que le réajustement des vitesses impliquerait des déviations de trajectoires moins importantes. Hermansson *et al.* [III.61] ont effectué plusieurs simulations avec et sans réajustement des vitesses pour un système ionique (Li^+ , HCOO^-) en phase aqueuse. Ils observent que les simulations qui permettent de reproduire les mêmes trajectoires pour divers Δt sont en fait caractérisées par l'absence de réajustement des vitesses. Il est bien évident que ces corrections modifient franchement les solutions des équations du mouvement, même à court terme, et donc induisent des erreurs de trajectoires. Les fonctions décrites par les relations (III.B.53, III.B.54) se

différencient de manière croissante avec le temps. Il est toutefois important de repréciser que lors de ces simulations, les vitesses sont réajustées à chaque itération. En pratique, ceci n'est pas le cas et la correction des vitesses n'est effectuée que périodiquement [III.62] ou si la température ou l'énergie totale dépasse un certain seuil fixé préalablement [III.38d, III.63].

Une autre solution consiste à travailler dans l'ensemble canonique (N, V, T) dont la méthodologie a initialement été proposée par Andersen [III.64]. Tanaka *et al.* [III.65a] ont effectué, dans cet ensemble, plusieurs simulations d'atomes d'argon interagissant via un potentiel de type Lennard-Jones et de l'eau liquide décrite par le potentiel MCY [v. chapitre III.C]. Pour maintenir la température constante, on suppose que le système est inclus dans un réservoir de chaleur maintenu à la température désirée. L'effet de collisions aléatoires entre les particules simulées et le réservoir, symbolisées par un taux de collisions p par unité de temps et par particule, est introduit par un échange d'énergie égal à $-(3/2)k\Delta T$, où ΔT est la variation de température par rapport à la température imposée. On remarque que les propriétés statiques telles les énergies potentielles et les fonctions de distribution radiale sont indépendantes de la valeur de p . Par contre, les propriétés dynamiques présentent une dépendance très importante. Dans le cas d'atomes d'argon, ces auteurs suggèrent d'employer des valeurs $p < 0.01$. Leur simulation de l'eau liquide, effectuée avec $p = 0.005$, conduit à un coefficient d'autodiffusion de $1.9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, alors qu'une simulation dans l'ensemble microcanonique fournit la valeur de $2.8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (valeur expérimentale: $2.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$). De tels problèmes semblent surgir si le réajustement des vitesses est trop brutal que pour pouvoir simuler l'ensemble canonique [III. 65b].

III.B.4. Propriétés du système pouvant être étudiées par la dynamique moléculaire

a) Propriétés correspondant à l'état d'équilibre

Nous avons montré, pour la procédure MC, que les états créés par l'algorithme Metropolis obéissaient à la distribution de Boltzmann et qu'il suffisait de moyenniser leurs propriétés pour obtenir les valeurs macroscopiques associées à cette distribution d'équilibre. Dans le cas présent, il nous faut établir la relation entre les propriétés moyennes d'un système et les mouvements moléculaires évoluant dans le temps, c'est-à-dire définir les moyennes d'ensemble et les moyennes temporelles.

Considérons, à titre introductif, la théorie cinétique des gaz parfaits [III.66, p. 643], où l'on suppose que N molécules indépendantes à l'équilibre sont isolées dans un volume V . La distribution de Maxwell-Boltzmann $F(v)$ des vitesses moléculaires du gaz à l'équilibre adopte une expression indépendante du temps:

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} \quad (\text{III.B.55})$$

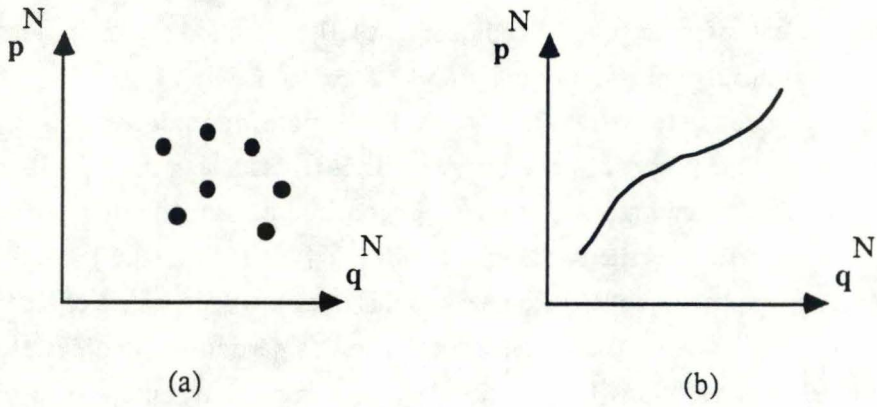


Fig. III.10 Représentation dans l'espace des phases (a) des états initiaux instantanés d'une collection de systèmes et (b) d'une trajectoire d'un seul système évoluant dans le temps; p et q symbolisent respectivement les axes des impulsions et des positions.

L'utilisation de cette formulation signifie que les vitesses des N molécules moyennées sur cette distribution fournit un résultat équivalent à la valeur obtenue en recherchant la vitesse moyenne d'une seule molécule le long d'une trajectoire très longue dans le temps. Cette supposition est un cas particulier de l'hypothèse quasi-ergodique que nous allons détailler [III.67, p. 581]. Si cette hypothèse est valide, les deux vitesses moyennes sont identiques car la distribution des observations effectuées sur une molécule unique durant un temps très long sera la même que la distribution des observations instantanées de plusieurs molécules, et tendra vers la distribution de Maxwell-Boltzmann.

Considérons maintenant un système constitué de plusieurs particules dont le comportement dépend fortement des interactions intermoléculaires. C'est ici que la notion de moyenne d'ensemble, déjà introduite dans la partie II, prend toute son importance [III.68]. Rappelons que si l'on somme une propriété du système sur toutes les répliques de celui-ci, en divisant le résultat par le nombre de molécules d'une boîte, la valeur obtenue est appelée "moyenne d'ensemble". Si cette propriété est sommée en suivant les trajectoires moléculaires d'une seule réplique durant un temps infiniment long, alors la moyenne est dite "moyenne sur le temps". La différence entre ces deux processus de calcul peut être visualisée comme suit. D'un point de vue classique, considérons $\mathbf{p}^N(t)$ et $\mathbf{q}^N(t)$ représentant respectivement toutes les impulsions et coordonnées spatiales nécessaires à la description du système. Au temps initial $t=0$, $\mathbf{p}^N = \mathbf{p}^N(0)$ et $\mathbf{q}^N = \mathbf{q}^N(0)$. Soit une propriété $x\{\mathbf{p}^N(t), \mathbf{q}^N(t)\}$ notée ici sous la forme d'un scalaire. L'état instantané d'un seul système est représenté par un point dans l'espace de phases sur la surface d'énergie E . Toutes les répliques du système sont représentées chacune par un point caractérisé par (N, V, E) mais de valeurs \mathbf{p}^N et \mathbf{q}^N instantanées différentes (fig. III.10a). La moyenne d'ensemble $\langle x \rangle$ est effectuée sur l'ensemble de ces points:

$$\langle x \rangle = \int \dots \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N x(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N, t) f(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) \quad (\text{III.B.56})$$

où $f(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)$ est la distribution de probabilité indépendante du temps de la variable $x(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N, t)$. L'évolution dans le temps d'un système isolé caractérisé par (N, V, E) est quant à elle représentée par une trajectoire sur la surface d'énergie E constante définie dans l'espace de phases. La moyenne \bar{x} est effectuée sur l'échantillon des $3N$ impulsions et $3N$ coordonnées de cette trajectoire (fig. III.10b) selon:

$$\bar{x} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T x(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N, t) dt \quad (\text{III.B.57})$$

A moins que la surface d'énergie E ne soit recouverte de manière similaire par la trajectoire suivie par un seul système ou par l'ensemble des points représentatifs d'une collection de systèmes obéissant tous au même Hamiltonien, les deux types de moyennes seront différents. Mais il existe

certaines conditions qui égalisent les deux procédures. Considérons un processus aléatoire $x(t)$, par exemple la vitesse des N particules enregistrées pendant un temps t le long d'une des trois directions de l'espace. Premièrement, supposons que le processus soit stationnaire, c'est-à-dire que la forme analytique des fonctions de distribution de probabilités $f(p^N, q^N)$ ne varie pas avec une translation de l'origine de l'échelle du temps (telle la distribution de Maxwell-Boltzmann). Plus précisément, on dit qu'un processus aléatoire est stationnaire quand les distributions de probabilité de $x(t')$ et $x(t'+t)$ sont identiques quelle que soit la valeur de t' . Pour ce type de processus on peut, au moins en principe, déterminer les différentes distributions de probabilité à partir de l'observation de $x(t)$ sur une longue période de temps. Cet "enregistrement" peut être découpé en pièces de période T ($T \gg$ période des processus présents lors de l'observation) et ces morceaux sont traités comme des observations de différents systèmes appartenant à un ensemble statistique. L'hypothèse sous-jacente à cette démarche est donc l'hypothèse "ergodique" qui stipule que pour un processus aléatoire stationnaire, un grand nombre d'observations faites sur un seul système à M instants arbitraires présente les mêmes propriétés statistiques que celles issues de l'observation de M systèmes d'un même ensemble au même instant. A partir de l'hypothèse ergodique et de l'hypothèse de stationnarité, la propriété d'égalité des moyennes $\bar{x} = \langle x \rangle$ est déduite lorsqu'on a à faire à un processus aléatoire. Formellement, elles s'expriment selon les relations (III.B.56) et (III.B.57).

Supposer l'ergodicité d'un système n'est toutefois pas strictement correct. L'hypothèse stipule que si l'on attend suffisamment longtemps, la trajectoire représentant l'évolution d'un système passera par tous les points de la surface d'énergie E , c'est-à-dire que tous les états de l'ensemble (N, V, E, M) sont équiprobables [III.49]. Une raison proposée à l'encontre de cela réside dans le fait que cette trajectoire unique ne pourra jamais recouvrir une surface (de dimensionnalité supérieure à 1) [III.68]. L'hypothèse quasi-ergodique est moins stricte dans ses affirmations et stipule que la trajectoire passera arbitrairement aussi près que possible de tous les points de la surface E . Ce théorème n'est valable qu'en mécanique classique. Pour mieux "visualiser" le recouvrement d'une surface de l'espace de phases par une trajectoire, considérons l'exemple proposé par Prigogine [III.68]. Un système dynamique très simple représente un mouvement dans un carré unité avec conditions de périodicité aux limites correspondant aux équations:

$$\frac{dp}{dt} = \alpha, \quad \text{et} \quad \frac{dq}{dt} = 1 \quad (\text{III.B.58})$$

Ces équations sont résolues facilement, pour donner:

$$p(t) = p_0 + \alpha t \quad (\text{III.B.59a})$$

$$q(t) = q_0 + t \quad (\text{III.B.59b})$$

La trajectoire dans l'espace de phases est donc:

$$p = p_0 + \alpha (q - q_0) \quad (\text{III.B.60})$$

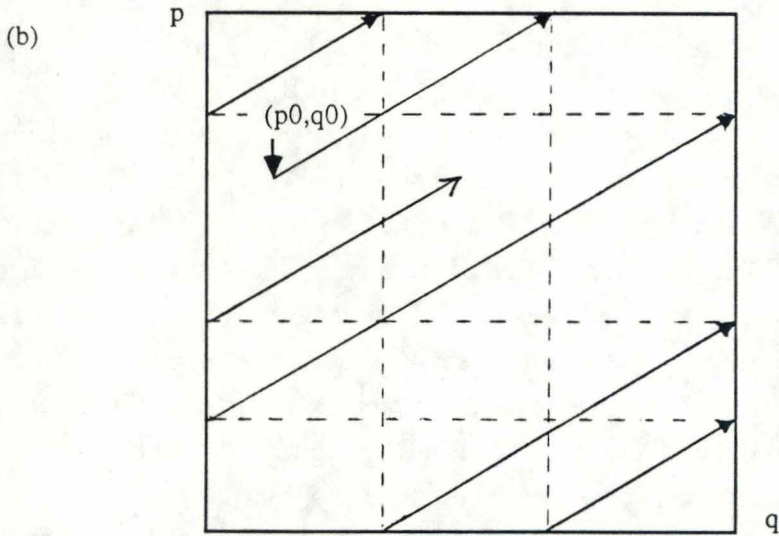
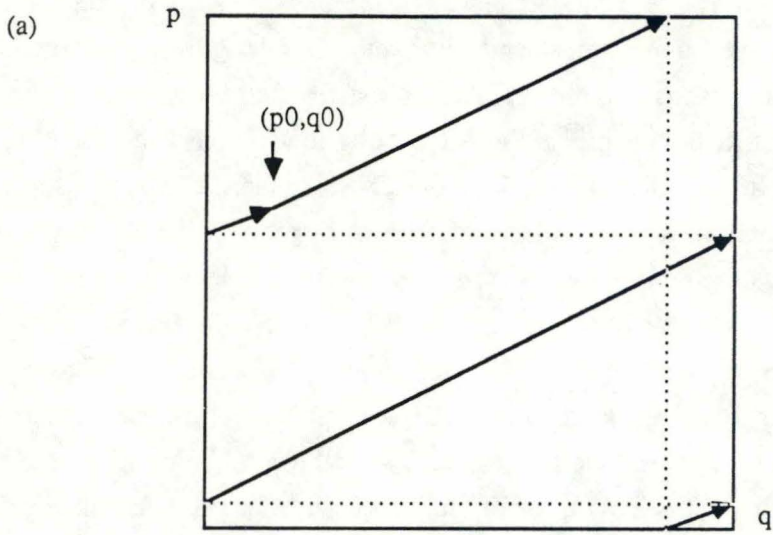


Fig. III.11 Représentation de la trajectoire dans l'espace des phases résultant de l'équation (III.B.60): $p = p_0 + \alpha (q - q_0)$. (a) Si α est un nombre rationnel ($m/n = 1/2$), la trajectoire n'est pas ergodique. (b) Si α est un nombre irrationnel, la trajectoire est dense sur toute la surface du carré.

Pour un nombre rationnel $m/n = \alpha$ (m et n sont des entiers), la trajectoire est périodique et se répète identiquement à elle-même après une période $T=n$ (fig. III.11a). Le système n'est pas ergodique. Au contraire, si α est irrationnel (fig. III.11b), la trajectoire satisfait à la condition de l'hypothèse quasi-ergodique. Elle approche chaque point du carré unité et "remplit" la surface de celui-ci.

Une autre raison trouve son origine dans le fait que l'on ne peut généralement pas montrer que la surface E ne peut être divisée en sections dans une desquelles la trajectoire serait confinée, ce qui impliquerait que les deux moyennes ne sont pas égales. Un comportement non ergodique est mis en évidence par les différences qu'il pourrait exister entre les deux types de moyennes. Celles-ci s'observeront également si les simulations sont exagérément limitées dans le temps et donc si l'échantillonnage de l'espace de phases n'est pas réalisé de manière adéquate [III.4]. Il est donc difficile de distinguer l'origine de ces différences qui apparaîtraient dans une simulation qui est soit trop courte, soit non ergodique.

Propriétés énergétiques

Pratiquement, la moyenne d'ensemble est calculée en tant que moyenne temporelle sur les M points de chaque trajectoire par l'expression:

$$\bar{x} = \langle x \rangle = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M x_j \quad (\text{III.B.61})$$

La distribution des valeurs x_j autour de la moyenne $\langle x \rangle$ est donnée par l'écart-type:

$$\sigma = [\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2]^{1/2} = [\frac{1}{M} \sum_{j=1}^M (x_j - \langle x \rangle)^2]^{1/2} \quad (\text{III.B.62})$$

Les valeurs statiques calculées directement par le programme BIOMOL sont répertoriées dans le tableau suivant. Le réseau zéolithique étant rigide, ainsi que les géométries moléculaires, et fixé dans l'espace, seules les énergies cinétiques de translation et de rotation de l'eau sont calculables.

$\langle W/W \rangle$	Contribution à l'énergie interne de l'énergie potentielle d'interaction eau-eau
$\langle W/Z \rangle$	Contribution à l'énergie interne de l'énergie potentielle d'interaction eau-réseau
$\langle U_c \rangle$	Energie interne de configuration = $\langle W/W \rangle + \langle W/Z \rangle$
$\langle E_{\text{transl.}} \rangle$	Energie cinétique moyenne de translation (relation III.B.12)
$\langle E_{\text{rot.}} \rangle$	Energie cinétique moyenne de rotation (relation III.B.13)
$\langle T_{\text{transl.}} \rangle$	Température moyenne associée aux mouvements de translation
$\langle T_{\text{rot.}} \rangle$	Température moyenne associée aux mouvements de rotation
$\langle U \rangle$	Energie interne = $E_{\text{transl.}} + E_{\text{rot.}} + \langle U_c \rangle$ (pas de contribution de vibration)

Propriétés structurales

La structure d'un fluide peut être obtenue sur base des résultats d'une simulation DM, sous la forme de fonctions de distribution radiale [III.35] comme développé au chapitre III.A. traitant de la méthode Monte Carlo (v. relation III.A.75 pour laquelle M est le nombre de points discrets de la simulation).

Une propriété importante des distributions de probabilité pour la suite de ce travail concerne l'analyse des fluctuations des données, les unes par rapport aux autres, obtenues par la DM. Supposons que la variable x obéisse à la distribution $f_1(x)$ et que la variable y soit distribuée selon $F_1(y)$. Si la probabilité de trouver x dans l'intervalle $[x, x+dx]$ est indépendante de la valeur de y dans l'intervalle $[y, y+dy]$, et *vice versa*, alors la probabilité de trouver x dans l'intervalle $[x, x+dx]$ et simultanément y dans l'intervalle $[y, y+dy]$ est donnée par:

$$f(x,y) dx dy = f_1(x) F_1(y) dx dy \quad (\text{III.B.63})$$

Si maintenant les probabilités ne sont pas indépendantes, alors:

$$f(x,y) dx dy = f_1(x) F_1(y) g(x,y) dx dy \quad (\text{III.B.64a})$$

$$f(x,y) dx dy = f_1(x) F_1(y) (1 + h(x,y)) dx dy \quad (\text{III.B.64b})$$

où $g(x,y)$ et $h(x,y)$ sont appelées fonctions de corrélation. On voit tout de suite que si x et y sont indépendantes, alors $g(x,y) = 1$ et $h(x,y) = 0$ [III.67].

b) Propriétés dynamiques

Comme nous l'avons abordé succinctement dans l'introduction à la méthodologie de la DM, les fonctions de corrélation [III.69, p. 290; III.70, p. 467-591] vont nous servir à caractériser la dynamique des mouvements moléculaires collectifs ou individuels. Un moyen efficace d'exprimer le degré de corrélation de deux propriétés dynamiques sur une certaine période de temps est d'utiliser ces fonctions. La fonction de corrélation $C_{xy}(t)$ de deux propriétés dynamiques x et y est un scalaire défini par la moyenne d'ensemble:

$$C_{xy}(t) = \langle x(0) y(t) \rangle \quad (\text{III.B.65a})$$

ou, si x et y sont deux propriétés vectorielles:

$$C_{xy}(t) = \langle \mathbf{x}(0) \cdot \mathbf{y}(t) \rangle \quad (\text{III.B.65b})$$

pour un système dans un état d'équilibre. Si x et y sont des propriétés différentes du système, $C_{xy}(t)$ est appelée fonction de corrélation croisée (cross correlation function). Si x et y représentent une même propriété, $C_{xx}(t)$ est appelée fonction d'autocorrélation (autocorrelation function).

$$C_{xx}(t) = \langle x(0) x(t) \rangle = \int \dots \int dp^N dq^N x(0) x(t) f(p^N, q^N) \quad (\text{III.B.66})$$

où $f(p^N, q^N)$ est la fonction de distribution de probabilité d'équilibre dans l'espace de phases. Ces dernières fournissent des informations sur l'amplitude des fluctuations d'une propriété du système et sur la dépendance de ces fluctuations avec le temps [III.69, p. 290]. Dans tout système, la propriété x fluctue et peut prendre des valeurs positives et négatives telles que la moyenne soit nulle (par exemple la vitesse linéaire v_x). Mais suivant la nature du système, x peut varier plus ou moins rapidement, même si l'amplitude des fluctuations est la même. Les fonctions d'autocorrélation sont un moyen de mesurer la "rapidité" ou inversement la "persistance" des fluctuations de la propriété x . Ces fonctions de corrélation jouent, en mécanique statistique des phénomènes de non équilibre, un rôle similaire à celui de la fonction de partition en mécanique statistique des phénomènes d'équilibre, à une exception. En effet, l'état d'équilibre thermique étant unique, c'est-à-dire qu'il est caractérisé par la seule fonction de distribution de Boltzmann, une seule fonction de partition permet le calcul de toutes les propriétés thermodynamiques [v. partie II], mais puisqu'il existe plusieurs états de non équilibre, il est nécessaire de calculer plusieurs type de fonctions de corrélation, associées chacune à un processus de transport bien particulier. Par exemple, la fonction d'autocorrélation des vitesses linéaires permet le calcul du coefficient d'autodiffusion D :

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle v(0) \cdot v(t) \rangle dt \quad (\text{III.B.67})$$

Par conséquent, pour évaluer $C_{xx}(t)$ exactement, il faut résoudre les équations du mouvement d'une particule immergée dans un système constitué de plusieurs autres particules et moyenner les conditions initiales sur un ensemble statistique (III.B.66). Cela est difficilement réalisable si $x(t)$ dépend des impulsions et positions de plusieurs autres molécules. Pour le calcul pratique de ces fonctions, nous profiterons de l'hypothèse de "quasi ergodicité". Le calcul numérique des fonctions de corrélation sur le temps et des propriétés statistiques est réalisé dès lors par une moyenne sur le temps:

$$C_{xx}(t) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T x(t') x(t'+t) dt' \quad (\text{III.B.68})$$

de la façon suivante. Considérons un ensemble où chaque réplique du système est dans un état initial caractérisé par un point de l'espace de phases. Au cours du temps, chaque point suit une trajectoire qui est uniquement déterminée par son état initial et les équations du mouvement. Pour chaque système, la fonction x varie au cours des trajectoires. Lorsque le système évolue dans l'espace de phases, chaque nouveau point devient un nouvel état initial par translation de l'échelle du temps. A chaque réplique correspond donc un état initial dans l'espace des phases, une trajectoire, et une variation de x en fonction du temps. Moyenner le produit $x(0).x(t)$ sur toutes les répliques est équivalent à moyenner sur une distribution d'états initiaux. En tenant compte de la stationnarité, considérons les trajectoires de N molécules caractérisées par M points dans l'espace de phases. La fonction d'autocorrélation associée à la propriété x peut alors s'écrire sous diverses formulations:

$$C_{xx}(n\Delta t) = \langle x(t).x(t+n\Delta t) \rangle = \langle x(0).x(n\Delta t) \rangle \quad (\text{III.B.69})$$

qui, pratiquement, est calculée par:

$$C_{xx}(n\Delta t) = \langle x(0).x(n\Delta t) \rangle = \frac{1}{N} \frac{1}{N_t} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_t} x_i(t_j).x_i(t_j+n\Delta t) \quad (\text{III.B.70})$$

avec $n=0, \dots, M-1$ et $N_t=M, \dots, 1$ où n_t est le nombre d'observations réalisées en considérant successivement chaque point discret des trajectoires comme l'origine d'une nouvelle trajectoire pour les N molécules du système. On voit directement que si $n\Delta t$ diminue, N_t augmente, ce qui signifie que la qualité statistique de $C_{xx}(n\Delta t)$ est de moins en moins bonne à long terme.

Propriétés des fonctions d'autocorrélation

(1) $C(t)$ ne dépend pas de la nature du modèle, c'est-à-dire que les expressions faisant intervenir une relation entre un paramètre macroscopique et $C(t)$ sont valables pour tous types de particules et de potentiels d'interaction, à toutes densités. Citons par exemple la relation (III.B.67). En cela, $C(t)$ est commune à la fonction de partition.

(2) Nous avons précédemment fait référence aux processus aléatoires sans toutefois les caractériser. Il est à présent aisé de les définir ici [III.70, p. 467-591], en profitant de la relation (III.B.63) et de la définition des fonctions de corrélation. Un processus aléatoire est purement aléatoire quand les valeurs de x à différents instants sont complètement non corrélées. Les distributions de probabilité obéissent alors à la relation adaptée aux cas d'événements indépendants traités en statistique. Introduisons le paramètre temps dans la relation (III.B.63). La densité de

probabilité "jointe" de trouver x dans l'intervalle $[x_1, x_1+dx_1]$ au temps t_1 et dans l'intervalle $[x_2, x_2+dx_2]$ au temps t_2 est donnée par:

$$f(x_1, t_1; x_2, t_2) dx_1 dx_2 = f_1(x_1, t_1) f_1(x_2, t_2) dx_1 dx_2 \quad (\text{III.B.71a})$$

et ainsi de suite:

$$f(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_n, t_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n = f_1(x_1, t_1) f_1(x_2, t_2) \dots f_1(x_n, t_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n \quad (\text{III.B.71b})$$

Le processus aléatoire est complètement spécifié par la distribution f_1 . Rappelons aussi que si le processus est stationnaire, seul l'intervalle de temps $|t_2-t_1|$ est important:

$$C(|t_2-t_1|) = \langle x_1(t_1) x_2(t_2) \rangle = \int \dots \int dx_1 dx_2 x_1(t_1) x_2(t_2) f(x_1, t_1; x_2, t_2) \quad (\text{III.B.72})$$

Si x_1 et x_2 ne sont pas corrélées, alors on introduit la relation (III.B.71a) dans l'expression (III.B.72):

$$C(|t_2-t_1|) = \langle x_1(t_1) x_2(t_2) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 dx_2 x_1(t_1) x_2(t_2) f_1(x_1, t_1) f_1(x_2, t_2) \quad (\text{III.B.73a})$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 x_1(t_1) f_1(x_1, t_1) \int_{-\infty}^{+\infty} dx_2 x_2(t_2) f_1(x_2, t_2) \quad (\text{III.B.73b})$$

$$= \langle x_1 \rangle \langle x_2 \rangle \quad (\text{III.B.73c})$$

$$= 0 \text{ si } \langle x_j \rangle = 0 \quad (\text{III.B.73d})$$

telle la vitesse moyenne selon une des trois directions de l'espace.

En réalité, cela n'est guère observé pour les faibles valeurs de $|t_2-t_1|$ pour lesquelles $x(t_1)$ et $x(t_2)$ sont corrélées.

(3) A présent, nous exposons les propriétés des fonctions d'autocorrélations de processus stationnaires qui nous permettront de visualiser en première approximation leur évolution dans le temps. Si $x(t)$ est un processus aléatoire, les valeurs de cette propriété seront d'autant moins corrélées que t augmente c'est-à-dire que:

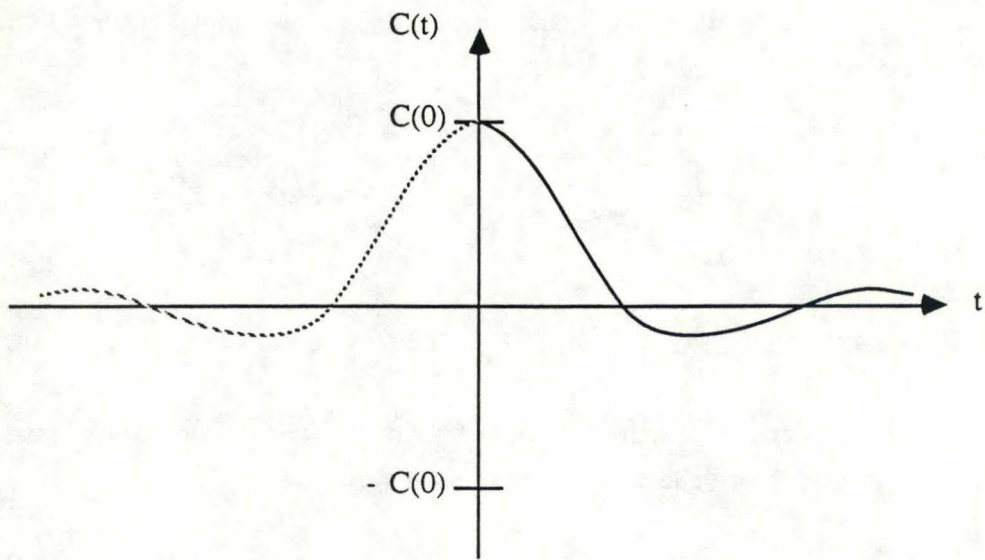


Fig. III.12 Illustration des relations (III.B.74g): $C(0) \geq \pm C(t)$ et (III.B.75d): $C(t) = C(-t)$, relatives à l'évolution temporelle d'une fonction d'autocorrélation associée à un processus stationnaire.

$$- C(0) \leq C(t) \leq C(0) \quad (\text{III.B.74a})$$

Pour démontrer cela, considérons l'inégalité toujours vérifiée:

$$(x(t') \pm x(t'+t))^2 \geq 0 \quad (\text{III.B.74b})$$

$$x^2(t') + x^2(t'+t) \pm 2 x(t') x(t'+t) \geq 0 \quad (\text{III.B.74c})$$

$$x^2(t') + x^2(t'+t) \geq \pm 2 x(t') x(t'+t) \quad (\text{III.B.74d})$$

En prenant la moyenne des deux membres de l'inégalité, on écrit:

$$\overline{x(t') x(t')} + \overline{x(t'+t) x(t'+t)} \geq \pm 2 \overline{x(t') x(t'+t)} \quad (\text{III.B.74e})$$

$$C(0) + C(0) \geq \pm 2 C(t) \quad (\text{III.B.74f})$$

$$C(0) \geq \pm C(t) \quad (\text{III.B.74g})$$

On peut également montrer que $C(t)$ est une fonction paire du temps t :

$$C(t) = \overline{x(t') x(t'+t)} \quad (\text{III.B.75a})$$

$$= \overline{x(t'-t) x(t')} \text{ par stationnarité} \quad (\text{III.B.75b})$$

$$= \overline{x(t') x(t'-t)} \quad (\text{III.B.75c})$$

$$= C(-t) \quad (\text{III.B.75d})$$

Cette propriété est utile lorsque l'on veut accroître le nombre de points d'une fonction d'autocorrélation évoluant dans le temps, c'est-à-dire augmenter la qualité statistique d'une fonction obtenue par transformée de Fourier de $C(t)$. La figure III.12 illustre cette discussion.

c) Analyse de Fourier d'une fonction aléatoire stationnaire

Les fonctions de corrélation présentent un aspect très général; elles sont en effet applicables à des processus variés. Un système sujet à une perturbation dépendante du temps produit une réponse dépendante du temps qui peut être analysée par transformée de Fourier (TF) en une "susceptibilité" S décrite par un spectre de fréquences ω . En toute généralité, on écrira:

$$S(\omega) = \int_0^{\infty} \langle x(0) \cdot y(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (\text{III.B.76})$$

Il nous faut avant tout, montrer qu'une fonction de corrélation peut effectivement s'écrire sous la forme de l'inverse de la transformée de Fourier d'une "susceptibilité" dépendante des fréquences, et donc que la relation inverse (III.B.76) est vraie. Cette affirmation est connue sous le nom de théorème de Wiener-Khintchine [III.69, p. 290; III.70, p. 467-591].

Première partie:

Soit une propriété dépendante du temps et réelle, $x_T(t)$:

$$\begin{aligned} x_T(t) &= x(t) \text{ pour } -T \leq t \leq T \\ &= 0 \text{ autrement} \end{aligned}$$

Soit la transformée de Fourier de $x_T(t)$ définie par $A(\omega)$:

$$A(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} x_T(t) e^{-i\omega t} dt \quad (\text{III.B.77a})$$

$$= \int_{-T}^{+T} x(t) e^{-i\omega t} dt \quad (\text{III.B.77b})$$

Par inversion de la transformée de Fourier:

$$x_T(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} A(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (\text{III.B.77c})$$

Suivant la relation connue sous le nom de théorème de Parseval [III.70, p. 467-591; III.71, p.130], on peut écrire:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2_T(t) dt = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} |A(\omega)|^2 d\omega \quad (\text{III.B.78})$$

Cette égalité est démontrée selon le raisonnement suivant. Par définition:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |A(\omega)|^2 d\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} A^*(\omega) A(\omega) d\omega \quad (\text{III.B.78a})$$

En remplaçant $A^*(\omega)$ par son expression associée à la relation (III.B.77a):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |A(\omega)|^2 d\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} x_T(t) e^{i\omega t} dt A(\omega) d\omega \quad (\text{III.B.78b})$$

En interchangeant l'ordre des intégrations, on obtient:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |A(\omega)|^2 d\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} x_T(t) \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} A(\omega) d\omega \right] dt \quad (\text{III.B.78c})$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} x_T(t) 2\pi x_T(t) dt \quad (\text{d'après (III.B.77c)}) \quad (\text{III.B.78d})$$

$$= 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} x^2_T(t) dt \quad (\text{III.B.78e})$$

Divisons la relation (III.B.78e) par $2T$ et par 2π , et prenons la limite $T \rightarrow \infty$:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{|A(\omega)|^2}{2T} d\omega = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2_T(t) dt \quad (\text{III.B.79a})$$

$$= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x^2_T(t) dt \quad (\text{III.B.79b})$$

$$= \overline{x^2} \quad (\text{III.B.79c})$$

Si l'on définit la densité spectrale $S(\omega)$ comme suit:

$$S(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} |A(\omega)|^2 \quad (\text{III.B.80})$$

alors, on pourra établir une expression reliant $\overline{x^2}$ à cette densité spectrale:

$$\overline{x^2} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{|A(\omega)|^2}{2T} d\omega \quad (\text{III.B.81a})$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} S(\omega) d\omega \quad (\text{III.B.81b})$$

Deuxième partie:

Soit la fonction d'autocorrélation de la propriété $x_T(t)$:

$$C_T(t) = \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x_T(t') x_T(t'+t) dt' \quad (\text{III.B.82a})$$

La fonction de corrélation $C(t)$ est alors définie par:

$$C(t) = \lim_{T \rightarrow \infty} C_T(t) \quad (\text{III.B.82b})$$

La transformée de Fourier de $C_T(t)$ est donnée par définition:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} C_T(t) e^{-i\omega t} dt \quad (\text{III.B.83a})$$

En remplaçant l'expression de l'intégrand de la relation (III.B.83a) à l'aide de la relation (III.B.82a), on peut écrire:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} C_T(t) e^{-i\omega t} dt = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} \left(\frac{1}{2T} \int_{-\infty}^{+\infty} x_T(t') x_T(t'+t) dt' \right) dt \quad (\text{III.B.83b})$$

$$= \frac{1}{2T} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} x_T(t') x_T(t'+t) e^{-i\omega t} e^{i\omega t'} e^{-i\omega t'} dt' dt \quad (\text{III.B.83c})$$

$$= \frac{1}{2T} A(\omega) A^*(\omega) \quad (\text{III.B.83c})$$

$$= \frac{1}{2T} |A(\omega)|^2 \quad (\text{III.B.83d})$$

La limite $T \rightarrow \infty$ des deux membres de cette dernière égalité permet d'écrire:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{+\infty} C_T(t) e^{-i\omega t} dt = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} |A(\omega)|^2 \quad (\text{III.B.84})$$

et en usant de la relation (III.B.80), il est définitivement montré que les fonctions de corrélation représentant les fluctuations des propriétés dynamiques sont analysables en terme d'un spectre de fréquence défini par:

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(t) e^{-i\omega t} dt \quad (\text{III.B.85a})$$

et:

$$C(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} S(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (\text{III.B.85b})$$

La relation (III.B.84) montre qu'un autre moyen de calculer une fonction de corrélation est de partir de la transformée de Fourier (TF) $A(\omega)$ de la propriété $x(t)$ dont elle veut représenter les fluctuations. Par TF inverse du produit $A(\omega)A^*(\omega)$, on peut obtenir $C(t)$ [III.40c, III.48b].

En conclusion, si l'on peut associer à la réponse du système une fonction de corrélation, les résultats issus de diverses spectroscopies rendant compte de $S(\omega)$ peuvent être reliés à un processus dynamique et ainsi clarifiés. La fonction de corrélation correspondant à ce processus dynamique peut alors être obtenue par l'inverse de la transformée de Fourier du spectre de fréquences expérimental. Le tableau suivant donne quelques exemples de fonctions de corrélation et la méthode spectroscopique associée [III.35, III.72]. Les fonctions de corrélation forment alors un lien utile entre la théorie et l'expérience.

Mesure expérimentale	Quantité dynamique	Fonction d'autocorrélation
Coefficient d'autodiffusion obtenu par RMN	\mathbf{v} , vitesse du centre de masse	$\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle$
Spectre IR	\mathbf{u} , vecteur unitaire le long du moment dipolaire	$\langle \mathbf{u}(0) \cdot \mathbf{u}(t) \rangle$
Temps de corrélation dipôle-dipôle intramoléculaire	\mathbf{u} , vecteur unitaire le long de l'axe reliant les deux protons de H_2O	$\langle P_2(\mathbf{u}(0) \cdot \mathbf{u}(t)) \rangle$
Diffusion inélastique incohérente de neutrons	\mathbf{v}_H , vitesse des atomes d'H	$\langle \mathbf{v}_H(0) \cdot \mathbf{v}_H(t) \rangle$
Diffusion quasi élastique de neutrons: fluctuations de densité	\mathbf{r}_i , position du $i^{\text{ème}}$ noyau	$\langle e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i(0)} \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i(t)} \rangle$

On peut noter que certaines méthodes expérimentales fournissent, non pas un spectre de fréquences, mais un résultat correspondant à une fréquence bien particulière. Par exemple, le coefficient d'autodiffusion D donne la composante en $\omega=0$ du spectre de fréquence associé à $\langle v(0).v(t) \rangle$ (v. relation III.B.67).

La transformée de Fourier

Nous détaillons ici la démarche suivie pour obtenir les transformées de Fourier (TF) que nous présenterons dans le chapitre consacré aux simulations proprement dites et aux résultats. La méthode utilisée pour établir la transformée de Fourier discrète d'une fonction de corrélation est connue sous le nom algorithmique de "Fast Fourier Transform" (FFT) [III.71, p. 148]. Considérons un nombre de points $M = 2^\gamma$, où γ est un nombre entier, séparés par un intervalle de temps Δt constant. Le temps global d'observation correspondant est $M\Delta t$ et permet le calcul de m points discrets du spectre de fréquence, séparés par un intervalle $\Delta\omega$ directement proportionnel à $\frac{1}{\Delta t}$. Les variables continues t et ω des relations (III.B.85) sont donc remplacées par $n\Delta t$ et $k\Delta\omega$ (avec une légère modification de la définition de ω), n et k étant des nombres entiers [III.73]:

$$C(n\Delta t) = \Delta\omega \sum_{k=0}^{M-1} S(k\Delta\omega) e^{i2\pi(k\Delta\omega)(n\Delta t)} \quad (\text{III.B.86a})$$

$$S(k\Delta\omega) = \Delta t \sum_{n=0}^{M-1} C(n\Delta t) e^{-i2\pi(k\Delta\omega)(n\Delta t)} \quad (\text{III.B.86b})$$

Par conséquent, la fonction $S(\omega)$ est calculée avec une résolution intrinsèque déterminée par la longueur totale de la simulation et égale à $\Delta\omega = 1/M\Delta t$. La fréquence maximale qui pourra être observée après TF, connue sous le nom de fréquence de Nyquist ω_N , est définie par l'intervalle de temps Δt :

$$\omega_N = \frac{1}{2 \Delta t} \quad (\text{III.B.87})$$

Si 2^γ points de la fonction de corrélation sont soumis à l'algorithme FFT, le spectre de fréquence n'en comportera alors que $2^{\gamma/2}$. L'équation (III.B.86b) est réécrite en introduisant l'égalité $\Delta\omega = \frac{1}{M\Delta t}$:

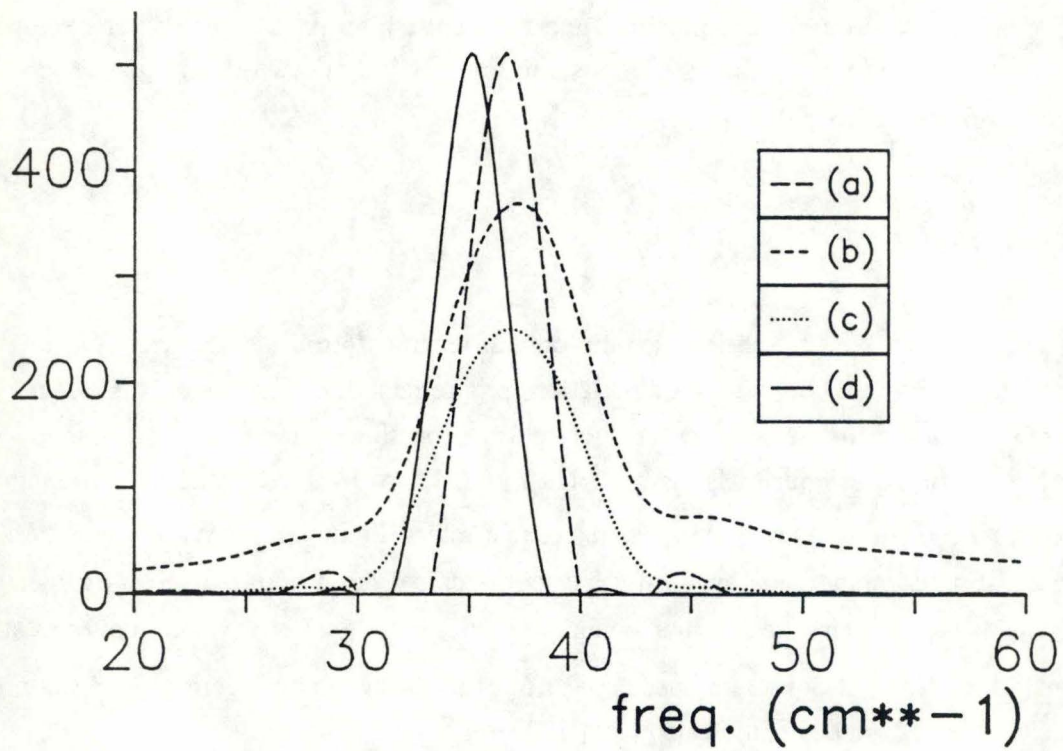


Fig. III.13 Transformée de Fourier d'une fonction périodique $\cos(2\pi vt)$ de période T , tronquée avant transformation (a) en $t = 10 T$, (b) en $t = 9.5 T$; transformée de Fourier de la fonction $\cos(2\pi vt) \cdot H(t)$ tronquée en $t = 9.5 T$ (c) sans et (d) avec dédoublement du nombre de points.

$$S(k\Delta\omega) = \Delta t \sum_{n=0}^{M-1} C(n\Delta t) e^{-i2\pi \frac{kn}{M}}, \quad (\text{III.B.88})$$

relation traitée explicitement par FFT [III.71].

Lors de la simulation, l'enregistrement des données est effectuée inmanquablement sur une période finie dans le temps, appelée "fenêtre", à intervalles réguliers. La troncature d'une fonction périodique à une valeur autre qu'un multiple entier de sa période caractéristique T résulte en un spectre de fréquences faisant apparaître des bandes latérales (composantes additionnelles de fréquence). La TF de la fonction $\cos(2\pi\nu t)$ tronquée en $t = 10 T$ (fig. III.13a) et en $t = 9.5 T$ (fig. III.13b) met en évidence ce phénomène. Pour réaliser cet exemple, nous avons choisi une fonction périodique de fréquence $\nu = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, dont la TF exacte est une fonction *delta* centrée en $1/\lambda = 100/3 \text{ cm}^{-1}$. Il faut donc rechercher une technique qui permette de calculer la TF discrète minimisant l'apparition de ces bandes latérales. On emploie une fonction dont la caractéristique est de présenter peu ou pas de composantes supplémentaires dans le spectre des fréquences après TF [III.71, p. 140]. Une de ces fonctions est connue sous le nom de "fonction de Hanning":

$$H(t) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos \frac{2\pi t}{T_c} \quad (\text{III.B.89})$$

où T_c est la fenêtre de temps. La TF de cette fonction présente des bandes latérales de faible amplitude. La fonction initiale $C(t)$ est donc multipliée par $H(t)$. L'illustration de l'effet de cette multiplication est proposée à la figure III.13c. Dès à présent, les échelles de fréquences seront toujours présentées en cm^{-1} , le tableau suivant mettant en évidence les facteurs de conversion entre unités les plus courantes.

$\omega = 1/\lambda \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$c = 3. \cdot 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$ $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$
$\nu = c/\lambda \text{ (s}^{-1}\text{)} = c * \omega \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	
$E = h\nu$	
1 cm^{-1} est équivalent à	$3. \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ $1.24 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$

Les quatre courbes présentées à la figure III.13 sont caractérisées par les paramètres suivants:

	(a)	(b)	(c)	(d)
$\Delta t \text{ (1 fs = } 10^{-15} \text{ s)}$	9.7752	9.2864	9.2864	9.2864
M	1024	1024	1024	2048
t_{global}	10 T	9.5 T	9.5 T	de -9.5 T à 9.5 T
$\Delta\omega \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 1 / (M \Delta t c)$	3.3301	3.5053	3.5053	1.7527
m	512	512	512	1024
$\omega_N \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 1 / (2 \Delta t c)$	1705.0	1794.7	1794.7	1794.7

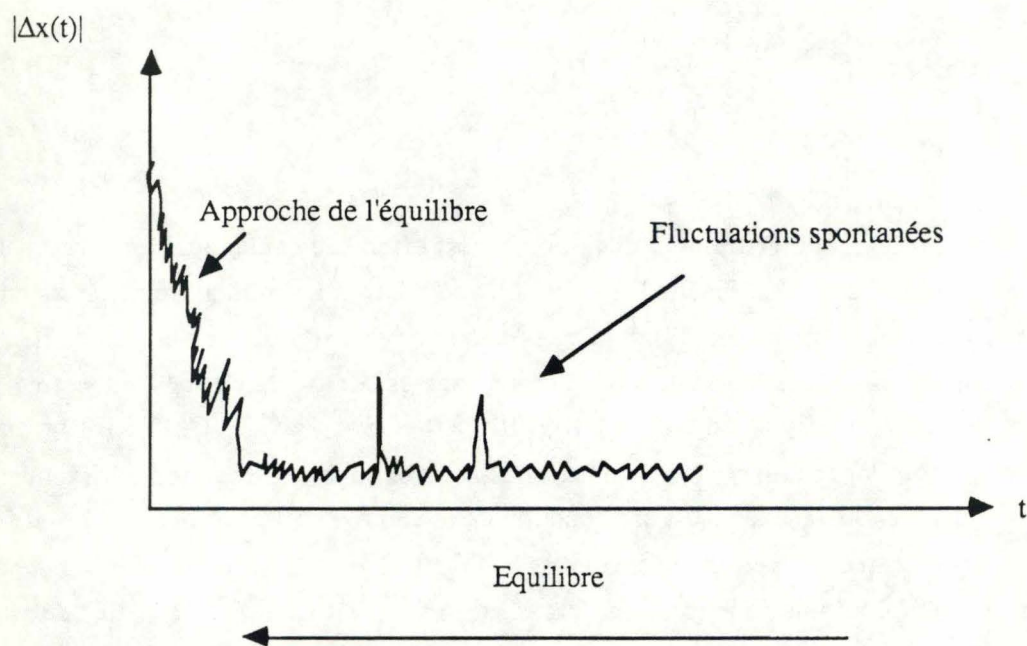


Fig. III.14 Représentation de l'évolution des fluctuations statistiques d'un système lors d'une simulation par la dynamique moléculaire [III.49].

Pratiquement, on observe que le spectre de fréquences est amélioré et présente un pic moins large (comparaison de la figure III.13c par rapport à la figure III.13b), mais que l'introduction de la fonction $H(t)$ a une conséquence négative sur l'amplitude du pic. Ceci est corrigé en doublant le nombre de points selon la relation de parité (III.B.75) (comparaison des figures III.13d et III.13c). La gamme de fréquences échantillonnées étant limitée à ω_N , plus le phénomène simulé est caractérisé par une fréquence élevée, plus l'intervalle de temps Δt doit être petit. Cela rejoint la discussion proposée précédemment sur le choix de Δt .

d) Erreurs statistiques des propriétés statiques

Un problème général dans le calcul de moyennes obtenues par simulation DM ou MC est l'estimation de l'erreur statistique de valeurs fortement corrélées [III.74]. La relation (III.B.62) n'est donc pas adéquate car elle sous-estime en fait la valeur de l'écart-type réel comme le montrent Smith et Wells [III.74a]. On se base alors sur des séquences suffisamment longues de simulation pour lesquelles on suppose que la variance des moyennes associées à chaque partie de trajectoire fournit une estimation de la variance réelle, comme pour le procédé MC (III.A.63).

Nous avons décrit l'évaluation des erreurs sur les trajectoires créées par la simulation DM. A ces erreurs instantanées qualifiées "d'algorithmiques", viennent s'ajouter les erreurs statistiques que présentent les résultats calculés par une moyenne temporelle de points discrets de trajectoires.

Premièrement, ces fluctuations sont une mesure de l'approche du système de l'équilibre [III.48a, III.49, III.75]. Les fluctuations d'une propriété x peuvent être suivies durant l'étape d'équilibrage, par la relation:

$$|\Delta x(t)| = |x(t) - \langle x \rangle| \quad (\text{III.B.90})$$

On observe que les fluctuations décroissent jusqu'au moment où il y a stabilisation dans le temps (fig. III.14). Le système est alors dans ce que l'on appelle un état d'équilibre. Dans ce cas, on effectue les moyennes $\bar{x} = \langle x \rangle$ si $T \rightarrow \infty$. Considérons l'estimation de l'écart de x par rapport à $\langle x \rangle$ [III.4, III.76]:

$$\bar{x} = \frac{1}{T} \int_0^T x(t) dt \quad (\text{III.B.91a})$$

$$\bar{x} - \langle x \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T (x(t) - \langle x \rangle) dt \quad (\text{III.B.91b})$$

$$(\bar{x} - \langle x \rangle)^2 = \frac{1}{T^2} \int_0^T \int_0^T (x(t) - \langle x \rangle) (x(t') - \langle x \rangle) dt dt' \quad (\text{III.B.91c})$$

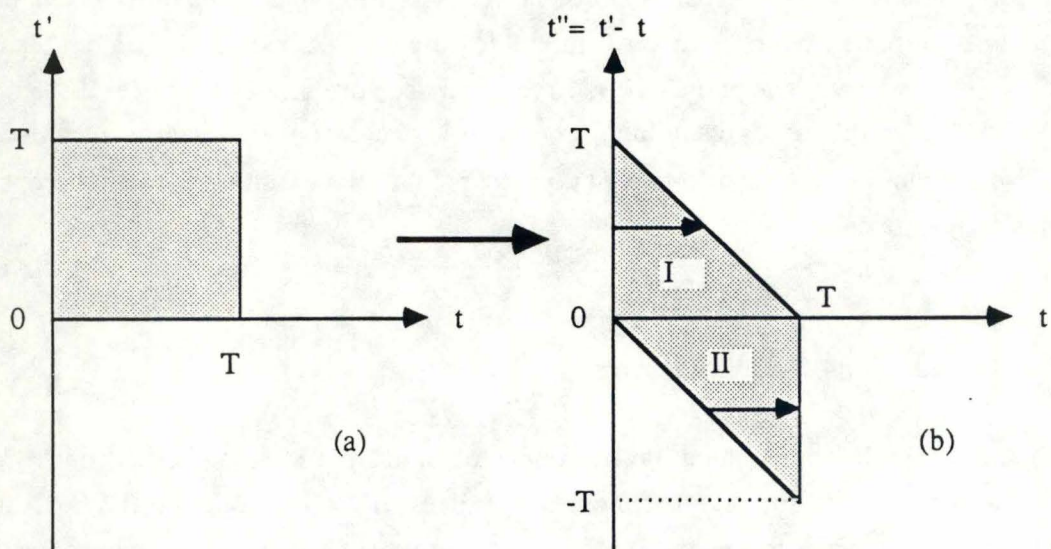


Fig. III.15 Procédé d'intégration d'une relation de type III.B.91c. Le domaine d'intégration (b) est obtenu après le changement de variable $t''=t'-t$ appliqué au schéma (a).

$$\langle (\bar{x} - \langle x \rangle)^2 \rangle = \frac{1}{T^2} \int_0^T \int_0^T \langle (x(t) - \langle x \rangle) (x(t') - \langle x \rangle) \rangle dt dt' \quad (\text{III.B.91d})$$

où l'on remarque que $\langle (x(t) - \langle x \rangle) (x(t') - \langle x \rangle) \rangle$ est en fait une fonction de corrélation associée aux fluctuations de x que nous noterons $C_x(t'-t)$. L'équation (III.B.91d) peut être simplifiée. Suite au changement de variable $t'' = t' - t$, $C_x(t'-t) = C_x(t'')$, la région d'intégration est modifiée. Elle est représentée par la zone hachurée de la figure III.15.

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \frac{1}{T^2} \left[\int_0^T dt'' \int_0^{T-t''} dt C_x(t'') + \int_{-T}^0 dt'' \int_{-t''}^T dt C_x(t'') \right] \quad (\text{III.B.91e})$$

\longleftarrow Zone I Zone II de la figure III.15b \longrightarrow

$$= \frac{1}{T^2} \left[\int_0^T dt'' \int_0^{T-t''} dt C_x(t'') + \int_0^T dt'' \int_{t''}^T dt C_x(t'') \right] \quad (\text{III.B.91f})$$

car $C_x(t'') = C_x(-t'')$

$$= \frac{1}{T^2} \int_0^T dt'' \left[\int_0^{T-t''} dt + \int_{t''}^T dt \right] C_x(t'') \quad (\text{III.B.91g})$$

$$= \frac{1}{T^2} \int_0^T [T-t'' + T-t''] C_x(t'') dt'' \quad (\text{III.B.91h})$$

$$= \frac{2}{T} \int_0^T \left[1 - \frac{t''}{T} \right] C_x(t'') dt'' \quad (\text{III.B.91i})$$

Si l'échantillonnage du système est infiniment long $T \rightarrow \infty, \frac{t''}{T} \rightarrow 0$ et la variance devient:

$$\langle (\bar{x} - \langle x \rangle)^2 \rangle = \frac{2}{T} \int_0^\infty C_x(t'') dt'' \quad (\text{III.B.91j})$$

En considérant que, par définition, le temps de relaxation τ_x associé à la fonction $C_x(t)$ s'exprime selon:

$$\tau_x = \int_0^{\infty} \frac{C_x(t'')}{C_x(0)} dt'' \quad (\text{III.B.92})$$

alors:

$$\langle (\bar{x} - \langle x \rangle)^2 \rangle = \frac{2}{T} C_x(0) \int_0^{\infty} \frac{C_x(t'')}{C_x(0)} dt'' \quad (\text{III.B.93a})$$

$$= \frac{2 \tau_x}{T} C_x(0) \quad (\text{III.B.93b})$$

Cette dernière relation montre que la variance est inversement proportionnelle au nombre de mesures non corrélées T/τ_x .

Une procédure couramment employée est de diviser la simulation en échantillons de longueur telle que les sous-moyennes correspondantes soient indépendantes les unes des autres [III.77]. Toutefois, la longueur idéale de tels échantillons est inconnue. Ces auteurs [III.77] montrent qu'il est préférable d'approcher des fonctions de corrélation du type:

$$C(t) = (x(0) - \langle x \rangle) (x(t) - \langle x \rangle) \quad (\text{III.B.94})$$

par une forme analytique (telle une exponentielle décroissante), lorsque la valeur:

$$\frac{C(t)}{C(0)} \geq 2 \text{ fois la variance } s \text{ de la fonction } \frac{C(t)}{C(0)} \quad (\text{III.B.95})$$

L'origine des erreurs statistiques dépend aussi de la taille du système considéré. Supposons, de manière approximative, l'égalité suivante pour laquelle $x(t)$ fait intervenir les contributions χ_i de toutes les particules du système:

$$\langle x \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i \rangle = N \langle \chi \rangle \quad (\text{III.B.96})$$

Par conséquent, la variance de x devient:

$$s^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle (\chi_i - \langle \chi \rangle) (\chi_j - \langle \chi \rangle) \rangle \quad (\text{III.B.97})$$

Si les fluctuations de χ_i et χ_j ne sont pas corrélées, alors:

$$\frac{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}{\langle x \rangle^2} = \frac{1}{N} \frac{\langle \chi^2 \rangle - \langle \chi \rangle^2}{\langle \chi \rangle^2} \quad (\text{III.B.98})$$

Il est donc clair que l'erreur statistique de la propriété x sera inversement proportionnelle au nombre de molécules participant à la moyenne.

L'estimation correcte des fluctuations statistiques de certaines propriétés statistiques est très importante car ces dernières vont permettre le calcul de certaines propriétés thermodynamiques. Les déterminations précises de telles propriétés seront toutefois difficile à obtenir. Lebowitz *et al.* [III.78] ont montré que dans l'ensemble microcanonique, les fluctuations quadratiques moyennes de l'énergie cinétique E peuvent être utilisées pour calculer la chaleur spécifique à volume constant C_v :

$$C_v = \frac{3 N k}{\left(1 - \frac{\langle (\partial E)^2 \rangle}{3 N k^2 \langle T \rangle^2}\right)} \quad (\text{III.B.99})$$

$$\text{où } (\partial E)^2 = (E - \langle E \rangle)^2 \text{ et } \langle T \rangle = \frac{\langle T_{\text{transl.}} \rangle + \langle T_{\text{rot.}} \rangle}{2}$$

Une relation similaire est également établie dans l'ensemble (N, V, E, M) par Cagin et Ray [III.57]. Puisque l'énergie cinétique totale E est reliée à la température moyenne de translation et de rotation par la relation $E = 3NkT$, alors:

$$\langle (\partial E)^2 \rangle = (3Nk)^2 \langle (\partial T)^2 \rangle \quad (\text{III.B.100})$$

et en introduisant cette égalité dans la relation (III.B.99), on peut exprimer la chaleur spécifique à volume constant en fonction des fluctuations quadratiques moyennes de la température [III.35, III.42, III.79]:

$$C_v = \frac{3 N k}{\left(1 - \frac{3 N \langle (\partial T)^2 \rangle}{\langle T \rangle^2}\right)} \quad (\text{III.B.101})$$

Comme pour la méthode MC, l'estimation de telles propriétés (via la variance d'autres propriétés) demandent des simulations plusieurs fois multiples du temps requis pour obtenir les propriétés thermodynamiques directes. On peut également noter, comme pour le coefficient de

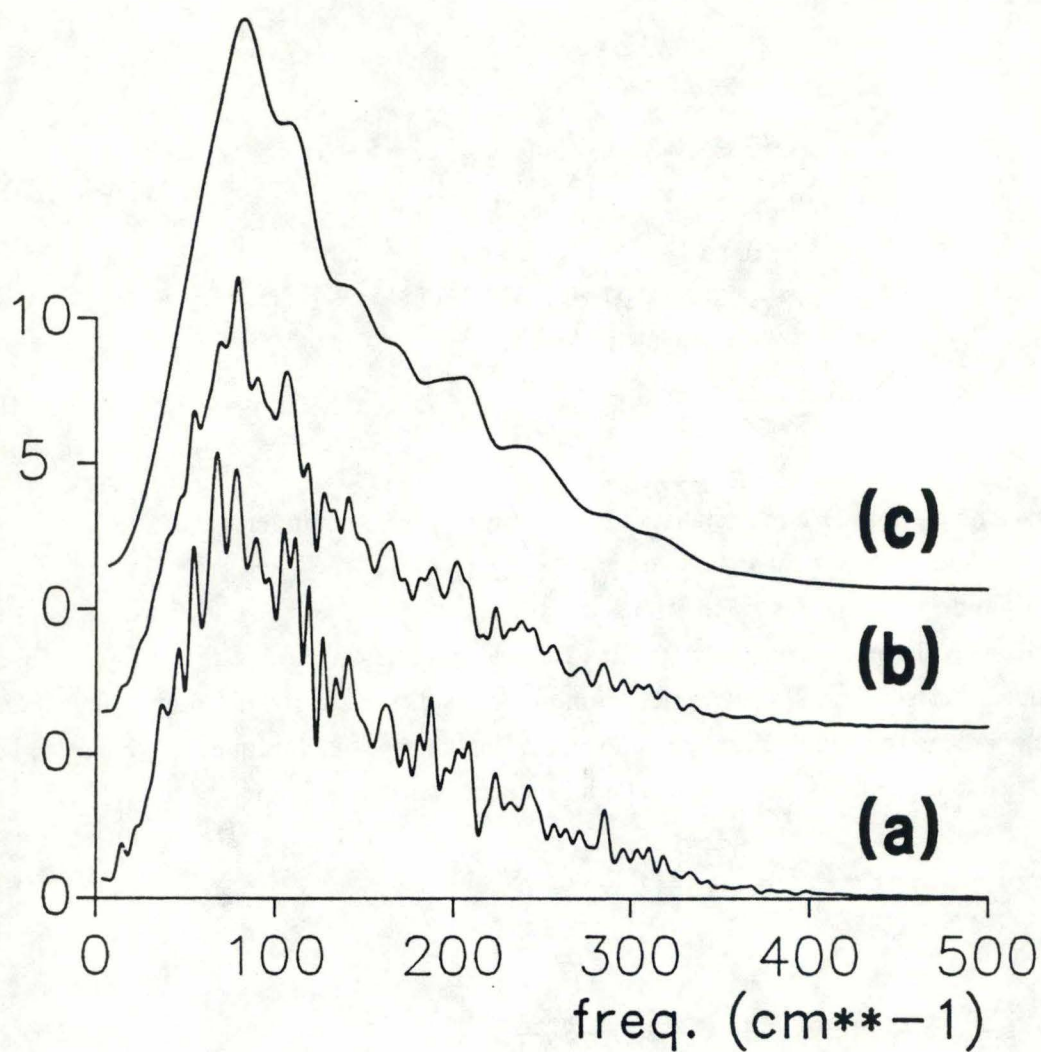


Fig. III.16 Transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation $\langle v(0).v(t) \rangle$ de 33 molécules d'eau dans le réseau de la ferriérite (522 atomes) reproduit périodiquement. La longueur de simulation considérée est de 26.25 ps, à 298 K. TF calculée sur (a) $2 \cdot 2048$ points espacés de $\Delta t = 0.009$ ps, (b) $2 \cdot 1024$ points espacés de $\Delta t = 0.009$ ps, et (c) $2 \cdot 256$ points espacés de $\Delta t = 0.009$ ps.

diffusion, qu'un réajustement inadéquat des vitesses pour maintenir une température constante (travailler dans l'ensemble canonique) fausse l'estimation de C_V [III.65a].

e) Erreurs statistiques des fonctions de corrélation

Le calcul des coefficients de transport au départ d'une simulation DM emploie des relations faisant intervenir l'intégrale sur le temps de fonctions de corrélation. Il est donc essentiel de connaître la précision avec laquelle les fonctions de corrélation sont déterminées sur base des trajectoires créées par la simulation.

Nous avons déjà montré que la qualité statistique des fonctions de corrélation calculées diminue au fur et à mesure que le temps augmente puisque les simulations sont limitées dans le temps. Lors de l'établissement de la TF d'une telle fonction, il faut donc négliger un certain nombre de points calculés. Nous avons effectué, pour une même fonction de corrélation des vitesses linéaires de l'eau dans la ferriérite (33 molécules dans un réseau modèle de 522 atomes), la TF sur 2048 points (fig. III.16a) s'étendant de l'origine à la fin de la simulation, sur 1024 points en négligeant la dernière moitié de la simulation (fig. III.16b), et sur les 256 premiers points (fig. III.16c). Cette fonction est issue d'une simulation d'un temps global de 26.25 ps à 298 K que nous détaillerons ultérieurement. On remarque que les bruits dus à l'absence de statistique disparaissent au fur et à mesure que l'on élimine les points incertains (fig. III.16). Il faut dès lors en gagner par un autre procédé. Un gain statistique est obtenu en doublant le nombre de points de la fonction $C(t)$ en profitant de la parité de cette fonction (v. relation III.B.75d). La figure 17 montre la TF de la même fonction $\langle v(0).v(t) \rangle$ sans et avec dédoublement du nombre de points.

Plusieurs auteurs [III.80] ont recherché un moyen d'estimer la déviation standard d'une fonction de corrélation. Dans l'expression de cette incertitude, se retrouve toujours le rapport τ_x/T (v. relation III.B.93b) rendant compte de l'importance de la longueur de simulation par rapport aux temps caractéristiques des phénomènes qu'elle veut faire apparaître. L'incertitude sur $C(t)$ est d'autant plus grande que le temps de relaxation τ_x du processus $C(t)$ est important, c'est-à-dire que le retour vers l'état d'équilibre est lent. Pour un temps de relaxation donné, la déviation standard diminue si le temps global de simulation T augmente. Go et Kano [III.80d] font aussi remarquer que gagner de la statistique en augmentant la longueur de la simulation, peut être moins économique que gagner de la statistique en augmentant la taille du système, à condition bien sûr, d'atteindre au moins un temps de simulation représentatif du phénomène considéré.

Un moyen, autre que l'établissement des TF, de déterminer le moment à partir duquel la statistique n'est plus correcte, serait d'établir une fonction dépendante du temps, pour laquelle le comportement attendu est connu. Concernant le mouvement de translation des centres de masse moléculaires, le calcul du déplacement quadratique moyen $\langle (\Delta r)^2(t) \rangle$ doit suivre, à long terme, une relation linéaire du type:

$$\langle (\Delta r)^2(t) \rangle = 6Dt + C \quad (\text{III.B.102})$$

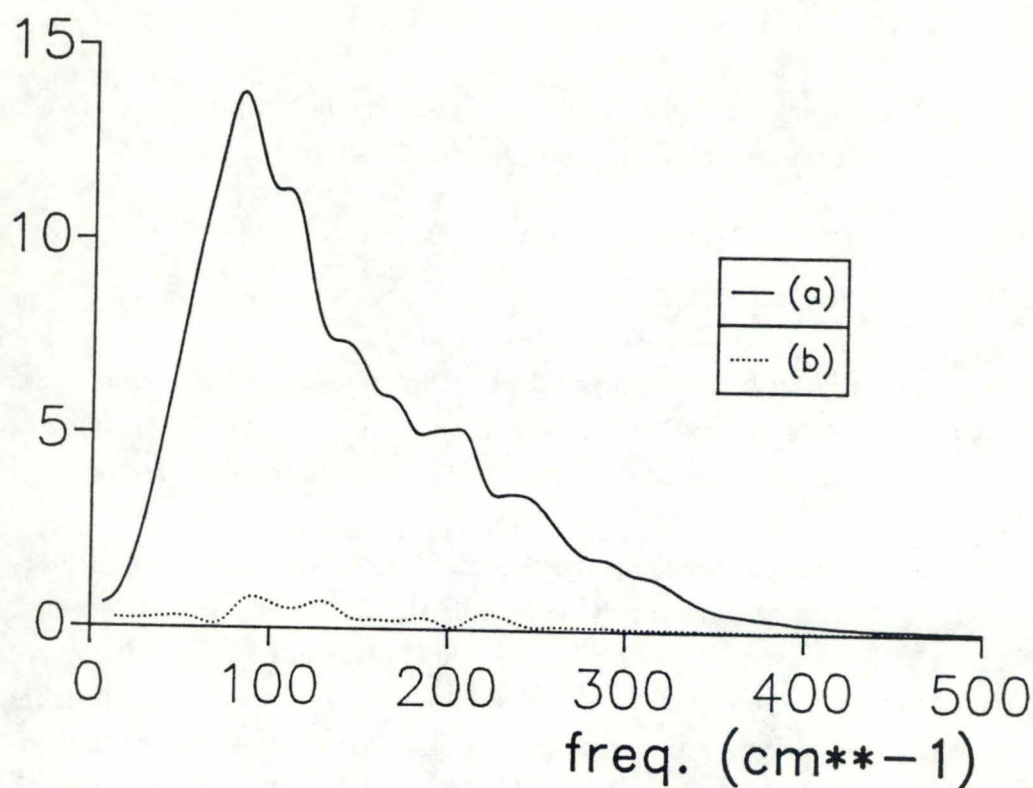


Fig. III.17 Effet du dédoublement du nombre de points sur la présentation de la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation $\langle v(0).v(t) \rangle$ de l'eau dans la ferriérite, dont les caractéristiques du calcul sont présentées à la figure III.16. (a) courbe identique à la figure III.16c, (b) cas précédent sans dédoublement du nombre de points.

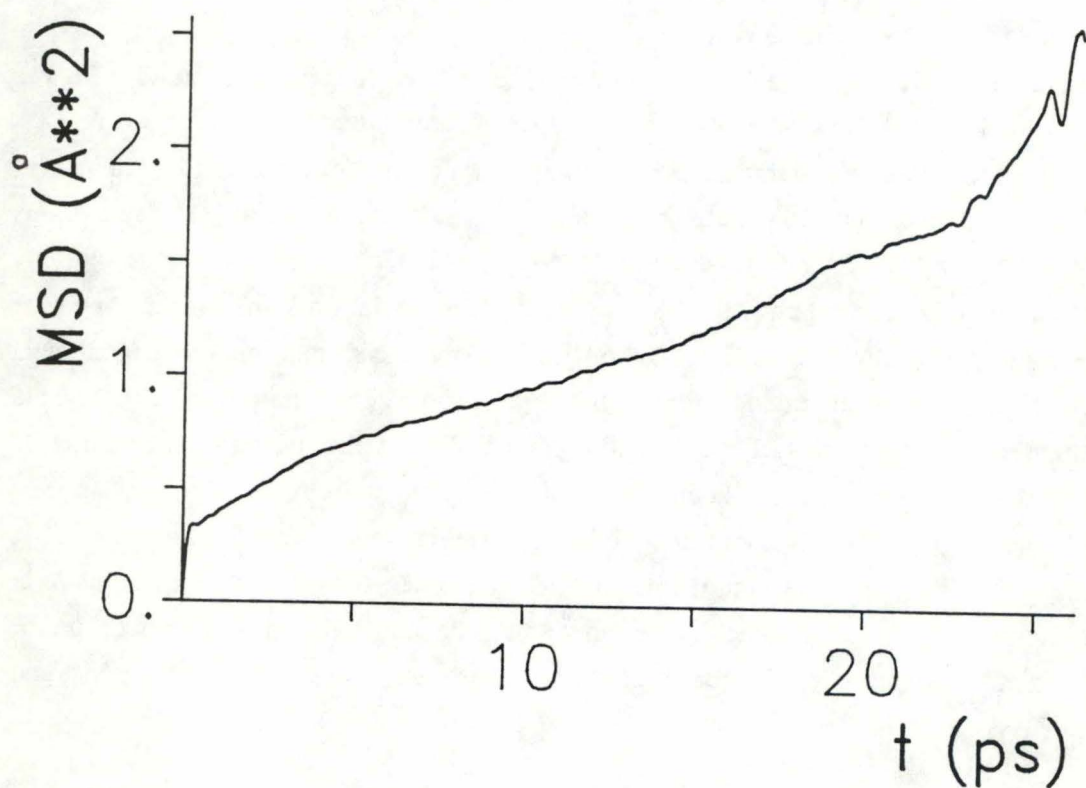


Fig. III.18 Effet du manque de statistique à long terme sur le déplacement quadratique moyen de l'eau (33 molécules) dans le réseau de la ferriérite (522 atomes) reproduit périodiquement. La longueur de simulation considérée est de 26.25 ps, à 298 K.

où D est, comme nous le détaillerons plus tard, le coefficient d'autodiffusion. Cette linéarité ne sera plus observée au moment où la statistique sera insuffisante. Considérons par exemple le déplacement quadratique moyen pour une simulation de l'eau dans le ferriérite (33 molécules dans un réseau modèle de 522 atomes) de longueur globale de 26.25 ps, à 298 K. La relation linéaire (III.B.102) ne reste valide que jusqu'aux environs de 15 ps (fig. III.18).

f) Temps de calcul

Outre le choix de l'algorithme de résolution des équations du mouvement, nous avons vu que le calcul des forces constitue la partie d'un programme de DM la plus exigeante en temps de calcul. De ce fait, il est avantageux de réduire la fréquence de ces calculs. Citons:

- l'utilisation d'un intervalle de temps Δt aussi grand que possible tout en veillant à respecter les conditions décrites précédemment (choix de Δt et conséquence sur les TF). En ce sens, la simulation de molécules rigides pourrait présenter l'avantage d'un Δt plus grand que si l'on introduisait explicitement les degrés de liberté intramoléculaires, et aussi une analyse de la rotation plus aisée [III.81];

- l'établissement d'une table d'interpolation des forces intermoléculaires, menant malheureusement à des imprécisions de trajectoires, sauf si l'on est assuré que l'interpolation n'induit pas des forces discontinues en fonction de la distance. Andrea *et al.* [III.82] proposent une telle méthode de tabulation;

- le calcul des forces de manière périodique (tous les x points de la simulation avec $x > 1$). Cela est réalisable uniquement si les forces intermoléculaires varient relativement lentement. Zhu *et al.* [III.83], dans leur étude du comportement de molécules non polaires (CS_2) ne calculent les forces que toutes les deux itérations. Cette méthode est sans doute plus adaptée au traitement de fluides dont les potentiels d'interaction varient lentement avec la distance de séparation et ne présentent pas un caractère fortement anisotrope. Un moyen de s'assurer que les forces ne varient pas trop vite entre deux itérations, est de réduire Δt , mais cela mène alors automatiquement à un accroissement du temps de calcul;

- la négligence des interactions à longue portée. Les forces ne seront calculées que pour les distances de séparations plus petite qu'une valeur limite;

- la construction, pour chaque molécule, d'une liste des particules en deçà d'une sphère de rayon R centrée sur chacune d'elles. Seules les forces entre les molécules de cette liste et la molécule centrale sont calculées. Régulièrement (tous les x points), il est nécessaire de rafraîchir la liste puisque les mouvements moléculaires modifient les distances intermoléculaires. R doit donc être tel que, en n steps, une molécule qui n'appartient pas à la sphère de rayon R , n'aura pas le temps matériel d'entrer dans une sphère de rayon R_c , incluse dans la précédente. R_c représente la distance à laquelle les forces ne sont plus négligeables [III.2, p. 158, III.35, III.48b];

- la technique du "double intervalle de temps" [III.84]. Cette méthodologie consiste à utiliser plusieurs intervalles de temps (généralement deux) de valeurs différentes permettant une évaluation

plus fréquente des forces variant le plus rapidement. Par exemple, Teleman et Jönsson [III.84b], lors de la simulation de l'eau (216 molécules) et d'une biomolécule dans le vide (983 atomes), utilisent un intervalle de temps $\Delta t = 0.192$ ps pour simuler les vibrations de liaisons impliquant un atome d'hydrogène et un $\Delta t' = n\Delta t$ ($n=6$) pour les forces variant plus lentement (forces interatomiques non covalentes d'interaction de type Lennard-Jones et électrostatiques). Ces dernières sont prédites et corrigées n fois moins que les précédentes en une boucle du programme DM.

Un moyen de gagner du temps de calcul lors de l'équilibrage, consiste à équilibrer thermiquement une partie du système à simuler, puis, lorsque cette étape est terminée, de répliquer ce sous-système pour reconstituer le système global. Toutes les vitesses sont réassignées pour obéir à la distribution de Maxwell-Boltzmann et le système est supposé équilibré [III.48b]. Mais cette pratique force la périodicité au sein même du système global à la fin de l'étape d'équilibrage. Il faudra sans doute négliger le début de l'étape de production qui pourrait rendre compte de phénomènes de relaxation vers un nouvel état d'équilibre propre au système global et ne réaliser l'analyse qu'après cette phase de relaxation.

III.C. Conditions de simulation

Nous avons, jusqu'à présent, décrit les méthodologies et caractéristiques algorithmiques des deux méthodes de simulation que sont les processus Monte Carlo (au sens de Metropolis *et al.* [III.16]) et la dynamique moléculaire (dans l'ensemble microcanonique). Dans ce chapitre, nous décrirons premièrement les pré-requis nécessaires et communs à ces deux procédés d'étude du comportement des fluides, à savoir les formes analytiques du potentiel d'interaction et les moyens existants qui permettent, au départ d'un modèle limité dans l'espace, de simuler un système infini. Le modèle eau-ferriérite utilisé pour l'ensemble de nos calculs sera détaillé ultérieurement tant au niveau des potentiels d'interaction eau-eau et eau-zéolithe, que du point de vue structural.

III.C.1. Formes analytiques de l'énergie potentielle d'interaction

La compréhension des facteurs qui affectent la physisorption dans le volume poreux des zéolithes représente un problème dans lequel les forces intermoléculaires sont impliquées [III.85]. Nous sommes concernés, dans ce chapitre, par la contribution potentielle $U(q^N)$ à l'Hamiltonien H du système. En général, suivant le degré de complexité (nombre de particules, taille du système) du modèle étudié, différentes méthodes théoriques sont utilisées. Pour les systèmes très simples, la mécanique quantique considère explicitement les noyaux et électrons de la molécule à étudier. Pour les systèmes complexes, les particules considérées sont les atomes et/ou molécules pour lesquels on utilise une modélisation classique du système permettant sa description au sens de la distribution de

probabilité de Boltzmann et/ou son évolution temporelle. Les interactions intermoléculaires (ou interatomiques) sont par conséquent de première importance. Pour ce faire, la mécanique statistique, fait de plus en plus appel à la mécanique quantique par le biais de la détermination des potentiels d'interaction.

L'énergie potentielle U d'un système macroscopique de N molécules peut s'écrire, en toute généralité, sous la forme d'une somme de contributions entre deux particules U_{ab} , trois particules U_{abc} , ... [III.86] selon:

$$U = \sum_{a<b} U_{ab} + \sum_{a<b<c} U_{abc} + \dots \quad (\text{III.C.1})$$

Lorsque les simulations sont appliquées à un grand nombre de particules, ce développement est couramment limité au terme d'interaction à deux corps:

$$U = \sum_{a<b} U_{ab} \quad (\text{III.C.2})$$

Les formes de potentiel que nous allons décrire relèvent de cette approximation.

Diverses approches possibles consistent soit, sur base d'un ensemble de calculs en mécanique quantique, à adapter une forme analytique de l'énergie potentielle d'interaction, soit à utiliser un potentiel faisant appel à des paramètres empiriques. Le potentiel d'interaction eau-eau que nous considérerons est issu du premier cas, le potentiel d'interaction eau-réseau, de la seconde approche.

a) Potentiels analytiques issus de calculs *ab initio* (MO-LCAO-SCF)

Le principe consiste à calculer l'énergie d'interaction ΔE_{ab} entre deux molécules a et b , comme la différence entre l'énergie totale E_{ab} du complexe ab et de ses deux composantes E_a et E_b suivant la relation:

$$\Delta E_{ab} = E_{ab} - (E_a + E_b) \quad (\text{III.C.3})$$

Cette méthode, la plus largement utilisée [III.87], est connue sous le nom d'approche de la "supermolécule". L'utilisation efficace de tels résultats quantiques ΔE_{ab} dans les simulations en mécanique statistique, ne peut se faire qu'au travers d'une forme analytique de l'énergie potentielle d'interaction entre a et b adaptant une série de valeurs ΔE_{ab} distribuées dans l'espace des configurations. Les calculs quantiques ne sont donc pas réalisés durant les simulations et le gain en temps de calcul est dès lors évident. La forme analytique du potentiel d'interaction représente un compromis entre deux requêtes opposées. Plus la forme de potentiel est flexible (c'est-à-dire qu'elle contient un grand nombre de contributions), mieux elle reproduit les résultats *ab initio*. D'autre part,

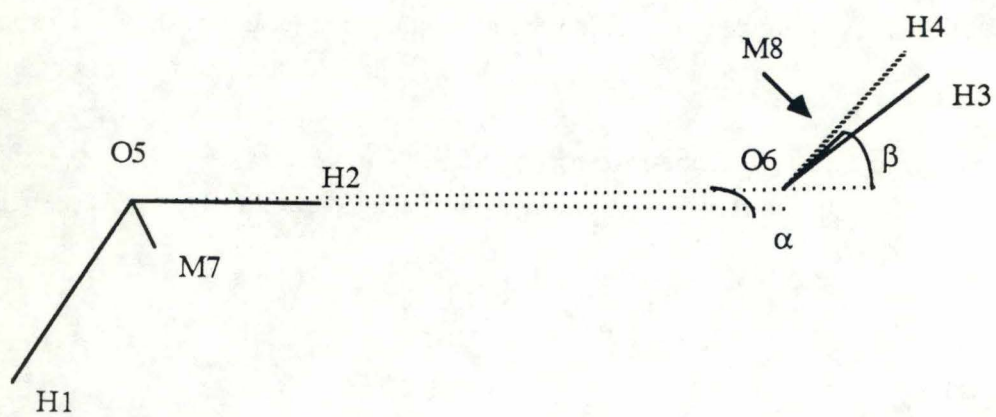


Fig. III.19 Représentation du dimère $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ dans sa configuration la plus stable obtenue par le potentiel d'interaction MCY [III.88].

si le nombre de ces contributions augmente, le nombre de calculs quantiques sur lesquels ils se basent doit être d'autant plus important, et de plus, dans le but d'optimiser le temps de calcul des simulations, la forme du potentiel doit être la plus simple possible. Une expression du type:

$$U_{ab} = \sum_i \sum_j \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{C_{ij} q_i q_j}{r_{ij}} \approx \Delta E_{ab} \quad (\text{III.C.4})$$

est souvent proposée, où A, B, et C sont les constantes à adapter, i et j sont le nombre de sites des molécules a et b, respectivement. Il ne faut donc pas attribuer de signification physique à ces paramètres. En pratique, la détermination des constantes A, B, et C est invariablement associée à une erreur qui est la déviation standard des valeurs U_{ab} par rapport aux ΔE_{ab} .

Potentiel d'interaction H_2O-H_2O

Le potentiel d'interaction que nous utilisons a été conçu pour permettre la simulation de l'eau liquide en établissant un bon compromis entre la complexité, le temps de calcul et la représentation physique des interactions eau-eau. Ce potentiel a été adapté par Matsuoka *et al.* [III.88] à partir de calculs *ab initio* MO-LCAO-SCF (base de qualité double zeta et fonctions de polarisation) avec interaction de configuration effectués sur un dimère H_2O-H_2O dont les caractéristiques géométriques sont, pour le minimum énergétique ($-5.87 \text{ kcal.mol}^{-1}$), définies par la figure III.19, où:

$$\alpha = 4^\circ$$

$$r_{OH} = 0.9572 \text{ \AA}$$

$$r_{O...O} = 2.87 \text{ \AA}$$

$$\beta = 37^\circ$$

$$H-O-H = 104.5^\circ$$

Ce potentiel, connu sous le nom de potentiel MCY (Matsuoka-Clementi-Yoshimine) est décrit par l'expression:

$$\begin{aligned} U_{ab} = & q^2 \left(\frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{14}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{24}} \right) + \frac{4q^2}{r_{78}} - 2q^2 \left(\frac{1}{r_{18}} + \frac{1}{r_{28}} + \frac{1}{r_{37}} + \frac{1}{r_{47}} \right) \\ & + a_1 e^{-b_1 r_{56}} + a_2 (e^{-b_2 r_{13}} + e^{-b_2 r_{14}} + e^{-b_2 r_{23}} + e^{-b_2 r_{45}}) \\ & + a_3 (e^{-b_3 r_{16}} + e^{-b_3 r_{26}} + e^{-b_3 r_{35}} + e^{-b_3 r_{45}}) - a_4 (e^{-b_4 r_{16}} + e^{-b_4 r_{26}} + e^{-b_4 r_{35}} + e^{-b_4 r_{45}}) \end{aligned} \quad (\text{III.C.5})$$

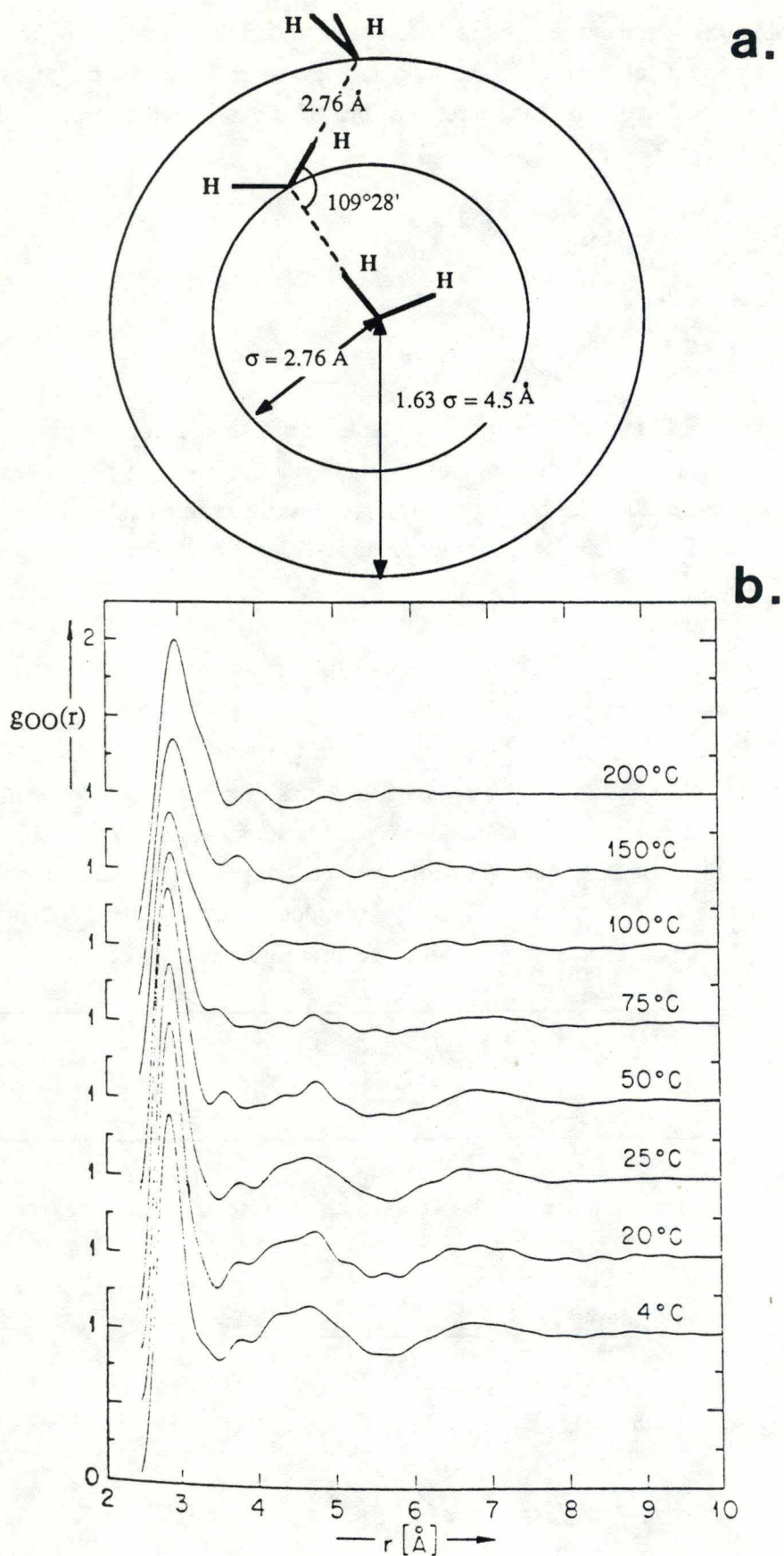


Fig. III.20 Description schématique [III.90, p. 435] de la distribution des premiers et seconds voisins dans l'eau liquide. L'orientation tétraédrique des liaisons par pont hydrogène (a) induit une distribution radiale (b) dont les maxima se situent à 2.85 et 4.5 Å.

où r_{ij} représente la distance entre atomes et/ou charges. Cette forme de potentiel globalise les termes d'attraction, les termes de répulsion ainsi que les interactions électrostatiques entre les charges nettes ponctuelles, q pour l'hydrogène, $-2q$ pour la charge négative située sur la bissectrice de l'angle H-O-H au points M7 et M8 (fig. III.19). Implicitement, elle introduit aussi les termes de dispersion par le biais de l'interaction de configuration. Les valeurs a et b sont des paramètres ajustés pour retrouver le résultat SCF (Self Consistent Field) et sont exprimées respectivement en kcal.mol^{-1} et \AA^{-1} dans le tableau suivant:

$a_1 =$	1088213.19	$b_1 =$	5.15271233
$a_2 =$	666.33731	$b_2 =$	2.76084397
$a_3 =$	1455.4274	$b_3 =$	2.96189540
$a_4 =$	273.59536	$b_4 =$	2.23326431
$q^2 =$	170.938853 $\text{kcal.mol}^{-1}\text{\AA}$		

Un potentiel d'interaction utilisé pour reproduire les propriétés d'un fluide est souvent testé par une méthode de simulation MC ou DM. La modélisation de l'eau liquide requiert, au minimum, l'inclusion des degrés de libertés de translation et de rotation, ainsi que la bonne représentation des interactions fortement directionnelles que sont les liaisons par pont hydrogène. Au cours du temps, les modèles ont gagné de plus en plus de complexité dans le but de refléter les nombreux phénomènes physico-chimiques particuliers, telle la solvation des molécules biologiques, principalement dus à la présence d'un "réseau" tri-dimensionnel de liaisons hydrogène.

Caractérisation du potentiel MCY

Dans le but d'établir les avantages et faiblesses du potentiel MCY, ainsi que les moyens de compenser ces dernières, cette section revoit de manière comparative, les résultats issus de l'application de divers potentiels d'interaction qui rencontrent le plus de succès.

1) Propriétés statiques définissant la qualité d'un potentiel

La première simulation de l'eau liquide (et en toute généralité d'un fluide constitué de molécules non-sphériques) à 25°C a été effectuée par la méthode MC dans le but de déterminer l'énergie interne, la chaleur spécifique et les fonctions de distribution radiales (FDR) d'un système constitué de 64 molécules avec périodicité aux limites par Barker et Watts [III.20]. Ils utilisaient le potentiel d'interaction dit de "Rowlinson" (annexe 2) [III.89]. D'après les FDR, il semble que ce potentiel permette des contacts trop proches entre les molécules et ne fasse pas apparaître le second pic expérimental de la fonction $g_{\text{OO}}(r)$ situé aux environs de 4.5\AA [III.34, III.90] et représentatif des liaisons par pont H (fig. III.20). En fait, le grand avantage de leur travail réside dans sa démonstration de la faisabilité d'une telle approche à l'étude de l'eau liquide. Bien que ce modèle soit

capable de reproduire qualitativement certaines propriétés thermodynamiques: $\langle U_c \rangle + 3RT = -8.36$ (exp.: $-8.12 \text{ kcal.mol}^{-1}$), $\langle C_v \rangle + 3R = 20.5$ (exp.: $18. \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) et structurales de l'eau liquide, la description des propriétés diélectriques présente des problèmes. Dans une publication ultérieure, Barker et Watts [III.91] ont montré que les effets à longue portée des interactions entre dipôles permanents peuvent être incluses dans les calculs MC. Pour une distance intermoléculaire supérieure à une valeur r_c fixée, l'environnement est traité comme un continuum de constante diélectrique ϵ (méthode connue sous le nom de "reaction field" (RF)). Ces auteurs ont effectué deux simulations tenant compte de 64 molécules d'eau incluant ou non les interactions à longue portée au delà de $r_c=6.5 \text{ \AA}$, en plus de la simulation d'un modèle de taille plus grande avec 216 molécules d'eau et un rayon limite $r_c=9.3 \text{ \AA}$. Les simulations ont été comparées sur base de la fonction de corrélation dipole-dipole $\langle \mu(0) \cdot \mu(r,r+dr) \rangle$ entre une molécule à l'origine et les molécules localisées dans une couche sphérique à une distance r et d'épaisseur dr . On remarque qu'aux grandes distances, les trois fonctions sont dissemblables. En conclusion, ceci indique que les interactions à longue portée devraient être incluses, même pour des grands systèmes.

L'utilisation de cette méthode RF a ensuite été appliquée pour la simulation de l'eau liquide par Watts [III.92] sur base d'un potentiel de Rowlinson (R) [III.89] et du potentiel dit de Ben-Naïm et Stillinger (BNS) décrit notamment aux références [III.38a,b]. Par ces simulations, Rahman et Stillinger [III.38a,b] ont montré que les interactions à longue portée sont importantes dans l'estimation des propriétés diélectriques et de la distribution des seconds et troisièmes voisins dans la structure de l'eau liquide. Le potentiel BNS structure plus l'eau liquide en ce sens que la hauteur du premier pic de la fonction $g_{OO}(r)$ est plus grande et que le second pic apparaît. Une structure tétraédrique plus accentuée est également mise en évidence par l'établissement des fonctions $g_{OH}(r)$. Ce phénomène est créé par la structure de la molécule d'eau qui inclut quatre charges fixées aux quatre sommets d'un tétraèdre parfait (annexe 2). Le potentiel R, quant à lui, permet la simulation de résultats structuraux plus proches de l'expérience. Toutefois, aucun de ces potentiels ne permet de reproduire les propriétés diélectriques de l'eau.

2) Propriétés dynamiques définissant la qualité d'un potentiel

Les premiers calculs concernant la simulation de l'eau liquide par la DM furent réalisés par Rahman et Stillinger [III.38] qui utilisèrent un modèle moléculaire constitué de quatre charges ponctuelles. Avec le potentiel BNS [III.38a,b], ils ont tiré la même conclusion que Watts [III.92] en ce sens qu'il n'est pas possible de reproduire les propriétés diélectriques de l'eau et que le potentiel BNS est trop tétraédrique (les liaisons par pont hydrogène sont trop directionnelles). Tenant compte des effets de température [III.38b], on observe une reproduction assez pauvre des coefficients de diffusion: $D_{8.2^\circ\text{C}} = 1.5 \cdot 10^{-5}$ (exp.: $0.74 \cdot 10^{-5}$), $D_{34.3^\circ\text{C}} = 4.2 \cdot 10^{-5}$ (exp.: $2.9 \cdot 10^{-5}$), $D_{314.8^\circ\text{C}} = 23 \cdot 10^{-5}$ (exp.: $24 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$). Ces auteurs ont alors abordé un autre type de potentiel, connu sous le symbolisme ST2 [III.38c,d] (annexe 2) dans le but de mieux modéliser les liaisons par pont H entre molécules d'eau et ont introduit la technique des sommes d'Ewald pour tenir compte des interactions électrostatiques à longue portée. Ce potentiel ST2 [III.38c,d] permet de reproduire la structure,

d'approcher les coefficients de diffusion: $D_{-3^\circ\text{C}} = 1.3 \cdot 10^{-5}$ (exp.: $1.00 \cdot 10^{-5}$), $D_{10^\circ\text{C}} = 1.9 \cdot 10^{-5}$ (exp.: $1.55 \cdot 10^{-5}$), $D_{41^\circ\text{C}} = 4.3 \cdot 10^{-5}$ (exp.: $3.32 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$), l'énergie interne: $\langle U_c \rangle_{-3^\circ\text{C}} = -9.36$, $\langle U_c \rangle_{10^\circ\text{C}} = -8.93$, $\langle U_c \rangle_{41^\circ\text{C}} = -8.16 \text{ kcal.mol}^{-1}$, mais surestime la chaleur spécifique C_v : $34.7 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ estimé à 0°C au lieu de $18.1 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Ces auteurs attribuent cette lacune à la négligence des effets quantiques. Ceux-ci sont issus du fait que classiquement, l'énergie de vibration d'un oscillateur harmonique (inter et/ou intramoléculaire) peut adopter n'importe quelle valeur (en plus de 0 au repos). Par contre, un oscillateur harmonique quantique n'adopte que des valeurs énergétiques discrètes et non nulles. Ces effets sont négligeables si $h\nu \ll kT$, c'est-à-dire si la fréquence est faible, ou bien si la température est élevée. Une étude ultérieure [III.93] a toutefois montré que l'absence de ces effets ne peut expliquer cette grande différence. Rahman et Stillinger ont également considéré l'introduction de degrés de liberté intramoléculaires [III.38e,f]. Ce potentiel avec contributions intramoléculaires reproduit mal le coefficient d'autodiffusion: $1.12 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ au lieu de $2.4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ à 29.5°C [III.38f]. Les premier et second pics de la fonction $g_{\text{OO}}(r)$ apparaissent comme dans l'expérience aux environs de 2.85 \AA et de 4.5 \AA . En conclusion, ce potentiel représente la structure de l'eau mais pas ses propriétés dynamiques.

3) Potentiels d'interaction eau-eau non empiriques

Les premières déterminations de potentiels d'interaction ne faisant appel à aucune donnée empirique ont été effectuées par Popkie *et al.* [III.94] à l'aide de 216 configurations d'un dimère $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ pour lequel la géométrie de chaque molécule d'eau est rigide. La formule analytique qui reproduit le mieux les résultats quantiques est basée sur une distribution de charges similaire à celle proposée bien plus tôt par Bernal et Fowler [III.95]. Considérant que les propriétés uniques de l'eau liquide ne sont pas seulement dues à son caractère dipolaire mais surtout à sa géométrie pouvant former des structures tétracoordonnées, ces auteurs ont construit un modèle permettant de reproduire l'énergie totale de l'eau en phase solide et liquide, principalement sur base des interactions électrostatiques avec les molécules voisines. Leur modèle est décrit de la manière suivante: si une charge $+q$ est placée sur les atomes d'hydrogène et une charge $-2q$ sur l'atome d'oxygène, alors le moment dipolaire calculé est 5.6 (exp: 1.87 D). Considérant un effet des 2 H^+ sur O^{2-} , le centre de la charge négative est déplacé vers les H, en M (fig. III.19). Popkie *et al.* ont adopté l'expression analytique suivante, en y incluant une telle distribution de charges:

$$\begin{aligned}
 U_{\text{ab}}(\text{HF}) &= q^2 \left(\frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{14}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{24}} \right) + \frac{4q^2}{r_{78}} - 2q^2 \left(\frac{1}{r_{18}} + \frac{1}{r_{28}} + \frac{1}{r_{37}} + \frac{1}{r_{47}} \right) \\
 &+ a_1 e^{-b_1 r_{56}} + a_2 (e^{-b_2 r_{13}} + e^{-b_2 r_{14}} + e^{-b_2 r_{23}} + e^{-b_2 r_{45}}) \\
 &+ a_3 (e^{-b_3 r_{16}} + e^{-b_3 r_{26}} + e^{-b_3 r_{35}} + e^{-b_3 r_{45}})
 \end{aligned}
 \tag{III.C.6}$$

où les valeurs a et b sont des paramètres ajustés pour retrouver le résultat Self Consistent Field (SCF) et sont exprimés en unités atomiques (u.a.). 1 u.a. = 627.5 kcal.mol⁻¹ pour les énergies et 0.529 Å pour les distances:

$a_1 =$	582.277054	$b_1 =$	2.520593
$a_2 =$	0.143789	$b_2 =$	1.221756
$a_3 =$	5.470184	$b_3 =$	5.470184
$q^2 =$	0.449387 (e ⁻) ²	$r_{O-M} =$	0.230 Å

La déviation standard entre les valeurs énergétiques estimées par le potentiel d'interaction analytique et les calculs quantiques montre que ce premier reproduit très bien les régions attractives mais est moins précis pour les régions répulsives. D'après les auteurs, ceci ne gêne en rien l'étude de systèmes à température ambiante puisque les configurations répulsives n'interviennent pas de façon significative dans la distribution de Boltzmann. Toutefois, nous verrons que ce phénomène dépend de l'ensemble statistique de la simulation. Des comparaisons de ce potentiel Hartree-Fock (HF) avec les potentiels R et BNS montrent que les trois potentiels, dans la configuration du dimère la plus stable, font apparaître des liaisons H presque linéaires. Le potentiel HF est toutefois moins profond et présente une tendance moins prononcée à orienter tétraédriquement les molécules voisines. Ceci est sans doute dû au fait que ces potentiels empiriques sont caractérisés par une distribution tétraédrique (et donc non coplanaire) des charges ponctuelles. Des calculs MC-Metropolis menés à 277, 298 et 348 K pour 27 molécules à la densité expérimentale et reproduites dans l'espace via des conditions de périodicité aux limites [III.94] montrent que le potentiel HF obtenu au départ de l'étude du dimère H₂O-H₂O et utilisé en tant que potentiel additif à deux corps pour l'eau liquide, fournit un liquide aux propriétés structurales (FDR) proches du système réel mais ne permet pas de faire apparaître le second pic de la fonction $g_{OO}(r)$. Les auteurs supposent que les interactions à trois corps et les effets de corrélation électronique en soient les causes.

4) Effets de la corrélation électronique

Ceux-ci ont été introduits par Kistenmacher *et al.* [III.96]. A très courtes distances, lorsque la situation est fortement répulsive, la représentation HF (Hartree-Fock) est suffisante. Mais ces conditions ne sont pas celles habituellement présentes en phase aqueuse à température ambiante. Dans cet article, les auteurs ont considéré la corrélation électronique en tant que terme correctif semi empirique évalué aux courtes et moyennes distances comme:

$$\Delta E_c = -c e^{-d r_{OO}} \quad (\text{III.C.7})$$

pour lequel $d = 0.9752$ Å et $c = 64.62$ kcal.mol⁻¹, et l'inclusion d'un potentiel de dispersion aux larges distances déterminé, soit par la relation de Kirkwood-Müller (KM) [III.97], ou par

l'expression de London (L) [III.66, p. 586], qui permettent toutes deux d'estimer le paramètre C de l'expression:

$$E_D(r) = \frac{-C}{r_{OO}^6} \quad (\text{III.C.8})$$

avec $C_{KM} = 117.1$ et $C_L = 133.8 \text{ kcal.mol}^{-1}\text{\AA}^6$. L'énergie de corrélation induit un déplacement du minimum du potentiel d'interaction HF vers des valeurs plus faibles de séparation intermoléculaire. Ceci est visualisé par les fonctions de distribution radiale issues de l'analyse de résultats MC qui font apparaître les pics à des distances plus courtes, se rapprochant par là-même de l'expérience. L'énergie de liaison expérimentale du dimère variant largement, $-6 \pm 3 \text{ kcal.mol}^{-1}$, il est cependant difficile de dire si l'introduction d'un des termes de dispersion permet de se rapprocher de cette valeur: HF: -4.6 , HF+L: -5.6 , et HF+KM: $-6.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Quel que soit le potentiel utilisé, HF, HF+L, ou HF+KM, l'établissement de cartes d'iso-énergie potentielle fait apparaître quatre minima énergétiques, c'est-à-dire que la molécule d'eau a la possibilité de former quatre liaisons par pont H, dans une configuration tétraédrique. Par conséquent, le modèle de charges ponctuelles coplanaires et l'hypothèse d'additivité à deux corps permettent de modéliser la structure tétraédrique de l'eau.

L'effet de la corrélation électronique estimée à l'aide de paramètres semi empiriques a également été déterminé par simulation MC de 64 et 125 molécules d'eau à température ambiante, dans un volume fixé, et soumises à un grand nombre de déplacements (entre 500 000 et 1 000 000). Par comparaisons des fonctions de distribution radiale (FDR) $g_{OO}(r)$, $g_{OH}(r)$ et $g_{HH}(r)$, on note que les simulations $N=64$ et $N=125$ ne présentent pas de différences significatives. Donc, pour les propriétés étudiées ici, au-delà de 6.21 \AA , les interactions deviennent négligeables. Il apparaît aussi que les FDR simulées sont moins structurées que les fonctions expérimentales, et que le second maximum de la fonction $g_{OO}(r)$ se situe à de plus grandes distances de séparation. En conclusion, ces termes empiriques permettent d'accorder plutôt bien les fonctions théoriques avec leur équivalent expérimental. Il semble alors que seule l'inclusion des interactions à trois corps ou plus mènera à un meilleur accord avec l'expérience.

Toutefois, en tenant compte de l'énergie de dispersion calculée par les méthodes de la chimie quantique, l'accord avec les valeurs expérimentales devient très bon. Lie et Clementi [III.98] ont proposé un nouveau potentiel d'interaction:

$$U_{ab} = U_{ab}(\text{HF}) + E(D) \quad (\text{III.C.9})$$

où $U_{ab}(\text{HF})$ est donné par la relation (III.C.6) et $E(D)$ par:

$$E(D) = \frac{C_1}{r_{56}^6} - \frac{C_2}{r_{56}^8} + \frac{C_3}{r_{56}^{10}} \quad (\text{III.C.10})$$

avec les paramètres suivants: a_j (kcal.mol^{-1}), b_j (\AA^{-1}) et C_n ($\text{kcal.mol}^{-1}\text{\AA}^n$):

$a_1 =$	71533.4	$b_1 =$	3.96994	$C_1 =$	922.781
$a_2 =$	779.885	$b_2 =$	3.12544	$C_2 =$	17283.5
$a_3 =$	4084.02	$b_3 =$	3.91443	$C_3 =$	24119.7
$q^2 =$	139.272 kcal.mol ⁻¹ Å	$r_{O-M} =$	0.225954 Å		

L'effet du terme correctif $E(D)$ est d'augmenter la profondeur du puits de potentiel et de déplacer le minimum énergétique vers des distances intermoléculaires plus faibles. Or à la distance d'équilibre, on estime que la corrélation interne participe pour environ 10% à l'énergie de dispersion. Pour éclaircir ce point, une étude avec interaction complète de configurations serait nécessaire. Ce potentiel d'interaction, utilisé dans une simulation MC considérant 343 molécules, à 25°C et à la densité expérimentale, et les conditions de périodicité aux limites, permet un bon accord entre les résultats expérimentaux, non seulement pour le premier pic aux environs de 2.9 Å, mais aussi pour le second pic à ± 4.5 Å et le troisième à ± 7 Å. En 1976, Lie *et al.* [III.93] ont étudié la structure et les propriétés thermodynamiques de l'eau liquide sur base d'un potentiel d'interaction entre paires de molécules déterminé par une série de calculs (66 au total) *ab initio* avec interaction de configurations. Ce potentiel, établi par Matsuoka *et al.* [III.88] basé sur le formalisme de la relation (III.C.5), montre bien que l'énergie de dispersion introduite dans la référence [III.98] (relation III.C.9) surestime l'effet dû à la corrélation à courte distance et explique donc le déplacement de la distance d'équilibre vers les plus basses séparations intermoléculaires. Comme l'ont démontré ensuite Swaminathan et Beveridge [III.99], l'introduction des effets de la corrélation électronique sur la structure de l'eau est d'accroître le caractère tétraédrique du système par rapport au potentiel HF. De cette façon, la fonction de distribution radiale obtenue par leur simulation MC-Metropolis sur 125 molécules d'eau à 25°C est considérablement améliorée.

5) Discussion du potentiel d'interaction eau-eau non empirique MCY

Une simulation MC concernant 343 molécules d'eau soumises aux conditions de périodicité aux limites, à la densité expérimentale et à la température de 25°C, a été réalisée en effectuant 500 000+600 000 déplacements [III.93]. Elle a permis de mettre en évidence la bonne représentation en amplitude et position du second pic de la fonction $g_{OO}(r)$, mal représenté jusqu'à présent. Deux propriétés thermodynamiques, directement accessibles par la simulation sont l'énergie interne de configuration et la chaleur spécifique: $\langle U_c \rangle + 3RT = -8.51 \pm 0.15 + 3RT = -6.8$ (exp.: -8.1 kcal.mol⁻¹); $\langle C_v \rangle + 3R = 18 \pm 2$ (exp.: 17.9 cal.mol⁻¹K⁻¹). Le désaccord qui existe encore entre les valeurs théoriques et expérimentales serait issu de la négligence des interactions à trois et quatre corps, ainsi que des corrections quantiques. Plusieurs discussions concernant ce potentiel sont apparues. Selon Ladd [III.100], bien que le potentiel MCY permette de reproduire correctement les FDR puisqu'il est déterminé par un ensemble de calculs réalisés sur un dimère isolé, il ne permettrait pas de simuler correctement les propriétés de phases condensées, telle l'énergie et la pression, qui dépendent largement des interactions à plusieurs corps. Cet auteur choisit alors d'utiliser le potentiel ST2 de Rahman et Stillinger [III.38c,d]. Par rapport aux résultats de DM obtenus par ces derniers, son étude

montre que les interactions à longue portée jouent un rôle significatif dans la détermination des propriétés de liquides polaires. Les conditions de périodicité imposées dans ce cas sont donc essentielles. Mais comme détaillé précédemment, le potentiel ST2 ne reproduit toujours pas correctement le premier pic de la fonction $g_{OO}(r)$. McDonald et Klein [III.101] rapportent que le potentiel MCY ne donne pas de très bon résultats quant à la représentation du second coefficient du viriel B. Ultérieurement, Refson *et al.* [III.102] ajoutent au potentiel MCY les degrés de liberté intramoléculaires pour permettre une meilleure représentation de B. Par ailleurs, selon McDonald et Klein [III.101], il semble fortuit que le potentiel MCY puisse représenter correctement la fonction $g_{OO}(r)$ puisqu'il ne tient pas compte des interactions à plusieurs corps. Ce problème est discuté ultérieurement dans ce chapitre de revue, mais sur base de la discussion précédente, on peut déjà dire qu'une contribution importante à la bonne représentation des FDR consiste principalement en l'énergie de corrélation électronique du dimère.

L'avantage des potentiels empiriques réside dans le fait qu'ils sont capables de reproduire certaines données expérimentales tel le potentiel de Watts [III.103] que McDonald et Klein utilisent [III.101] et qui est adapté sur la valeur de B en phase gazeuse. Toutefois, leur simulation MC montre qu'il n'est pas capable de modéliser la structure de l'eau liquide. En fait, Refson *et al.* [III.102] insistent sur le fait que les degrés de liberté intramoléculaires contribuent significativement à la valeur de B ($\pm 15\%$) et qu'il n'est donc pas raisonnable d'adapter un potentiel rigide à la valeur expérimentale B.

6) Effet de l'ensemble statistique de simulation

Jusqu'à présent, toutes les simulations MC (et même DM) présentées ont été réalisées à volume fixé. Owicki et Scheraga [III.28a] ont réalisé une série de simulation MC dans l'ensemble isotherme-isobare (N, P, T). La fonction de partition associée à cet ensemble s'écrit:

$$Z(N, P, T) = \frac{1}{h^{3N} N! V} \int_0^\infty dV \int d\mathbf{q}^N \int d\mathbf{p}^N e^{-(H + PV)/kT} \quad (\text{III.C.11})$$

et l'échantillonnage est effectué selon la distribution:

$$\Pi = \frac{e^{-(U+PV)/kT}}{Q(N, P, T)} \quad (\text{III.C.12})$$

où $Q(N, P, T)$ est l'intégrale de configuration définie dans cet ensemble. Une simulation MC permet donc d'obtenir des propriétés telles que l'énergie interne de configuration $\langle U_c \rangle$, l'enthalpie du système $\langle H \rangle = \langle U_c \rangle + P\langle V \rangle$, et la chaleur spécifique à pression constante $C_p = \frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{NkT^2}$.

Lors d'une simulation dans cet ensemble, les coordonnées moléculaires et le volume sont modifiés aléatoirement. Un changement de volume ne sera pas effectué toutes les itérations MC mais seulement après un certain nombre de celles-ci pour lesquelles seules les coordonnées seront modifiées. Un désavantage de travailler avec cet ensemble est qu'il demande plus de temps de calcul pour atteindre le même degré de précision que la méthode (N, V, T) mais il permet l'accès à de nouvelles propriétés thermodynamiques, telles celles définies précédemment. Ces auteurs adoptent, lors de la simulation MC, le potentiel d'interaction MCY, simplifié aux longues distances. L'erreur la plus importante, est celle correspondant au volume moyen, qui induit une sous-estimation d'environ 24% de la densité correspondant à la pression donnée. Cet effet se répercute sur la représentation des FDR, pour lesquelles on observe un premier pic plus aigu associé à l'ordre local (tétraédrique). Le nombre de coordination de l'eau est calculé égal à 4, alors qu'une simulation dans l'ensemble (N, V, T) et l'expérience présentent une valeur d'environ 5.2. Kincaid et Scheraga [III.25] observent le même phénomène lors d'une simulation dans l'ensemble (N, P, T) à 1 atmosphère, et obtiennent une densité simulée de 0.76 (exp.: 0.998 g.cm⁻³). On peut donc noter l'avantage d'une simulation dans l'ensemble (N, V, T) lorsque les interactions intermoléculaires ne sont pas complètement reproduites par un potentiel d'interaction donné, c'est-à-dire dans le cas du potentiel MCY, lorsque la courbure du potentiel est inadéquate [III.104]. Une densité simulée trop faible dans l'ensemble (N, P, T) se présentera sous la forme d'une pression théorique trop importante dans l'ensemble (N, V, T). Malgré cela, selon Lie et Clementi [III.42], l'importance d'un tel défaut ne doit pas être exagérée. Cette valeur est issue seulement d'un faible pourcentage de configurations compactes, celles-ci induisant toutefois une pression élevée puisque le potentiel MCY est trop répulsif, ce qui est dû au fait qu'un nombre insuffisant de calculs *ab initio* correspondant à la région répulsive ont été effectués pour adapter le potentiel analytique. Cela explique, qu'en dépit de cette haute pression, le potentiel MCY est capable de reproduire plusieurs propriétés de l'eau liquide. On peut aussi rappeler que Owicki et Scheraga ont introduit une correction permettant de tenir compte de la dispersion à longue distance, ce qui induit un effet de réduction du volume. Un autre résultat notable obtenu par ces derniers est que l'effet d'utiliser un nombre trop faible de molécules (c'est-à-dire un système de taille trop petite) pour une simulation mène à un fluide trop structuré, cela étant quantifié par une valeur $\langle U_c \rangle$ trop négative.

7) Effet de la méthode d'échantillonnage d'une simulation

Comme nous l'avons précédemment décrit au chapitre III.A, certains auteurs ont présenté de nouvelles méthodes d'échantillonnage MC dans le but d'accélérer la convergence de la simulation [III.27]. Ils ont également mis en évidence la nécessité de longues applications pour calculer la chaleur spécifique, tels Mezei *et al.* [III.23], estimant nécessaire l'utilisation d'au moins deux fois plus de configurations créées pour C_v . Des simulations très longues, de l'ordre de 5 000 000 itérations pour l'eau liquide, basées sur deux types de potentiels, ST2 et MCY, ont été considérées dans le but d'étudier la convergence. La convergence est généralement plus lente avec le potentiel ST2, même pour un système élargi. Cela s'explique si l'on se rappelle que ce potentiel structure trop l'eau liquide et forme donc des états configurationnels difficilement destructibles.

8) Potentiels d'interaction transférables et comparaison avec le potentiel MCY

Les potentiels utilisés jusqu'à présent sont non transférables, c'est-à-dire qu'ils sont strictement réservés aux simulations des interactions H₂O-H₂O. Jorgensen recherche une forme de potentiel aussi simple que possible, transférable, c'est-à-dire un ensemble de paramètres pour des atomes ou groupes d'atomes qui peut être utilisé pour construire des fonctions d'énergie potentielle pour plusieurs systèmes différents, et qui permet la détermination de résultats énergétiques et structuraux raisonnables. Ces fonctions "Transferable Intermolecular Potential" sont connues sous l'abréviation TIP [III.105]. Jorgensen présente un ensemble de paramètres pour l'eau et les analyse par une simulation MC. Comme pour le potentiel MCY, ainsi que celui de Hagler et Lifson [III.106], les paires électroniques libres des atomes d'oxygène ne sont pas considérées. Leur inclusion n'améliorant pas les résultats, chaque molécule est représentée par trois sites. Les résultats thermodynamiques obtenus sont les suivants: $\langle U_c \rangle + RT = -8.9 \pm 0.05 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $\langle C_v \rangle + 3R = 15.0 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, des résultats moins bons que les résultats CI [III.93], mais qui sont acceptables dans la mesure où cette forme de potentiel est largement simplifiée. Au niveau des FDR, le potentiel TIP représente correctement le premier pic, mais pas les second et troisième; les résultats MCY restent supérieurs à ceux fournis par les potentiels d'interaction connus jusqu'à cette date.

Par modification des paramètres du potentiel TIP, c'est-à-dire en employant un puits de potentiel pour représenter le pont hydrogène plus étroit et plus profond, il y a moyen de faire apparaître ces second et troisième pics de la distribution $g_{OO}(r)$, au détriment toutefois du premier pic qui s'accroît. Jorgensen *et al.* [III.107], sur base de recherches effectuées pour déterminer des potentiels aussi simples que possible, comparent plusieurs potentiels de forme simple en effectuant pour chacun d'eux une simulation MC dans l'ensemble (N, P, T) (N=125, T=25°C, P=1 atm, conditions de périodicité aux limites). Ces potentiels caractérisent tous une molécule rigide représentée par 3 (SPC), 4 (TIP4P), ou 5 sites d'interaction (ST2) (v. annexe 2). L'aptitude du potentiel à représenter les interactions entre proches voisins est évaluée en calculant la densité. Les valeurs ρ obtenues sont les suivantes: 0.971 (SPC), 0.999 (TIP4P), 0.925 (ST2), 1.181 (BF, réf. [III.95]), par rapport à la valeur expérimentale 0.997 g.cm⁻³. Le potentiel de Bernal et Fowler (BF) [III.95] fournit une densité trop importante à cause des liaisons H plus courtes et un puits de potentiel trop large. A l'exception de ce potentiel, les résultats issus des autres simulations sont en bon accord avec l'expérience. Toutefois, tous ces potentiels surestiment toujours la hauteur du premier pic de la fonction $g_{OO}(r)$. Il semble qu'un potentiel représentant la molécule d'eau à l'aide de trois sites ne permette pas de modéliser correctement les second et troisième pics de la distribution, alors qu'un modèle à 4 sites, qui donne une densité correcte, reproduit assez correctement ces caractéristiques. Bien que le potentiel BF soit important d'un point de vue historique, il ne peut être utilisé pour la simulation de fluides vu le désaccord important entre les valeurs calculées et expérimentales. Le potentiel TIP4P semble par contre très supérieur.

9) Introduction des interactions entre plus de deux corps

Jusqu'à présent, plusieurs auteurs proposaient l'inclusion d'interactions moléculaires entre trois corps et même plus. Un pas important dans ce domaine est effectué par le groupe de Clementi, qui décrit un potentiel d'interaction à trois corps au départ de calculs *ab initio* et l'applique aux simulations MC de l'eau à l'état liquide [III.108]. L'introduction de termes supplémentaires dans la relation (III.C.2) semble intéressante pour l'affinement des résultats issus de simulations. Ces auteurs ont réalisé des calculs *ab initio* HF de l'énergie de 173 trimères (H₂O)₃ d'arrangements géométriques différents, avec considération de l'erreur de superposition de base BSSE (Basis Set Superposition Error). Ce nouveau potentiel à trois corps, connu sous le nom de potentiel CC (Clementi-Corongiu), améliore les résultats énergétiques et structuraux issus de simulations MC.

Une amélioration supplémentaire de ces résultats théoriques a ensuite été recherchée par l'introduction des énergies d'interaction à quatre corps [III.109]. Ce dernier potentiel, dénommé DCC, et introduit dans une simulation MC, fournit une énergie interne simulée plus négative que la valeur expérimentale: $\langle U \rangle_{MCY} = -6.8$, $\langle U \rangle_{MCY+CC} = -7.70$, $\langle U \rangle_{MCY+CC+DCC} = -10.73$ (exp.: -8.12 kcal.mol⁻¹), les corrections quantiques et les mouvements de vibration étant négligés dans les simulations précédentes. Ces derniers problèmes sont partiellement traités en introduisant les degrés de liberté de vibration [III.42, III.110] en DM; le potentiel est symbolisé dans ce cas par la notation MCYL. Les études MC faisant appel aux interactions entre 2, 3 et 4 corps ont montré que ces termes contribuent pour environ 15% de l'énergie interne et peuvent affecter la structure du liquide en ce sens que le premier pic de la fonction $g_{OO}(r)$, le plus important, reflète un fluide plus structuré. Les résultats MC et DM [III.111] montrent que les FDR sont encore plus proches de l'expérience qu'elles ne l'étaient avec MCY seulement. Au point de vue des propriétés dynamiques, les coefficients de diffusion D calculés dans les conditions suivantes: $N=512$, $T=\pm 298$ K, et la méthode des sommes d'Ewald, sont égaux à: $D_{MCY} = 2.25 \cdot 10^{-5}$, $D_{MCY+CC} = 1.3 \cdot 10^{-5}$, $D_{MCYL} = 1.9 \cdot 10^{-5}$ (exp.: $2.3 \cdot 10^{-5}$ cm²s⁻¹ [III.112]). Ce qui amène à conclure que le potentiel MCY+CC fige les mouvements moléculaires. Les particules sont plus liées entre elles (énergie d'interaction plus négative) puisque les minima énergétiques sont situés à des distances intermoléculaires plus courtes (rappelons que le potentiel MCY isolé est fortement répulsif aux courtes distances). En conséquence, la décroissance des fonctions de corrélation de réorientation sont caractérisées par des temps de relaxation plus grands: $\tau_{MCY} = 2.3$, $\tau_{MCY+CC} = 5.5$ (exp.: 4.8 ps [III.113]). La valeur de 4.8 ps correspond à l'étude par RMN de D₂O sous une pression de 1 bar et à 10°C; une valeur de 2.07 ps pour H₂O sous 1 bar et à 30°C serait plus adéquate pour la comparaison. Une revue des potentiels non empiriques et des simulations résultantes du groupe de Clementi *et al.* est proposée à la référence [III.114].

10) Validité du potentiel MCY dans les conditions extrêmes

Des systèmes hors des conditions physiques habituelles (température ambiante, pression atmosphérique, densité expérimentale) sont également le sujet de simulations MC. O'Shea et Tremaine [III.115] ont réalisé l'étude d'un système de 108 molécules d'eau caractérisées par le

potentiel MCY, dans des conditions de température variant entre 25° et 900°C, avec conditions de périodicité aux limites, dans l'ensemble (N, V, T). Ce type d'étude permet de définir la zone de validité de ce potentiel. Au niveau pratique, augmenter la température et diminuer la densité impliquent une convergence de la simulation plus rapide puisque ces facteurs font que l'échantillonnage de l'espace des configurations est plus aisé car ils augmentent la probabilité d'acceptation d'un mouvement MC. Ce phénomène est également observé par Kolafa et Nezbeda [III.116] lors de la simulation de 256 molécules d'eau à l'aide d'un potentiel introduisant l'oxygène en tant que sphère dure et les liaisons H à l'aide de potentiels attractifs "square-well". O'Shea et Tremaine [III.115] ont remarqué que la différence entre l'énergie interne calculée et expérimentale est indépendante de la température aux densités étudiées les plus élevées, mais que l'erreur diminue aux densités les plus faibles, ce qui indique que les faiblesses du potentiel MCY ne dépendent pas de la température et de nouveau que la représentation des interactions à plus courte distance (largement présentes aux densités les plus élevées) n'est pas totalement adéquate. D'après ces auteurs, quelles que soient ces déficiences, le potentiel MCY est remarquablement bon pour la simulation de systèmes soumis à des températures ou pressions extrêmes. Bien qu'induisant une densité trop faible (d'environ 20%), le potentiel MCY appliqué à la prédiction de la structure de la glace, réussit mieux que tout autre potentiel (ST2, BNS, ST2+vibrations, ...) à décrire la topologie des liaisons par pont H et les angles O-O-O caractéristiques des divers réseaux structuraux simulés [III.117]. En plus des propriétés thermodynamiques, Impey *et al.* [III.118] ont étudié la structure de l'eau à hautes températures et densités à l'aide du potentiel MCY, mais par la DM. Leur étude montre que le second pic de la fonction $g_{OO}(r)$ apparaît à des distances trop faibles (de 0.4 Å). Les FDR font ressortir qu'aux valeurs élevées de températures, le second pic de $g_{OO}(r)$, tend à disparaître et que le premier pic s'intensifie pour donner lieu à une courbe caractéristique d'un liquide simple, par exemple l'argon. Ceci est également observé par Stillinger et Rahman [III.38e] et Kolafa et Nezbeda [III.116]. La présence d'un pic $g_{OH}(r)$ sous de telles conditions montre que les liaisons par pont H existent toujours. En conclusion de ce paragraphe, nous pouvons dire que le potentiel MCY peut simuler la structure de divers états de l'eau avec une préférence pour l'ensemble canonique si l'on veut travailler à densité expérimentale. Un aspect intéressant de telles simulations est que l'on peut travailler avec des conditions difficilement réalisables expérimentalement.

11) Comportement dynamique de l'eau modélisée par le potentiel MCY

Impey *et al.* [III.118] ont encore montré que le potentiel MCY fournit également de bons résultats concernant les variations de la fonction $g_{OO}(r)$ apparaissant lors d'un changement de température (disparition du second pic). Par DM, ils simulent [III.60] un système de 125 molécules à température ambiante, à l'aide du potentiel MCY et de la méthode des sommes d'Ewald pour traiter les interactions électrostatiques. En regardant les valeurs $\langle U_c \rangle$ obtenues par plusieurs auteurs, on voit de nouveau nettement que le liquide simulé par MCY est trop faiblement lié. La valeur $\langle U_c \rangle$ obtenue après simulation est seulement de -35.9 (exp.: -41.8 kJ.mol⁻¹ à 25°C). Les coefficients d'autodiffusion calculés sont en bon accord avec les résultats de Rapaport et Scheraga [III.119]

traitant l'eau liquide avec le potentiel MCY: $D_{2^{\circ}\text{C}} = 1.5 \cdot 10^{-5}$ (exp.: $0.9 \cdot 10^{-5}$), $D_{31^{\circ}\text{C}} = 2.8 \cdot 10^{-5}$ (exp.: $2.7 \cdot 10^{-5}$), $D_{104^{\circ}\text{C}} = 6.6 \cdot 10^{-5}$ (exp.: $7.7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$), qui eux-mêmes sont proches des valeurs expérimentales, particulièrement dans la région de température ambiante. Toutefois la dépendance de D avec la température n'est pas bien reproduite, les D à haute température étant trop faibles. On peut aussi noter que la même tendance apparaît pour le potentiel ST2 mais est moins marquée. Seul le potentiel BNS semble capable de fournir une dépendance correcte de D avec la température [III.38b]. En conclusion, l'affaiblissement du réseau de liaisons par pont H si la température augmente n'est pas bien reproduit par le potentiel MCY. Les fonctions d'autocorrélation des vitesses linéaires sont semblables à celles obtenues par les autres simulations. En établissant les fonctions de corrélation de réorientation, il est possible d'estimer un temps de relaxation, toutefois inférieur, 2.7 par rapport à 3.6 ps déterminé expérimentalement pour H_2O à 10°C sous une pression de 1 bar. Cette valeur est associée au couplage dipôle-dipôle intramoléculaire mis en évidence par RMN [III.113]. Ces valeurs ne mettent pas non plus en évidence une dépendance nette avec la température. Par comparaison des spectres IR simulé et expérimental, Impey *et al.* [III.60] concluent que le modèle MCY est capable d'expliquer les propriétés librationnelles des molécules d'eau dues aux liaisons par pont H. Toutefois, le pic IR simulé apparaît à une fréquence plus basse, 440 cm^{-1} , que la valeur expérimentale, 700 cm^{-1} , et le spectre Raman expérimental fait apparaître deux pics, 400 et 700 cm^{-1} , alors que la simulation n'en découvre qu'un seul, $\pm 280 \text{ cm}^{-1}$. D'après les spectres simulés, Impey *et al.* [III.60] déduisent que les moments de force calculés agissant par rapport à l'axe Y sont trop faibles et que la réorientation présente un caractère trop isotrope. En conclusion, le potentiel MCY reporte de bonnes valeurs de D et temps de relaxation à température ambiante mais ne reproduit pas bien la dépendance avec la température. Dans ce cas, lors de la discussion des résultats issus de nos simulations relatives à l'étude de l'eau dans un réseau zéolithique, nous les compareront non seulement avec l'expérience mais également avec les simulations de l'eau dans l'état créé par le potentiel MCY.

12) Potentiel concurrent: le potentiel empirique TIP4P

Le potentiel TIP4P permet également de reproduire beaucoup de propriétés de l'eau liquide. Un avantage certain sur le potentiel MCY est que cette forme de potentiel prédit plus correctement les propriétés diélectriques de l'eau [III.120]. Les constantes diélectriques simulées par la DM sont les suivantes: à 293 K , $\epsilon_{0 \text{ MCY}} = 34 \pm 1.5$, $\epsilon_{0 \text{ TIP4P}} = 53 \pm 2$ (exp.: 80). Neumann [III.120] conclut que, puisque ces potentiels se différencient au niveau de la position de la charge négative par rapport à l'atome d'oxygène de la molécule d'eau, celle-ci a de l'importance et un potentiel de type SPC ou ST2 décrirait mieux le comportement diélectrique de l'eau. Anderson *et al.* [III.121] aboutissent aux mêmes conclusions, en ce sens que la simulation de l'eau par un potentiel flexible SPC permet de reproduire les constantes diélectriques expérimentales à plusieurs températures, par exemple: $\epsilon_{0 \text{ SPC}} = 82.5 \pm 4$ à 300 K .

Le potentiel TIP4P est également employé pour simuler l'eau liquide sous de hautes pressions. L'évolution de D en fonction de la densité a été mis en évidence par Reddy et Berkowitz [III.122] en

testant la capacité de divers potentiels (ST2, MCY, TIP4P) à reproduire le comportement expérimental. Les simulations MD de 216 molécules modélisées par le potentiel TIP4P à 268 K, dans l'ensemble (N, V, T), fournissent les résultats suivants: $D_{\rho=0.999} = 1.36 \cdot 10^{-5}$ (exp.: $0.9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$), $D_{\rho=1.083} = 1.47 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. On peut en conclure que le coefficient D obtenu par simulation augmente si la densité augmente et qu'un accroissement ultérieur de la densité implique une diminution de D. Un tel comportement est observé expérimentalement. Ce processus est moins bien mis en évidence à 298 K: $D_{\rho=0.999}=2.96 \cdot 10^{-5}$, $D_{\rho=1.083}=2.88 \cdot 10^{-5}$, $D_{\rho=1.149}=2.38 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Une étude sur base du même potentiel par la DM dans l'ensemble (N, P, T) effectuée par Tse et Klein [III.123] permet de reproduire correctement la structure de l'eau liquide à diverses pressions par comparaison avec les résultats expérimentaux issus de la diffusion de neutrons. En conclusion, le potentiel TIP4P peut être et est utilisé si l'on veut effectuer une étude sur une large gamme de températures, pressions ou densités [III.124]. Ruocco *et al.* [III.125] tirent les mêmes conclusions après simulation du spectre Raman de l'eau liquide dans les régions de translation et libration sur base du potentiel TIP4P pour une gamme de température s'étendant de 250 à 400 K.

13) Description de systèmes incluant des molécules d'eau simulées par le potentiel MCY

Outre le traitement de l'eau liquide, le potentiel MCY est largement utilisé dans la simulation de solutions aqueuses, telle l'étude du comportement des interactions hydrophobes [III.126], la solvation des molécules biologiques [III.127] ou les électrolytes en solution [III.128]. Le potentiel MCY a également été employé pour étudier un système se rapprochant fortement (tant au niveau structural que par la nature des interactions) des systèmes zéolithiques, tel le canal transmembranaire gramicidine A échangeur de cations [III.129]. Dans ce système, un nombre de molécules d'eau coordonnant un cation évoluent dans un volume cylindrique coaxial au canal biologique. Les simulations MC montrent une répartition simulée en accord avec les observations expérimentales qui font apparaître un filament linéaire de molécules d'eau le long de l'axe du canal [III.129a-c]. Les simulations par la dynamique moléculaire, appliquées au même système, permettent de mettre en évidence l'importance de la nature du cation, Na^+ ou K^+ [III.130]. En conclusion, le potentiel MCY peut laisser apparaître correctement un effet collectif intermoléculaire régi par les interactions eau-canal. Sauer et Zahradnik [III.131] mettent en évidence plusieurs similitudes entre les systèmes biologiques et zéolithiques. En effet, les interactions entre de tels systèmes et un substrat sont principalement dominées par les forces de van der Waals puisque l'on suppose que toutes les liaisons sont saturées en surface, et que sur cette dernière, certaines fonctions agissent comme sites de sorption. Les atomes de silicium et d'aluminium composant le réseau zéolithique sont de taille réduite par rapport aux atomes d'oxygène et leurs interactions sont minorisées. Il peut même exister une analogie "structurale", comme nous l'avons souligné dans le cas de la gramicidine A.

14) Conclusions à propos des potentiels d'interaction eau-eau

Les fonctions potentielles ST2, MCY et TIP4P sont les plus usitées dans les simulations MC et DM faisant intervenir les interactions entre molécules d'eau. Le potentiel MCY est surtout utilisé dans

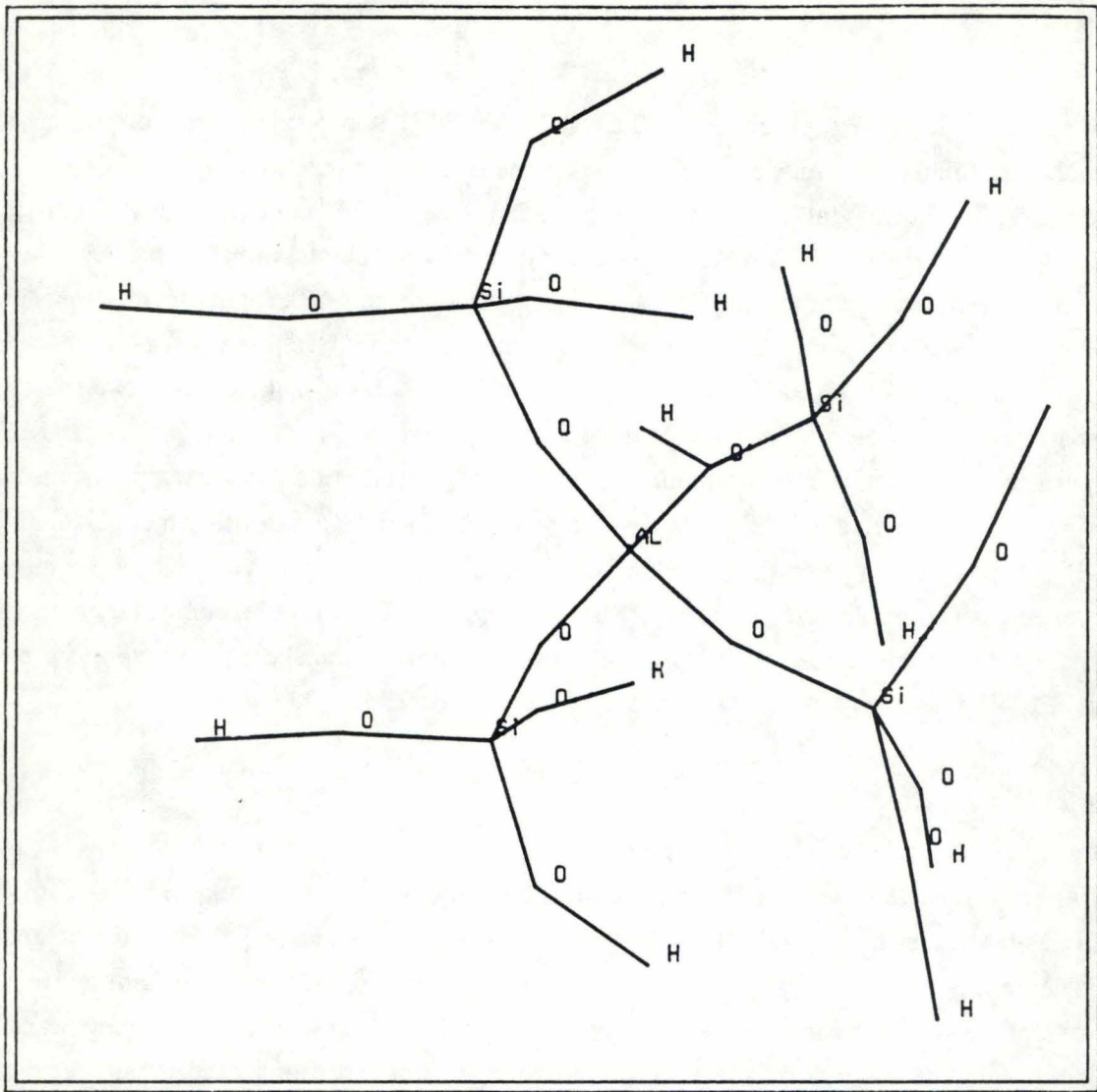


Fig. III.21 Modèle pentamérique de la ferriérite centré au site T_4 ($Im\bar{m}m$) utilisé pour la détermination des charges atomiques par calcul *ab initio* LCAO-MO-SCF en base STO-3G.

des domaines de température réduits, autour de la température ordinaire, et lorsque le but de la simulation consiste à étudier la répartition structurale des molécules simulées. Un moyen de se débarrasser du phénomène de répulsion importante à courtes distances est de forcer la densité N/V , c'est-à-dire de travailler dans l'ensemble canonique (N, V, T) ou microcanonique (N, V, E). Le potentiel TIP4P sera surtout employé si l'on désire étudier l'état de l'eau sur une large gamme de densités ou de pressions. Le nombre réellement très grand de résultats issus de l'application du potentiel MCY, et ses avantages, fait qu'il est une base de comparaison, avec les résultats expérimentaux, très complète et utile si l'on désire étudier les propriétés de l'eau sous d'autres conditions que celles associées à l'état liquide, en l'occurrence dans un solide microporeux.

Calculs ab initio concernant les systèmes zéolithiques

Deux articles de revue, réalisés par Sauer et Zahradnik [III.131] et Mezey [III.132], résument l'utilisation de calculs non empiriques pour la modélisation des silicates et zéolithes. Une revue récente sur ce même sujet a été proposée par Sauer en 1989 [I.15]. Généralement, les calculs non empiriques et semi empiriques concernent l'étude du réseau zéolithique lui-même, des sites actifs tels les groupements O-H acides de Brønsted associés à la substitution d'un atome de silicium par un atome d'aluminium, et de l'interaction de petites molécules avec celui-ci. Vu la taille des systèmes zéolithiques, les calculs sont le plus souvent effectués à l'aide de représentations "moléculaires" ou d'agrégats dont les liaisons terminales sont saturées par des atomes d'hydrogène dans le but de minimiser les interactions électrostatiques avec l'environnement (fig. III.21). Est également représentée dans cette figure, en plus de la saturation des liaisons terminales, la compensation par un proton H^+ de la charge négative introduite par la substitution d'un atome de silicium par un atome d'aluminium. Un tel agrégat est d'autant plus réaliste qu'il est grand. Le choix optimal, selon Sauer et Zahradnik [III.131] consiste à définir un modèle de telle sorte que l'interaction entre celui-ci et l'environnement soit la plus faible possible. Il est alors justifié de résoudre l'équation de Hartree-Fock pour le modèle moléculaire seul. Actuellement, de tels calculs sont également réalisés pour un modèle inclus dans un champ créé par un ensemble de charges ponctuelles dans le but d'introduire l'effet du réseau infini [III.133].

Pour déterminer la composition chimique de notre réseau de la ferriérite, utilisé ultérieurement lors des simulations MC et DM, nous nous sommes basé sur des résultats non empiriques, réalisés au laboratoire [I.16, III.134], relatifs à la détermination des sites les plus probables (d'un point de vue énergétique) de substitution d'un atome de Si par un atome d'Al. Le cas particulier de la ferriérite est également traité [I.16]. Ces calculs effectués au niveau LCAO-MO-SCF (Linear Combination of Atomic Orbitals-Molecular Orbitals-Self Consistent Field) sur des pentamères de structure correspondant aux coordonnées cristallographiques, en base STO-3G et 6-21G, ont montré que les sites T sont associés à une énergie de substitution définie selon:

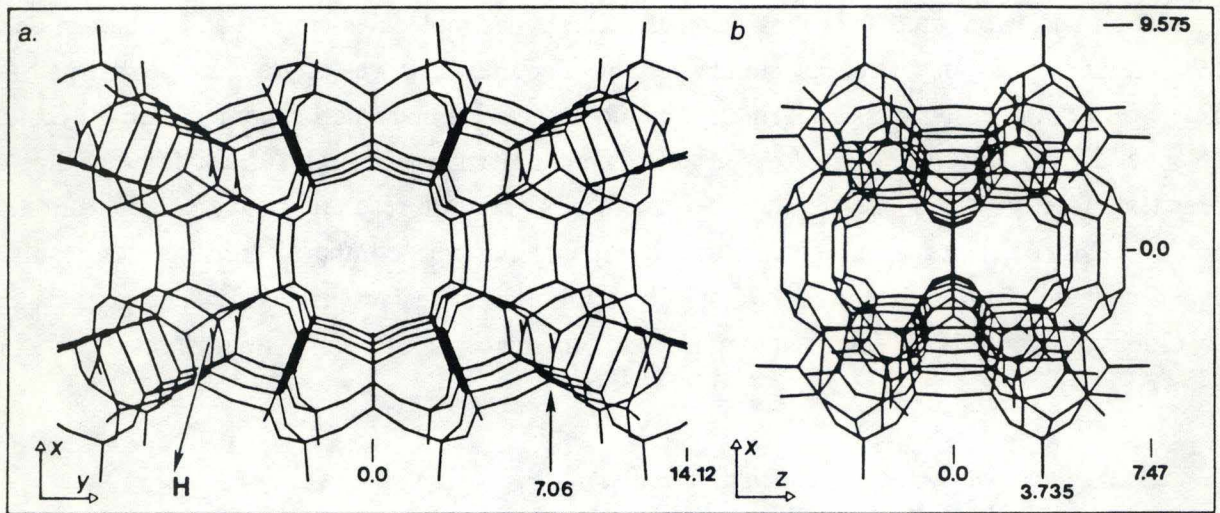


Fig. III.22 Positions des protons du réseau de la ferriérite et des plans définissant les cartes d'isocourbes de l'énergie potentielle eau-ferriérite a) plan xy et b) plan xz. Les distances sont données en Å.

$$E_s = E_{\text{penta-X-Al}} - E_{\text{penta-X-Si}} \quad (\text{III.C.13})$$

où $E_{\text{penta-X-Al}}$ est l'énergie du pentamère dont l'atome central est un aluminium placé au site X (1, 2, 3, ou 4). Parmi ceux-ci, les sites T₄ en position *para* dans les cycles à 6 pièces (fig. III.22) présentent la plus faible valeur E_s . Sur base de ces résultats, nous avons introduit aux positions T₄ des atomes d'aluminium. Chaque substitution d'un Si⁴⁺ par un Al³⁺ introduisant une charge négative, cette dernière est annulée par un H⁺ localisé dans le plan défini par Si-O-Al à une distance de 0.975 Å de l'oxygène adjacent à l'aluminium (fig. III.21). De cette façon, on observe que les protons du réseau pointent dans les canaux à 8 pièces (3.4*4.8 Å) (fig. III.22). La figure III.22a met en évidence la présence de canaux 10T plus larges (4.8*5.5 Å). Puisqu'il y a 4 sites T₄ par maille de la ferriérite, nous avons 4 Al pour 32 Si, ce qui correspond à un rapport Si/Al = 8. La ferriérite, naturellement hydrophile, est caractérisée par un rapport Si/Al de 3.5 [III.135], 5.5 [I.2, III.136], 8.7 [III.137a] et 9.4 [III.137b].

Pour les simulations, il est nécessaire de disposer de potentiels d'interaction analytiques utilisables en simulation. Le rôle de la chimie quantique est alors de produire des potentiels d'interaction acceptables mais à l'heure actuelle, effectuer directement des calculs non empiriques sur des modèles très étendus, reste irréalisable. Les procédés de recherche de potentiels analytiques tels ceux adoptés par Clementi [III.86] et Beveridge [III.138] pour les molécules en phase aqueuse et les biopolymères sont largement suivis. Ceux de Beveridge connu sous le nom de potentiels QPEN (Quantum mechanical Potentials based on interactions of Electrons and Nuclei) a été adapté pour traiter les interactions H₂O-silice à l'aide de petits modèles par Sauer *et al.* [III.139]. Le potentiel QPEN a pour origine la forme EPEN (Empirical Potentials based on interactions of Electrons and Nuclei) [III.140] avec la différence que les paramètres qui le composent sont adaptés d'énergies calculées par la mécanique quantique. Tous les électrons et noyaux sont représentés en tant que charges ponctuelles. Par exemple, la molécule d'eau est définie par quatre charges négatives correspondant aux quatre paires électroniques (deux libres et deux de liaison) et par trois charges positives centrées sur les trois atomes O, H₁, et H₂. L'énergie d'interaction résultante entre deux molécules est de la forme:

$$U_{ab} = 332.0719 \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{ij} q_i q_j \left(A_{ij} e^{-B_{ij} r_{ij}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \right) \quad (\text{III.C.14})$$

La valeur 332.0719 permet d'exprimer l'énergie en kcal.mol⁻¹ (si les distances sont en Å) et correspond à la transformation suivante:

$$332.0719 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} (1.602 \cdot 10^{-19})^2 \frac{1}{4.184} \cdot 6.0223 \cdot 10^{23} \cdot 1 \cdot 10^{10} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \quad (\text{III.C.15})$$

(9. 10⁹ Cb² J->cal par mole m-> Å cal->kcal)

Dans le cas de l'interaction de H₂O avec des molécules du type (H₃Si)₂O, Si(OH)₄, l'adaptation d'un nombre de calculs quantiques à une forme analytique de potentiel est un processus faiblement

convergeant et les paramètres qui en découlent sont de plus fortement interdépendants. Cela signifie qu'ils ne sont pas transférables à des systèmes de taille plus grande. Pour surmonter ce problème, la détermination des paramètres A, B, et C est réalisée en deux étapes. La première consiste à établir les modèles de charges ponctuelles des molécules individuelles puis ensuite, définir complètement le potentiel d'interaction global en conservant les paramètres obtenus dans la première étape. Une série de configurations pour chaque système $\text{H}_2\text{O}-\text{SiH}_4$, $\text{H}_2\text{O}-(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_4$, et $\text{H}_2\text{O}-((\text{OH})_3\text{Si})_2\text{O}$ est étudiée pour tester la transférabilité des paramètres. Ces derniers, établis pour le système $\text{H}_2\text{O}-\text{SiH}_4$ et $\text{H}_2\text{O}-(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$, sont très bons mais font apparaître certaines différences avec les résultats quantiques pour les interactions $\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_4$. Les tests de transférabilité ont été effectués pour calculer les interactions associées au système $\text{CH}_4-(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}-((\text{OH})_3\text{Si})_2\text{O}$. Les énergies prédites pour ce dernier système sont beaucoup plus attractives que leurs valeurs correspondantes établies par la mécanique quantique (calculs SCF: -10.4, -9.7; calculs QPEN: -36.4, -39.0 kcal.mol⁻¹). A notre connaissance, la seule approche appliquant les potentiels QPEN établis par Sauer, est celle menée par Vigné-Maeder et Auroux pour l'établissement de cartes de potentiel du méthane, de l'eau et du méthanol dans la silicalite [III.141]. D'autre part, les simulations statistiques MC et DM actuelles emploient exclusivement des potentiels empiriques pour traiter les systèmes zéolithiques.

b) Potentiels d'interaction empiriques: analyse du potentiel d'interaction eau-réseau

Dans le but de traiter les systèmes zéolithiques en tenant compte des contributions d'un grand nombre d'atomes, des fonctions empiriques sont adoptées. L'énergie d'interaction totale U d'un système constitué de plusieurs entités est évaluée le plus couramment par une somme de contributions électrostatique U_E , de dispersion U_D et de répulsion U_R :

$$U = U_D + U_R + U_E \quad (\text{III.C.16a})$$

Dans certains cas, l'énergie de polarisation ou d'induction U_I est introduite:

$$U = U_D + U_I + U_R + U_E \quad (\text{III.C.16b})$$

Une seconde hypothèse d'additivité définit l'énergie totale U par une somme de contributions entre paires d'atomes i de la molécule d'eau et j de la zéolithe:

$$U = \sum_i \sum_j U_{ij} \quad (\text{III.C.17})$$

Ces contributions atomiques permettent alors de considérer l'hétérogénéité du réseau [0.3, III.142]. D'autres approches modélisent le système zéolithique par un continuum. Lors de la première application de la méthode Monte Carlo à l'étude des zéolithes, plus précisément la simulation de l'interaction du méthane avec un réseau de type 5A, Stroud *et al.* [III.143] utilisent un potentiel particulier aux cas où la cage dans laquelle évolue la molécule est représentée par une cavité sphérique pour laquelle les atomes du réseau sont remplacés par une distribution continue et uniforme de centres d'interaction. De la même manière, Soto et Myers étudient les interactions Kr/13X [III.144] en tenant compte toutefois d'une contribution électrostatique permettant d'introduire l'hétérogénéité des parois de la cavité zéolithique dans laquelle évolue la particule. Ils ont aussi calculé [III.145] la constante de Henry (définie par $H(T) = \lim_{P \rightarrow 0} (n/P)$) où n est la quantité spécifique de gaz adsorbé à température T et pression P ; H est donc une fonction du potentiel d'interaction molécule-réseau par le développement d'une théorie en mécanique statistique dans le cas de l'adsorption dans les tamis moléculaires (Ar, Kr, Xe)/(5A, 13X). Très récemment, un autre modèle a été proposé par Derouane *et al.* [III.146] qui établit l'énergie et la force d'attraction que subit une particule ponctuelle caractérisée par une polarisabilité isotrope $\alpha(\omega)$ évoluant dans une cavité sphérique incluse dans un continuum diélectrique de constante diélectrique $\epsilon = \infty$. Les fonctions sont établies sur base de la théorie des interactions de van der Waals. Ces relations permettent d'interpréter, uniquement sur base de l'effet de la courbure de la cavité, des phénomènes telle la dépendance des chaleurs d'adsorption initiales en fonction de la taille des pores (on observe une chaleur d'adsorption initiale croissante si la taille de la particule devient semblable au diamètre du pore), la différence de diffusivité observée entre les valeurs issues de la RMN et les valeurs de sorption (la résistance au transport serait notamment due à l'existence d'une barrière énergétique présente à l'entrée du pore lors du passage de la surface plane externe à la surface concave interne du réseau), le caractère diffusionnel (si la taille de la molécule est proche du rayon de la cavité, la molécule est dite "flottante", dans le cas contraire les molécules évitent le centre de la cavité qui n'est pas une position stable et "rampent" le long des parois).

Alternativement, il est possible de modéliser les interactions de particules interagissant avec la paroi continue d'un cylindre par intégration de l'expression du potentiel de Lennard-Jones sur toute la surface interne [III.147].

Pour représenter les interactions eau-zéolithe, nous avons choisi un potentiel, de forme simplifiée, qui permet essentiellement de conserver la définition structurale de la molécule d'eau telle qu'elle est présentée dans le potentiel MCY, par une somme de contributions entre chaque atome du réseau et chaque site des molécules d'eau. Ces atomes et sites sont considérés comme des charges ponctuelles interagissant entre elles via un potentiel de Coulomb. Le volume qu'ils occupent est simulé par une énergie de répulsion, et les interactions attractives autres que d'origine électrostatique sont représentées par un terme d'interaction dipôle induit-dipôle induit qu'est l'énergie de dispersion.

Nous caractérisons à présent ces différents termes et détaillons les paramètres qui permettent de les calculer. Le développement étendu d'un potentiel d'interaction n'étant pas l'objet principal de cette

thèse, la fin de ce chapitre consiste seulement à détailler le potentiel eau-réseau que nous utilisons, en faisant apparaître les autres approches proposées dans la littérature.

Energie de dispersion: description

Considérons les atomes isolés de la molécule d'eau ou du réseau en tant qu'entités ne possédant pas de moment dipolaire permanent. La distribution électronique de celles-ci change continuellement et fait apparaître un dipôle instantané sur chaque atome. Celui-ci induit un autre dipôle sur chaque particule voisine qui interagit avec le premier de façon attractive. L'intensité de cette dispersion dépend donc de la polarisabilité des particules. En général, cette énergie est estimée par la relation de London [III.66, p. 589]:

$$U_{ijD} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_i \alpha_j}{r_{ij}^6} \frac{I_i I_j}{I_i + I_j} \quad (\text{III.C.18})$$

où I_i est l'énergie d'ionisation de la particule i et α_i , sa polarisabilité statique. Le traitement quantique de cette interaction fut réalisé par London en 1930 sur base de la théorie des perturbations au second ordre. Un traitement quantique par la méthode variationnelle fut quant à lui proposé par Kirkwood en 1932 [III.97a]. L'expression obtenue pour décrire l'énergie de dispersion entre deux atomes i et j est la suivante:

$$U_{ijD} = -\frac{6 m_e c^2}{r_{ij}^6} \frac{\alpha_i \alpha_j}{\frac{\alpha_i}{\chi_i} + \frac{\alpha_j}{\chi_j}} = -\frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (\text{III.C.19a})$$

où e et m_e sont respectivement la charge et la masse de l'électron, χ_i la susceptibilité diamagnétique, α_i la polarisabilité, et c , la vitesse de la lumière dans le vide. L'énergie est exprimée en $\text{kcal.mol}^{-1}\text{\AA}^6$ si r_{ij} , α et χ sont introduits respectivement en \AA et en $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ dans la formulation suivante:

$$U_{ijD} = -\frac{19.5 \cdot 10^7}{r_{ij}^6} \frac{\alpha_i \alpha_j}{\frac{\alpha_i}{\chi_i} + \frac{\alpha_j}{\chi_j}} \quad (\text{III.C.19b})$$

Cette relation est connue sous le nom de relation de Kirkwood et Müller (KM). Généralement, la relation KM est considérée comme une limite supérieure (en valeur absolue) à l'énergie de dispersion et la relation de London comme la limite inférieure [III.2a, III.97c, III.148, III.149].

Les termes d'ordres supérieurs de l'énergie de dispersion correspondent aux interactions dipôle induit - quadrupôle induit, quadrupôle induit - quadrupôle induit, ... et varient respectivement en $1/r^8$ et $1/r^{10}$, ... Leur expression a été déterminée par Hornig et Hirschfelder [III.150]. Ces derniers

estiment que pour les atomes, ces contributions d'ordres supérieurs sont négligeables [III.151], bien que dans le cadre de l'interaction de molécules non polaires avec un réseau zéolithique, tels que les gaz rares (Ne, Ar)/NaA [III.152], Broier *et al.* estiment que les termes d'ordre 8 et d'ordre 10 contribuent respectivement pour environ 8 et 1% de l'énergie de dispersion totale. Mayorga et Peterson [III.153] ont également tenu compte de ces termes pour décrire l'interaction de gaz rares et de divers alcanes avec la mordenite, et évaluent ces contributions à environ 10% de l'énergie d'interaction totale.

Les paramètres nécessaires au calcul des constantes A_{ij} pour notre modèle d'interaction eau-réseau sont répertoriés dans le tableau suivant:

	Eau		Zeolithe			
	O	H	Si	Al	O	H
α (cm ³ mol ⁻¹)	0.3612 ^a	0.16106 ^a	0.01204 ^b	0.00993 ^c	0.994 ^b	0.259 ^d
$-\chi$ (10 ⁶ cm ³ mol ⁻¹)	7.09566 ^e	0.9379 ^e	1.0 ^b	1.0 ^b	12.58 ^b	2.0 ^d
r (Å)	1.40	1.10	0.42	0.50	1.40	1.10

a) référence [III.154], b) référence [III.153], c) référence [III.142a], d) référence [III.155], e) les susceptibilités diamagnétiques sont calculées à l'aide des polarisabilités [III.97a, III.151, III.152, III.155, III.156].

Les paramètres A_{ij} calculés sont:

i	j	A_{ij} (kcal.mol ⁻¹ Å ⁶)	i	j	A_{ij} (kcal.mol ⁻¹ Å ⁶)
O	H	101.2108	H	H	27.0283
O	Si	13.4848	H	Si	2.0596
O	Al	11.5073	H	Al	1.7184
O	O	539.3729	H	O	124.6165

i et j symbolisent respectivement les atomes de la molécule d'eau et les atomes du réseau.

On peut noter que le paramètre A_{O-H} diffère de A_{H-O} . Ceci est dû à la plus grande polarisabilité α tabulée pour l'oxygène zéolithique qui est anionique. On peut, ne fût qu'*a priori*, penser que cet état des choses est cohérent si l'on se base simplement sur le fait que les charges nettes des atomes d'oxygène zéolithique sont plus élevées (entre 0.7 et 0.8 e⁻), en valeur absolue, que celle de l'atome d'oxygène de l'eau (0.6402 e⁻ selon le potentiel MCY). En fait, l'origine de ces polarisabilités est très différente. Dans le cas de la zéolithe, elles sont déterminées expérimentalement au départ de la réfraction d'un minéral, le K-feldspar [III.153, III.157]. Les polarisabilités des atomes de la molécule d'eau sont établis théoriquement, par calcul avec la méthode CNDO/2 [III.154]. Nous avons adopté ces dernières valeurs, respectivement cohérentes, puisqu'établies pour la molécule d'eau elle-même.

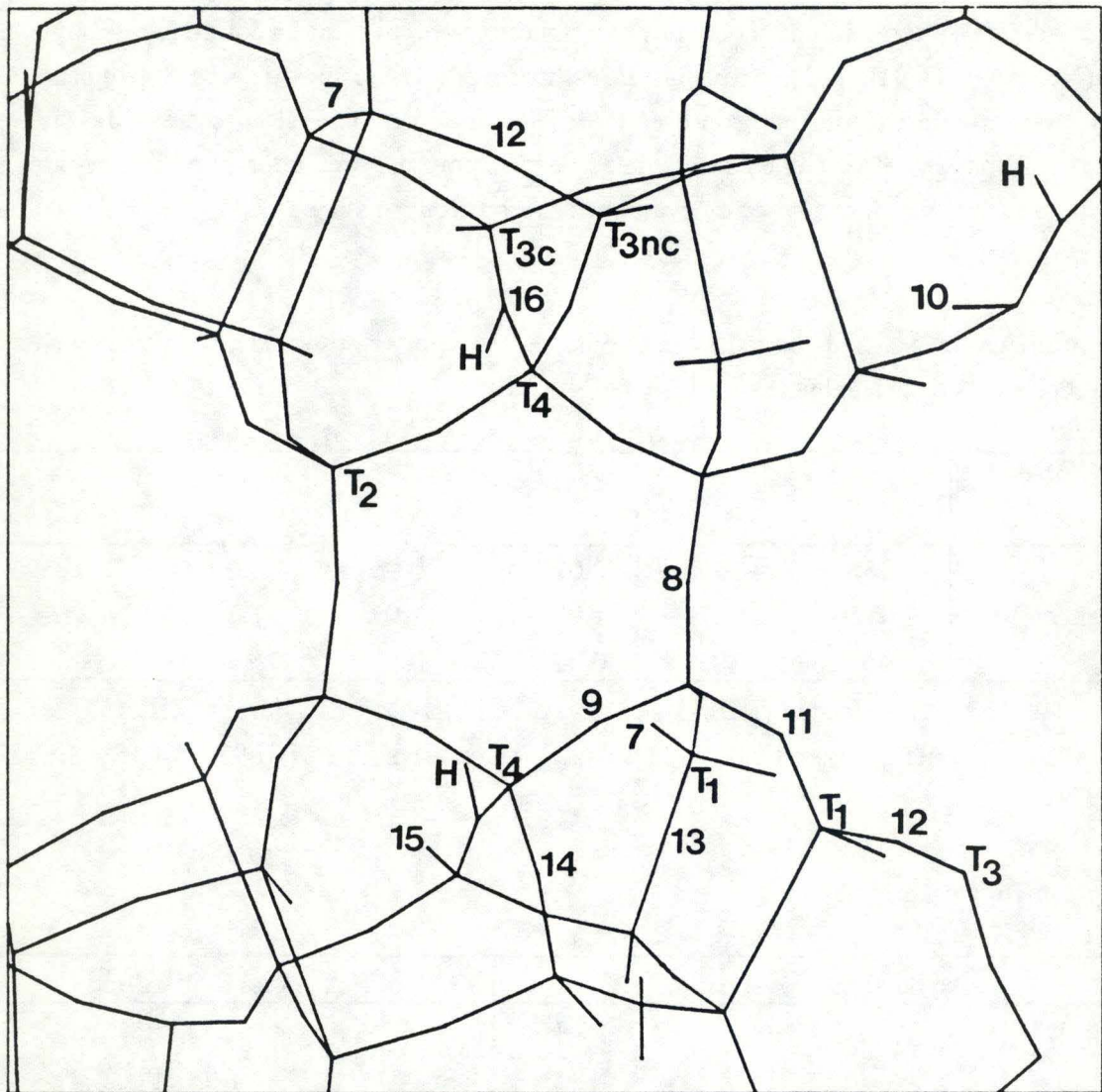


Fig. III.23 Numérotation des sites du modèle de la ferriérite.

Energie électrostatique: description

L'énergie électrostatique inclut en toute généralité les contributions des charges q et moments électriques multipolaires permanents (moment dipolaire μ , moment quadrupolaire Q ,...) des molécules [III.151]. Les interactions électrostatiques entre charges agissent principalement aux longues distances puisqu'elles dépendent d'un terme proportionnel à $1/r$ alors que la dispersion et la répulsion dépendent respectivement de l'inverse de la sixième et de la douzième puissance de r . La molécule neutre est décomposée en sites chargés et le potentiel d'interaction entre deux charges discrètes q_i et q_j obéit à la relation de Coulomb:

$$U_{ijE} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (\text{III.C.20})$$

Pour les simulations, les charges atomiques q_j du réseau sont déterminées par description quantique (méthode LCAO-MO-SCF) de la distribution électronique via l'analyse de population de Mulliken [III.158] sur des agrégats pentamériques (fig. III.21) à l'aide du programme GAUSSIAN82 [III.159]. Chaque agrégat est centré sur la position de chacun des sites tétraédriques T considérés et comprend quatre tétraèdres adjacents à ce site. Chacun de ces quatre sites adjacents est relié à trois groupes hydroxyles (-OH) dans lesquels les atomes d'hydrogène remplacent des atomes de silicium du réseau et neutralisent la charge du modèle moléculaire. Tous les atomes figurent aux positions réelles telles qu'elles apparaissent dans les études cristallographiques [III.136] et les protons H^+ compensant la charge négative apportée lors de la substitution Si-Al sont distribués dans le réseau à une distance de 0.975 Å de l'atome d'oxygène adjacent au site de substitution. La taille importante de ces systèmes ont conduit à effectuer tous les calculs en base minimale STO-3G. Le tableau suivant affiche les charges nettes obtenues (au sens de Mulliken) des 16 catégories d'atomes constituant le réseau de la ferriérite. La numérotation de chaque classe d'atomes correspond à la figure III.23.

Classe	atome	charge nette (e^-)			
1	H	0.2755	9	O ₃	-0.7416
2	Al	1.3638	10	O ₈	-0.6996
3	Si ₁	1.5634	11	O ₁	-0.7110
4	Si ₂	1.4247	12	O ₂	-0.7201
5	Si _{3c}	1.5812	13	O ₆	-0.7464
6	Si _{3nc}	1.5257	14	O ₅	-0.7936
7	O ₄	-0.7267	15	O ₉	-0.7060
8	O ₇	-0.6786	16	O ₁₀	-0.6195

L'indice c signifie que le Si₃ est directement connecté à un atome d'oxygène lié au proton supplémentaire. Dans le cas contraire, le symbole du site T₃ est indicé nc.

Les charges des atomes d'oxygène ont été sélectionnées sur les atomes directement connectés aux sites T centraux (fig. III.21) représentant plus réellement les oxygènes d'un réseau infini que les oxygènes reliés aux hydrogènes terminaux du modèle.

Les charges des atomes de la molécule d'eau sont issues de l'application traitant l'eau MCY dans le canal de la gramicidine A [III.129]: O^{-0.6402} et H^{0.3201}.

Energie de répulsion: description

Le terme de répulsion est évalué de la manière suivante:

$$U_{ijR} = \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{12}} \quad (\text{III.C.21})$$

où r_i et r_j sont respectivement les rayons associés aux atomes i et j . Les constantes B_{ij} sont déterminées en considérant l'énergie potentielle d'un atome de charge q_i face à un second atome de charge q_j dans leur position d'équilibre correspondant à la distance $r_e=(r_i+r_j)$ et pour laquelle la dérivée première de l'énergie totale d'interaction U_{ij} s'annule [III.153, III.160]. On écrit alors:

$$B_{ij} = \frac{r_e^6}{2} \left(A_{ij} - \frac{q_i q_j r_e^5}{4\pi\epsilon_0} \right) \quad (\text{III.C.22})$$

La contribution électrostatique est toutefois négligée car en tenant compte de ce terme, les calculs peuvent mener à des valeurs irréalistes (négatives) de la constante B_{ij} [III.156b, III.161], par exemple le couple H(eau)-Al(réseau). B_{ij} devient alors:

$$B_{ij} = \frac{r_e^6}{2} A_{ij} \quad (\text{III.C.23})$$

Les paramètres B_{ij} calculés sur base des constantes A_{ij} précédemment présentées valent:

i	j	B_{ij} (kcal.mol ⁻¹ .Å ¹²)	i	j	B_{ij} (kcal.mol ⁻¹ .Å ¹²)
O	H	12354.8392	H	H	1532.2324
O	Si	245.0430	H	Si	12.7002
O	Al	270.6863	H	Al	14.4198
O	O	129959.2894	H	O	15211.9763

i et j symbolisent respectivement les atomes de la molécule d'eau et les atomes du réseau.

Finalement, l'énergie potentielle d'interaction totale entre les atomes des molécules d'eau adsorbées (N) et les atomes du réseau (NAT) de la zéolithe devient:

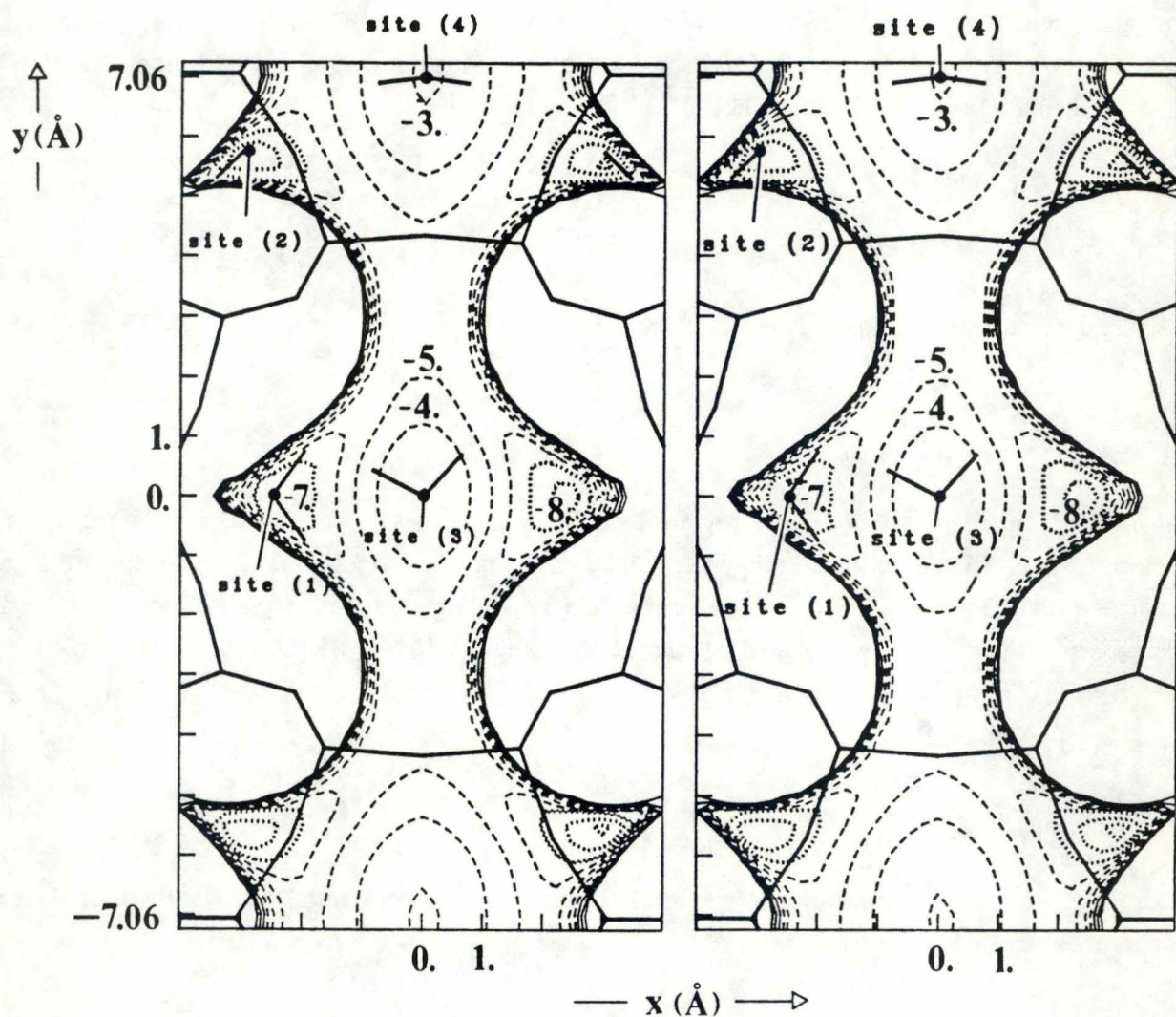


Fig. III.24 Cartes d'iso-contours de l'énergie potentielle d'interaction, avec considération des conditions de périodicité aux limites, d'une molécule d'eau dans un modèle de la ferriérite, définie dans le plan xy en $z=3.735 \text{ \AA}$. (a) $\text{H}_2\text{O}/354$ atomes (O, H) du réseau; (b) $\text{H}_2\text{O}/$ tous les atomes (522) du réseau. Seules les contributions de dispersion et répulsion sont incluses. Contours: ... de -9. à -7., - - - de -6. à -3., — de -2. à 0. (pas de 1.) kcal.mol^{-1} .

$$U = \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{\text{NAT}} \left[-\frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{12}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right] \quad (\text{III.C.24})$$

Il est clair que, pour de grands systèmes, aux distances de séparation courtes, tout potentiel doit tenir compte de la forme et de la taille des particules. Une telle forme de potentiel qui décompose le système en plusieurs centres permet d'atteindre ce but, et dans notre cas, permet la représentation de l'orientation d'une molécule au voisinage d'une surface. La description atomique des molécules est donc un facteur important comme le montre notamment Delaval *et al.* [III.162] dans une série d'études consacrées aux systèmes: (N₂O, CO₂, OCS, CS₂)/NaA et (N₂O, CO₂)/KNaA. Ils observent que le meilleur choix de paramètres caractérise un potentiel atome-atome et fait intervenir l'expression de London pour décrire la dispersion. Le fait de partitionner l'énergie en diverses contributions (dispersion, électrostatique, répulsion) permet également une meilleure compréhension du comportement de l'énergie totale, mettant en évidence l'importance relative de chaque terme. Nous détaillons à présent ces termes et insisterons ultérieurement sur la nécessité de représenter correctement les interactions électrostatiques à longue portée pour notamment satisfaire la condition nécessitant qu'un potentiel soit capable de créer des trajectoires stables en dynamique moléculaire.

Interactions de répulsion et de dispersion: analyse et discussion

Une manière de tester un potentiel d'interaction consiste à établir des cartes d'iso-contours [III.163] de l'énergie potentielle d'interaction. Ces cartes mettent en évidence les positions ou régions de l'espace correspondant aux interactions les plus stables et les barrières énergétiques que rencontre une molécule d'eau dans le réseau. Il n'y a donc aucun effet coopératif, ni aucune influence de la température. L'énergie potentielle d'interaction est calculée pour une molécule d'eau optimalement orientée (pas de rotation: 30°) successivement déplacée sur une grille préalablement définie, l'atome d'oxygène de la molécule d'eau correspondant aux noeuds de cette grille. Les coordonnées des plans définissant les cartes d'iso-contours qui seront présentées sont précisées à la figure III.22.

Généralement, les atomes de silicium et d'aluminium ne sont pas inclus dans les calculs, ceux-ci étant caractérisés par une polarisabilité, une susceptibilité et un rayon très faible par rapport à l'oxygène. Leurs contributions à la dispersion est généralement négligée [III.142, III.149, III.152, III.157, III.160a, III.164-III.167]. Dans notre modèle, pour comparer l'effet du Si et de l'Al sur la dispersion et répulsion, nous avons établi des cartes de potentiel pour la molécule d'eau en interaction avec un réseau caractérisé par les atomes d'oxygène et les protons uniquement (fig. III.24a) et avec un réseau caractérisé par tous ses atomes (fig. III.24b). Les effets à longue portée sont assurés par l'imposition de conditions de périodicité aux limites. Le réseau dessiné ne correspond pas nécessairement aux atomes situés dans le plan de la carte ($z=3.735 \text{ \AA}$) mais bien à une projection des positions atomiques du réseau. Il en est de même pour les molécules d'eau. Plusieurs d'entre elles

sont représentées, mais il faut garder à l'esprit que les calculs ne sont réalisées que pour une molécule à la fois. Sur ces cartes, seuls les contours d'énergie inférieure ou égale à zéro sont représentés pour visualiser l'effet de volume du réseau sur les molécules d'eau. On remarque que l'influence des Si et Al est en effet très faible, les minima et maxima énergétiques étant les suivants pour quelques positions dans le réseau:

Position (v. fig. III.24)	(1)		(2)		(3)		(4)	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
U (kcal.mol ⁻¹)	-7.54	-7.65	-8.85	-8.97	-2.95	2.98	-2.91	-2.94
x (Å)	-2.50	-2.50	-3.00	-3.00	0.00	0.00	0.00	0.00
y (Å)	0.00	0.00	5.75	5.75	0.00	0.00	7.00	7.00

Les atomes supplémentaires de Si et Al contribuent à rendre l'énergie totale légèrement plus attractive (entre 0.03 et 0.12 kcal.mol⁻¹), cette différence étant plus marquée aux minima énergétiques mais ne déplace pas la position de ces minima. L'effet orientationnel négligeable est mis en évidence en projetant sur les cartes les molécules dans leur orientation la plus stable pour la position donnée dans le réseau. Notons que seule la dispersion (l'énergie électrostatique n'est pas incluse) fait que le centre du canal n'est pas une position stable comme cela a été mis en évidence précédemment par Derouane *et al.* [III.146] et Furuyama *et al.* [III.168] pour les molécules et atomes de Ar, O₂, N₂, NO, CO dans les zéolithes de types H-ZSM-5 et NaH-MOR.

Les constantes KM surestimant en général l'énergie d'attraction, Kiselev et Du [III.155] corrigent ces paramètres en comparant les valeurs théoriques des constantes de Henry proportionnelles à l'intégrale de configuration. Cette dernière est estimée par intégration numérique du facteur de Boltzmann calculé sur un très grand nombre de points pour diverses molécules et atomes polaires et apolaires, O₂, N₂, CO, CO₂, NH₃, Ar, Kr, Xe, en interaction avec une zéolithe de type NaX. Sans de telles corrections, les chaleurs d'adsorption et constantes de Henry sont surestimées par rapport à leur valeur expérimentale. Le terme correctif β tel que $A_{ij}^* = \beta A_{ij}$ et $B_{ij}^* = \beta B_{ij}$, est donc inférieur à 1, entre 0.95 pour la zéolithe NaX (dont les atomes d'oxygène portent une charge -0.20 e⁻) et 0.70 pour la zéolithe NaY (dont les atomes d'oxygène portent une charge de -0.15 e⁻). Ces auteurs peuvent ainsi, en plus de l'hypothèse d'interaction atome-atome, obtenir un bon accord entre les valeurs thermodynamiques calculées par l'expérience, notamment pour l'étude de l'adsorption de diverses molécules hydrocarbonées (alcane, éthylène, benzène) sur des zéolithes de type (Na, K)X et (Na, K)Y.

Interactions électrostatiques: analyse et discussion

L'autre point à discuter concerne la valeur de la constante diélectrique (ou permittivité) du système. Le terme $1/(4\pi\epsilon_0)$ qui équivaut à $9 \cdot 10^9$ m.F⁻¹ fait intervenir la permittivité du vide ϵ_0 . Dans un milieu diélectrique, l'interaction entre deux charges est atténuée et ϵ_0 est remplacée par

$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$, la constante diélectrique du milieu. Toutefois, nous conservons la valeur ϵ_0 dans l'expression du potentiel électrostatique pour les raisons suivantes. La première est que toutes les charges établies pour nos modèles constitués de molécules d'eau et du réseau de la zéolithe sont définies par calcul *ab initio* (en considérant donc le vide comme environnement) [III.169]. Dès lors, nous adoptons la constante ϵ_0 caractérisant ce milieu et l'intensité avec laquelle deux charges vont interagir ne sera modulée que par leurs interactions avec toutes les autres particules du milieu environnant. Le plus délicat est en fait de connaître à l'avance la constante diélectrique du milieu représenté lui-même par un potentiel d'interaction empirique ou *ab initio*. Par exemple, Ahlström *et al.* [III.84c,d] utilisent un potentiel du type:

$$U_{ij} = 4 e_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (\text{III.C.25})$$

pour simuler le comportement de macromolécules biologiques en solution aqueuse, les interactions H₂O-H₂O étant modélisées par le potentiel SPC (v. annexe 2). Sans connaissance de la valeur de la constante diélectrique qui lui est associée, ils choisissent une valeur $\epsilon_r = 1$.

Une autre raison à l'origine de l'ambiguïté qui apparaît lors de l'introduction de ϵ_r réside dans le fait que, puisque nous travaillons à l'échelle microscopique, l'interaction électrostatique d'une molécule d'eau avec le réseau va dépendre fortement de la direction de ces interactions, surtout si la densité du réseau est anisotrope. En effet, si le solvant ou milieu au travers duquel interagissent deux charges est sans structure, alors le potentiel de Coulomb est donné par la relation:

$$U_{ijE} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (\text{III.C.26})$$

si r_{ij} est beaucoup plus grand que la diamètre d'une molécule de solvant. $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ où ϵ_r est la permittivité relative du milieu. Considérons le cas de la ferriérite, pour laquelle la densité d'atomes est beaucoup plus importante selon l'axe x que le long des axes y et z puisque les canaux zéolithiques sont parallèles à ces deux dernières directions. ϵ_r est donc une propriété anisotrope. Il faut de plus tenir compte de la densité locale de molécules d'eau adsorbées dans le réseau.

Uytterhoeven propose pour l'expression de l'énergie d'interaction de molécules dans un réseau zéolithique une décomposition en contributions atomiques [III.170]. Pour déterminer les charges atomiques des molécules adsorbées dans le réseau, il applique la méthode "d'égalisation de l'électronégativité" proposée initialement par le groupe de Mortier [III.171]. Uytterhoeven souligne que les interactions de van der Waals sont, de par leur nature, purement électrostatiques et qu'il suffit de déterminer les charges atomiques d'une molécule adsorbée en fonction de sa position dans le réseau pour calculer l'énergie d'interaction via la relation (III.C.26). Lewie et Wrigley [III.172] montrent que l'interaction électrostatique de Coulomb de deux charges en milieu aqueux doit être corrigée aux faibles distances par une contribution positive (c'est-à-dire répulsive) qui décroît si la distance augmente. D'après Friedman *et al.* [III.173], la dépendance de la constante diélectrique de

l'eau avec l'intensité E du champ est suffisamment importante ($-\Delta\epsilon/E^2 = 10.0 \pm 1.5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$ [III.174]) pour que la constante ϵ locale soit inférieure à la constante diélectrique du solvant pur. Dès lors, le champ très élevé apparaissant dans les canaux zéolithiques va largement modifier la permittivité relative locale.

Les études théoriques montrent que le champ électrique dans un système poreux tel que les zéolithes peut atteindre des valeurs de 10^{10} V.m^{-1} près des parois internes du réseau, des champs plus faibles apparaissant au centre des canaux. Beran [III.175] corrobore une telle valeur au départ d'un modèle de charges ponctuelles pour la ZSM-5 par la méthode CNDO/2. Il est par conséquent attendu que les propriétés physico-chimiques des molécules soient considérablement affectées. Selon Angyan *et al.* [III.176], les propriétés électrostatiques sont importantes à cause du caractère fortement ionique des zéolithes. Dans le but d'établir le potentiel et le champ électrostatique dans les cavités de la faujasite, ils combinent la méthode BI (Bond Increment), signifiant qu'un potentiel électrostatique est obtenu en adaptant les paramètres qui le caractérisent sur des calculs *ab initio* (en base STO-3G appliqués à l'interaction de diverses molécules avec le réseau) pour l'environnement proche (en deçà d'une maille cristallographique), et la méthode des sommes d'Ewald qui permet de tenir compte des interactions électrostatiques à longue portée. Ils obtiennent des champs électrostatiques variant entre 0.005 et $7.5 \cdot 10^{10} \text{ V.m}^{-1}$.

Dans leur étude des interactions H_2O -zéolithe A, No *et al.* [III.177] utilisent une charge nette de 0.64 électron pour l'atome d'oxygène de la molécule d'eau rigide ($r_{\text{O-H}} = 0.96 \text{ \AA}$) pour décrire les interactions H_2O -réseau en plus d'un potentiel d'interaction entre les atomes du réseau. L'établissement des fonctions potentielles et fréquences de vibration théoriques des ions sodium dans la cavité en fonction de la charge de ceux-ci leur permet, au départ des fréquences expérimentales, de retrouver la charge nette qui leur est associée, soit en moyenne: 0.581 e⁻. En supposant par après que cette charge soit unitaire (+1), la courbe théorique des chaleurs d'hydratation en accord avec les mesures calorimétriques de chaleurs d'immersion est obtenue en considérant une valeur de ϵ égale à 3.5 pour la cavité lors du calcul de l'énergie électrostatique. En conclusion, le fait d'introduire dans le calcul de l'énergie électrostatique des charges caractérisant un réseau incomplètement ionisé permet de montrer l'inhomogénéité de la "constante diélectrique" intra-réseau que nous estimons en moyenne pour la ferrière par le rapport $U_E(\text{ion})/U_E(\text{cov})$ en fonction de la position de l'atome d'oxygène dans le réseau. Ces valeurs ont été obtenues en calculant l'énergie électrostatique minimale U_E d'une molécule d'eau dans diverses positions numérotées de (1) à (4) en interaction avec un réseau (NAT=522) incomplètement ionisé $U_E(\text{cov})$ (a) et complètement ionique $U_E(\text{ion})$ (b) par la méthode des sommes d'Ewald, dans le plan xy en $z=3.735 \text{ \AA}$.

Position	(1)		(2)		(3)		(4)	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
U_E (kcal.mol ⁻¹)	-4.83	-10.15	-8.88	-24.47	-0.39	-0.21	-2.92	-8.55
x (Å)	2.50	2.50	3.00	3.00	0.00	0.00	0.00	0.00
y (Å)	0.00	0.00	5.5	5.5	0.00	0.00	7.00	7.00
$U_E(\text{ion})/U_E(\text{cov})$	2.10		2.76		0.54		2.93	

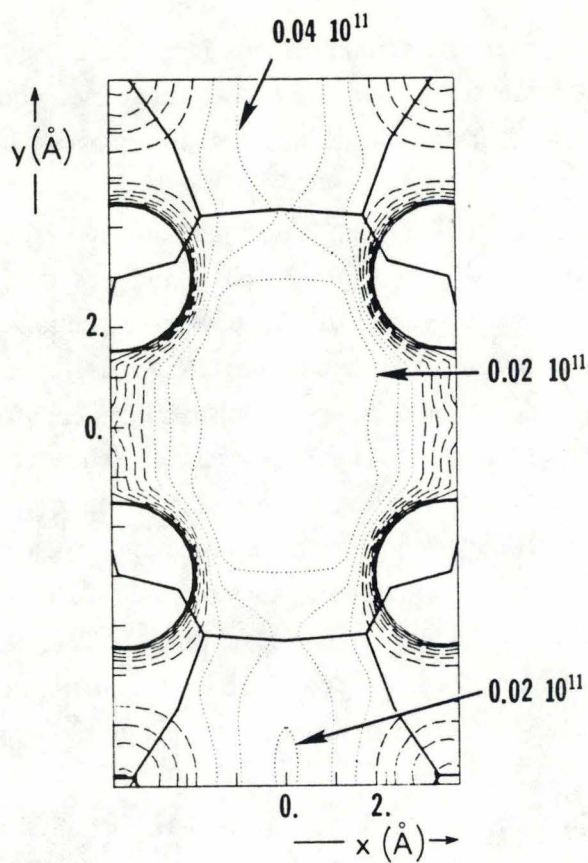


Fig. III.25 Carte d'iso-contours du champ électrique présent dans le réseau de la ferriérite modélisée par 522 atomes, définie par le plan xy en $z=3.735 \text{ \AA}$. Les valeurs sont exprimées en V.m^{-1} et sont calculées par la méthode des sommes d'Ewald pour tenir compte des effets à longue portée. Contours: . . . de 0. à 0.06, - - - de 0.08 à 0.14, ___ de 0.16 à 0.20 (pas de 0.02) 10^{11} V.m^{-1} .

Les charges atomiques des molécules d'eau devraient donc interagir entre elles et avec le réseau via un milieu de "constante diélectrique" maximale ≈ 3 si le réseau est complètement ionisé et si l'on néglige la présence de molécules d'eau voisines qui modifieraient localement cette valeur.

L'utilisation d'une distribution de charges supposant l'ionocité complète du réseau (Na^+ , O^{2-} , Si^{4+} , Al^{3+}) fournit une valeur irraisonnablement élevée de la chaleur d'adsorption, ce qui montre que le réseau n'est que partiellement ionique [III.142a]. Bosacek *et al.* [III.142a] proposent dès lors l'utilisation des charges atomiques suivantes: $\text{Na}^{+0.7}$ et $\text{O}^{-0.75}$ pour reproduire la chaleur d'adsorption expérimentale de l'Ar et de l' N_2 dans la zéolithe NaY. Si les atomes de Si et Al ne sont pas inclus dans le modèle, une solution consiste à distribuer la charge des tétraèdres sur les atomes d'oxygène. La charge de ceux-ci est alors compensée par celle des cations de telle sorte que la charge globale d'une maille cristallographique soit nulle. Ce modèle est utilisé par différents auteurs tels Broier *et al.* [III.152] et Cohen de Lara et Tan [III.178] pour la zéolithe A, et par Barrer et Gibbons [III.157, III.164] pour la zéolithe X. Citons l'exemple de la zéolithe A pour laquelle le rapport Si/Al = 1. Chaque atome d'oxygène est donc chargé $\text{O}^{-0.25}$. Les charges des 48 oxygènes d'une maille sont annulées par 12 charges positives apportées par les cations.

Barrachin et Cohen de Lara [III.179] montrent effectivement que le champ électrique calculé dans les zéolithes est toujours surestimé. Sur base de divers modèles de répartition de charges sur les atomes du réseau de zéolithes NaA, NaCaA et Ca_6A (modèle I: $\text{O}^{-0.25}$, cations; modèle II: réseau purement ionique), ces auteurs ont calculé le champ électrique dans une cavité entourée des 26 mailles les plus proches. Les valeurs théoriques sont comparées à l'intensité du champ électrique expérimental déterminé par intégration d'une bande d'absorption IR. Les valeurs obtenues en fonction du type de cation dans le réseau sont les suivantes: $E_{\text{théor.}} \approx 1.29 \cdot 10^{10} \text{ V.m}^{-1}$ pour NaA, $E_{\text{théor.}} \approx 1.65 \cdot 10^{10} \text{ V.m}^{-1}$ pour CaNaA, $E_{\text{théor.}} \approx 2.25 \cdot 10^{10} \text{ V.m}^{-1}$ pour Ca_6A ($E_{\text{exp.}} = 0.9 \pm 0.3 \cdot 10^{10} \text{ V.m}^{-1}$). Il est à noter toutefois que le champ expérimental n'est déterminé que si il y a une molécule "sonde" adsorbée dans la cavité, qui par conséquent perturbe la valeur du champ d'une cavité vide tel qu'il est calculé théoriquement. Kono et Takasaka [III.149] montrent également que leur modèle ionique, $(\text{Si et Al})^{+3.5}$, O^{-2} , Na^{+1} , crée des puits de potentiel plus profonds d'environ 200 cm^{-1} (2.39 kJ.mol^{-1}) par rapport à leur modèle covalent, $(\text{Si et Al})^{-0.5}$, O^0 , Na^{+1} , pour l'énergie d'induction de l'argon dans la zéolithe 4A aux abords des cations. Le champ électrique calculé pour notre modèle périodique de la ferriérite (NAT=522) avec interactions à longue portée est représenté en figure III.25 pour le plan xy en $z=3.735 \text{ \AA}$. Dans la figure III.25, seuls les contours de valeurs inférieures du champ électrique sont présentés. Les contours supérieurs apparaissent en effet dans un volume non accessible physiquement aux molécules si l'on considère les effets de répulsion.

Applications des potentiels d'interaction empiriques

L'utilisation de formulations empiriques, obtenues le plus souvent en excluant un ou plusieurs termes, permet la localisation, par minimisation de l'énergie d'interaction d'une molécule, des

positions les plus probables des cations et molécules adsorbées dans les cavités zéolithiques, l'étude de l'effet du champ cristallin sur l'adsorbat, le calcul des chaleurs d'adsorption ou autres propriétés thermodynamiques. Cette approche est notamment réalisée par Barrer et Gibbons [III.157] pour l'évaluation des interactions CO₂/FAU et de l'énergie d'adsorption de NH₃ dans une zéolithe de type X en présence de divers cations [III.164]. Ces études montrent qu'effectivement, l'attraction est surestimée par les coefficients de KM (d'un facteur 1.4 à 2 par rapport aux coefficients déterminés par la relation de London). De même, si l'énergie de répulsion n'est évaluée que par considération du terme de dispersion (III.C.23), certaines valeurs théoriques s'approchent des chaleurs d'adsorption expérimentales et d'autres s'en écartent sans vraiment de cohérence [III.157]. Par contre, si B fait également intervenir la polarisation, le phénomène inverse s'observe: les valeurs proches de l'expérience s'en écartent et *vice versa*. Les valeurs calculées reproduisent qualitativement la séquence des chaleurs d'adsorption, c'est-à-dire une quantité croissante avec la taille du cation.

Les expressions empiriques amènent de plus des éléments d'interprétation à des phénomènes expérimentaux difficilement explicables comme par exemple la présence de plusieurs maxima sur la courbe des chaleurs différentielles d'adsorption (différence entre l'énergie interne molaire différentielle de la phase adsorbée et l'énergie interne molaire du gaz pour l'adsorption d'une quantité infinitésimale à température et volume constant) du système CO₂/MOR en fonction du nombre de moles adsorbées, qui suggère un processus d'adsorption hétérogène [III.180].

Dans plusieurs travaux de modélisation moléculaire faisant principalement appel au graphisme moléculaire comme outil d'interprétation, les interactions molécule-réseau sont modélisées par les contributions de van der Waals additionnées d'un terme électrostatique de Coulomb et d'un terme répulsif exponentiel [III.181]:

$$U(r) = \frac{A e^{-Br}}{r^D} - \frac{C}{r^6} + \frac{Kq_1q_2}{r} \quad (\text{III.C.27})$$

K valant 1 pour la description du benzène dans la silicalite construit avec 3500 atomes, une zéolithe ne contenant pas d'aluminium et de même structure que la ZSM-5. Les cartes d'iso-contours de l'énergie potentielle permettent, en plus de l'étude énergétique, de révéler les restrictions imposées aux mouvements moléculaires par le réseau [III.181a]. Une autre application est également mise à profit par Pickett *et al.* [III.182a] pour étudier le comportement diffusionnel du benzène dans des structures de type Theta-1 (caractérisée par des canaux unidimensionnels de surface interne quasi lisse et de diamètre ≈ 5.5 Å), silicalite (canaux rectilignes et sinusoïdaux d'environ 5.5 Å de diamètre), et EU-1 (canaux rectilignes délimités par 10 T (6.8*5.8 Å) auxquels sont connectés des "poches" (12 T) latérales accessibles par les molécules via le canal principal. Ces travaux montrent que les interactions sont plus négatives à l'intérieur de ces "poches" et la barrière énergétique d'activation moins prononcée (20 kJ.mol⁻¹) que dans le cas d'une diffusion le long de l'axe du grand canal (22 kJ.mol⁻¹). La diffusion est facilitée dans la zéolithe Theta-1 ($E_a=3$ kJ.mol⁻¹), la surface interne étant uniforme et les canaux, unidimensionnels. Ces auteurs considèrent que puisque il n'existe pas de charge nette sur le réseau, les interactions électrostatiques ne sont pas nécessaires. Nous pensons

qu'il serait peut-être intéressant de vérifier cette affirmation car, en toute généralité, les interactions de tels systèmes constitués de molécules proches d'une surface infinie, demandent la considération de l'hétérogénéité des structures. Dans l'étude du Xe en interaction dans une cavité de la zéolithe Y, un potentiel d'interaction entre paires d'atomes faisant intervenir à la fois la dispersion (selon KM), la répulsion et un terme électrostatique, Anderson *et al.* [III.181b] montrent que si le taux de recouvrement augmente, il y a formation d'agrégats, ce qui induit une diminution de la chaleur d'adsorption à la fois théorique et expérimentale.

La caractérisation de la chaleur d'adsorption du benzène et du toluène dans les zéolithes Theta-1 et silicalite [III.182b], à l'aide d'un potentiel de type Lennard-Jones entre les atomes de la phase adsorbée et les atomes du réseau, est réalisée sur base de la relation:

$$\Delta H_{\text{ads}} = \Delta U_{\text{ads}} - RT \quad (\text{III.C.28})$$

La variation d'énergie interne ΔU_{ads} est calculée par intégration numérique de la relation (III.A.15) sur base de 9000 (zéolithe Theta-1) et 18000 (silicalite) énergies calculées préalablement. De telles déterminations ont également été effectuées par Bezus *et al.* [III.160b] pour le système CH_4/NaX dans le but d'établir les propriétés: énergie interne, chaleur d'adsorption, constante de Henry. Une première observation est que la valeur obtenue pour la constante de Henry dépend fortement du pas d'intégration utilisé en appliquant la méthode de Simpson. Par ailleurs, les résultats dépendent également significativement de certains paramètres choisis, principalement les rayons r associés aux atomes, qui délimite la distance à partir de laquelle les interactions de répulsions prennent de l'importance. Si r diminue, les chaleurs d'adsorption et constantes de Henry calculées augmentent [III.155]. Des systèmes du type (gaz rares, alcanes) / NaX ont de la même manière été étudiés par Bezus *et al.* [III.156a]. En utilisant divers coefficients permettant le calcul de l'attraction, ces auteurs trouvent que les paramètres KM permettent l'obtention de meilleurs résultats pour la constanté de Henry et la variation de l'énergie interne. Ils considèrent plus de 13000 points d'interaction pour effectuer les intégrations numériques. Enfin, des systèmes tels que H_2 , N_2 , O_2 , CO , H_2O , NH_3 , CO_2 , n -alcanes (C_1 - C_6), C_2H_4 , C_2H_2 , C_6H_6 dans la silicalite sont étudiés par Kiselev *et al.* [III.156b].

Les interactions à caractère électrostatique sont très importantes comme le font apparaître Bezus *et al.* [III.161] lors de l'étude de molécules caractérisées par un moment quadrupolaire CO_2 , C_2H_4 , $\text{C}_6\text{H}_6/\text{NaX}$. Ces auteurs mettent en évidence la nécessité de tenir compte des interactions de Coulomb pour accorder les résultats théoriques et expérimentaux. Par exemple, le benzène est mal représenté par l'approximation du quadrupole ponctuel (terme de polarisation) et nécessite le traitement électrostatique.

En transférant les paramètres de la zéolithe X à la zéolithe A, ces auteurs veulent montrer qu'ils présentent un caractère universel [III.183]. Les résultats, variation de l'énergie interne, chaleur d'adsorption, de CH_4/NaA sont meilleurs dans l'approximation atome-atome que dans l'approximation de la molécule sphérique. On observe le comportement inverse pour CH_4/NaCaA , qui, d'après les auteurs, serait dû au fait que la charge (+2) imposée au calcium n'est pas adéquate.

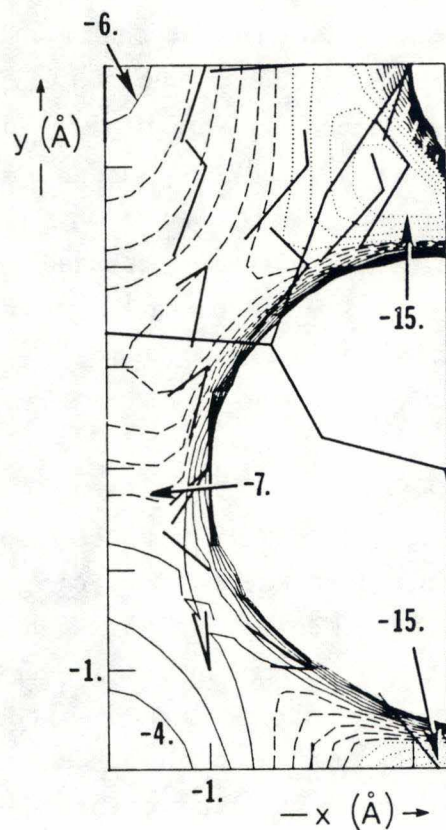


Fig. III.26 Carte d'iso-contours de l'énergie potentielle d'interaction incluant les interactions de dispersion, répulsion, électrostatique, effets à longue portée, et d'induction, avec considération des conditions de périodicité aux limites, d'une molécule d'eau dans un modèle de 522 atomes de la ferriérite, définie dans le plan plan xy en $z=3.735 \text{ \AA}$. Contours: . . . de -16. à -12., - - - de -11. à -7., ___ de -6. à 0. (pas de 1.) kcal.mol⁻¹.

Energie d'induction: analyse et discussion

Si un ion adsorbé est considéré non plus comme une charge ponctuelle mais comme une sphère chargée, alors apparaît un terme de polarisation. Toute molécule placée dans un champ uniforme et statique E subit une modification de sa distribution de charges [III.184]. Dans le cas d'atomes chargés, ce terme appliqué à l'étude de solutions aqueuses électrolytiques semble, d'après la littérature, peu important [III.173].

L'interaction d'une molécule neutre polarisable sous l'effet du champ électrostatique E s'exprime, si le champ est faible, par la relation:

$$U_{II} = - \frac{1}{2} \alpha_i |E|^2 \quad (\text{III.C.29})$$

et varie donc en r^{-4} . Cette énergie n'est donc pas une propriété additive et, d'après Claverie [III.185a], la plus grande complexité de calcul fait qu'elle est moins souvent considérée. Cette contribution s'avère aussi être significativement plus petite que les autres contributions (électrostatique et dispersion) [III.185]. Le fait de n'avoir pas introduit cette contribution dans notre modèle pourrait être compensé par le caractère théoriquement trop attractif des paramètres KM. On peut se rendre compte que dans le cas où l'on considère une polarisabilité moyenne pour la molécule d'eau ($1.48 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ [III.66, p.579]), l'énergie d'induction calculée sur base de la valeur du champ électrique présenté à la figure III.25 varie selon la position:

Position	(1)	(2)	(3)	(4)
U_I (kcal.mol ⁻¹)	-0.336	-0.947	-0.00032	-0.0494
x (Å)	-2.50	-3.00	0.00	0.00
y (Å)	0.00	5.75	0.00	7.00

Toutefois pour s'assurer que ce terme ne modifie pas l'orientation des molécules dans le réseau, nous avons établi une carte de potentiel incluant cette contribution (fig. III.26) estimée par la somme des énergies d'induction atomiques. On obtient:

Position (v. fig. III.26)	(1)	(2)	(3)	(4)
U (kcal.mol ⁻¹)	-15.99 (-15.96)	-15.94 (-15.93)	-3.31 (-3.31)	-5.60 (-5.60)
x (Å)	3.25	2.75	0.00	0.00
y (Å)	0.00	5.75	0.00	7.00

Pour comparaison, nous avons ajouté, entre parenthèses, les valeurs obtenues sans le terme de polarisation (v. fig. III.35b). Une première observation met en évidence que l'effet orientationnel est

négligeable lorsque l'on compare les positions moléculaires projetées sur ces deux cartes (figs. III.26 et III.35b). Cela est dû au fait que les champs électriques les plus intenses localisés sur les centres atomiques du réseau ne sont pas accessibles aux molécules à cause du terme de répulsion. Par contre, si nous sommes amenés à étudier l'effet de la présence de cations, cette contribution risque d'être significative. Cela est observé expérimentalement; la chaleur d'adsorption augmente si le contenu en ions pour un même réseau (de type FAU) augmente également [III.186]. Ceci est principalement dû au fait que le cation va amener sa contribution au champ électrique de par sa charge mais aussi en rompant la symétrie du réseau. En effet, aux points de symétrie, le champ électrique tend vers zéro.

D'après cette revue, on peut donc conclure que la réussite d'un potentiel empirique à représenter les interactions adsorbat-adsorbant dépend de la nature des termes considérés, mais présente aussi un caractère aléatoire en ce sens qu'un même potentiel peut représenter correctement ou non les interactions de tel ou tel système et vouloir l'améliorer peut détruire cette représentativité.

Une autre condition à imposer aux simulations est due au fait que l'on attend d'elles qu'elles fournissent des informations correctes concernant une situation macroscopique au départ d'un échantillon de taille limitée. En effet, les méthodes théoriques ne peuvent traiter que des modèles réduits même par la mécanique statistique. Il faut donc user d'artifices pour simuler un système infini.

III.C.2. Simulation d'un système infini

Pour une revue complète, nous proposons les références [III.2, III.14] comme base de lecture.

a) Effets de surface

Le problème consiste à éviter ces effets de surface par l'introduction de conditions aux limites. Si un petit nombre de particules sont confinées dans une boîte isolée de taille finie, celles-ci ressentent l'absence de particules au-delà des limites de la boîte, et leur comportement ne correspond donc pas au cas macroscopique "infini". Pour surmonter ce problème, Metropolis *et al.* [III.16] ont introduit les conditions de périodicité aux limites (PBC: Periodic Boundary Conditions) telles que les N particules de l'échantillon sont contenues dans une boîte entourée d'un réseau infini de volumes identiques, contenant chacune N particules dans une configuration identique à celle de la cellule centrale. Les interactions entre particules des différentes boîtes sont permises de telle sorte que chacune d'entre elles se trouve immergée dans un ensemble infini d'autres particules et la notion de parois disparaît. Toutefois si la taille de la boîte est trop petite, ce type de conditions fera apparaître de fortes corrélations en forçant la périodicité du système. A l'opposé, Hoskin et Smith [III.187] dans l'étude par la DM de sphères dures chargées estiment que la périodicité imposée à longue portée n'agit

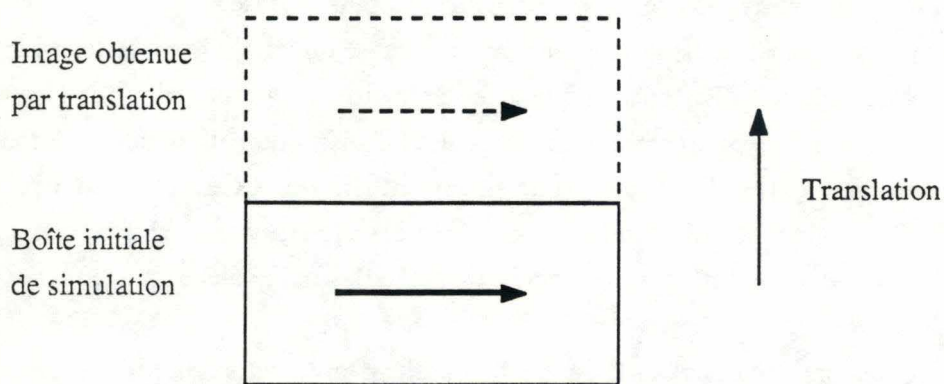


Fig. III.27 Problème présenté par la reproduction périodique d'un système caractérisé par un moment dipolaire.

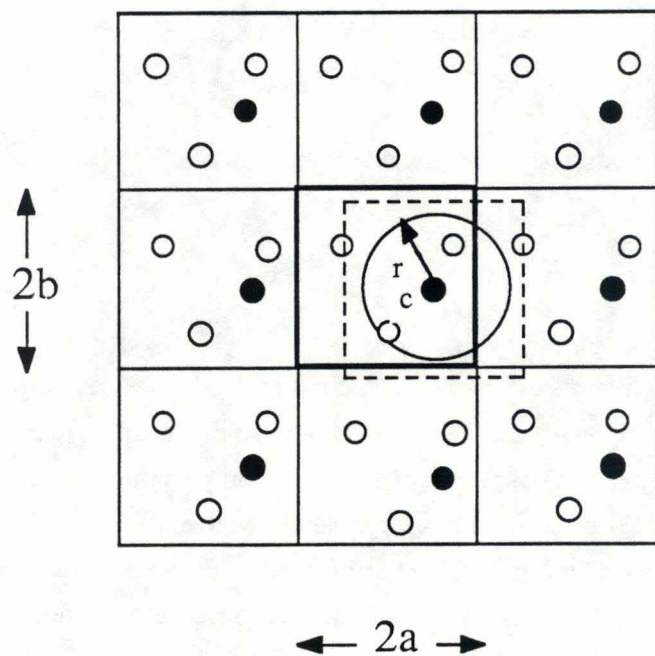


Fig. III.28 Conditions de périodicité aux limites pour un modèle à deux dimensions et $N=4$ particules. La boîte centrale est limitée par un trait gras. En calculant l'énergie de la particule noire, celle-ci devient le centre d'une nouvelle boîte (trait discontinu) et les interactions sont calculées avec les particules incluses dans cette nouvelle boîte (méthode de l'image minimale). Si la troncature du potentiel est appliquée à une distance r_c de la particule noire, alors les interactions ne sont calculées qu'avec les particules incluses dans le cercle [III.14].

pas significativement sur les résultats, tels l'énergie interne et les fonctions de distribution radiale (FDR). Dans ce cas-là bien sûr, il n'y a pas d'effet orientationnel et les interactions sont nulles. La simulation de l'environnement infini par imposition de conditions périodiques aux limites n'est bien sûr pas applicable à tous les systèmes. A titre d'exemple, considérons un système caractérisé par un moment dipolaire représenté par une flèche sur la figure III.27. La réplique de cet état par translation mène à une situation instable pour laquelle les vecteurs moments dipolaires sont parallèles. Il serait donc nécessaire d'accroître la taille de ce modèle dans le but d'en effectuer la simulation sous de telles conditions.

Troncature des interactions

Algorithmiquement, ces conditions de périodicité sont reproduites par la méthode de l'image minimale (IM):

$$\Delta x = \Delta x - 2*a*FLOAT(INT(\frac{\Delta x}{a})) \quad (III.C.30a)$$

$$\Delta y = \Delta y - 2*b*FLOAT(INT(\frac{\Delta y}{b})) \quad (III.C.30b)$$

$$\Delta z = \Delta z - 2*c*FLOAT(INT(\frac{\Delta z}{c})) \quad (III.C.30c)$$

où Δx , Δy , et Δz sont respectivement les distances de séparation entre deux points selon les axes x , y , et z . Les paramètres a , b , et c , sont les demi longueurs d'un parallépipède définissant le volume de simulation selon ces mêmes directions. Ces conditions consistent à calculer les interactions de chaque particule avec seulement les $N-1$ autres particules les plus proches (fig. III.28) en considérant que cette particule devient le centre d'une nouvelle boîte. Dès lors, la fonction potentielle est tronquée aux distances limites imposées par la taille de la boîte. De cette façon, si une molécule en sort, son image est réintroduite par la face opposée, ce qui permet de conserver la densité de particules.

La méthode de troncature ("cut-off" method) consiste à calculer les interactions de la molécule centrale avec uniquement les particules images situées dans une sphère de rayon r_c donné (fig. III.28). Un nombre réduit d'interactions sont à calculer et impliquent donc une diminution du temps de calcul.

Nous appliquons uniquement la méthode IM qui est telle que la troncature des interactions respecte la géométrie du système. Il faut cependant faire attention, lors de l'utilisation de la convention IM, à ne pas séparer les sites des molécules d'eau. En effet les relations (III.C.30) seront appliquées au centre de masse (en dynamique moléculaire) ou à l'atome d'oxygène (en Monte Carlo) de chaque molécule -par rapport auxquels sont définies les coordonnées des atomes d'hydrogène- et non pas à chaque site moléculaire.

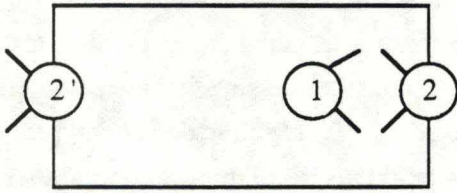


Fig. III.29 Problème présenté par la convention de l'image minimale lors de la sortie d'une particule (2) par une face et sa rentrée par la face opposée (2').

Taille et forme du modèle

Le fait que N soit petit amène des contraintes sérieuses sur les fluctuations de densité et donc des erreurs dans les moyennes thermodynamiques. Certaines propriétés ne sont pas accessibles telle la FDR $g(r)$ pour laquelle on n'a aucune information au-delà de la distance r_c dans l'espace direct; de même, les vecteurs du réseau réciproque seront limités à un nombre entier de fois l'inverse des paramètres du volume de simulation, ce qui aura un effet limitatif dans l'étude des fonctions de corrélation dépendant de $\exp(-ik \cdot r)$. Un exemple relatif à un autre type de problème est apporté par Tse et Klein [III.123] qui supposent que l'échec de leur système à cristalliser ($N=128$ H₂O (TIP4P), PBC+Ewald, $T=340$ K, $P=0 \rightarrow 18$ kbar, ensemble (N, P, T)) serait dû à une simulation DM trop courte ou à un nombre de molécules N trop petit.

De plus, en r_c , il existe toujours une force résiduelle (idéalement nulle si le système est suffisamment grand) [III.188]. Celle-ci est supprimée en forçant la continuité du potentiel à la distance r_c . Ce déplacement du potentiel d'une valeur $U(r_c)$:

$$U_{ab} = \sum_{i,j} (U_{ij}(r) - U_{ij}(r_c)) \quad (\text{III.C.31})$$

n'a théoriquement pas d'influence sur les forces puisqu'elles impliquent la dérivée du terme constant $U_{ij}(r_c)$ [III.189]. Ceci ne peut toutefois pas être appliqué si les sites moléculaires sont électriquement chargés puisque pour conserver une charge globale nulle, il faut que chaque molécule voit, soit tous les sites d'une molécule voisine, soit aucun d'entre eux [III.190]. Adams *et al.* [III.190] ont montré que la troncature d'un potentiel dépendant de l'orientation respective des molécules en r_c mène à une fluctuation importante de l'énergie lors de simulations DM pour des liquides polaires. Un effet similaire apparaît avec la méthode de l'IM [III.191] illustré par la figure III.29. La molécule 2' qui remplace 2 lorsque cette dernière quitte la boîte, présente une orientation opposée à 1. Puisque les orientations respectives de 1 et 2 favorisent une diminution d'énergie, le changement de 2 vers 2' va déstabiliser le système et amener une fluctuation de l'énergie.

Concernant la forme du volume de simulation, la périodicité naturelle d'un réseau zéolithique parfait nous conduit à choisir un volume de simulation proportionnel à un multiple entier de mailles unitaires, ou à définir un cylindre coaxial à un des canaux de la zéolithe. La forme de la boîte initiale doit bien sûr être choisie pour remplir l'espace et rester constante si le réseau est rigide. Pour étudier l'influence de la périodicité forcée du système et des effets apparaissant aux limites du volume de simulation, nous avons adopté une boîte dont les longueurs sont supérieures aux paramètres cristallins ($2b, 2c$). Puisque selon la direction x il n'y a pas de passage possible pour les molécules entre mailles différentes, la longueur suivant cet axe est limitée au paramètre a . On obtient dès lors un système de taille raisonnable pour effectuer la simulation.

Remarquons, que si le système doit être utilisé pour simuler un changement de phase, bien que ce phénomène ne constitue pas l'intérêt premier de notre travail actuellement, des conditions aux limites fixes ne permettent pas d'obtenir les résultats attendus. Parrinello et Rahman [III.192a] ont

développé une technique qui permet une variation de la forme et de la taille de la cellule de calcul sous certaines conditions de pression extérieure. Yashonath et Rao [III.192b] ont introduit une modification possible de la taille et de la forme du volume de simulation applicable dans l'ensemble isotherme-isobare d'une simulation MC.

b) Interactions à longue portée

Ces interactions apparaissent principalement pour le terme électrostatique. Diverses méthodes sont proposées pour évaluer ses effets aux grandes distances.

Méthode du champ réactionnel "Reaction Field"

Les charges électriques présentes dans une cavité d'un milieu diélectrique polarisent les matériaux à l'extérieur de celle-ci. Cette polarisation à son tour, contribue au champ électrique de la cavité, d'où son nom de champ réactionnel (RF). Dans les systèmes contenant des molécules polaires et/ou des ions, la méthode RF joue un rôle important dans la théorie de la constante diélectrique ϵ . Ce champ a été introduit par Barker et Watts [III.20] et Ladd [III.100] et remplace le fluide au-delà d'une certaine distance r_c par un continuum polarisable pour simuler les interactions à longue portée d'un système caractérisé par des molécules multipolaires.

Dans le cas de systèmes inhomogènes tels les modèles simulant un phénomène d'adsorption, le problème est plus compliqué [III.2a] puisque ϵ_r varie avec la position sur la surface et avec la direction (propriété tensorielle de ϵ_r).

Méthode des sommes d'Ewald

Puisque le potentiel de Coulomb agit à longue portée, la somme de ce type d'interaction devrait être effectuée pour les atomes situés au-delà du volume de simulation. La méthode IM est donc la moins fiable [III.193]. Une somme directe sur les charges du cristal demanderait alors l'introduction d'un nombre énorme de termes pour fournir le résultat correct. Par exemple, Beran utilise 98784 atomes (343 mailles) pour la détermination du champ électrique de la ZSM-5 [III.175]. Il est donc avantageux de profiter de la symétrie de translation de notre système. Par application de la méthode des sommes d'Ewald (SE), l'estimation du terme de Coulomb devient réaliste. En 1921, Ewald montra que le potentiel de Coulomb tel qu'il est défini par la relation (III.C.20) peut s'écrire comme la somme de deux séries, l'une développée dans l'espace réel, U_{RL} , l'autre dans l'espace réciproque, U_{RC} [III.194]. Dans le cas des systèmes que nous traitons, celles-ci s'expriment selon:

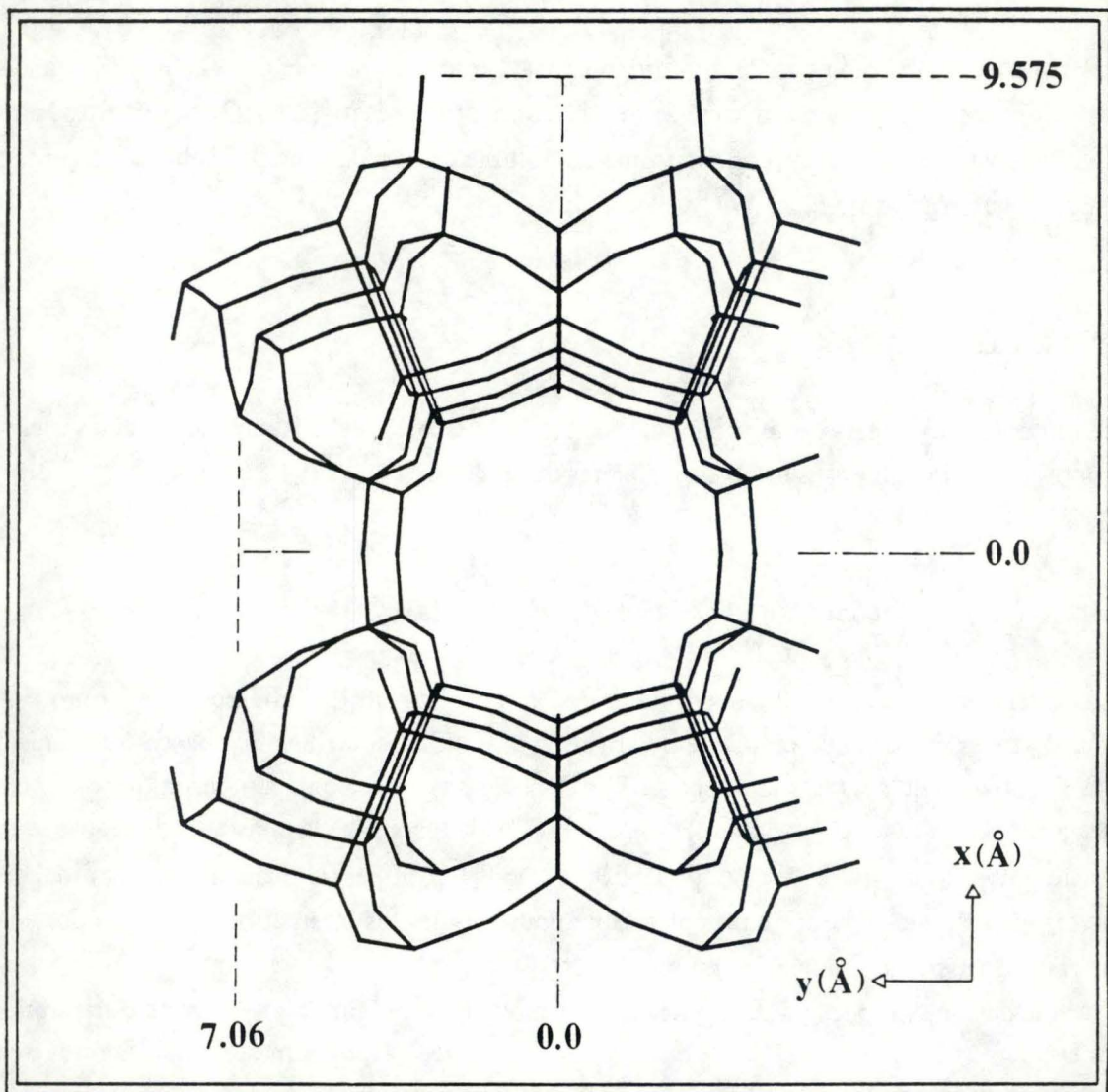


Fig. III.30 Schématisation de l'asymétrie du modèle de la ferriérite pour permettre sa reproduction périodique par translation en évitant le recouvrement des atomes limites (NAT=224).

$$U_{RL} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^{3N} \sum_j^{NAT} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} \quad (\text{III.C.32})$$

où α est le paramètre de convergence d'Ewald et erfc est la fonction "erreur complémentaire", et:

$$U_{RC} = \frac{2}{\epsilon_0 v_{uc}} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{-|k|^2}{4\alpha^2}\right)}{|k|^2} \left[\sum_i^{3N} q_i \cos k \cdot r_i \sum_j^{NAT} q_j \cos k \cdot r_j + \sum_i^{3N} q_i \sin k \cdot r_i \sum_j^{NAT} q_j \sin k \cdot r_j \right] \quad (\text{III.C.33})$$

où $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ est un vecteur du réseau réciproque, défini pour une boîte orthorhombique par: $k_x = 2\pi l/2a$, $k_y = 2\pi m/2b$, $k_z = 2\pi n/2c$, (l, m , et n étant des entiers), et v_{uc} , le volume de la boîte ($2a \cdot 2b \cdot 2c$). Le développement mathématique permettant l'établissement de ces relations est exposé à l'annexe 3 [III.195]. On remarque donc que la somme dans l'espace direct converge d'autant plus vite que le paramètre α est grand. Par contre, la série calculée dans l'espace réciproque converge plus rapidement si α est petit. Il est donc nécessaire de trouver un juste milieu.

L'expression (III.C.33) peut être simplifiée en tenant compte de la symétrie du réseau qui possède un centre d'inversion (annexe 3), et s'écrit:

$$\frac{4}{\epsilon_0 v_{uc}} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{-|k|^2}{4\alpha^2}\right)}{|k|^2} \left[\sum_i^{3N} q_i \cos k \cdot r_i \sum_j^{NAT/2} q_j \cos k \cdot r_j \right] \quad (\text{III.C.34})$$

Il ne faut donc plus tenir compte que de la moitié du nombre d'atomes constituant le réseau de la zéolithe. Le temps de calcul est réduit d'un facteur 3 pour les calculs d'iso-contours d'énergie potentielle et de 90% en dynamique moléculaire. Dans le but d'effectuer de tels calculs, le modèle de la ferriérite que nous utilisons a été légèrement modifié (par rapport au premier modèle de 1250 atomes utilisé en MC) de telle sorte que les protons introduits dans le réseau par suite de la substitution d'atomes de Si par des atomes d'Al conservent cette propriété de symétrie. Les atomes localisés aux limites du modèle correspondant à un nombre entier de mailles se voient attribuer une charge réduite de moitié par rapport à leur valeur au sein du réseau, ou réduite au quart si elles se trouvent sur une arête du volume de simulation. De même, lors du calcul des interactions de dispersion et répulsion, ces facteurs seront pris en compte dans les paramètres A_{ij} et B_{ij} . Le modèle que nous utilisons est de taille ($2 \cdot 9.575$, $2 \cdot 14.12$, $2 \cdot 7.47$ Å) pour 522 atomes entiers ou fractionnaires et représente donc un volume de quatre mailles cristallographiques. Ce même volume serait représenté par 448 atomes entiers (ou 224 pour deux mailles) qui ne permettraient dès lors pas

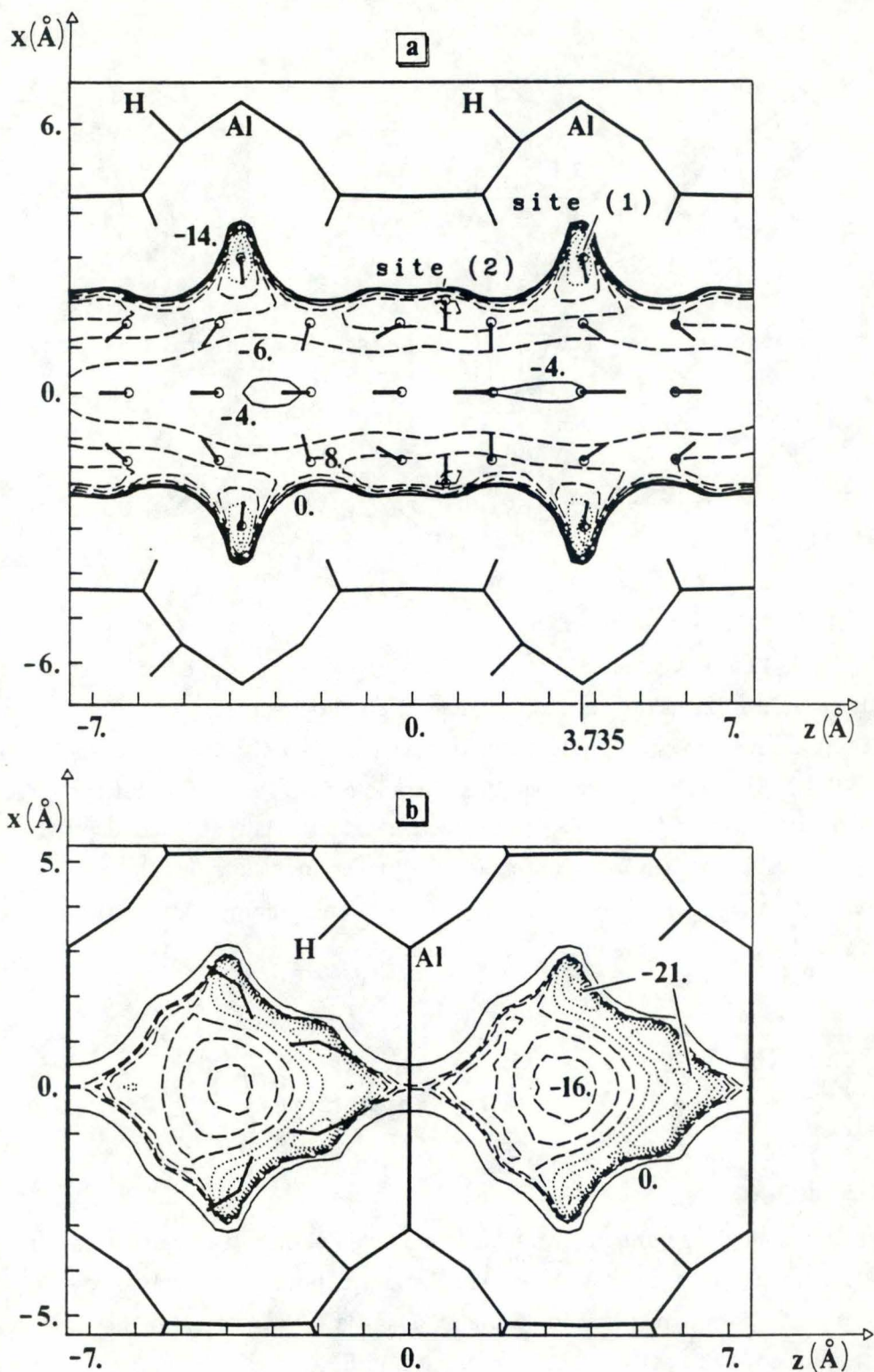


Fig. III.31 Cartes d'iso-contours de l'énergie potentielle, sans considération des effets de l'environnement, d'une molécule d'eau optimalement orientée dans un modèle de 1250 atomes de la ferrihydrite, selon les plans xz en (a) $y=0 \text{ Å}$ et (b) $y=7.06 \text{ Å}$. Les intervalles de translation et de rotation sont respectivement de 0.25 Å et 30° . (a) Contours: ... de -14. à -12., - - - de -10. à -6., — de -4. à 0. (pas de 2) kcal.mol^{-1} . (b) Contours: . . . de -21. à -19., — — — de -18. à -16., — 0. (pas de 1) kcal.mol^{-1} .

d'obtenir une boîte symétrique (fig. III.30). Une cause importante de la diminution du temps de calcul est due au fait que le réseau est rigide. Dès lors, les sommes de la relation (III.C.34) qui portent sur les atomes du réseau sont constantes pour chaque vecteur \mathbf{k} et ne doivent donc être calculées qu'une seule fois en début d'application.

Il est important de souligner ici que, lors d'une analyse approfondie de la méthode des sommes d'Ewald, Harris [III.196] montre que le procédé SE requiert implicitement que les égalités suivantes soient vérifiées:

$$\sum_{j=1}^{\text{NAT}} q_j = 0 \quad (\text{III.C.35a})$$

$$\sum_{j=1}^{\text{NAT}} q_j r_j^2 = 0 \quad (\text{III.C.35b})$$

Dans notre cas, la charge globale des 522 atomes du modèle est égale à $0.02 e^-$. De plus, puisque le réseau est rigide, la somme de la relation (III.C.35b) est constante. La correction à l'énergie électrostatique d'interaction d'une molécule d'eau due au fait que la relation (III.C.35b) n'est pas vérifiée ($45.88 e^- \text{ \AA}^2$) est, selon Harris [III.196], la suivante:

$$U_{E(\text{corr})} = \sum_{i=1}^3 q_i \left(\frac{-4\pi}{3} \frac{1}{2 v_{uc}} \right) \sum_{j=1}^{\text{NAT}} q_j r_j^2 = 0 \quad (\text{III.C.36})$$

Cette correction est nulle puisque la molécule d'eau est globalement neutre. Il n'y a donc pas lieu de corriger nos résultats.

Analyse des conditions de périodicité et des interactions électrostatiques à longue portée

Pour mieux analyser le problème, des cartes d'iso-contours de l'énergie potentielle d'interaction sont établies sous diverses conditions. L'énergie potentielle d'interaction est calculée pour une molécule d'eau optimalement orientée successivement déplacée sur une grille préalablement définie, l'atome d'oxygène de la molécule d'eau correspondant aux noeuds de cette grille. Les paramètres constants sont les suivants: la géométrie de la molécule d'eau (O-H: 0.9572 \AA , H-O-H: 104.5°) et le pas de rotation: 30° .

1) Sans effet de l'environnement

Les cartes d'iso-contours sont établies pour un réseau modèle initialement composé de 1250 atomes dont les dimensions sont ($2*9.575, 2*11.395, 2*21.10275 \text{ \AA}$) centré en (0., 0., 0.). Ce

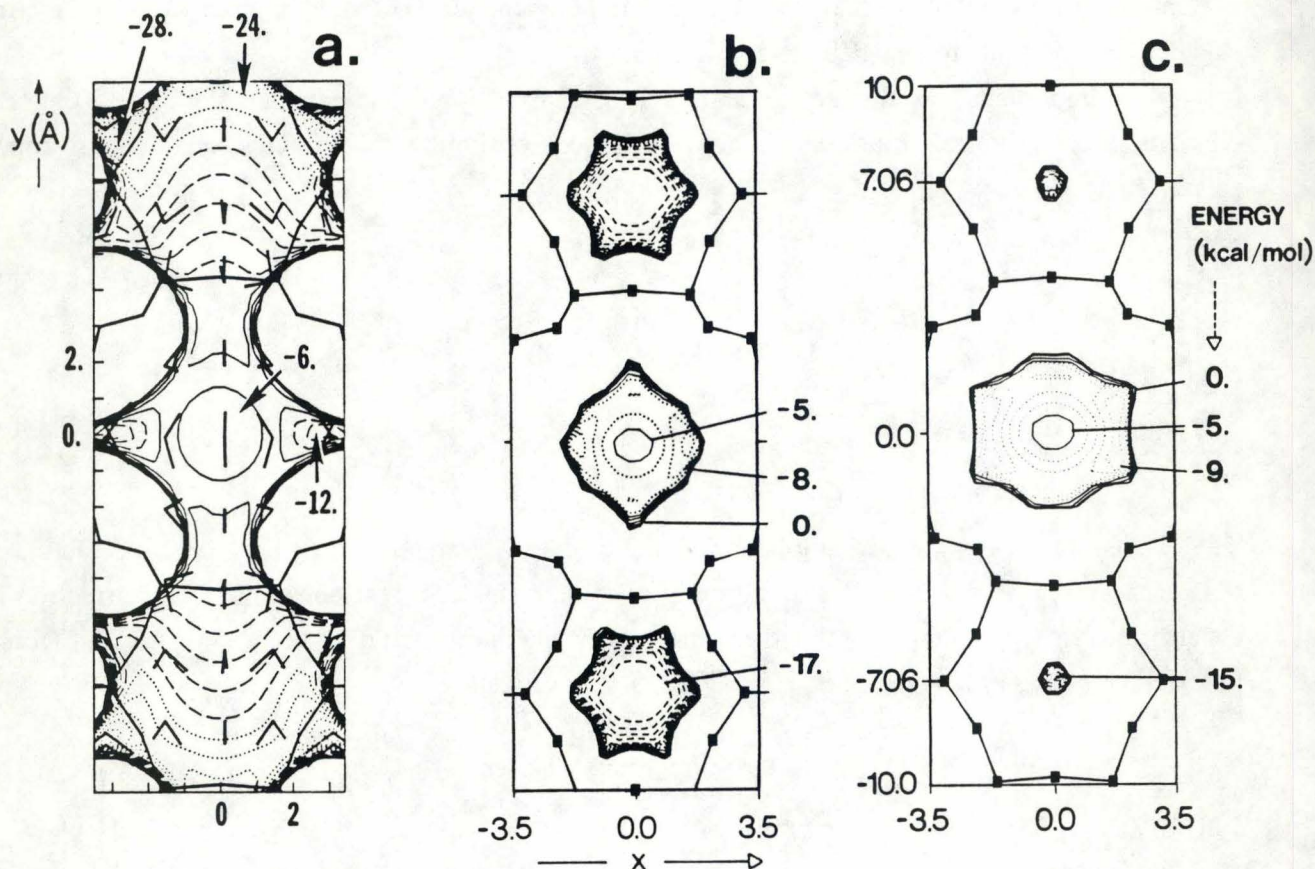


Fig. III.32 Cartes d'iso-contours de l'énergie potentielle d'interaction, sans considération des conditions périodiques, d'une molécule d'eau optimalement orientée dans un modèle de 1250 atomes de la ferriérite, selon les plans xy en (a) $z=3.735$ Å, pas de translation et rotation: 0.33 Å et 30° , (b) $z=1.745$ Å, pas de translation et de rotation: 0.25 Å et 30° , (c) $z=0$. Å, pas de translation et de rotation: 0.25 Å et 30° . (a) Contours: - - - de -28. à -20. (pas de 2), — de -18. à -10. (pas de 2), ... de -8. à -2. (pas de 1.), — 0. kcal.mol⁻¹. (b) Contours: - - - de -17. à -9. (pas de 2.), ... de -8. à -6. (pas de 2.), — de -5. à 0. (pas de 1.) kcal. mol⁻¹. (c) Contours: - - - de -15. à -11. (pas de 2.), ... de -9. à -6. (pas de 1.), — de -5. à -1. (pas de 2.) kcal. mol⁻¹.

modèle correspond aux premiers calculs effectués par la méthode MC. Les figures III.31a,b représentent deux cartes d'iso-contours établies dans les plans xz en $y=0$ et $y=7.06 \text{ \AA}$, perpendiculaires à l'axe b du cristal. Une partie du réseau incluant les atomes d'aluminium et les protons leur est superposée. La valeur limite des contours présentés est de 0 kcal.mol^{-1} . Les contours positifs ne sont pas dessinés, ce qui permet de mettre en évidence le volume effectif occupé par le réseau vis-à-vis d'une molécule d'eau. La figure III.32a représente un même calcul dans le plan xy en $z=3.735 \text{ \AA}$ ($c/2$), normal à l'axe c du cristal. A partir de ces trois figures, on peut localiser les sites de stabilisation énergétique près des sites AlO_4-H^+ : $-14 \text{ kcal.mol}^{-1}$ dans la figure III.31a, $-21 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour III.31b et $-14 \text{ kcal.mol}^{-1}$ dans la figure III.32a. Il est aussi évident que le centre des canaux ne correspond pas à une situation stable comme établi au départ d'études basées sur les interactions de van der Waals [III.146]. Les sites les plus stables énergétiquement correspondent aux sites de physisorption si l'énergie d'interaction est plus négative que l'énergie interne moyenne de configuration de l'eau dans un tel réseau. Cette énergie peut être déterminée au départ de simulations MC et/ou DM. La valeur moyenne calculée par application de la méthode MC pour l'eau à diverses densités est proche de $-4.3 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Pour comparaison, l'énergie interne de configuration calculée pour l'eau liquide est de l'ordre de $-9.9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ [III.197]. La figure III.32a montre aussi l'effet du manque d'interaction avec l'environnement qui induit un effet attractif de l'ordre de $-24 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et perturbe la répartition simulée et les énergies des molécules d'eau situées à cet endroit dans le réseau. En effet, les études réalisées par MC qui seront présentées ultérieurement montrent que la chaleur d'adsorption simulée ($-\Delta H = -\langle U \rangle_c + RT$) est surestimée d'environ 11.4 kJ.mol^{-1} par rapport à la valeur expérimentale qui est de 59.9 kJ.mol^{-1} ($14.3 \text{ kcal.mol}^{-1}$) [III.198]. D'après la figure III.32 qui représente des coupes perpendiculaires à l'axe c définies par les plans xy en $z=3.735$, $z=1.745$, et $z=0 \text{ \AA}$, l'énergie d'interaction au centre du canal ne varie pas de façon importante en fonction de la coordonnée z du modèle. Ceci suggérerait que pendant une simulation DM, le caractère diffusif de la translation des molécules soit prépondérant à cet endroit vue l'absence de barrière de potentiel, et soit réduit aux sites de stabilisation définis par les puits de potentiels. En effet, une molécule au centre du canal se trouve sur un axe de symétrie du réseau, c'est-à-dire que les interactions qu'elle subit sont symétriques et tendent à se compenser. Une énergie d'environ -4 kcal.mol^{-1} est observée pour les trois cas, les valeurs au centre des cartes valant respectivement -4.45 , -4.38 et $-4.14 \text{ kcal.mol}^{-1}$ en $z=0$, 1.745 , et 3.735 \AA .

La représentation des molécules d'eau superposées au réseau (fig. III.31a) montre qu'elles s'orientent de telle sorte à minimiser l'énergie en pointant l'atome d'oxygène vers la paroi de réseau. Par une analyse des diverses contributions à l'énergie totale, on remarque que l'énergie électrostatique répulsive entre les atomes d'hydrogène des molécules d'eau et le réseau domine l'énergie attractive oxygène-réseau:

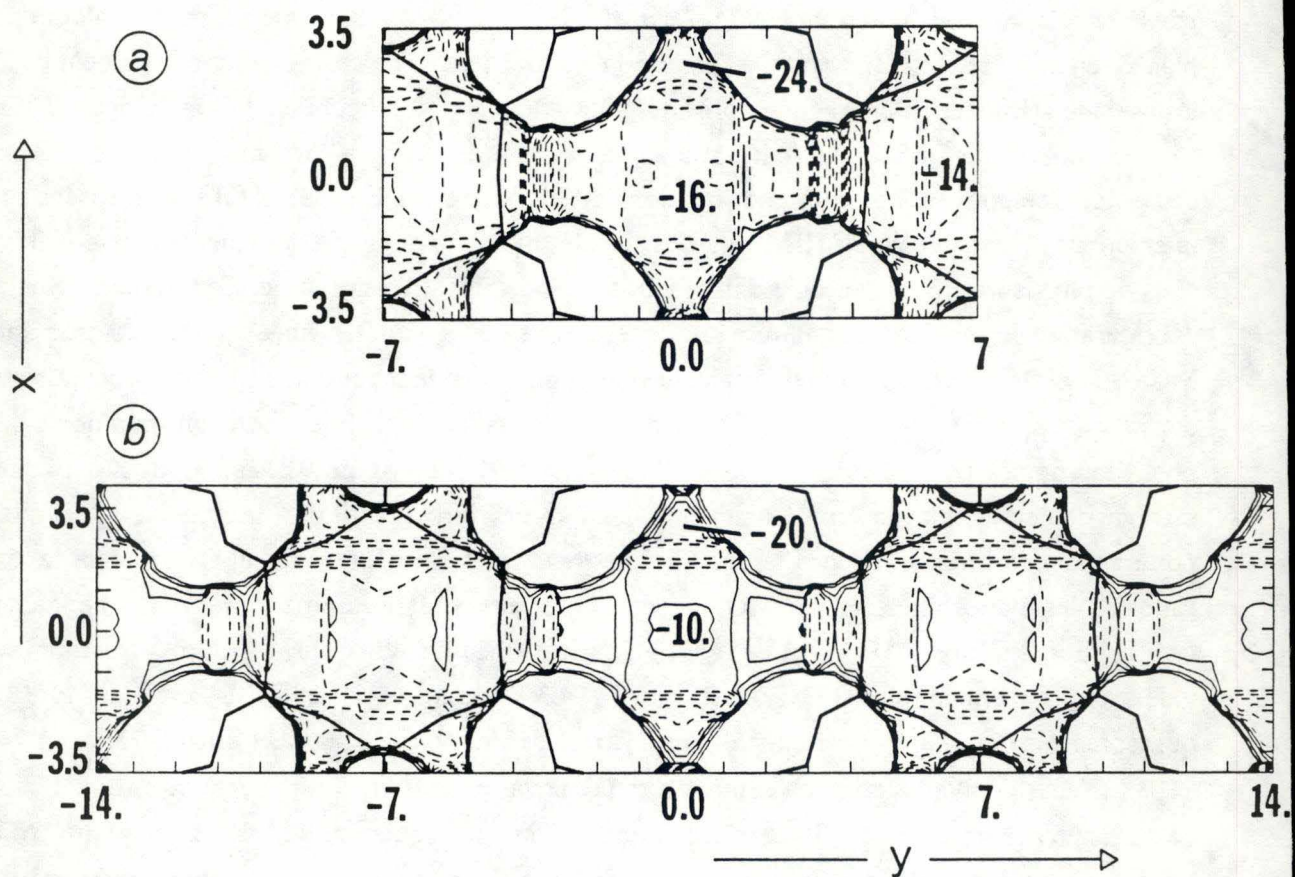


Fig. III.33 Cartes d'iso-contours de l'énergie potentielle d'interaction, avec considération des conditions de périodicité aux limites, d'une molécule d'eau optimalement orientée dans un modèle de la ferriérite, selon le plan xy en $z=3.735 \text{ \AA}$. Le réseau est constitué de (a) 224 atomes et de (b) 448 atomes. Les intervalles de translation et de rotation sont respectivement de 0.25 \AA et 30° . Contours: - - - de -28. à -12. (pas de 4.), — de -8. à 0. (pas de 2.) kcal.mol⁻¹.

Position (v. fig. III.31a)	(1)	(2)
U (kcal.mol ⁻¹)	-14.87	-10.38
U _D (O-réseau)	-14.39	-9.53
U _D (H-réseau)	-5.97	-2.80
U _R (O-réseau)	10.90	6.63
U _R (H-réseau)	3.23	0.54
U _E (O-réseau)	-227.17	-223.54
U _E (H-réseau)	218.53	218.32
x (Å)	3.00	2.00
z (Å)	3.75	0.75
d _{O-réseau} (Å) ^a	2.47	2.48
d _{H-réseau} (Å) ^a	2.29	2.66

^ad_j: distance la plus courte de l'atome O ou H par rapport au réseau

Le terme de répulsion est tel que le contour 0. kcal.mol⁻¹ est situé en moyenne à 2 Å de la paroi; les distances d'équilibre varient autour de 2.5 Å. Des études effectuées par diffraction de neutrons de l'eau dans diverses zéolithes [I.19] ont montré que cette distance est en effet observée expérimentalement. Dans le cas présent, les atomes d'Al et d'H présentés sur les cartes d'iso-contours appartiennent aux plans de celles-ci. *A priori* donc, le terme de répulsion (l'effet stérique eau-réseau) est bien représenté. On peut aussi s'attendre, à première vue, à ce que si la densité de molécules d'eau augmente, les interactions répulsives entre ces dernières soient telles que les molécules se rapprochent du réseau. Nous étudierons lors des simulations, la distribution de ces molécules dans le réseau. Les orientations moléculaires nous seront utiles lors de la comparaison des effets de l'environnement reproduits ci-après.

2) Avec périodicité, convention de l'image minimale (IM)

L'utilisation des conditions de périodicité modifie les caractéristiques des iso-contours énergétiques comme nous le montrons à la figure III.33. Ces cartes sont établies selon le même plan que la figure III.32a pour permettre une comparaison directe. La figure III.33 rend compte de calculs réalisés avec respectivement 224 (2 mailles) et 448 atomes (4 mailles) fixes représentant un réseau de dimensions ($a, b, 2c$) et ($a, 2b, 2c$). Les positions correspondant aux sites les plus attractifs, autour de $\text{AlO}_4\text{-H}^+$, sont proches mais de valeurs énergétiques beaucoup plus basses, -24. kcal.mol⁻¹, que dans le cas précédent, -14. kcal.mol⁻¹ dans la figure III.31a. On peut aussi noter que tenir compte des interactions extérieures à la boîte de simulation et de la périodicité par la méthode IM ne garantit pas la convergence des interactions eau-réseau à longue portée, puisque celles-ci sont tronquées aux parois du volume de simulation. Cet effet est mis en évidence, par comparaison des figures III.33a et III.33b calculées sous les mêmes conditions pour deux boîtes de taille différente, et qui font apparaître des contours différents en énergie et forme. Il est intéressant de faire part ici du fait qu'une simulation

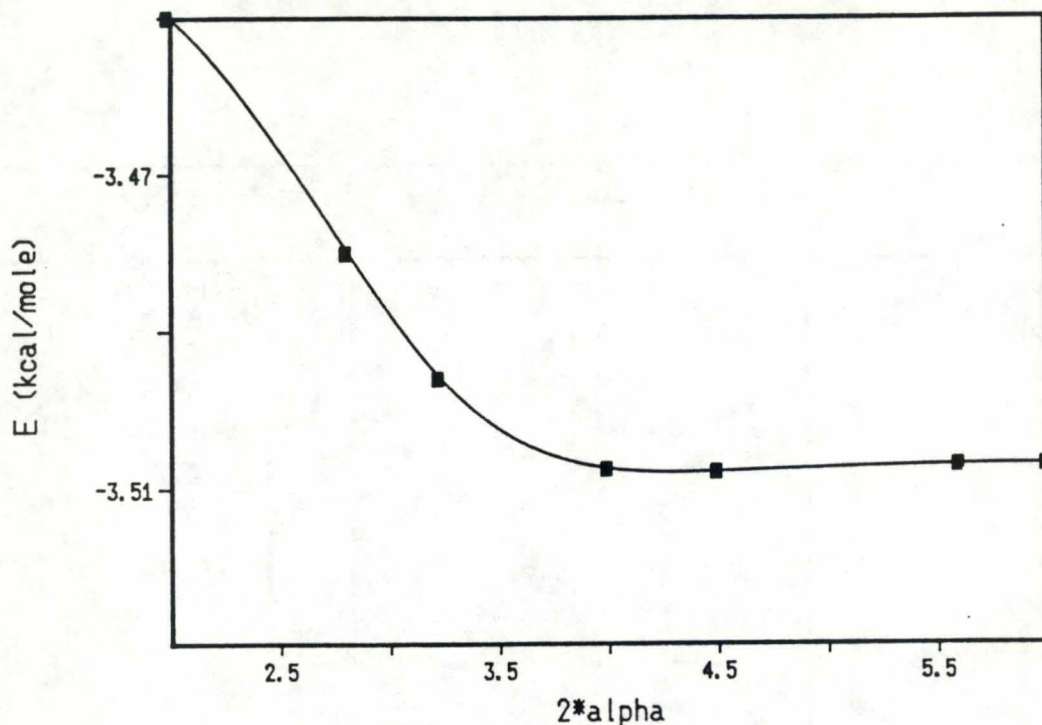


Fig. III.34 Evolution de l'énergie totale d'interaction d'une molécule d'eau avec le réseau de la ferriérite (NAT=522) en fonction du paramètre α de la méthode des sommes d'Ewald.

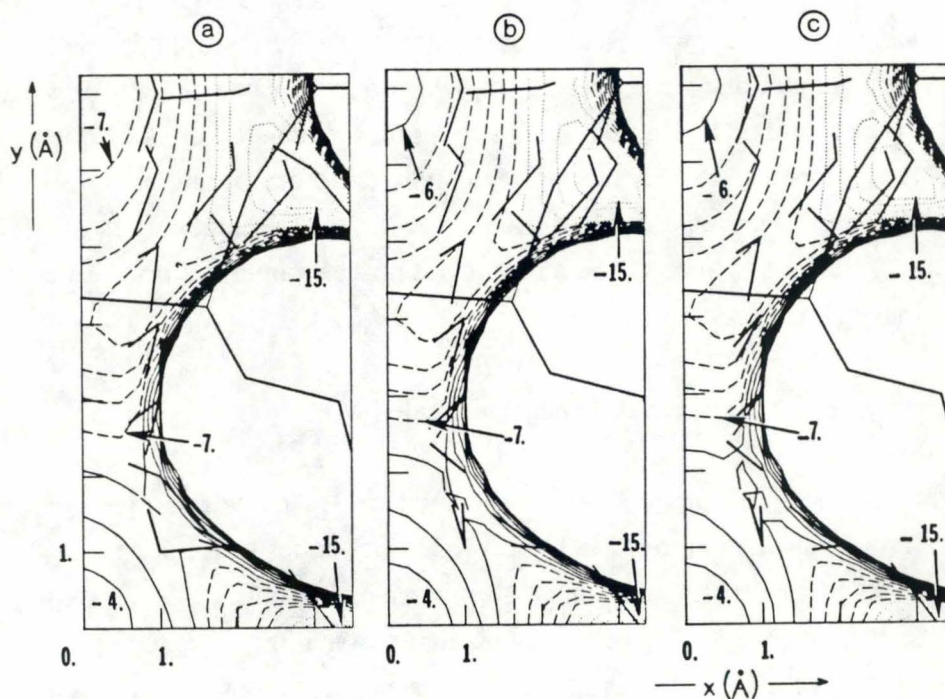


Fig. III.35 Cartes d'iso-contours de l'énergie potentielle, avec considération des conditions de périodicité aux limites et des effets électrostatiques à longue portée, d'une molécule d'eau optimalement orientée dans un modèle de 522 atomes de la ferriérite, selon le plan xy en $z=3.735 \text{ \AA}$. Les cartes sont établies en fonction du paramètre α : (a) $2\alpha=2.81$, (b) $2\alpha=3.54$, et (c) $2\alpha=4.00$. La convergence du terme réciproque est assurée. Les intervalles de translation et de rotation sont respectivement de 0.25 \AA et de 30° . Contours: ... de -16. à -12., - - - de -11. à -7., — de -6. à 0. (pas de 1.) kcal.mol⁻¹.

par la DM de tels systèmes ne permet pas d'atteindre un état d'équilibre et mène à des fluctuations très importantes de l'énergie. Ceci s'explique par le fait que, si les contours sont trop proches les uns des autres, les forces agissant sur les molécules sont trop importantes (cas similaire à la figure III.7), déstabilisent le système, et ne fournissent pas de solutions stables des équations du mouvement. Comme ces énergies d'interaction varient avec la taille de la boîte, on peut conclure que les interactions à longue portée sont mal reproduites et doivent être incluses autrement qu'en augmentant simplement la taille du système (ce qui induirait un temps de calcul irraisonnablement long en supposant que le calcul converge).

3) Interactions à longue portée

L'introduction des interactions électrostatiques à longue portée a déjà été considérée pour les systèmes zéolithiques par Dempsey [III.199] et Bonnin et Legrand [III.200] pour calculer le potentiel électrostatique respectivement de la faujasite et de l'heulandite. Ces travaux supposent l'ionicté complète du réseau de la zéolithe.

Pour déterminer la valeur du paramètre de convergence α dans l'équation (III.C.34), différentes relations sont proposées pour optimiser à la fois les vitesses de convergence du terme réciproque et du terme réel [III.201]. Dempsey [III.199] effectue ses calculs avec différentes valeurs de α et ensuite sélectionne celle qui optimise la vitesse de convergence du calcul. Dans notre cas, pour déterminer la valeur de α , nous avons utilisé la méthode suivante. L'énergie d'interaction totale d'une molécule d'eau dont les coordonnées atomiques sont O: (0., 0., 0. u.a.); H₁: (0.976, 1.248, 0.873 u.a.); H₂: (-1.235, -0.536, 1.208 u.a.) dans le réseau zéolithique est établie par rapport au paramètre 2α . Dans le tableau suivant, nous présentons les énergies totales d'interaction (kcal.mol⁻¹) pour cette molécule d'eau en interaction avec la ferriérite (NAT = 522) en fonction du paramètre α . La périodicité et les effets à longue portée sont estimés par la méthode des sommes d'Ewald. Pour chaque α , le terme direct n'est calculé que pour le volume de simulation, et la convergence du terme réciproque est assurée:

2α	Energie (kcal.mol ⁻¹)	Temps CPU (FPS-164) (s)
2.00	-3.45402	
2.81	-3.48037	142.
3.23	-3.49624	214.
4.00	-3.50747	596.
4.50	-3.50783	803.
5.60	-3.50699	1671.
6.00	-3.50692	2509.

Le paramètre 2α converge vers une valeur de 4.0 quand l'énergie est stabilisée (fig. III.34). Un moyen de vérifier le bon choix du paramètre α est d'établir plusieurs cartes de potentiel pour des valeurs α différentes en s'assurant de la convergence du terme réciproque. La figure III.35

Fig. III.36

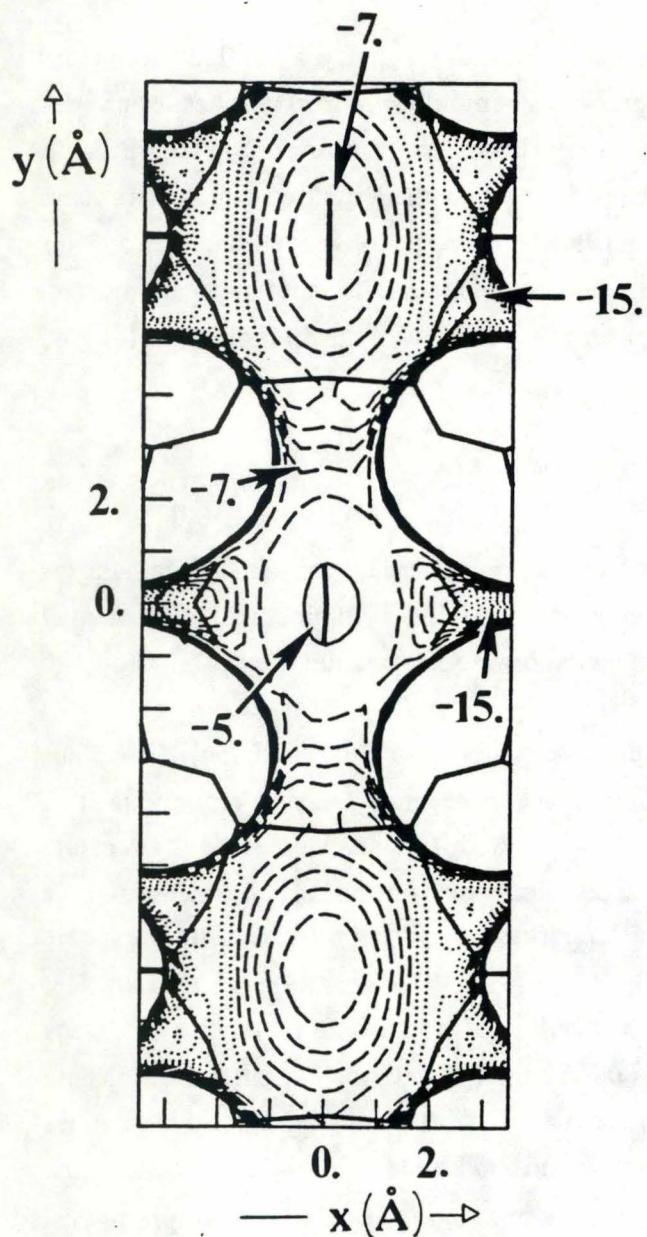


Fig. III.37

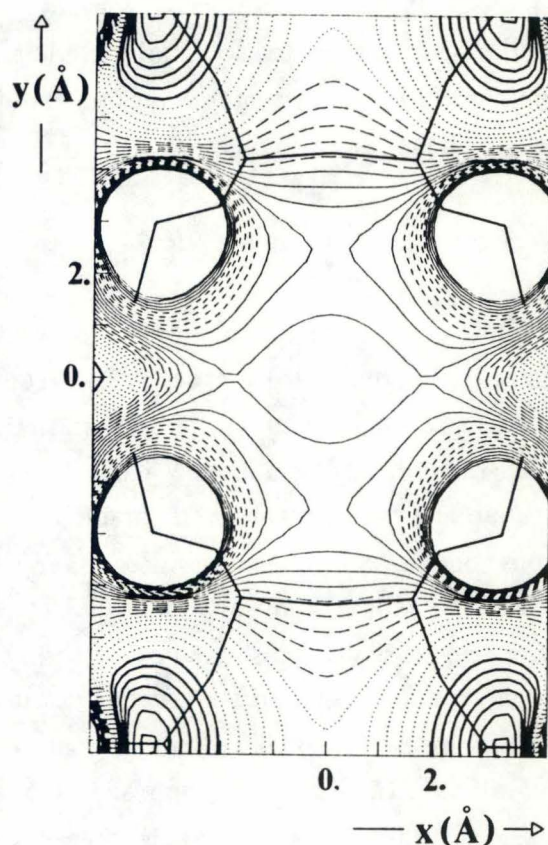


Fig. III.36 Cartes d'iso-contours de l'énergie potentielle d'interaction, avec considération des conditions de périodicité aux limites et des interactions électrostatiques à longue portée, d'une molécule d'eau optimalement orientée dans un modèle de 522 atomes de la ferriérite, selon le plan xy en $z=3.735 \text{ \AA}$. Les intervalles de translation et de rotation sont respectivement de 0.25 \AA et de 30° . Contours: ... de -15. à -11., - - - de -10. à -6., ___ de -5. à 0. (pas de 1.) kcal.mol⁻¹.

Fig. III.37 Carte d'iso-contours du potentiel, avec considération des conditions de périodicité aux limites et du potentiel électrostatiques à longue portée, dans un modèle de 522 atomes de la ferriérite, selon le plan xy en $z=3.735 \text{ \AA}$. L'intervalle de translation est de 0.25 \AA . Contours: ___ de -50. à -42., - - - de -40. à -32., ___ de -30. à -22., - - - de -20. à -12., . . . de -10. à 0., ___ de 2. à 14. (pas de 2.). Les valeurs sont à diviser par $1.602 \cdot 10^{-19}$ pour obtenir des kcal.mol⁻¹Cb⁻¹.

représente les cartes de potentiel pour un même plan xy en $z=3.735 \text{ \AA}$, en fonction du paramètre α . On remarque que les contours et l'orientation des molécules sont déjà stabilisés pour la valeur $2*\alpha = 2*\pi^{1/2}$ (3.54).

La figure III.36 représente la carte d'iso-contours de l'énergie potentielle d'une molécule dans le réseau de la ferriérite (522 atomes) établie selon le plan xy en $z=3.735 \text{ \AA}$ avec la méthode des sommes d'Ewald. Pour quelques positions, les diverses contributions à l'énergie totale sont les suivantes:

Position (v. fig. III.36)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
U (kcal.mol ⁻¹)	-10.70	-14.80	-3.53	-5.33	-13.39
U _D (O-réseau)	-9.58	-7.45	-1.89	-1.87	-17.09
U _D (H-réseau)	-4.28	-3.94	-1.00	-1.01	-7.49
U _R (O-réseau)	4.56	2.53	0.04	0.04	15.34
U _R (H-réseau)	1.72	1.61	0.02	0.02	5.29
U _E (H ₂ O-réseau)	-4.09	-8.67	-4.18	-2.76	-12.02
x (Å)	-2.50	-2.75	0.00	0.00	-3.25
y (Å)	0.00	5.75	0.00	7.00	0.00
d _O -réseau (Å) ^a	2.67	2.25 avec H _z	4.38	3.72 avec H _z	2.42
d _H -réseau (Å) ^a	2.34	2.26	3.76	3.68	2.22

^ad_i: distance la plus courte de l'atome O ou H par rapport aux réseau

Une comparaison avec la figure III.24b nous permet de remarquer que la forme et les positions des contours sont déjà définies correctement par les contributions de dispersion et répulsion uniquement. L'introduction des termes électrostatiques contribue à l'approfondissement des puits de potentiel et au déplacement des minima énergétiques en direction des parois internes du réseau ($x=-2.50, y=0.00 \text{ \AA}$) à ($x=-3.25, y=0.00 \text{ \AA}$). L'orientation des molécules est fortement modifiée, les atomes d'oxygène (et non plus les atomes d'hydrogène) étant orientés vers les parois du réseau dans le cas où les interactions électrostatiques sont incluses. Une première interprétation de cette différence est de considérer que si les puits de potentiel sont plus proches des parois, la molécule d'eau doit minimiser ses interactions de répulsion, et ne peut le faire qu'en présentant l'atome d'oxygène en surface. D'autre part, les molécules en position centrale ($y=0.00 \text{ \AA}$) vont s'orienter pour que les atomes d'hydrogène soient dirigés dans les régions de potentiel électrostatique négatif décroissant (fig. III.37).

La figure III.38 représente la carte d'iso-contours d'énergie potentielle dans le plan xz en $y=7.06 \text{ \AA}$. L'orientation moléculaire est largement modifiée, par rapport à la figure III.31b, mais les molécules d'eau minimisent toujours leur énergie en présentant l'atome d'oxygène face à l'hydrogène lié au réseau. Ces molécules entrent en contact étroit avec la paroi du réseau et les distances les plus courtes sont: $d_O=2.18 \text{ \AA}$ pour le site 1 (2.04 dans la figure III.31b) et 2.53 \AA pour le site 2 (2.29 dans la figure III.31b), $d_H=2.37 \text{ \AA}$ pour le site 1 (2.24 Å) et 2.21 \AA pour le site 2 (2.54 Å). L'absence du réseau environnant a donc un effet attracteur des molécules d'eau pour les hydrogènes

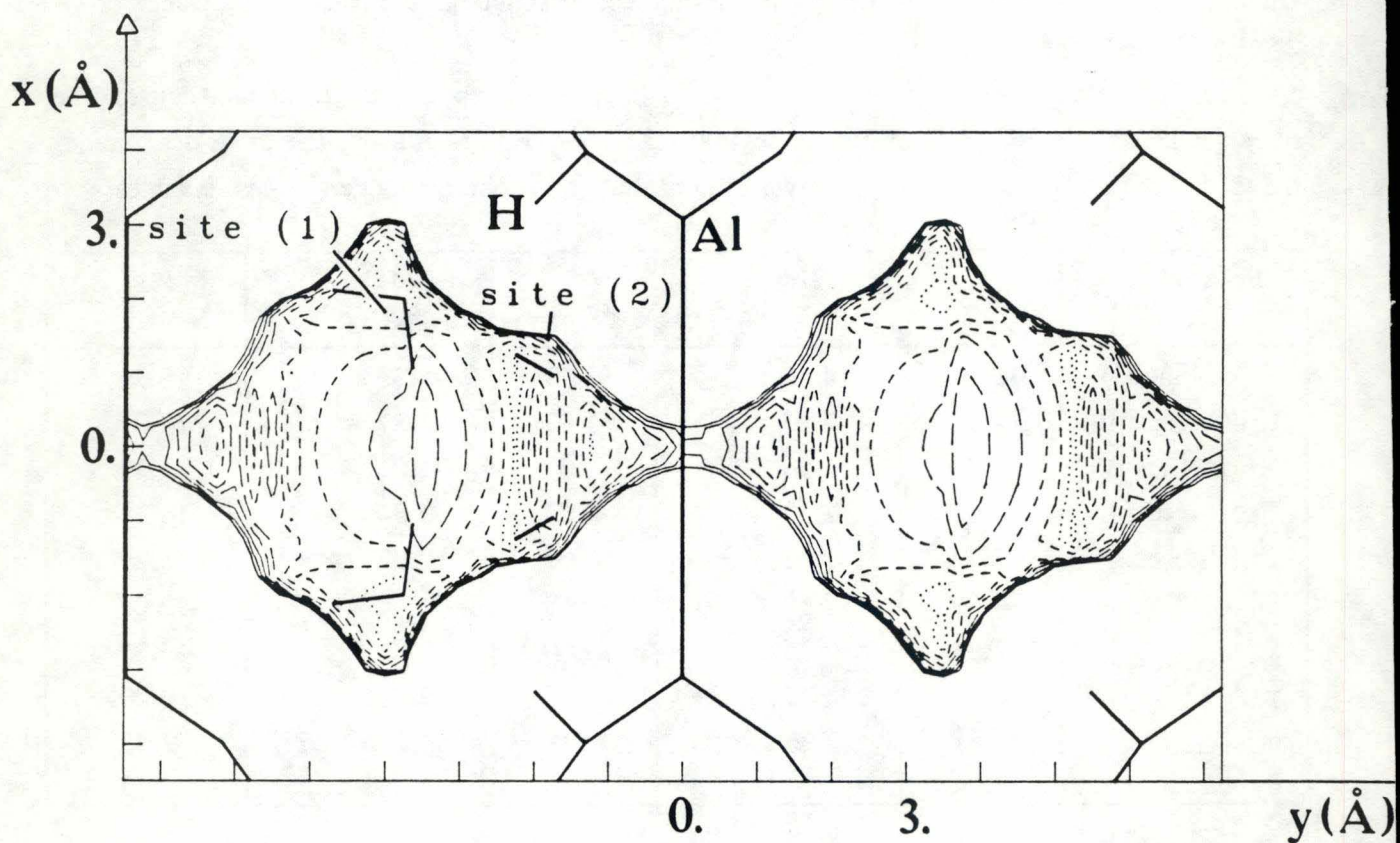


Fig. III.38 Cartes d'iso-contours de l'énergie potentielle d'interaction, avec considération des conditions de périodicité aux limites et interactions électrostatiques à longue portée, d'une molécule d'eau optimalement orientée dans le modèle de 522 atomes de la ferriérite, selon le plan xz en $y=7.06$ Å. Les intervalles de translation et de rotation sont respectivement de 0.25 Å et de 30° . Contours: ... de -16. à -14., - - - de -12. à -10., — — — de -8. à -6., — de -4. à 0. (pas de 2.) kcal.mol⁻¹.

du réseau. On peut *a priori* présumer que puisque ces interactions particulières sont dominées électrostatiquement, il est logique que l'absence de ce type d'interaction à longue portée modifie fortement les distances eau-réseau d'un cas (fig. III.31b), à l'autre (fig. III.38).

Par rapport aux cas précédents présentés à la figure III.33, les contours font apparaître des variations moins importantes de l'énergie et des puits de potentiel moins profonds (fig. III.36); les variations de l'énergie totale sont donc réduites lors d'une application DM. Pour cette dernière, il est donc nécessaire, non seulement d'introduire le calcul de l'énergie mais aussi des forces (dérivée du potentiel) par la méthode des sommes d'Ewald. Dans le réseau direct, le calcul de la force entre deux atomes i et j dans la direction x est effectué comme suit [III.202]:

$$F_{ijRLx} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{r_x}{|r|^3} \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-\alpha^2 |r|^2) \alpha |r| + \operatorname{erfc}(\alpha |r|) \right] \quad (\text{III.C.37})$$

si, lors de la dérivation du potentiel, on se rappelle que:

$$\frac{d}{dz} \operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-z^2) \quad (\text{III.C.38})$$

et dans le réseau réciproque:

$$F_{ijRCx} = \frac{2}{\epsilon_0 v_{uc}} q_i q_j \sum_{k=1}^{\infty} k_x \frac{\exp\left(\frac{-|k|^2}{4\alpha^2}\right)}{|k|^2} [\sin k \cdot r_i \cos k \cdot r_j - \cos k \cdot r_i \sin k \cdot r_j] \quad (\text{III.C.39})$$

La force électrostatique agissant sur l'atome i due à l'atome j dans la direction α s'exprime donc par la somme des relations (III.C.37) et (III.C.39), et la force évaluée dans le réseau réciproque due à l'ensemble des atomes du réseau agissant sur un site i de la molécule d'eau est donnée par:

$$F_{iRCx} = \frac{2}{\epsilon_0 v_{uc}} q_i \sum_{k=1}^{\infty} k_x \frac{\exp\left(\frac{-|k|^2}{4\alpha^2}\right)}{|k|^2} \sum_j^{\text{NAT}} q_j [\sin k \cdot r_i \cos k \cdot r_j - \cos k \cdot r_i \sin k \cdot r_j] \quad (\text{III.C.40})$$

En profitant de la présence du centre d'inversion présent dans notre modèle, nous obtenons:

$$F_{iRCx} = \frac{2}{\epsilon_0 v_{uc}} q_i \sum_{k=1}^{\infty} k_x \frac{\exp\left(\frac{-|k|^2}{4\alpha^2}\right)}{|k|^2} \sin k \cdot r_i \sum_j^{NAT} q_j \cos k \cdot r_j \quad (\text{III.C.41a})$$

$$F_{iRCx} = \frac{2}{\epsilon_0 v_{uc}} q_i \sum_{k=1}^{\infty} k_x \frac{\exp\left(\frac{-|k|^2}{4\alpha^2}\right)}{|k|^2} \sin k \cdot r_i \sum_j^{NAT/2} 2q_j \cos k \cdot r_j \quad (\text{III.C.41b})$$

Puisque les atomes du réseau sont fixés, la somme développée sur NAT/2 est calculée une fois pour toutes pour chaque vecteur k .

Un dernier point à discuter est celui créé par la non annulation de la relation (III.C.35b). Toutefois puisque celui-ci est constant, sa dérivée première par rapport à la distance r est nulle. Par conséquent, il n'influence pas les forces agissant sur les sites de la molécule d'eau. On peut noter également que lors d'applications MC [III.203] et DM [III.202, III.204] effectuées avec la méthode SE pour des particules en mouvement, la somme (III.C.35b) n'est donc pas constante mais n'est toutefois, à notre connaissance, jamais introduite.

III.C.3. Conclusions

Les deux potentiels d'interaction que nous utilisons, MCY pour les interactions eau-eau et empirique pour les interactions eau-ferrière, permettent donc uniquement la simulation de phénomènes de physisorption. Pour l'étude de la réactivité chimique, il faudrait introduire une modélisation de la liaison chimique. Les particules, eau et réseau, sont ramenées à des entités rigides, ce qui présente des avantages certains. D'une part, la rigidité du réseau nous fait gagner énormément de temps de calcul, un facteur important lors de la mise au point de méthodes théoriques à l'étude de systèmes aussi imposants. Ultérieurement, sur base des connaissances acquises durant cette étape, il sera important d'augmenter le nombre de degrés de liberté du système. En plus des raisons citées dans la partie I de ce travail, le fait d'avoir choisi l'eau comme modèle rigide (par rapport au choix d'une autre petite molécule), permet de simuler par la dynamique moléculaire une variété de spectres, ce qui ne serait pas possible, pour le méthane par exemple. En effet, une telle molécule de symétrie sphérique et rigide ne réagit en spectroscopie IR que si elle présente une levée de symétrie (due aux interactions avec le réseau) pour devenir spectroscopiquement active. Le fait que la molécule d'eau possède un moment dipolaire permanent et un tenseur de polarisabilité anisotrope permet de se familiariser à de telles analyses sans devoir traiter la vibration.

L'analyse en termes de cartes de potentiel montre que la répulsion et donc l'effet stérique est bien représenté, et que les valeurs énergétiques minimales sont cohérentes avec les chaleurs

d'adsorption observées. Ces sites d'énergies plus négatives sont créés par confinement (concavité accrue de la paroi) ou par effet électrostatique.

L'utilisation des méthodes de la chimie quantique est généralement préconisée pour établir la forme analytique d'un potentiel d'interaction. En effet, les paramètres empiriques A et B de la relation (III.C.24) sont identiques pour une même paire ij d'atomes quelque soit la position de ceux-ci dans le réseau. De plus, les calculs quantiques permettent de considérer partiellement les phénomènes aux courtes distances (corrélation électronique, échange). L'amélioration des potentiels d'interaction par le biais des contributions à plus de deux corps s'avère coûteuse en temps de calcul. Ce dernier serait irraisonnablement important dans le cadre de nos travaux. De plus, puisque nous sommes intéressés par la dynamique des molécules dans le réseau et que le potentiel MCY permet d'approcher les coefficients de diffusion et les temps de relaxation plus "correctement" que les potentiels MCY+3 corps, MCY+3+4 corps, il est avantageux de le conserver. D'autres contributions à trois corps peuvent être considérées telles les interactions entre deux molécules sorbées et une particule du réseau. Selon Takaishi *et al.* [III.137a, III.205] qui propose un traitement statistique de l'interaction de gaz rares (Ar, Xe) avec la ferriérite, l'énergie d'attraction entre les deux molécules est fortement réduite si les interactions à trois corps sont introduites. Cet effet est d'autant plus important que le nombre d'atomes adsorbés pour un volume poreux fixé est élevé.

Références bibliographiques

- III.1 K. Binder, dans: Monte Carlo Methods in Statistical Physics, Ed. K. Binder, Springer-Verlag, Berlin 1979, p. 1.
- III.2 a- D. Nicholson, N. G. Parsonage, Computer Simulations and the Statistical Mechanics of Adsorption, Academic Press, London 1982.
b- M. P. Allen, D. J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press, Oxford 1987.
- III.3 J. E. Hirsch, D. J. Scalapino, Physics Today 36, 44 (1983)
- III.4 F. F. Abraham, Adv. Physics 35, 1 (1986)
- III.5 A. Wallqvist, B. J. Berne, C. Pangali, Computer 20, 9 (1987)
- III.6 J. Tomasi, J. Mol. Struct. THEOCHEM 179, 273 (1988)
- III.7 D. Frenkel, dans: Simple Molecular Systems at Very High Density, Ed. A. Polian, P. Loubeyre, N. Boccara, Plenum, New York 1989, p. 411.
- III.8 J. M. Hammersley, D. C. Handscomb, Monte Carlo Methods, Methuen & Co, London 1967.
- III.9 C. E. Fröberg, Introduction to Numerical Analysis, Addison-Wesley, Reading (Massachusetts) 1974, p. 384.
- III.10 J. G. Newman, P. L. Odell, The Generation of Random Variables, Ed. A. Stuart, C. Griffin, London 1971.

- III.11 K. J. Johnson, Numerical Methods in Chemistry, Ed. J. J. Lagowski, Marcel Dekker, New York 1980, pp. 391, 392 et références incluses.
- III.12 D. A. Dixon, R. H. Shafer, J. Chem. Educ. 50, 648 (1973)
- III.13 L. J. Saltzberg, F. G. Weber, J. Chem. Educ. 51, 576 (1974)
- III.14 J. P. Valleau, S. G. Whittington, dans: Statistical Mechanics Part A: Equilibrium Techniques, Ed. B. J. Berne, Plenum Press, New York 1977, p. 137.
- III.15 L. D. Fosdick, Meth. Comput. Phys. 1, 245 (1963)
- III.16 N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, J. Chem. Phys. 21, 1087 (1953)
- III.17 G. Bhanot, Rep. Progr. Phys. 51, 429 (1988)
- III.18 N. P. Buslenko, D. I. Golenko, Yu. A. Shreider, I. M. Sobol', V. G. Sragovitch, The Monte Carlo Method: the Method of Statistical Trials, Ed. Yu. A. Shreider, Pergamon Press, Oxford 1966.
- III.19 W. W. Wood, F. R. Parker, J. Chem. Phys. 27, 720 (1957)
- III.20 J. A. Barker, R. O. Watts, Chem. Phys. Lett. 3, 144 (1969)
- III.21 K. L. Chung, Elementary Probability Theory with Stochastic Processes, Springer, New York 1975.
- III.22 G. Corongiu, E. Clementi, Statistical Mechanics: Metropolis Monte Carlo Methods, "Chaire Francqui" Lecture Series Part 5, Université Libre de Bruxelles, 18 mars 1986.
- III.23 M. Mezei, S. Swaminathan, D. L. Beveridge, J. Chem. Phys. 71, 3366 (1979)
- III.24 J. P. Valleau, A. A. Gardner, J. Chem. Phys. 86, 4162 (1987)
- III.25 R. H. Kincaid, H. A. Scheraga, J. Comput. Chem. 3, 525 (1982)
- III.26 W. W. Wood, dans: Physics of Simple Liquids, Eds. H. N. V. Temperley, J. S. Rowlinson, G. S. Rushbrooke, North-Holland, Amsterdam 1968, p. 115.
- III.27 a- C. Pangali, M. Rao, B. J. Berne, Chem. Phys. Lett. 55, 413 (1978)
b- M. Rao, C. Pangali, B. J. Berne, Mol. Phys. 37, 1773 (1979)
c- M. Rao, B. J. Berne, J. Chem. Phys. 71, 129 (1979)
- III.28 a- J. C. Owicki, H. A. Scheraga, J. Amer. Chem. Soc. 99, 7403, 7413 (1977)
b- J. C. Owicki, H. A. Scheraga, Chem. Phys. Lett. 47, 600 (1979)
- III.29 P. K. Mehrotra, M. Mezei, D. L. Beveridge, J. Chem. Phys. 78, 3156 (1983)
- III.30 P. J. Rossky, J. D. Doll, H. L. Friedman, J. Chem. Phys. 69, 4628 (1978)
- III.31 G. Bolis, E. Clementi, Chem. Phys. Lett. 82, 147 (1981)
- III.32 B. Bigot, W. L. Jorgensen, J. Chem. Phys. 75, 1944 (1981)
- III.33 J. Kolafa, Mol. Phys. 63, 559 (1988)
- III.34 a- A. H. Narten, H. A. Levy, Science 165, 447 (1969)
b- A. H. Narten, H. A. Levy, J. Chem. Phys. 55, 2263 (1971)
c- A. H. Narten, J. Chem. Phys. 56, 5681 (1972)
d- G. Palinkas, E. Kalman, P. Korreks, Mol. Phys. 34, 525 (1977)
e- W. E. Thiesses, A. H. Narten, J. Chem. Phys. 77, 2656 (1982)
f- A. H. Narten, W. E. Thiessen, L. Blum, Science 217, 1033 (1982)

- III.35 M. Wojcik, E. Clementi, *Micro-systems and Statistics II: Molecular Dynamics Simulations*, "Chaire Francqui" Lecture Series: Part 6, Université Libre de Bruxelles 1986.
- III.36 a- B. J. Alder, T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* 27, 1208 (1957); *J. Chem. Phys.* 31, 459 (1959)
 b- B. J. Alder, T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* 33, 1439 (1960)
- III.37 A. Rahman, *Phys. Rev.* 136, A405 (1964)
- III.38 a- A. Rahman, F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* 55, 3336 (1971)
 b- F. H. Stillinger, A. Rahman, *J. Chem. Phys.* 57, 1281 (1972)
 c- A. Rahman, F. H. Stillinger, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 7943 (1973)
 d- F. H. Stillinger, A. Rahman, *J. Chem. Phys.* 60, 1545 (1974)
 e- F. H. Stillinger, A. Rahman, *J. Chem. Phys.* 61, 4973 (1974)
 f- A. Rahman, F. H. Stillinger, H. L. Lemberg, *J. Chem. Phys.* 63, 5223 (1975)
 g- F. H. Stillinger, A. Rahman, *J. Chem. Phys.* 68, 666 (1978)
- III.39 a- J. P. Ryckaert, G. Ciccotti, H. J. C. Berendsen, *J. Comput. Phys.* 23, 327 (1977)
 b- W. F. van Gunsteren, H. J. C. Berendsen, *Mol. Phys.* 34, 1311 (1977)
 c- W. F. van Gunsteren, M. Karplus, *J. Comput. Chem.* 1, 266 (1980)
 d- G. Ciccotti, J. P. Ryckaert, *Comput. Phys. Rep.* 4, 345 (1986)
 e- D. J. Tobias, C. L. Brooks III, *J. Chem. Phys.* 89, 5115 (1988)
- III.40 a- J. A. McCammon, B. R. Gelin, M. Karplus, *Nature* 267, 585 (1977)
 b- P. J. Rossky, M. Karplus, *J. Amer. Chem. Soc.* 101, 1913 (1979)
 c- B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan, M. Karplus, *J. Comput. Chem.* 4, 187 (1983)
 d- B. M. Pettitt, M. Karplus, P. J. Rossky, *J. Phys. Chem.* 90, 6335 (1986)
 e- M. Karplus, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 482, 255 (1986)
 f- R. Elber, M. Karplus, *Science* 235, 318 (1987)
 g- M. Karplus, *Physics Today* 40 (10), 68 (1987)
- III.41 P. Kollman, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 38, 303 (1987) et références incluses
- III.42 G. C. Lie, E. Clementi, *Phys. Rev. A* 33, 2679 (1986)
- III.43 a- P. Demontis, G. B. Suffritti, E. S. Fois, A. Gamba, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 120, 201 (1985)
 b- P. Demontis, G. B. Suffritti, E. S. Fois, A. Gamba, *Chem. Phys. Lett.* 127, 456 (1986)
- III.44 L. X. Dang, B. M. Pettitt, *J. Phys. Chem.* 91, 3349 (1987)
- III.45 a- J. P. Ryckaert, A. Bellemans, *Far. Discuss. Chem. Soc.* n°66, 95 (1978)
 b- R. Edberg, D. J. Evans, G. P. Morris, *J. Chem. Phys.* 84, 6933 (1986)
 c- S. Toxvaerd, *J. Chem. Phys.* 87, 6140 (1987)
 d- S. Toxvaerd, *J. Chem. Phys.* 89, 3808 (1988)
 e- R. Lustig, W. A. Steele, *Mol. Phys.* 65, 475 (1988)
- III.46 a- G. A. Vinogradov, M. M. El'yashevich, A. A. Ovchinnikov, *Chem. Phys.* 127, 373 (1988)
 b- D. Rigby, R. J. Roe, *J. Chem. Phys.* 89, 5280 (1988)

- c- D. Rigby, R. J. Roe, *Macromolecules* 22, 2259 (1989)
d- D. W. Noid, G. A. Pfeffer, *J. Polymer Sci.*, accepté pour publication
e- J. Luque, J. Santamaria, J. J. Freire, *J. Chem. Phys.* 91, 584 (1989)
- III.47 K. N. Swamy, E. Clementi, BIOMOL, a Molecular Dynamics Simulation Package for Nucleic Acid Hydration, IBM Corp. Dept. 48B MS 428 Kingston (N. Y.) 1984.
- III.48 a- J. Erpenbeck, W. W. Wood, dans: *Statistical Mechanics Part B: Time Dependent Processes*, Ed. B. J. Berne, Plenum Press, New York 1977, p. 1.
b- J. Kushick, B. J. Berne, dans: *Statistical Mechanics Part B: Time Dependent Processes*, Ed. B. J. Berne, Plenum Press, New York 1977, p. 41.
- III.49 W. W. Wood, dans: *Fundamental Problems in Statistical Mechanics, Proceedings of the 1974 Wageningen Summer School*, Ed. E. G. D. Cohen, North Holland, Amsterdam 1975, p. 331.
- III.50 D. Fincham, *Comput. Phys. Commun.* 40, 263 (1986)
- III.51 H. Goldstein, *Classical Mechanics*, Addison-Wesley, Reading (Massachusetts) 1957.
- III.52 a- D. J. Evans, *Mol. Phys.* 34, 317 (1977)
b- D. J. Evans, S. Murad, *Mol. Phys.* 34, 327 (1977)
- III.53 L. Verlet, *Phys. Rev.* 159, 98 (1967)
- III.54 A. Laaksonen, *Comput. Phys. Commun.* 42, 271 (1986)
- III.55 a- C. W. Gear, *Numerical Value Problems in Ordinary Differential Equations*, Prentice-Hall, Princeton (N. J.) 1971, p. 148.
b- D. Beeman, *J. Comput. Phys.* 20, 130 (1976)
- III.56 a- D. C. Rapaport, *J. Comput. Phys.* 60, 306 (1985)
b- R. Sonnenschein, *J. Comput. Phys.* 59, 347 (1985)
c- R. Sonnenschein, A. Laaksonen, E. Clementi, *J. Comput. Chem.* 7, 645 (1986)
- III.57 T. Cagin, J. R. Ray, *Phys. Rev. A* 37, 247 (1988)
- III.58 J. A. Padro, E. Guardia, A. Giro, *Annales de Quimica* 84, 405 (1988)
- III.59 A. R. Janzen, J. W. Leech, *Comput. Phys. Commun.* 32, 349 (1984)
- III.60 R. W. Impey, P. A. Madden, I. R. McDonald, *Mol. Phys.* 46, 513 (1982)
- III.61 K. Hermansson, G. C. Lie, E. Clementi, *J. Comput. Chem.* 9, 200 (1988)
- III.62 J. H. Thurtell, G. W. Thurtell, *J. Chem. Phys.* 88, 6641 (1988)
- III.63 K. Tokiwano, K. Arakawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 60, 475 (1987)
- III.64 H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* 72, 2384 (1980)
- III.65 a- H. Tanaka, K. Nakanishi, N. Watanabe, *J. Chem. Phys.* 78, 2626 (1983)
b- A. Toro-Labbé, R. Lustig, W. A. Steele, *Mol. Phys.* 67, 1385 (1989)
- III.66 P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press 3^{ième} éd., Oxford 1987.
- III.67 R. S. Berry, J. A. Rice, J. Ross, *Physical Chemistry*, Wiley, New York 1980.
- III.68 I. Prigogine, *Physique: Temps et Devenir*, Masson, Paris 1980, p. 29.
- III.69 N. Davidson, *Statistical Mechanics*, McGraw-Hill, New York 1962.
- III.70 D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper & Row, New York 1976.
- III.71 E. O. Brigham, *The Fast Fourier Transform*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (N. J.) 1974.

- III.72 a- B. J. Berne, G. D. Harp, *Adv. Chem. Phys.* 27, 63 (1970)
b- G. D. Harp, B. J. Berne, *Phys. Rev. A* 2, 975 (1970)
- III.73 J. P. Chesick, *J. Chem. Educ.* 66, 128, 283, 413 (1989)
- III.74 a- E. B. Smith, B. H. Wells, *Mol. Phys.* 53, 701 (1984)
b- H. Flyvberg, H. G. Petersen, *J. Chem. Phys.* 91, 1461 (1989)
- III.75 A. R. Janzen, J. W. Leech, *Can. J. Chem.* 66, 852 (1988)
- III.76 W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* 76, 637 (1982)
- III.77 T. P. Straatsma, H. J. C. Berendsen, A. J. Stam, *Mol. Phys.* 57, 89 (1986)
- III.78 J. L. Lebowitz, J. K. Percus, L. Verlet, *Phys. Rev.* 153, 250 (1967)
- III.79 G. Palinkas, E. Hawlicka, K. Heinzinger, *J. Chem. Phys.* 91, 4334 (1987)
- III.80 a- R. Zwanzig, N. K. Ailawadi, *Phys. Rev.* 182, 280 (1969)
b- N. K. Ailawadi, *Phys. Rev. A* 5, 1968 (1972)
c- B. Picinbono, *Phys. Rev. A* 16, 2174 (1977)
d- N. Go, F. Kano, *J. Chem. Phys.* 75, 4166 (1981)
e- S. Lee, M. Karplus, *J. Chem. Phys.* 81, 6106 (1984)
- III.81 P. Bopp, *Pure & Appl. Chem.* 59, 1071 (1987)
- III.82 T. A. Andrea, W. C. Swope, H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* 79, 4576 (1983)
- III.83 a- S. B. Zhu, J. Lee, G. W. Robinson, *Mol. Phys.* 65, 65 (1988)
b- S. B. Zhu, J. Lee, G. W. Robinson, *Phys. Rev. A* 38, 5810 (1988)
- III.84 a- W. B. Street, D. J. Tildesley, G. Saville, *Mol. Phys.* 35, 539 (1978)
b- O. Teleman, B. Jönsson, *J. Comput. Chem.* 7, 58 (1986)
c- P. Ahlström, O. Teleman, B. Jönsson, S. Forsén, *J. Amer. Chem. Soc.* 109, 1541 (1987)
d- P. Ahlström, O. Teleman, B. Jönsson, *J. Amer. Chem. Soc.* 110, 4198 (1988)
- III.85 S. Carra, M. Morbidelli, *Int. Rev. Phys. Chem.* 6, 351 (1987)
- III.86 E. Clementi, *Computational Aspects for Large Chemical Systems*, Eds. G. Berthier, M. J. S. Dewar, H. Fisher, K. Fukui, H. Hartmann, H. H. Jaffé, J. Jortner, W. Kutzelnigg, K. Ruedenberg, E. Scrocco, W. Zeil, *Lecture Notes in Chemistry* 19, Springer-Verlag, Berlin 1980.
- III.87 a- P. Carsky, M. Urban, *Ab Initio Calculations*, Eds. G. Berthier, M. J. S. Dewar, H. Fisher, K. Fukui, H. Hartmann, H. H. Jaffé, J. Jortner, W. Kutzelnigg, K. Ruedenberg, E. Scrocco, W. Zeil, *Lecture Notes in Chemistry* 16, Springer-Verlag, Berlin 1980.
b- P. Hobza, R. Zahradnik, *Chem. Rev.* 88, 871 (1988)
c- G. Chalinski, M. Gutowski, *Chem. Rev.* 88, 943 (1988)
d- A. D. Buckingham, P. W. Fowler, J. M. Hutson, *Chem. Rev.* 88, 963 (1988)
- III.88 O. Matsuoka, E. Clementi, M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.* 64, 1351 (1976)
- III.89 J. S. Rowlinson, *Trans. Far. Soc.* 47, 120 (1951)
- III.90 A. Ben-Naim, dans: *Progress in Liquids Physics*, Ed. C. Croxton, J. Wiley & Sons, Chichester 1978, p. 428.
- III.91 J.A. Barker, R. O. Watts, *Mol. Phys.* 26, 789 (1973)

- III.92 R. O. Watts, *Mol. Phys.* 28, 1069 (1974)
- III.93 G. C. Lie, E. Clementi, M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.* 64, 2314 (1976)
- III.94 H. Popkie, H. Kistenmacher, E. Clementi, *J. Chem. Phys.* 59, 1325 (1973)
- III.95 J. D. Bernal, F. D. Fowler, *J. Chem. Phys.* 1, 515 (1933)
- III.96 H. Kistenmacher, H. Popkie, E. Clementi, R. O. Watts, *J. Chem. Phys.* 60, 4455 (1974)
- III.97 a- J. G. Kirkwood, *Phys. Z.* 33, 57 (1932)
b- A. Müller, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* 154, 624 (1936)
c- L. Salem, *Mol. Phys.* 3, 441 (1960)
- III.98 G. C. Lie, E. Clementi, *J. Chem. Phys.* 62, 2195 (1975)
- III.99 S. Swaminathan, D. L. Beveridge, *J. Amer. Chem. Soc.* 99, 8392 (1977)
- III.100 A. J. C. Ladd, *Mol. Phys.* 33, 1039 (1977)
- III.101 I. R. McDonald, M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* 68, 4875 (1978)
- III.102 K. Refson, G. C. Lie, E. Clementi, *J. Chem. Phys.* 87, 3634 (1987)
- III.103 R. O. Watts, *Chem. Phys.* 26, 367 (1977)
- III.104 B. Jayaram, M. Mezei, D. L. Beveridge, *J. Comput. Chem.* 8, 917 (1987)
- III.105 W. L. Jorgensen, *J. Amer. Chem. Soc.* 103, 335 (1981)
- III.106 a- A. T. Hagler, E. Huler, S. Lifson, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 5319 (1974)
b- S. Lifson, A. T. Hagler, P. J. Dauber, *J. Amer. Chem. Soc.* 101, 5111 (1979)
- III.107 W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* 79, 926 (1983)
- III.108 E. Clementi, G. Corongiu, *Int. J. Quant. Chem.* 10, 31 (1983)
- III.109 J. Detrich, G. Corongiu, E. Clementi, *Chem. Phys. Lett.* 112, 426 (1984)
- III.110 M. W. Evans, K. Refson, K. N. Swamy, G. C. Lie, E. Clementi, *Phys. Rev. A* 36, 3935 (1987)
- III.111 a- M. Wojcik, E. Clementi, *J. Chem. Phys.* 84, 5970 (1986)
b- M. Wojcik, E. Clementi, *J. Chem. Phys.* 85, 3544 (1986)
- III.112 K. Krynicki, C. D. Grenn, D. W. Sawyer, *Discuss. Faraday Soc.* 66, 199 (1978)
- III.113 J. Jonas, T. DeFries, D. J. Wilbur, *J. Chem. Phys.* 65, 582 (1976)
- III.114 M. Wojcik, G. Corongiu, J. Detrich, M. M. Mansour, E. Clementi, G. C. Lie, *Supercomputer Simulations in Chemistry*, Ed. M. Dupuis, *Lecture Notes in Chemistry* 44, Springer-Verlag, Berlin 1986, p. 224.
- III.115 S. F. O'Shea, P. R. Tremaine, *J. Phys. Chem.* 84, 3304 (1980)
- III.116 J. Kolafa, I. Nezbeda, *Mol. Phys.* 61, 161 (1987)
- III.117 M. D. Morse, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* 76, 650 (1982)
- III.118 R. W. Impey, M. L. Klein, I. R. McDonald, *J. Chem. Phys.* 74, 647 (1981)
- III.119 D. C. Rapaport, H. A. Scheraga, *Chem. Phys. Lett.* 78, 491 (1981)
- III.120 M. Neumann, *J. Chem. Phys.* 85, 1567 (1986)
- III.121 J. Anderson, J. J. Ullo, S. Yip, *J. Chem. Phys.* 87, 1726 (1987)
- III.122 M. R. Reddy, M. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* 87, 6682 (1987)
- III.123 J. S. Tse, M. L. Klein, *J. Phys. Chem.* 92, 315 (1988)

- III.124 R. D. Mountain, *J. Chem. Phys.* 90, 1866 (1989)
- III.125 a- C. R. Frattini, M. Sampoli, G. Ruocco, *Chem. Phys. Lett.* 141, 297 (1987)
b- M. A. Ricci, G. Ruocco, M. Sampoli, *Mol. Phys.* 67, 19 (1989)
c- V. Mazzacurati, M. A. Ricci, G. Ruocco, *Chem. Phys. Lett.* 159, 383 (1989)
- III.126 a- S. Swaminathan, S. W. Harrisson, D. L. Beveridge, *J. Amer. Chem. Soc.* 100, 5705 (1978)
b- S. V. Hannongbua, B. M. Rode, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 82, 1021 (1986)
c- V. W. Ruanyornvisuti, M. M. Probst, B. M. Rode, *Inorg. Chim. Acta* 134, 297 (1987)
d- G. Alagona, A. Tarni, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 199, 375 (1988)
e- K. Kinugawa, K. Nakanishi, *J. Chem. Phys.* 89, 5834 (1988)
- III.127 a- E. Clementi, dans: *Structure and Dynamics: Nucleic Acids and Proteins*, Eds. E. Clementi, R. H. Sarma, Adenine Press, Guilderland N.Y. 1983, p. 321.
b- E. Clementi, G. Corongiu, *Biopolymers* 18, 2431 (1979); 20, 551 (1981); 20, 2427 (1981); 21, 763 (1982)
c- H. Tanaka, H. Touchara, K. Nakanishi, N. Watanabe, *J. Chem. Phys.* 80, 5170 (1984)
d- C. Runsheng, P. Otto, J. Ladik, *J. Chem. Phys.* 85, 5365 (1986)
e- J. N. Onuchic, G. Corongiu, *J. Comput. Chem.* 9, 11 (1988)
f- C. Margheritis, G. Corongiu, *J. Comput. Chem.* 9, 1 (1988)
- III.128 a- S. Engström, B. Jönsson, *Mol. Phys.* 43, 1235 (1981)
b- M. Mezei, D. L. Beveridge, *J. Chem. Phys.* 74, 6902 (1981)
c- S. Engström, B. Jönsson, R. W. Impey, *J. Chem. Phys.* 80, 5481 (1984)
d- E. Kochanski, *J. Amer. Chem. Soc.* 107, 7869 (1985)
e- F. T. Marchese, D. L. Beveridge, *Int. J. Quant. Chem.* 29, 619 (1986)
f- E. Kochanski, E. Constantini, *J. Chem. Phys.* 87, 1661 (1987)
g- G. Andaloro, M. A. Palazzo, M. Migliore, S. L. Fornili, *Chem. Phys. Lett.* 149, 201 (1988)
h- A. Gonzales-Lafont, J. M. Lluch, A. Oliva, J. Bertran, *J. Comput. Chem.* 9, 819 (1988)
i- M. G. Schwendinger, B. M. Rode, *Chem. Phys. Lett.* 155, 527 (1989)
j- S. Kheawsrikul, S. V. Hannongbua, S. U. Kokpol, B. M. Rode, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 85, 643 (1989)
k- P. Linse, B. Halle, *Mol. Phys.* 67, 537 (1989)
- III.129 a- S. L. Fornili, D. P. Vercauteren, E. Clementi, *Biochim. Biophys. Acta* 771, 151 (1984)
b- S. L. Fornili, D. P. Vercauteren, E. Clementi, *J. Mol. Catal.* 23, 341 (1984)
c- K. S. Kim, *J. Comput. Chem.* 6, 256 (1985)
d- K. S. Kim, D. P. Vercauteren, M. Welti, S. Chin, E. Clementi, *Biophys. J.* 47, 327 (1985)
- III.130 K. S. Kim, H. L. Nguyen, P. K. Swaminathan, E. Clementi, *J. Phys. Chem.* 89, 2870 (1985)
- III.131 J. Sauer, R. Zahradnik, *Int. J. Quantum Chem.* 26, 794 (1984)

- III.132 P. G. Mezey, dans: *Catalytic Materials: Relationship Between Structure and Reactivity*, Eds. T. E. Whyte Jr, A. D. Betta, E. G. Derouane, R. T. K. Baker, ACS Symposium Series 248, American Chemical Society, Washington DC 1984, p. 145.
- III.133 a- R. Vetrivel, C. R. A. Catlow, E. A. Colbourn, dans: *Innovation in Zeolite Materials Science*, Eds. P. J. Grobet *et al.*, Elsevier, Amsterdam 1988, p. 309.
b- R. Vetrivel, C. R. A. Catlow, E. A. Colbourn, *Proc. R. Soc. Lond. A* **417**, 81 (1988)
c- R. Vetrivel, C. R. A. Catlow, E. A. Colbourn, dans: *Zeolites: Facts, Figures, Future*, Eds. P. A. Jacobs, R. A. Van Santen, Elsevier, Amsterdam 1989, p. 795.
- III.134 a- J. G. Fripiat, F. Berger-André, J.-M. André, E. G. Derouane, *Zeolites* **3**, 306 (1983)
b- E. G. Derouane, J. G. Fripiat, dans: *Proceedings of the 6th International Zeolite Conference* Butterworth, Guilford 1984, p. 717.
c- E. G. Derouane, J. G. Fripiat, *Zeolites* **5**, 165 (1985)
d- E. G. Derouane, J. G. Fripiat, *J. Phys. Chem.* **91**, 145 (1987)
e- E. G. Derouane, J.-M. André, L. Leherste, P. J. Galet, D. Vanderveken, D. P. Vercauteren, J. G. Fripiat, dans: *Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis*, Ed. J. B. Moffat, Van Nostrand Reinhold, New York, sous presse.
- III.135 J. Verbiest, E. F. Vansant, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **95**, 75 (1986)
- III.136 P. A. Vaughan, *Acta Cryst.* **21**, 983 (1966)
- III.137 a- T. Takaishi, M. Kato, *Colloids and Surfaces* **37**, 15 (1987)
b- I. D. Harrison, H. F. Leach, D. A. Whan, *Zeolites* **7**, 421 (1987)
- III.138 a- F. T. Marchese, P. K. Mehrotra, D. L. Beveridge, *J. Phys. Chem.* **85**, 1 (1981)
b- F. T. Marchese, P. K. Mehrotra, D. L. Beveridge, *J. Phys. Chem.* **86**, 2592 (1982)
- III.139 J. Sauer, C. Morgeneyer, K.-P. Schröder, *J. Phys. Chem.* **88**, 6375 (1984)
- III.140 J. Snir, R. A. Nemenoff, H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem.* **82**, 2497 (1978)
- III.141 F. Vigné-Maeder, A. Auroux, *J. Phys. Chem.* **94**, 316 (1990)
- III.142 a- V. Bosacek, J. Dubsky, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **40**, 3281 (1975)
b- J. Miertusova, *Acta Physica. Univ. Comen.* **25**, 109 (1984)
- III.143 H. J. F. Stroud, E. Richards, P. Limcharoen, N. G. Parsonage, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **72**, 942 (1976)
- III.144 J. L. Soto, A. L. Myers, *Mol. Phys.* **42**, 971 (1981)
- III.145 J. L. Soto, P. W. Fisher, A. J. Glessner, A. L. Myers, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **77**, 157 (1981)
- III.146 E. G. Derouane, J.-M. André, A. A. Lucas, *J. Mol. Catal.* **110**, 58 (1988)
- III.147 a- D. Nicholson, *Trans. Faraday Soc.* **71**, 238 (1975)
b- B. K. Peterson, J. P. R. B. Walton, K. E. Gubbins, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **82**, 1789 (1986)
c- Z. Tan, F. Van Swol, K. E. Gubbins, *Mol. Phys.* **62**, 1213 (1987)
- III.148 J. R. Sams Jr, *Trans. Faraday Soc.* **60**, 149 (1964)
- III.149 H. Kono, A. Takasaka, *J. Phys. Chem.* **91**, 4044 (1987)
- III.150 J. F. Hornig, J. O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.* **20**, 1812 (1952)

- III.151 J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, J. Wiley & Sons, New York 1964.
- III.152 P. Broier, A. V. Kiselev, E. A. Lesnik, A. A. Lopatkine, *Russian J. Phys. Chem.* 42, 1350 (1968)
- III.153 G. D. Mayorga, D. L. Peterson, *J. Phys. Chem.* 76, 1641 (1972)
- III.154 C. H. Rhee, R. M. Metzger, F. W. Wiygul, *J. Chem. Phys.* 77, 899 (1982)
- III.155 A. V. Kiselev, P. Q. Du, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 77, 1, 17 (1981)
- III.156 a- A. G. Bezus, M. Kocirik, A. A. Lopatkine, *Zeolites* 4, 346 (1984)
b- A. V. Kiselev, A. A. Lopatkine, A. A. Shulga, *Zeolites* 5, 261 (1985)
- III.157 R. M. Barrer, R. M. Gibbons, *Trans. Faraday Soc.* 59, 2569 (1963)
- III.158 R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23, 1833 (1955)
- III.159 J. S. Binkley, M. J. Frisch, D. J. DeFrees, K. Raghavachari, R. A. Whiteside, H. B. Schlegel, E. M. Fluder, J. A. Pople, Chemistry Department, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh (PA) 1983.
- III.160 a- E. Cohen de Lara, J. Vincent-Geisse, *J. Phys. Chem.* 80, 1922 (1976)
b- A. G. Bezus, A. V. Kiselev, A. A. Lopatkine, P. Q. Du, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 74, 367 (1978)
- III.161 A. G. Bezus, M. Kocirik, A. V. Kiselev, A. A. Lopatkine, E. A. Vasilyeva, *Zeolites* 6, 101 (1986)
- III.162 Y. Delaval, E. Cohen de Lara, N.-T. Tai, dans: *Zeolites: Facts, Figures and Future*, Eds. P. A. Jacobs, R. A. Van Santen, Elsevier, Amsterdam 1989, p. 815.
- III.163 G. Baudoux, D. P. Vercauteren, *Contour Plotting System*, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Namur 1988.
- III.164 R. M. Barrer, R. M. Gibbons, *Trans. Faraday Soc.* 61, 948 (1965)
- III.165 A. V. Kiselev, A. A. Lopatkine, L. G. Rhyaboukhina, *Bull. Soc. Chim. de France*, n°4, 1324 (1972)
- III.166 D. M. Ruthven, R. I. Derrah, *J. Chem. Soc. Trans. Faraday I* 68, 2332 (1972)
- III.167 A. G. Bezus, A. V. Kiselev, A. A. Lopatkine, P. Q. Du, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 74, 367 (1978)
- III.168 S. Furuyama, M. Miyazaki, H. Inoue, *J. Phys. Chem.* 88, 1741 (1984)
- III.169 O. Edholm, F. Jähnig, *Biophys. Chem.* 30, 279 (1988)
- III.170 L. Uytterhoeven, dans: *Zeolites: Facts, Figures, Future*, Eds. P. A. Jacobs, R. A. Van Santen, Elsevier, Amsterdam 1989, p. 785.
- III.171 K. A. Vangenechten, W. J. Mortier, P. Geerlings, *J. Chem. Phys.* 86, 5063 (1987)
- III.172 S. Lewie, H. E. Wrigley, *Discuss. Faraday Soc.* 24, 43 (1957)
- III.173 H. L. Friedman, W. D. T. Dale, dans: *Statistical Mechanics Part A: Equilibrium Techniques*, Ed. B. J. Berne, Plenum, New York 1978, p.85.
- III.174 H. A. Kolodziej, G. P. Jones, M. Davies, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 71, 269 (1975)
- III.175 S. Beran, *J. Mol. Catal.* 45, 225 (1988)

- III.176 J. G. Angyan, G. Ferenczy, P. Nagy, G. Naray-Szabo, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **53**, 2308 (1988)
- III.177 K. T. No, Y. Y. Huh, M. S. Jhon, *J. Phys. Chem.* **93**, 6413 (1989)
- III.178 E. Cohen de Lara, T. N. Tan, *J. Phys. Chem.* **80**, 1917 (1976)
- III.179 B. Barrachin, E. Cohen de Lara, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **82**, 1953 (1986)
- III.180 M. D. Sefcik, H. K. Yuen, *Thermochimica Acta* **26**, 297 (1978)
- III.181 a-S. Ramdas, J. M. Thomas, B. W. Betteridge, A. K. Cheetham, E. K. Davies, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23**, 671 (1984)
b- M. W. Anderson, J. Klinowski, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **82**, 2851 (1986)
- III.182 a- S. D. Pickett, A. K. Nowak, J. M. Thomas, A. K. Cheetham, *Zeolites* **9**, 123 (1989)
b- A. K. Nowak, A. K. Cheetham, S. D. Pickett, S. Ramdas, *Mol. Simul.* **1**, 67 (1987)
- III.183 A. G. Bezus, M. Kocirik, E. A. Vasilyeva, *Zeolites* **7**, 327 (1987)
- III.184 G. C. Maitland, M. Rigby, E. B. Smith, W. A. Wakeham, *Intermolecular Forces: Their Origin and Determination*, Clarendon Press, Oxford 1987.
- III.185 a- P. Claverie, dans: *Intermolecular Interactions: From Diatomics to Biopolymers*, Ed. B. Pullman, J. Wiley & Sons, Chichester 1978, p.69.
b- A. D. Buckingham, dans: *Intermolecular Interactions: From Diatomics to Biopolymers*, Ed. B. Pullman, J. Wiley & Sons, Chichester 1978, p.1.
- III.186 K. Fiedler, U. Lohse, J. Sauer, H. Stach, W. Schirmer, dans: *Proceedings of the 5th International Conference on Zeolites, Naples*, Ed. L. V. C. Rees, Heyden, London 1980, p. 490.
- III.187 C. S. Hoskin, E. R. Smith, *Mol. Phys.* **41**, 243 (1988)
- III.188 G. A. Chapela, G. Saville, S. M. Thompson, J. S. Rowlinson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **73**, 1133 (1977)
- III.189 S. Murad, D. J. Evans, K. E. Gubbins, W. B. Street, D. J. Tildesley, *Mol. Phys.* **37**, 725 (1979)
- III.190 D. J. Adams, E. M. Adams, G. J. Hills, *Mol. Phys.* **38**, 387 (1979)
- III.191 C. Pangali, M. Rao, B. J. Berne, *Mol. Phys.* **40**, 661 (1980)
- III.192 a- M. Parrinello, A. Rahman, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1196 (1980)
b- S. Yashonath, C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem.* **90**, 2552 (1986)
- III.193 a- H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **79**, 4576 (1983)
b- H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **85**, 3027 (1986)
- III.194 P. P. Ewald, *Ann. Physik* **64**, 253 (1921)
- III.195 J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge University Press 1965, p. 37.
- III.196 F. E. Harris, dans: *Theoretical Chemistry, Advances & Perspectives*, **1**, Eds. H. Eyring, D. Henderson, Academic Press, New York 1975, p. 147.
- III.197 G. N. Sarkisov, V. G. Dashevsky, G. G. Malenkov, *Mol. Phys.* **27**, 1249 (1974)
- III.198 E. G. Derouane, C. Fernandez, communication personnelle
- III.199 E. Dempsey, *J. Phys. Chem.* **73**, 3660 (1969)

- III.200 D. Bonnin, A. P. Legrand, *Chem. Phys. Lett.* 30, 296 (1975)
- III.201 W. Van Gool, A. G. Piken, *J. Mat. Sci.* 4, 95 (1969)
- III.202 a- T. F. Soules, *J. Chem. Phys.* 72, 6314 (1980)
b- H. L. Nguyen, H. Khanmohammadbaigi, E. Clementi, *J. Comput. Chem.* 6, 634 (1985)
c- L. J. Root, F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* 90, 1200 (1989)
d- N. Karasawa, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* 83, 7320 (1989)
- III.203 a- L. V. Woodcock, K. Singer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 12 (1970)
b- D. J. Adams, I. R. McDonald, *J. Phys. C Solid State Physics* 7, 2761 (1974)
- III.204 F. Lantelme, P. Turq, B. Quentrec, J. W. E. Lewis, *Mol. Phys.* 28, 1537 (1974)
- III.205 a- T. Takaishi, *Pure & Appl. Chem.* 58, 1375 (1986)
b- T. Takaishi, K. Nowaka, T. Okada, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 83, 3317 (1987)

IV. ETUDE DU SYSTEME EAU-FERRIERITE PAR LA METHODE MONTE CARLO

IV.A. Introduction et revue des travaux antérieurs

La première évaluation de propriétés thermodynamiques de fluides à l'intérieur de tamis moléculaires par la technique Monte Carlo (MC) a été réalisée par Stroud *et al.* [III.143] en 1976. Dans ce travail, une série de simulations MC dans l'ensemble canonique est effectuée pour déterminer, par le biais de la mécanique statistique développée dans l'ensemble grand canonique, la chaleur d'adsorption isostérique, la chaleur spécifique à volume constant, et les isothermes d'adsorption du méthane en interaction avec un réseau zéolithique de type Linde 5A, entre 194 et 300 K. Les interactions sorbat-zéolithe sont modélisées par un potentiel de type Lennard-Jones - Devonshire (LJD) particulier aux cas où la cage dans laquelle évolue une molécule est représentée par une paroi sphérique continue et uniforme. Les interactions CH₄-CH₄ sont représentées par une fonction d'énergie potentielle de type Lennard-Jones pour les molécules appartenant à une même cage. La détermination de l'intégrale de configuration $Z_c(N, V, T)$ est réalisée par rapport à un système de référence sur base de la relation:

$$\ln \frac{Z_{c\xi=1}(N, V, T)}{Z_{c\xi=0}(N, V, T)} = \frac{-1}{kT} \int_0^1 \langle U_{LJ} \rangle_{\xi} d\xi \quad (\text{IV.A.1})$$

où le potentiel d'interaction U_{LJ} de type Lennard-Jones intermoléculaire est remplacé par:

$$U_{LJ} = \xi U_{LJ} + U_{HS} \quad (\text{IV.A.2})$$

où ξ est un paramètre de couplage variant entre 0 et 1, et U_{HS} , un potentiel de type "sphère dure". La moyenne $\langle U_{LJ} \rangle_{\xi}$ est calculée pour diverses valeurs de ξ et l'intégrale apparaissant dans la relation (IV.A.1) est ensuite déterminée. Si l'intégrale de configuration Z_{c0} peut être estimée précisément, ce qui n'est généralement pas réalisable, alors l'intégrale Z_{c1} est connue. Des propriétés telles que le nombre moyen de molécules par cavité $\langle N \rangle$ sont déterminées par MC dans l'ensemble grand canonique à partir des fonctions de partition Z calculées pour diverses valeurs N . λ est déterminé via un processus itératif:

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_N N \lambda^N Z(N, V, T)}{\sum_N \lambda^N Z(N, V, T)} ; \lambda^N Z(N, V, T) = Z(\mu, V, T) \quad (\text{IV.A.3})$$

La chaleur d'adsorption q_{st} et la chaleur spécifique C_v sont calculées comme moyennes d'ensemble. La chaleur d'adsorption calculée: 20.45 kJ.mol⁻¹ (T=300 K, $\langle N \rangle = 0.893$) est très proche de la valeur expérimentale: 22.69 kJ.mol⁻¹ (T=250 K, N=1). Toutefois, le passage de molécules entre différentes cavités étant interdit, la détermination de la fraction de cavités contenant un nombre donné de molécules n'est pas précise et le calcul de la chaleur spécifique C_v est inadéquat.

En 1977, Kretschmer et Fiedler [IV.1] réalisent des simulations MC similaires (ensemble canonique) traitant des systèmes alcanes/NaCaA. Ces simulations sont toutefois restreintes aux systèmes ne contenant qu'une seule molécule par cavité. L'énergie potentielle d'interaction de la molécule avec le réseau est calculée par une somme de contributions de dispersion (r^{-6} , r^{-8} , r^{-10}) estimées par les relations de Kirkwood-Müller [III.97], de polarisation, d'orientation et de répulsion. Les simulations tiennent également compte de la torsion des molécules sous la forme d'un potentiel intramoléculaire. Cette application est surtout consacrée à l'effet de la surface interne sur les configurations spatiales adoptées par les groupes CH₂ des molécules. On observe que si la température augmente, la molécule initialement localisée le long des parois (dans un puits de potentiel) présente une transition de "phase" et occupe l'ensemble de la cavité. Les chaînes plus longues (C₇ et plus) font apparaître deux types de transitions: accolées aux parois, elles s'en libèrent partiellement, puis évoluent plus librement. Ultérieurement, Fiedler *et al.* [III.186] ont étudié l'influence du champ électrostatique sur l'équilibre d'adsorption d'alcanes linéaires dans des réseaux zéolithiques de structure semblable: NaX, NaY, et US-Ex. Ce dernier nom de code symbolise une zéolithe de type Y fortement stabilisée suite à sa désalumination. Chaque zéolithe est modélisée par deux cavités. Les auteurs observent expérimentalement que l'énergie d'adsorption diminue si l'hétérogénéité diminue (c'est-à-dire que les cations monovalents sont majoritaires et que la quantité d'atomes d'aluminium décroît). Ils effectuent des simulations MC pour des alcanes de 1 à 10 atomes de carbone à diverses températures en incluant les mouvements de rotation interne. L'énergie de l'adsorbat dans le réseau US-Ex est de 30% plus faible que dans la zéolithe NaX pour laquelle le champ électrostatique est plus important. Cette énergie correspond à la contribution de polarisation si l'on considère que cette dernière est nulle pour la zéolithe US-Ex. L'effet du cation est d'augmenter la probabilité d'adopter la conformation gauche plutôt que la conformation cis principalement présente dans le réseau de la US-Ex. Les paraffines normales atteignent un état de type "fluide" dans le réseau US-Ex alors que ceci n'est vrai que pour les premiers alcanes (C₁-C₃) dans la zéolithe NaX.

L'ensemble grand canonique est utilisé, non seulement pour la réalisation de calculs en mécanique statistique, mais aussi en tant qu'ensemble de simulation MC. Soto et Myers [III.144] établissent les isothermes et chaleurs d'adsorption, les distributions radiales et le nombre moyen d'atomes de krypton dans une cavité de la zéolithe 13X. Puisque le nombre moyen de particules

adsorbées est une valeur obtenue par la simulation, cet ensemble statistique semble adéquat pour l'étude des isothermes d'adsorption $\langle N \rangle = f(P, T)$. Le modèle de Soto et Myers évalue les interactions Kr-zéolithe en tenant compte de contributions de dispersion et de répulsion moyennées sur la surface interne d'une sphère modélisant la cavité (modèle LJD), et d'une somme de contributions de polarisation sur l'ensemble des ions de la cavité. Ce dernier terme fait apparaître l'aspect hétérogène de la structure zéolithique. Les interactions entre atomes de Kr obéissent à un potentiel de sphères dures ou de LJ. La comparaison des résultats issus de ces deux types de potentiel met en évidence l'importance des interactions entre particules adsorbées (et donc des effets coopératifs) lors de phénomènes de sorption dans les tamis moléculaires. L'isotherme d'adsorption LJ s'accorde en effet mieux aux résultats expérimentaux. En fait, la moyenne $\langle U_{\text{Kr-réseau}} \rangle$ est proportionnelle à la pente de la fonction $\langle N \rangle = f(P)$ pour des taux de recouvrement très faibles; cette pente est identique quel que soit le potentiel d'interaction Kr-Kr choisi (sphère dure ou LJ). Par contre, aux forts taux de recouvrement, les interactions Kr-Kr interviennent et les deux isothermes d'adsorption se différencient.

Une publication plus récente de Kono et Takasaka [III.149] décrit les isothermes et chaleurs isostériques d'adsorption de l'Ar et de l' N_2 dans un réseau de type 4A à 195 K. Les potentiels d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant sont une combinaison de l'énergie de dispersion de London et de l'énergie de polarisation d'un modèle de charges ponctuelles (due à l'interaction d'un dipole induit d'une molécule adsorbée avec le champ électrique de la zéolithe et de l'interaction entre le gradient du champ électrique et le moment quadripolaire de l'adsorbat (cas de N_2)). Le potentiel LJ d'interaction intermoléculaire est calculé entre les différents centres moléculaires. L'effet des interactions à 3 corps est examiné pour le système Ar/4A mais semble négligeable. Les auteurs présentent aussi une méthode d'évaluation de la fonction de partition du système applicable quel que soit le taux de recouvrement. Ils déterminent l'intégrale de configuration du système par rapport à un système de référence pour lequel cette dernière (Z_{cN}^i) est connue:

$$\frac{Z_{cN}^f}{Z_{cN}^i} = \frac{\langle \exp(U_i/kT) \rangle_i}{\langle \exp(U_f/kT) \rangle_f} \quad (\text{IV.A.4})$$

La notation $\langle \dots \rangle_i$ signifie que la simulation est biaisée selon le facteur de Boltzmann $\exp(-U_i/kT)$. Concernant le système Ar/4A, l'étude des cartes d'iso-énergie potentielle montre l'importance des interactions de polarisation lors de l'introduction de cations dans le réseau zéolithique. La surestimation de l'énergie de dispersion par les coefficients de Kirkwood-Müller (KM) mène à une surestimation de la valeur $\langle N \rangle$ pour une pression P donnée lors de l'établissement des isothermes d'adsorption $\langle N \rangle = f(P)$. En conclusion, la combinaison de l'approximation de London pour l'énergie de dispersion et du modèle de charges ponctuelles semble la plus adéquate pour traiter le système Ar/4A. L'énergie de polarisation est très sensible au modèle de charges ponctuelles représentant le réseau de caractère intermédiaire entre la structure complètement ionique et complètement covalente. L'énergie d'interaction quadripolaire est mise en évidence lors du traitement

du système $N_2/4A$. Son effet est orientationnel et accorde mieux les résultats $\langle N \rangle = f(P)$ à l'expérience. L'aspect des cartes d'iso-contours de l'énergie potentielle est très semblable que l'on considère ou non ces interactions. Cette contribution est globalement attractive et la moyenne $\langle N \rangle$ est supérieure si l'on tient compte de ces interactions. En y incluant l'effet de l'énergie de dispersion estimée par les paramètres KM, les isothermes d'adsorption reproduisent les courbes expérimentales. De la même manière que Stroud *et al.* [III.143], les simulations MC sont utilisées pour estimer des moyennes canoniques qui sont incluses ultérieurement dans les relations analytiques de l'ensemble grand canonique. L'intégrale de configuration est toujours estimée relativement à un système de référence pour lequel la fonction de partition doit être connue.

Yashonath *et al.* [IV.3] étudient, par simulation MC dans l'ensemble canonique, le comportement d'une molécule de méthane en interaction avec un réseau de type FAU, entre 10 et 298 K. L'interaction molécule (5 sites)-réseau est modélisée par des contributions LJ des oxygènes du réseau et une contribution électrostatique à longue portée ($r_c = 10 \text{ \AA}$) pour laquelle les charges sont déterminées par la méthode MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap). Les calculs menés à différentes températures estiment la variation d'énergie interne et les chaleurs isostériques d'adsorption. A basse température, les molécules sont localisées dans les régions de la cavité correspondant à l'énergie minimale et au fur et à mesure que la température augmente, les régions de la cavité pouvant être occupées par la molécule deviennent plus étendues.

Le comportement du méthane est également étudié par Smit et den Ouden [IV.4]. Ne considérant que les interactions méthane-zéolithe (FAU, MOR, ZSM-5), à l'aide d'un potentiel LJ entre les centres atomiques de la molécule (C, H) et ceux du réseau (O, Na) et d'une contribution électrostatique de Coulomb incluant en plus les atomes de silicium et tronquée à la dimension d'une maille ($O^{-0.7}$, Na^{+1} , $q_{Si,Al}$ en fonction de la composition de la maille), ces auteurs visualisent la position la plus probable du CH_4 dans la MOR en fonction du rapport Si/Al, c'est-à-dire du nombre de cations présents dans le réseau. Le calcul direct des fonctions de partition est habituellement supposé impraticable, excepté si le nombre de molécules est réduit. Woods *et al.* [IV.5] déterminent que $N=6$ est le nombre maximum de molécules qui permette encore la détermination de la fonction de partition pour le système Xe/FAU. La méthode est donc acceptable puisqu'expérimentalement, le nombre maximal est de 5 molécules par cavité. Comme précédemment, les intégrales de configuration sont estimées par simulation MC dans l'ensemble canonique, et ensuite introduites dans les relations de l'ensemble grand canonique (v. relation IV.A.3). Les auteurs comparent ces résultats statistiques aux résultats simulés par MC dans l'ensemble grand canonique. Ces derniers fournissent de surcroît la distribution du nombre de molécules dans la cavité, pour la valeur $\langle N \rangle$ correspondante. Cet ensemble statistique a donc l'avantage d'étendre les résultats d'une cavité à un nombre infini de cavités. L'étude montre que dans la grande cavité (rayon = 7.08 \AA), les molécules sont distribuées près des parois et évitent les positions centrales, sauf si $\langle N \rangle$ augmente. Par contre, dans la petite cavité (rayon = 5.13 \AA), si la densité augmente, aucun pic de probabilité de présence n'apparaît au centre, mais la probabilité de trouver les molécules de plus en plus près des parois augmente. De telles simulations ont également été menées par ces auteurs en introduisant l'hétérogénéité du réseau par le biais d'interactions LJ entre les atomes de xénon et du réseau (O, Na) [IV.6]. On notera que

ces interactions LJ à longue portée représentent environ 1% de l'énergie totale (modèle constitué de 27 cellules unité) et 0.05% (modèle de 125 cellules unité). La conclusion principale est que le potentiel sphérique précédent modélise une cavité zéolithique de volume effectif plus grand que l'expérience ne le fait apparaître. Pour ces dernières, ainsi que pour les simulations incluant les atomes du réseau, l'isotherme d'adsorption présente un phénomène de saturation (sigmoïde) qui n'apparaît pas dans une cavité purement sphérique.

Les simulations MC permettent également de traiter la composition chimique du réseau lui-même. Le travail de den Ouden *et al.* [IV.7] considère l'échange d'ions Ni^{2+} hors réseau en fonction du rapport Si/Al de zéolithes à haute teneur en silicium. Rappelons ici que les performances catalytiques des zéolithes peuvent être modifiées par échange ionique, notamment en introduisant des ions des métaux de transition qui agissent en tant que centres catalytiques. Dans le modèle proposé, deux atomes d'Al sont compensés électrostatiquement par un ion Ni^{2+} . Les atomes d'aluminium sont distribués aléatoirement dans le réseau. La méthode MC est employée comme processus de génération de nombres aléatoires dans le but de créer un ensemble de réseaux zéolithiques de distribution aluminique aléatoire sous contrainte de la règle d'exclusion de Loewenstein. Le nombre d'ions Ni^{2+} est donc identique au nombre de séquences Al-O-Si-O-Al. Pour établir la distribution aléatoire du nombre d'atomes d'aluminium (0 à 4) entourant chaque atome de silicium du réseau, Soukoulis [IV.8] tient compte quant à lui d'une énergie de répulsion entre atomes d'aluminium. L'énergie du système est décrite par l'Hamiltonien:

$$H = -J \sum_{(T,T')} (\delta_{T,Al} \delta_{T',Al}) \quad \text{avec } |J| \gg kT \quad (IV.A.5)$$

$$\delta_{Si,Al} = 0$$

où δ est le symbole de Kronecker, et T et T' sont deux sites tétraédriques adjacents. $|J|$ doit être largement supérieur à la contribution thermique kT pour que la règle de Loewenstein soit respectée lors des simulations. Au départ d'un réseau (FAU) dans lequel les sites aluminiques sont distribués au hasard, une paire de plus proches voisins T-T' est sélectionnée aléatoirement et le test MC consiste à l'intervertir. L'acceptation de ce mouvement est testée par l'algorithme Metropolis. L'interaction entre plus proches voisins permet d'obtenir un accord qualitatif entre les résultats théoriques et expérimentaux. Cet accord devient quantitatif si l'interaction entre seconds voisins est introduite:

$$H = -J \sum_{(T,T')} (\delta_{T,Al} \delta_{T',Al}) - J' \sum_{(T,T'')} (\delta_{T,Al} \delta_{T'',Al}) \quad \text{avec } |J'| \ll |J| \quad (IV.A.6)$$

Ce dernier terme devient significatif si la température diminue. La simulation fournit donc un moyen de mettre en évidence l'importance de la température de synthèse sur la distribution des atomes d'aluminium dans le réseau.

Ce même type d'étude (distribution des sites aluminiques dans le réseau de la FAU) est également effectué par Preuss *et al.* [IV.9]. Pour divers rapports Si/Al, ils déterminent la distribution du nombre de sites aluminiques par fenêtre hexagonale et le taux d'occupation de ce site par les ions

Ca^{2+} et/ou La^{3+} . Le rapport Si/Al, initialement égal à 1, est progressivement augmenté durant la simulation en supposant que tous les sites aluminiques ont la même probabilité d'être substitué par un atome de silicium. Un ensemble de configurations pour un rapport donné sont générées.

La méthode MC-Metropolis peut également être appliquée, comme pour les molécules, aux atomes d'un réseau cristallin. Des systèmes de composition chimique proche des zéolithes (SiO_2) sont étudiés dans le but d'établir les propriétés énergétiques de structures $(\text{SiO}_2)_n$ en reconstruisant par simulation la structure cristalline de diverses formes allotropiques de SiO_2 sur base de potentiels d'interaction incluant les contributions à 2 et 3 corps [IV.10]. Cette étude de stabilité des réseaux cristallins montrent que les structures conservent très bien la symétrie initiale.

Brièvement, on notera que les simulations MC concernant le comportement de molécules en interaction avec un réseau zéolithique vont se différencier d'autres cas de physisorption. Un exemple est l'adsorption localisée d'une monocouche de particules (système bidimensionnel) [III.2a, IV.11] pour laquelle les sites d'interaction préférentiels sont préalablement définis et ne sont pas de natures aussi variées que dans le cas des zéolithes. Si les barrières de potentiel entre deux sites d'adsorption sont trop importantes, la probabilité de passage (de saut) de l'un à l'autre est réduite et les simulations résultantes présentent des problèmes de convergence. Clift et Parsonage [IV.12] proposent une méthode d'échantillonnage MC dans laquelle une proportion de déplacements moléculaires aléatoires est remplacée par le saut d'un site à un autre. Pour un système bidimensionnel, trois types de déplacements sont donc possibles:

$$\begin{array}{l} x' = x + \Delta r \xi_1 \\ y' = y + \Delta r \xi_2 \end{array} \quad \left| \quad \begin{array}{l} x' = x + \Delta r \xi_1 \pm a \\ y' = y + \Delta r \xi_2 \end{array} \quad \left| \quad \begin{array}{l} x' = x + \Delta r \xi_1 \\ y' = y + \Delta r \xi_2 \pm b \end{array} \right.$$

où a et b sont respectivement les paramètres du réseau selon les directions x et y . La simulation est effectuée sur des atomes adsorbés à la surface d'un réseau carré de paramètres a et b unitaires et pour lequel la barrière énergétique entre deux sites les plus proches est d'environ $7kT$. Les résultats montrent que l'on peut économiser de 20 à 40% d'itérations MC par rapport à une simulation conventionnelle. Les pré-requis sont donc les paramètres de saut et l'orientation respective des sites entre lesquels les sauts sont permis. Ceci n'est pas évident à déterminer *a priori* pour les systèmes zéolithiques.

L'étude du comportement de particules en interaction avec une surface plane peut être étendue à trois dimensions et permet alors l'apparition de plusieurs couches moléculaires [IV.13] (rendant compte d'un mécanisme selon lequel le passage d'une molécule en phase vapeur se ferait par étapes énergétiquement de moins en moins coûteuses). En fonction de la température et de la densité, il est possible d'observer des transitions de phases au sein d'une couche donnée comme le montrent Rowley *et al.* [IV.14]. La simulation d'une phase liquide en interaction avec un solide fait également apparaître une densité de particules caractérisée par des oscillations qui s'atténuent au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface, et qui tend vers une valeur correspondant à la densité de la phase liquide non influencée par la surface [IV.15]. Plusieurs modélisations de la surface du solide sont possibles, comme dans le cas des zéolithes. Nicholson et Parsonage [IV.16] étudient l'argon adsorbé

à la surface d'une structure graphitique représentée soit par un plan homogène, soit par un réseau discontinu. Ils montrent que pour un tel système, la transition de la phase de type liquide vers la phase de type solide apparaît pour un recouvrement plus faible dans le cas d'une surface uniforme; le potentiel périodique empêche le développement d'une structure à caractère "solide". Ce phénomène est également observé par Milchev et Bauer [IV.17] lors de l'étude d'atomes de Cu adsorbés à la surface du W(110). La coexistence de deux phases adoptées par le Cu sur une surface lisse apparaît dans la simulation à des températures beaucoup plus basses que si la surface est modulée par un potentiel périodique.

Outre les systèmes caractérisés par une seule interface, plusieurs études ont été effectuées sur des fluides en interaction entre deux plans parallèles [IV.18] ou dans un cylindre [IV.19] dans le but d'étudier le phénomène de condensation capillaire. Ces simulations concernent généralement des solides sans structure et présentent des distances de séparation (de $2.5d$ à $15d$) entre les parois. $2d$ est ici le diamètre de collision des molécules. Schoen *et al.* [IV.18b] modélisent un gaz rare (LJ) confiné entre deux plans parallèles d'atomes discrets rigidifiés séparés de 1.2 à $16.5d$. Ils montrent que la structure discrète du solide fait apparaître l'ordre latéral et permet les transitions de phases dans les couches du fluide parallèles à la surface. Les simulations menées dans l'ensemble grand canonique font apparaître un phénomène d'hystérésis lors de l'établissement des courbes $\langle N \rangle = f(\text{potentiel chimique})$. Certaines simulations sont appliquées au traitement de l'eau entre deux parois sans structure séparées d'une distance variant, suivant les simulations, d'une vingtaine à une quarantaine d'Å [IV.20]. Ces calculs sont réalisés dans le but d'établir l'orientation des molécules (et donc l'effet des murs sur les liaisons par pont hydrogène) aux environs de l'interface [IV.20a,b] et montrent que la densité en atomes d'hydrogène près de la paroi est supérieure à la densité en atomes d'oxygène. Ce comportement est similaire à celui des molécules de solvation de composés non-polaires. Par contre, les molécules d'eau entre deux parois métalliques [IV.20c-d] présentent, comme précédemment, des oscillations dans la densité locale du liquide en fonction de la distance par rapport à la paroi, et ont plutôt tendance à se disposer parallèlement à la surface à proximité de celle-ci.

On peut finalement mettre en évidence la possibilité de simuler la réactivité de molécules adsorbées en surface d'un solide. Des études MC de réactions bimoléculaires en surface, de type Langmuir-Hinselwood (les deux réactifs réagissent en phase adsorbée), sont présentées par Gupta et Hirtzel [IV.21]. Des molécules de type A et B sont injectées aléatoirement sur un réseau caractérisé par un nombre fixe de sites d'adsorption. Les molécules peuvent migrer sur ce réseau avec une probabilité proportionnelle au facteur de Boltzmann, et réagissent lorsqu'elles occupent deux sites adjacents. La désorption du produit formé n'est effectuée que si elle est suffisamment probable par la comparaison du facteur de Boltzmann à un nombre aléatoire. L'influence de la température, de l'importance des interactions entre molécules semblables et/ou différentes est étudiée.

En conclusion, dans la littérature, l'ensemble canonique est utilisé pour des simulations "indirectes" qui consistent à obtenir des moyennes introduites ultérieurement dans les relations analytiques de l'ensemble grand canonique. L'ensemble grand canonique quant à lui, sert de cadre de travail pour des simulations directes permettant d'obtenir le nombre moyen de molécules par unité de volume (cavité). Ce dernier ensemble est plus utile pour établir les isothermes d'adsorption, tandis

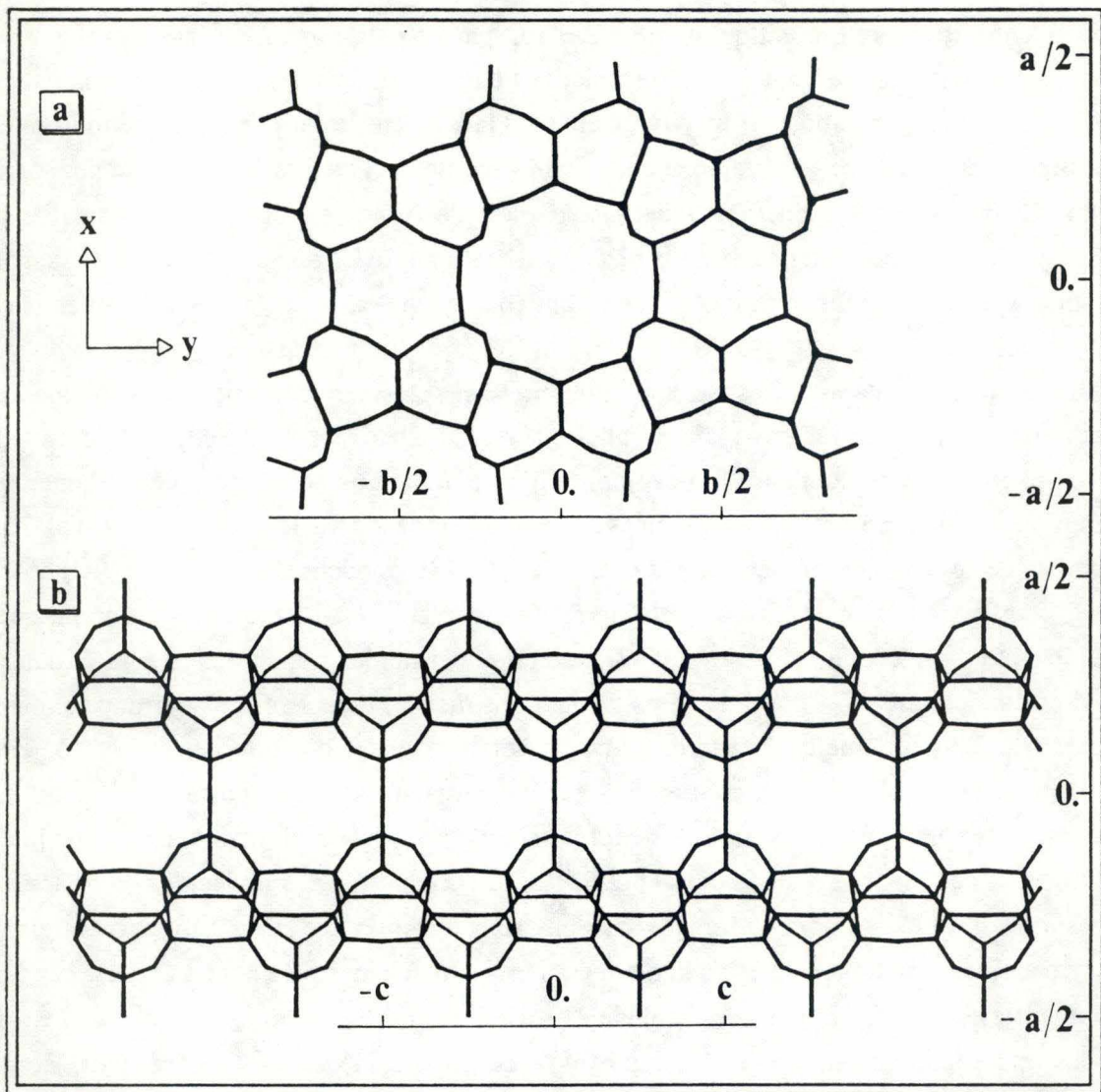


Fig. IV.1 Projection des 1250 atomes modélisant le réseau de la ferriérite selon les plans (a) xy et (b) xz .

que l'ensemble canonique sera préférentiellement appliqué à des systèmes contenant plusieurs mailles ou cavités, de telle sorte que les molécules puissent se mouvoir de l'une à l'autre pour atténuer la contrainte de cette densité fixée. L'ensemble isotherme-isobare est difficilement applicable aux systèmes rigides. Il permet en effet une variation du volume de simulation, plus facile pour les molécules mobiles que pour le réseau. Cette variation du volume étant interdite dans l'ensemble canonique, il reproduit mal les transitions de phases.

IV.B. Traitement du système eau-ferriérite

Les premières études réalisées au laboratoire consistèrent à étudier, par la méthode MC-Metropolis dans l'ensemble canonique, le comportement de l'eau en interaction avec un réseau modèle de la ferriérite en fonction du nombre de molécules adsorbées. Diverses conditions de simulations ont été appliquées.

IV.B.1. Simulation d'un système sans effet de l'environnement

a) Conditions de simulation

Le modèle zéolithique utilisé est formé de plusieurs unités structurales (≈ 6) accolées le long de l'axe du grand canal (parallèlement à la direction c de la maille) (fig. IV.1). Pour toutes les simulations, les axes d'un référentiel droit x , y , et z sont associés respectivement aux paramètres a , b , et c de la maille cristalline. Les dimensions de notre modèle zéolithique constitué de 1250 atomes sont les suivantes: de -21.10275 à 21.10275 Å selon z , de -11.39484 à 11.39484 Å selon y , et de -9.575 à 9.575 Å selon x . Le nombre N de molécules introduites dans le canal est choisi de telle façon à reproduire un pourcentage en poids d'eau adsorbée dans la ferriérite variant de 7 à 13% [IV.22]. Sachant qu'une maille est constituée de 36 sites tétraédriques et par conséquent 72 atomes d'oxygène, sa masse moléculaire est de 1656. Ceci permet d'établir le nombre approximatif de molécules par maille: entre 6 et 12 molécules d'eau. Un nombre variable (40 à 80) de molécules d'eau est donc placé dans un volume cylindrique coaxial à l'axe central du grand canal. La longueur de ce cylindre est de 37.35 Å (cinq fois le paramètre c de la cellule unitaire) et le rayon est de 9.28 Å (dans le but de reproduire cinq fois le volume d'une maille). Le réseau reste rigide ainsi que les molécules d'eau qui sont contraintes de se mouvoir dans le volume limité par les parois du cylindre. La translation maximale permise Δr est égale à 0.3 Å et l'angle maximal de rotation $\Delta\phi$ correspond à une valeur de 18° . L'application de ces deux paramètres identiques au cas de l'eau liquide fournit un rapport d'acceptation MC de l'ordre de 50%. La température utilisée pour les simulations est de 298 K.

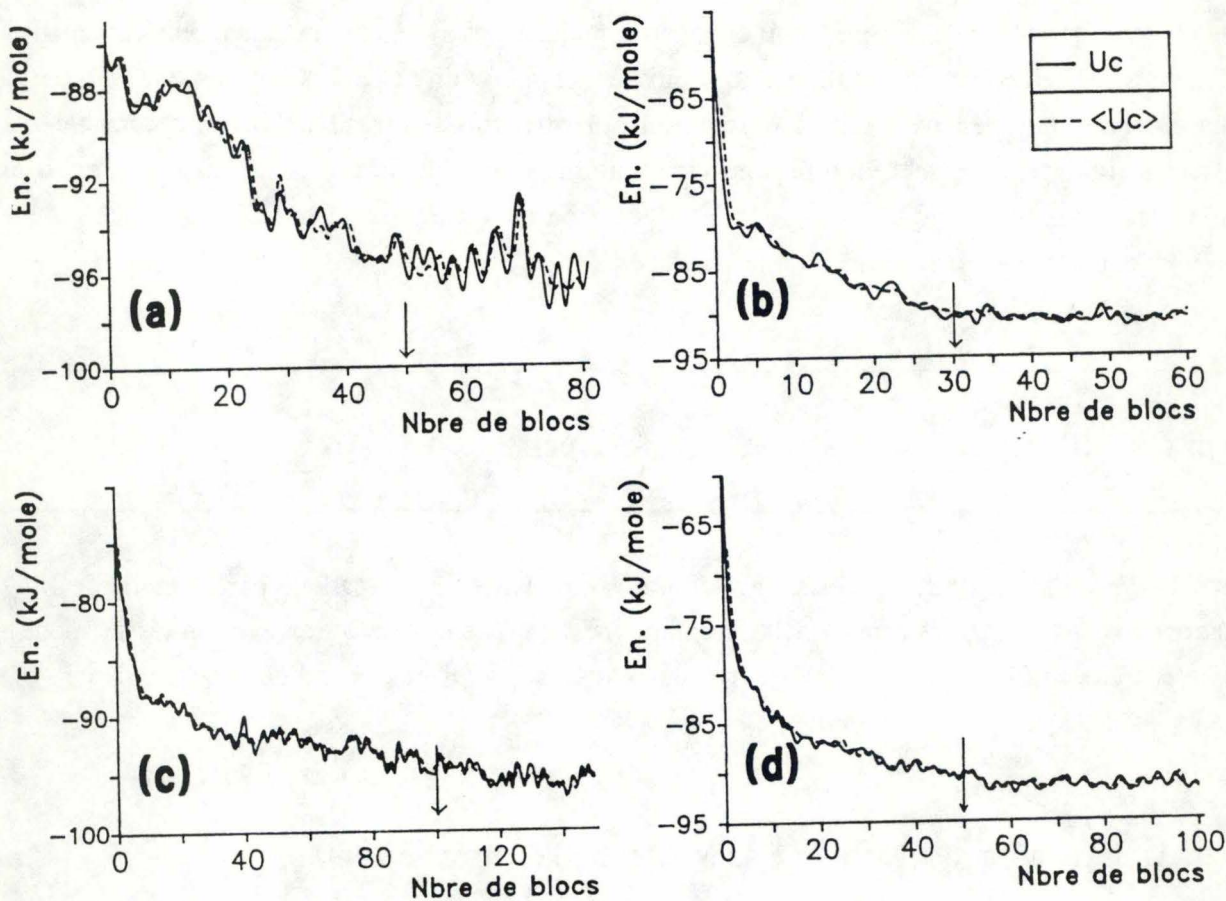


Fig. IV.2 Evolution de l'énergie totale U_c d'une configuration et de l'énergie moyenne $\langle U_c \rangle_n$ sur n configurations successives au cours d'une simulation MC de l'eau dans la ferriérite, à 298 K:

- (a) $N=40$, $n=4000$ pour l'équilibrage et $n=5000$ pour l'analyse.
- (b) $N=50$, $n=20000$ pour l'équilibrage et $n=5000$ pour l'analyse.
- (c) $N=65$, $n=4000$ pour l'équilibrage et $n=5000$ pour l'analyse.
- (d) $N=80$, $n=4000$ pour l'équilibrage et $n=5000$ pour l'analyse.

Un bloc représente une séquence de n configurations. Les flèches marquent la fin de l'étape d'équilibrage.

Pour chaque densité, le nombre d'itérations MC nécessaire pour atteindre l'équilibre thermique, le nombre d'itérations produit pour l'analyse des résultats, le pourcentage de mouvements accepté après convergence des moyennes, et le temps CPU (Central Processing Unit) correspondant sont présentés dans le tableau suivant:

N	nbre d'itérations pour l'équilibrage	nbre d'itérations pour l'analyse	% mouvements acceptés	temps CPU analyse FPS 164
80	$2.0 \cdot 10^5$	$2.5 \cdot 10^5$	46.6	7h27'
65	$4.5 \cdot 10^5$	$2.5 \cdot 10^5$	48.0	7h18'
50	$6.0 \cdot 10^5$	$1.5 \cdot 10^5$	49.6	14h46 (temps IBM 4341)
40	$2.0 \cdot 10^5$	$1.5 \cdot 10^5$	50.5	4h54

Toutes ces simulations sont réalisées sur deux IBM 4341 dont l'un est attaché à un processeur FPS 164, à l'aide d'un programme adapté à partir de celui développé par le groupe de Clementi [III.22] pour l'étude de l'interaction entre des molécules d'eau et une membrane biologique [III.129].

La figure IV.2 illustre la convergence de l'énergie interne de configuration $\langle U_c \rangle$ pour les quatre simulations. Les flèches représentées symbolisent le début de l'étape de production des résultats. Dues au petit nombre de particules de la simulation $N=40$, les fluctuations de $\langle U_c \rangle$ sont plus importantes. Il est à noter que pour gagner du temps de calcul, certaines simulations sont effectuées au départ de configurations déjà équilibrées lors de précédentes simulations. A partir de la dernière configuration de la simulation finale $N=50$, 15 molécules ont été introduites aléatoirement dans le volume poreux et ont permis de ne créer que $4.5 \cdot 10^5$ configurations pour équilibrer le système. La première configuration de la simulation $N=80$ a été effectuée de la même manière au départ de la dernière configuration de la simulation finale $N=65$.

b) Résultats énergétiques

Dans le tableau suivant, sont reprises les différentes valeurs associées aux simulations présentées à la figure IV.2, à savoir les énergies internes de configuration $\langle U_c \rangle$, $\langle W/W \rangle$, et $\langle W/Z \rangle$, et les chaleurs spécifiques à volume constant $\langle C_v \rangle$, pour l'ensemble des N molécules:

N	$\langle W/W \rangle$ (kJ.mol ⁻¹)	$\langle W/Z \rangle$ (kJ.mol ⁻¹)	$\langle U_c \rangle$ (kJ.mol ⁻¹)	$\langle C_v \rangle$ (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
80	-13.55 ± 0.09	-77.88 ± 0.10	-91.43 ± 0.06	31.39 ± 2.89
65	-11.22 ± 0.06	-84.22 ± 0.11	-95.44 ± 0.09	53.00 ± 5.56
50	-13.10 ± 0.10	-77.50 ± 0.10	-90.60 ± 0.07	26.03 ± 2.41
40	-8.15 ± 0.08	-87.49 ± 0.19	-95.64 ± 0.16	59.89 ± 7.65

Les incertitudes $\sqrt{s^2}$ sont déterminées par la relation (III.A.63) où s^2 est la variance d'une distribution de moyennes $\langle \dots \rangle_n$ autour de la moyenne globale $\langle \dots \rangle$.

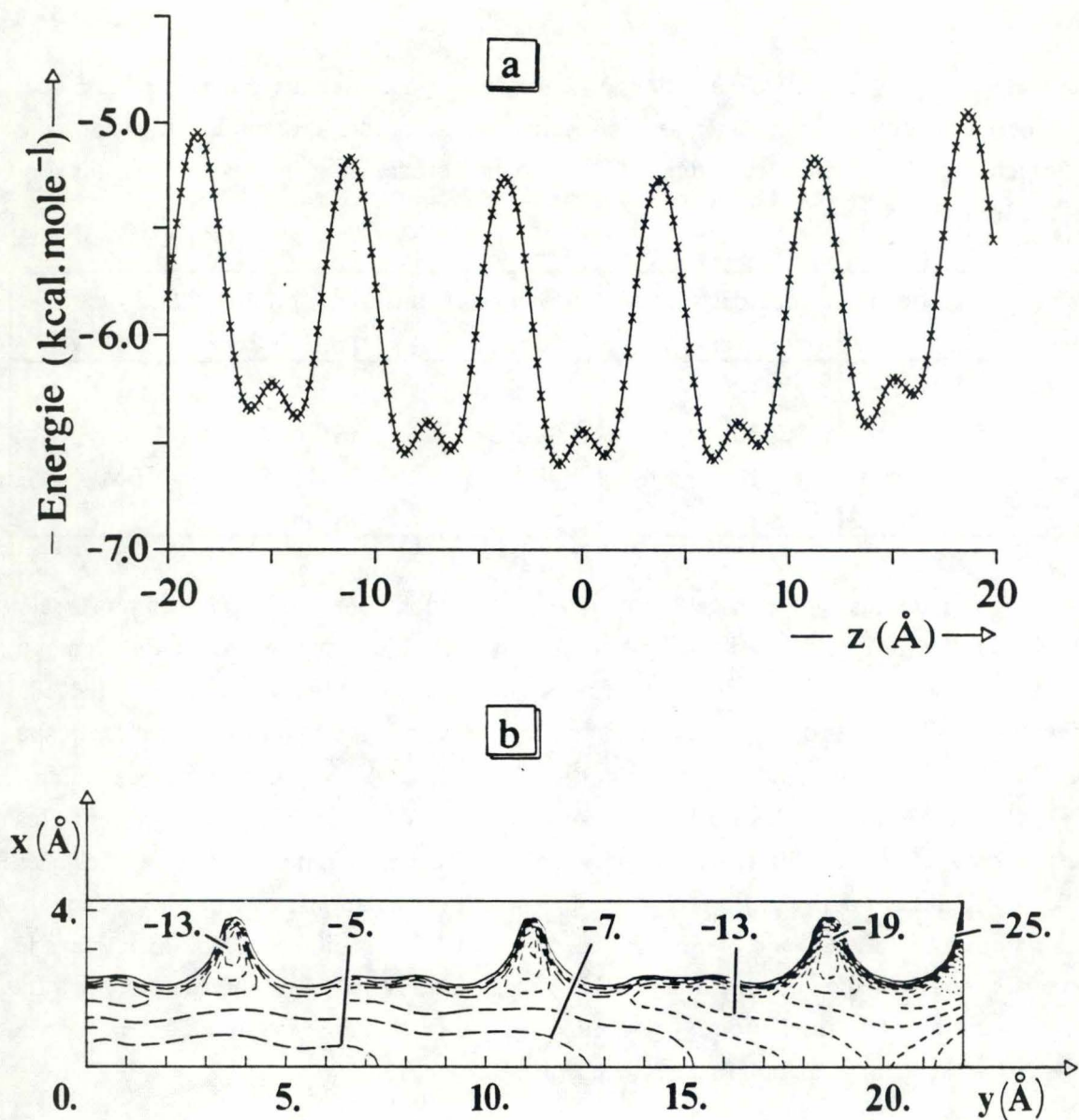


Fig. IV.3 (a) Energie d'interaction (kcal.mol⁻¹) d'une molécule d'eau avec le réseau de la ferriérite en fonction de sa situation le long de l'axe du grand canal (10T).

(b) Carte d'iso-énergie potentielle de l'eau dans la ferriérite (NAT=1250, intervalle: 0.25 Å, pas de rotation: 30°) selon le plan xz en y=0.0 Å (cas étendu de la figure III.31a selon l'axe z) mettant en évidence les effets des extrémités libres du réseau sur la position et les valeurs des sites énergétiques. Contours: . . . de -25. à -19., - - - de -17. à -11., — — — de -9. à -5., — 0. (pas de 2.) kcal.mol⁻¹.

Pour éviter l'influence artificielle des molécules situées aux extrémités du canal, les énergies internes moyennes sont recalculées à partir des mêmes configurations mémorisées lors des simulations, en ne considérant que les deux mailles centrales ($-7.47 \leq z < 7.47$ et $-7.06 \leq y \leq 7.06$ Å). L'origine du choix des deux mailles centrales est expliqué aux figures IV.3a,b. Une molécule d'eau dans le plan xy dont les atomes d'hydrogène pointent vers les valeurs positives de y est translatée suivant l'axe du canal. L'énergie d'interaction eau-réseau est calculée en l'absence de toute interaction eau-eau. L'influence des extrémités du canal n'est pas significative en-deçà de 7.47 Å de part et d'autre de l'origine et nous avons considéré les deux mailles appartenant à cet intervalle de longueur. Les résultats obtenus sont affichés dans le tableau suivant:

N	$\langle W/W \rangle$ (kJ.mol ⁻¹)	$\langle W/Z \rangle$ (kJ.mol ⁻¹)	$\langle U_c \rangle$ (kJ.mol ⁻¹)	nbre moyen de molécules pour 2 mailles
80	-19.99±1.92	-55.93±1.46	-75.93±1.30	23.90±0.76
65	-18.50±0.92	-59.71±1.37	-78.21±1.33	20.34±0.63
50	-22.02±1.77	-50.79±1.28	-72.80±1.70	15.33±0.71
40	-11.70±1.62	-63.14±2.65	-74.84±2.39	11.77±0.43

Les incertitudes $\sqrt{s^2}$ sont déterminées par la relation (III.B.62) car les moyennes sont calculées sur 30 (N=40 et N=50) ou 50 (N=65 et N=80) configurations indépendantes de la simulation.

La figure IV.3b représente une carte d'iso-contours de l'énergie potentielle d'interaction entre une molécule d'eau et le réseau modèle (1250 atomes) selon un plan xz défini par $y=0.0$ Å. On remarque que le contour -5 kcal.mol⁻¹, qui devrait se poursuivre tout le long du canal (s'il n'y avait pas d'extrémités), s'arrête aux environs de 7.5 Å. La boîte maximale est donc limitée selon la direction z par ces longueurs de part et d'autre de l'origine. Il est donc possible de calculer un nombre moyen de molécules par maille, les mailles extérieures agissant en quelque sorte comme un réservoir de molécules d'eau. On ne peut toutefois pas associer ce type de calcul à une simulation dans l'ensemble grand canonique puisque dans le cas présent, la modification du nombre de molécules se passe aux limites de la boîte centrale et non pas dans l'ensemble du volume de cette boîte. En effet, il n'est *a priori* pas possible d'affirmer qu'en utilisant l'ensemble grand canonique, il serait énergétiquement improbable d'introduire une molécule au sein de la boîte, excepté aux extrémités. Un effet direct du retrait du caractère attractif des bords du modèle est directement mis en évidence par l'augmentation des énergies moyennes $\langle W/Z \rangle$ et par conséquent $\langle U_c \rangle$ lorsqu'on passe du modèle complet au modèle limité. Par contre, on observe une diminution de l'énergie $\langle W/W \rangle$ due au fait que les molécules aux bords du modèle ne sont stabilisées que par une partie seulement des interactions qu'elles sont capables de former. La comparaison des deux derniers tableaux montre que les valeurs calculées pour deux mailles centrales sont plus proches de la valeur expérimentale de la chaleur d'adsorption de l'eau dans la ferriérite [III.198] (fig. IV.4).

L'analyse des valeurs moyennes demande encore quelques commentaires. Les contributions de translation, rotation et vibration ne sont pas considérées dans les résultats obtenus. Si l'on suppose en première approximation que ces degrés de liberté ne sont pas affectés par l'adsorption, alors la

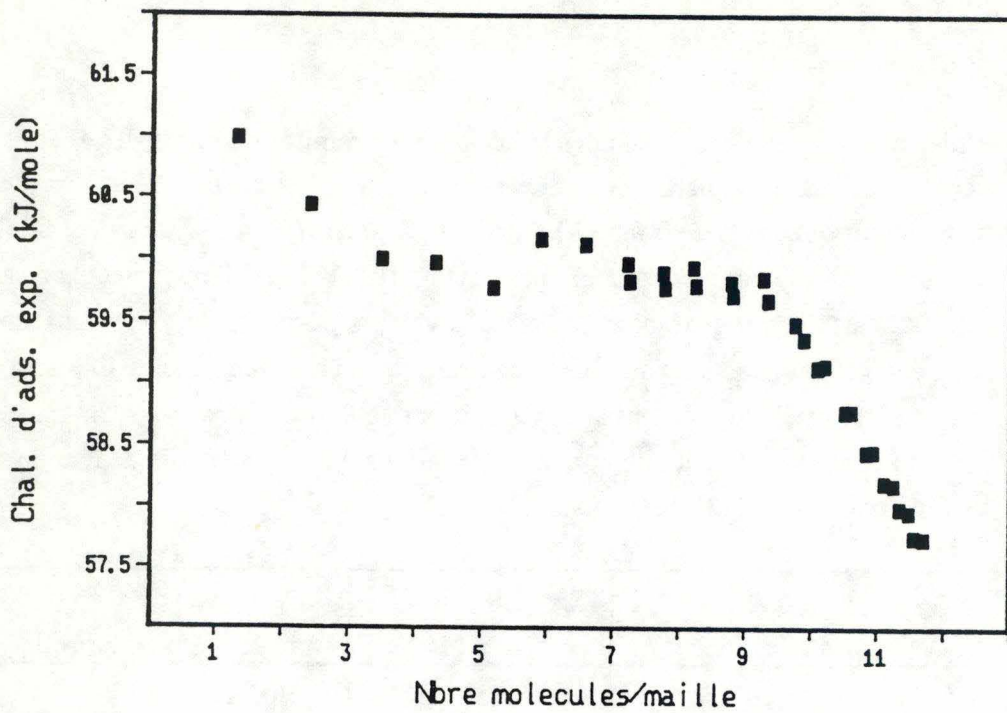


Fig. IV.4 Chaleurs isostériques d'adsorption de l'eau dans la ferriérite (mesures expérimentales à 40°C) [III.198].

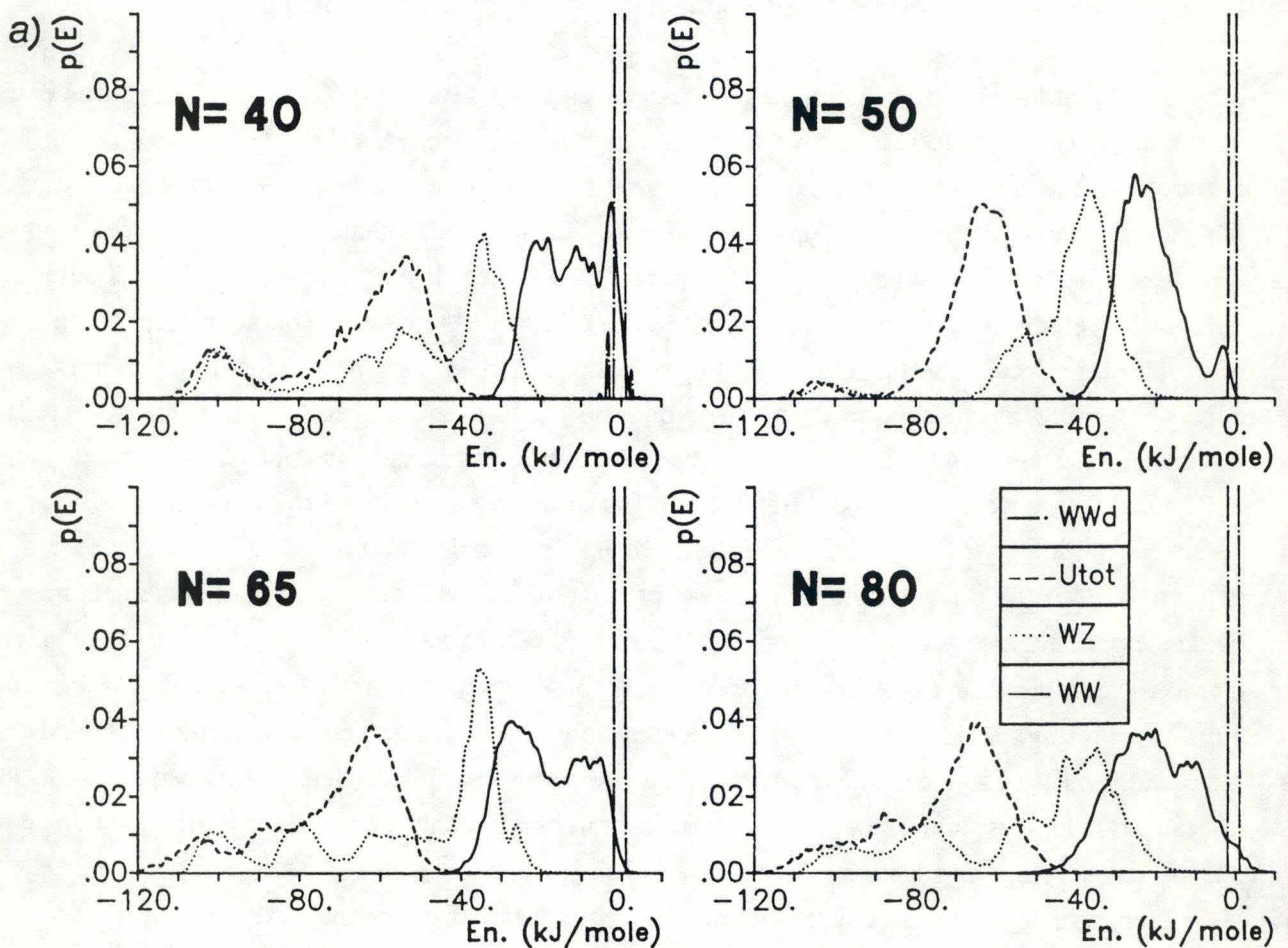


Fig. IV.5 Distribution énergétique $p(E)$ des molécules d'eau appartenant aux deux mailles centrales du modèle de la ferriérite (NAT=1250), à $T=298$ K, pour chaque simulation MC: (a) pour l'ensemble des molécules, ...

chaleur d'adsorption à pression constante est égale à $-\Delta H$ et se calcule selon la relation (III.A.70e). Expérimentalement, elle est mesurée par calorimétrie et associée à la chaleur d'adsorption isostérique q_{st} . Par après, les énergies moyennes sont interprétées parallèlement aux résultats structuraux.

L'estimation de la chaleur spécifique à volume constant est liée directement aux fluctuations de l'énergie potentielle U_c autour de sa moyenne $\langle U_c \rangle$. Au vu des étapes de production assez courtes, une réelle signification ne peut être attribuée aux valeurs numériques obtenues. Considérant que C_v représente la capacité qu'ont (les mouvements moléculaires et) les interactions à accommoder de façon plus ou moins importante l'énergie, on peut expliquer le fait que C_v diminue de $N=40$ à $N=50$ et de $N=65$ à $N=80$. En effet, le nombre de molécules augmentant, l'encombrement est plus important et le déplacement par saut des molécules autour de leur position dans le réseau est moins fréquent. De ce fait, les fluctuations de l'énergie sont moins importantes et la chaleur spécifique C_v suit cette même tendance. Par contre, C_v s'accroît entre $N=50$ et $N=65$. On peut supposer que l'occupation de nouveaux sites d'adsorption (voir l'étude de la distribution dans le réseau) libère en partie le volume poreux; des déplacements moléculaires plus importants deviennent possibles, ce qui induit des fluctuations énergétiques entre configurations successives plus importantes. Les molécules "piégées" dans un nouveau puits de potentiel sont relativement peu nombreuses et par conséquent l'influence qu'elles pourraient avoir sur la diminution de C_v ne domine pas l'effet de la libération de l'encombrement sur l'augmentation de C_v . Comme le montre la figure IV.2, les fluctuations de l'énergie de configuration dans le cas $N=40$ et $N=65$ sont relativement plus importantes et on observe donc une valeur élevée de la chaleur spécifique.

La distribution énergétique des molécules a été calculée de la manière suivante. Le nombre de molécules dont l'énergie E est comprise entre E et $E+\Delta E$ ($\Delta E=1$ kJ.mol⁻¹) est comptabilisé tout au long de la simulation sur toutes les configurations et est ensuite divisé par le nombre comptabilisé global. Pour chaque simulation ramenée au traitement des deux mailles centrales, quatre courbes sont présentées (fig. IV.5) qui correspondent à la distribution de l'énergie WW de liaison d'une molécule avec les $(N-1)$ autres, la distribution de l'énergie d'interaction d'une molécule avec le réseau WZ , la distribution de l'énergie U_{tot} calculée par la somme $WZ + WW/2$; l'intégration de cette courbe doit donc fournir l'énergie $\langle U_c \rangle$ de la simulation, et la distribution de l'énergie WWd de dimérisation moyenne d'une molécule égale au rapport $WW/N-1$. Ces courbes mettent en évidence dès la première observation (fig. IV.5a) l'hétérogénéité de la distribution énergétique des molécules au sein du réseau. Leur analyse devient plus aisée si l'on établit une distinction entre les molécules appartenant au canal principal (fig. IV.5b) ($-4.33 \leq y \leq 4.33$ Å) et celles en interaction dans les canaux délimités par 8 sites tétraédriques (fig. IV.5c). Les molécules du canal principal ressentent en moyenne des interactions WZ moins attractives que les autres pour lesquelles la courbe WZ se confond avec la distribution U_{tot} . Cela signifie donc que les interactions WW sont quasi-nulles dans ce dernier cas. L'énergie WW des molécules des petits canaux ne varie que très peu puisque fortement liées par le réseau, elles sont éloignées les unes des autres et par conséquent WW tend vers zéro. Par contre les interactions WW sont plus attractives pour les molécules du canal 10T. En règle générale, par rapport au cas de l'eau liquide pour laquelle l'énergie de dimérisation WWd s'étend de -25 à 12.5 kJ.mol⁻¹, avec un épaulement aux environs de -4.5 kcal.mol⁻¹ (≈ -19 kJ.mol⁻¹) associé aux liaisons par pont hydrogène

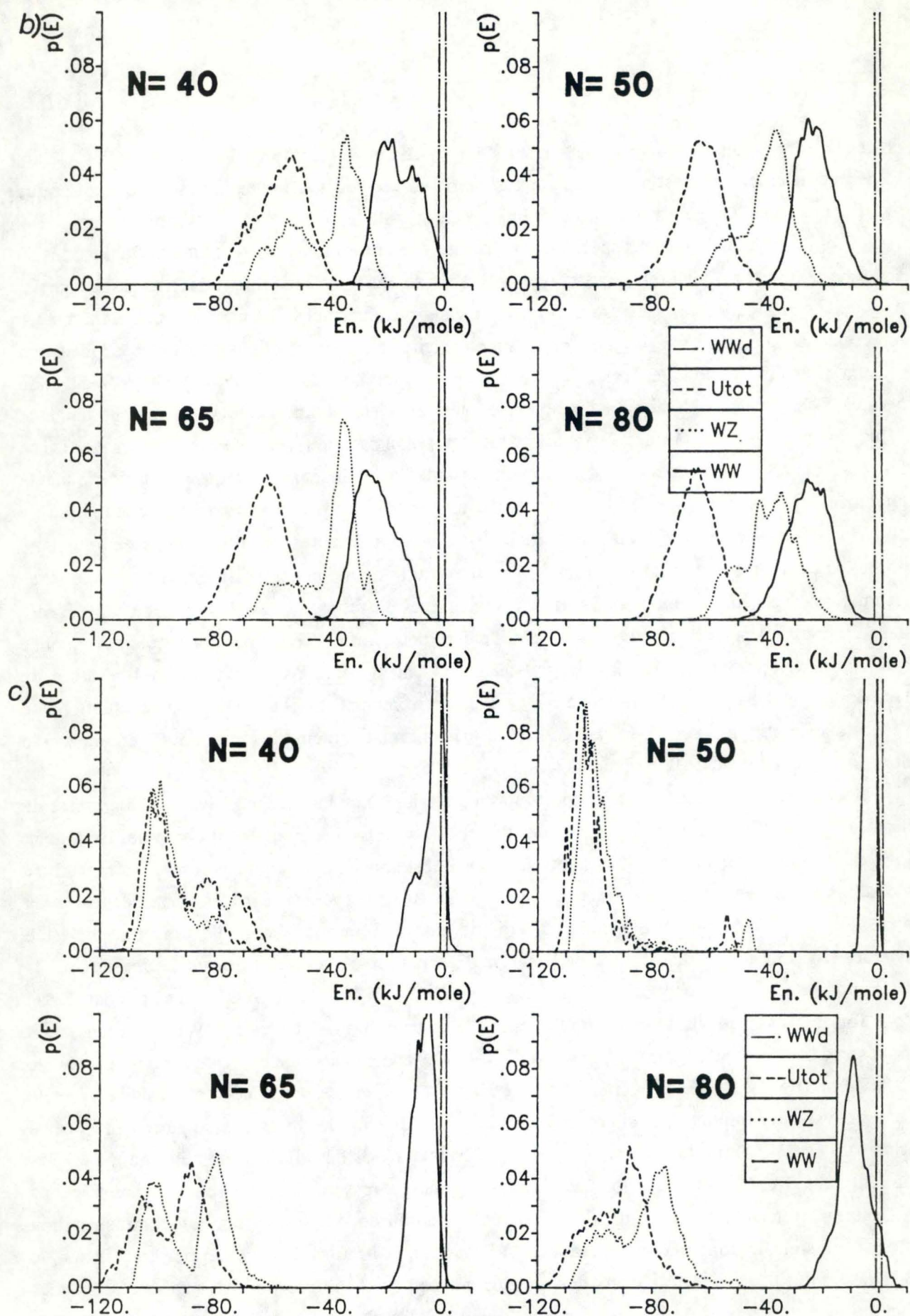


Fig. IV.5 Distribution énergétique $p(E)$ des molécules d'eau appartenant aux deux mailles centrales du modèle de la ferrihydrite ($NAT=1250$) pour chaque simulation MC, à $T=298K$: (b) pour les molécules du canal 10T, et (c) pour les molécules des canaux 8T. WW est l'énergie de liaison d'une molécule avec les $(N-1)$ autres, WZ est l'énergie d'interaction d'une molécule avec le réseau, U_{tot} est la somme $WZ + WW/2$, et WWd est l'énergie de dimérisation moyenne $WW/(N-1)$ d'une molécule.

[III.105, IV.23], on observe pour les énergies W_{wd} des valeurs s'étendant entre -2. et 1. $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ seulement, sans présenter cet épaulement caractéristique. Ces fonctions révèlent la destruction complète des liaisons par pont hydrogène intermoléculaires au sens où elles sont définies dans l'eau liquide. Les énergies de liaison WW quant à elles présentent une gamme de valeurs également plus restreinte ($N=40$: -35. à 5., $N=50$: -43. à 2., $N=65$: -44. à 3., $N=80$: -53. à 7. $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) que dans le cas de l'eau liquide (-105. à 21 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Les pics de la fonction $p(WZ)$ correspondent à des sites bien particuliers dans le réseau. On remarque que pour les simulations $N=40$ et $N=50$, deux pics sont associés aux molécules du grand canal et un seul pic est attribué aux molécules des canaux à 8 pièces. Pour les molécules des canaux 8T des simulations $N=65$ et $N=80$, de nouveaux sites énergétiquement différents, $\approx -80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, apparaissent donc en plus de celui qui était déjà occupé, $\approx -100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, à densité plus faible. La distinction entre ces sites est possible en se basant sur les cartes d'iso-énergie potentielle (figs. III.31, III.32) qui montrent que ces sites sont respectivement localisés près des protons liés au réseau et près du centre des fenêtres 6T.

c) Analyse structurale

Nous rappelons que la méthode MC permet l'étude d'un état à l'équilibre thermique sans aucune considération dynamique. L'étude de la répartition des molécules dans le réseau a principalement été effectuée par l'établissement d'histogrammes de probabilité de présence à une dimension le long d'un des axes x , y , ou z . L'ordonnée $p(r)$ est le nombre de fois que l'on comptabilise un atome (O ou H) dans un intervalle $r+\Delta r$ donné le long d'un des trois axes, au cours de l'analyse. Le nombre obtenu est divisé par le nombre total comptabilisé pour toutes les configurations (une molécule est déplacée à chaque itération du programme MC) et tous les intervalles. L'établissement des fonctions de distribution radiale (FDR) $g(\text{H}_2\text{O}\text{-réseau})$ et $g(\text{H}_2\text{O}\text{-H}_2\text{O})$ a été effectuée sur base de la relation (III.A.75), c'est-à-dire que la distribution des particules est ramenée à une unité de volume.

Analyse d'une configuration du système à l'équilibre

La représentation d'une configuration significative pour chaque valeur N (fig. IV.6) montre que les molécules tendent à former une cage dans les cavités formées aux intersections des canaux à 10 et 8T, en restant éloignées du centre du canal principal. Dans les canaux délimités par 8 sites T, qui de par la structure de notre modèle sont les seuls du réseau à contenir les protons H^+ associés à la présence des atomes d'aluminium, les molécules sont plus proches des parois. Ceci est vérifié pour les quatre simulations, non seulement entre les molécules et les atomes d'hydrogène du réseau, mais aussi avec les autres éléments de la zéolithe (fig. IV.7).

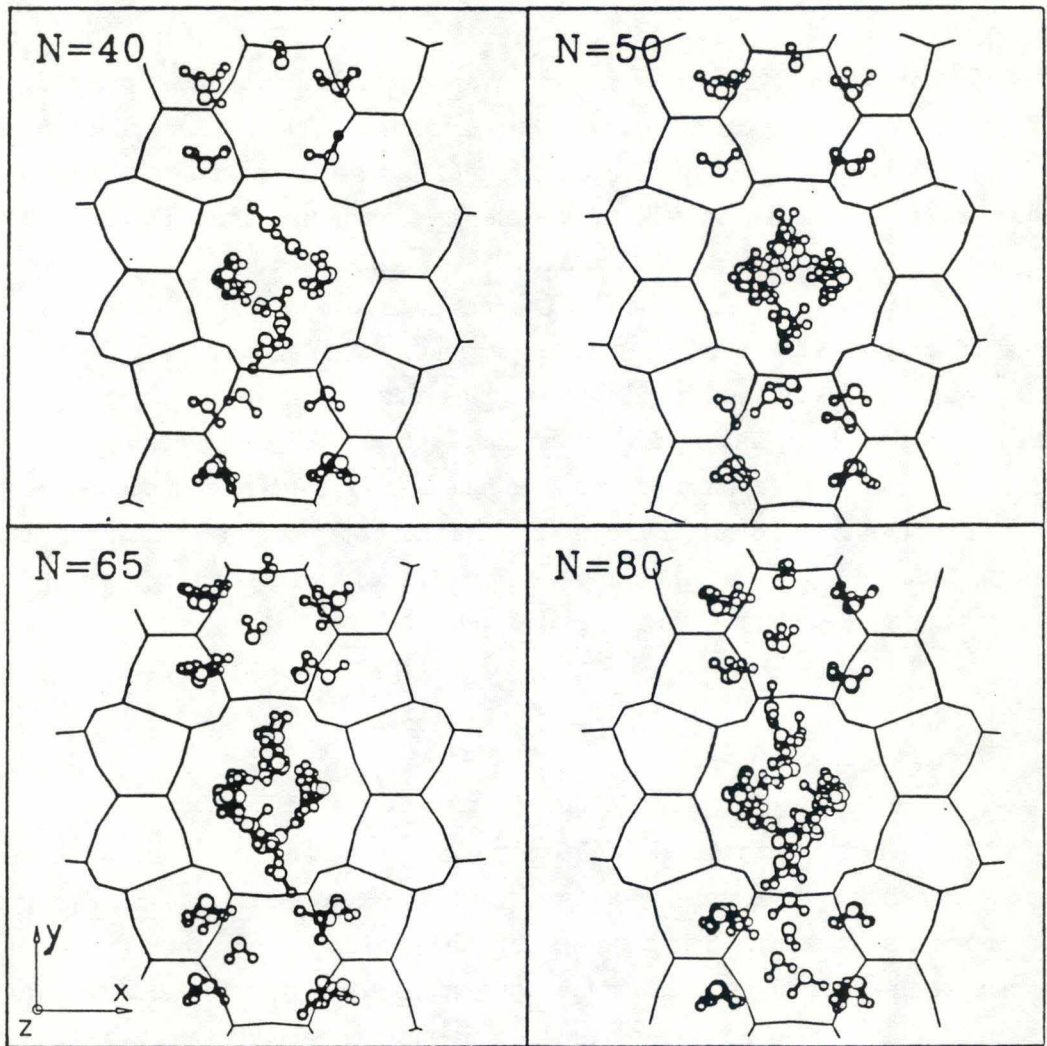


Fig. IV.6 Projection sur un plan xy de la dernière configuration créée lors des simulations MC de l'eau dans la ferriérite (NAT=1250), à 298 K: (a) N=40, (b) N=50, (c) N=65 et (d) N=80.

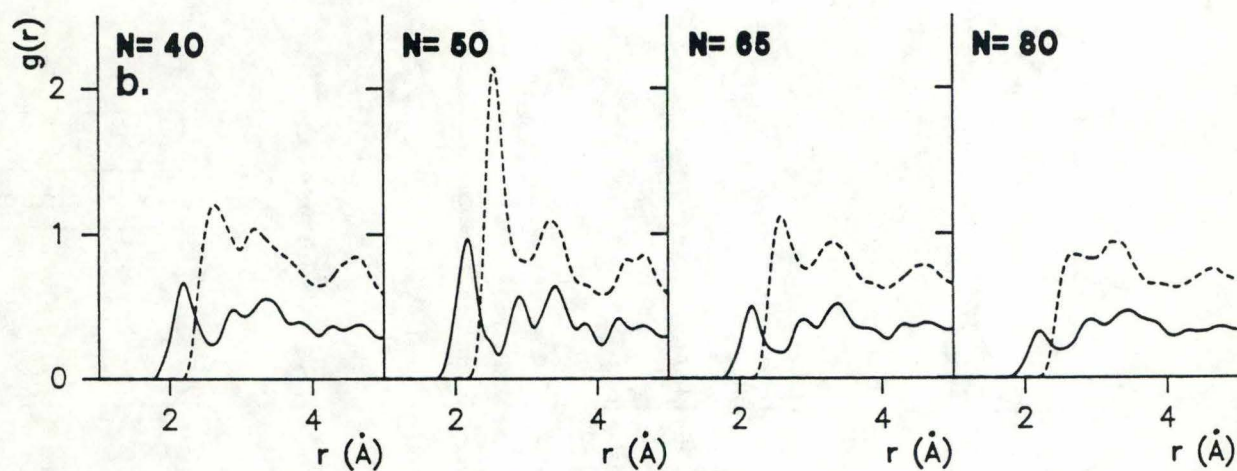
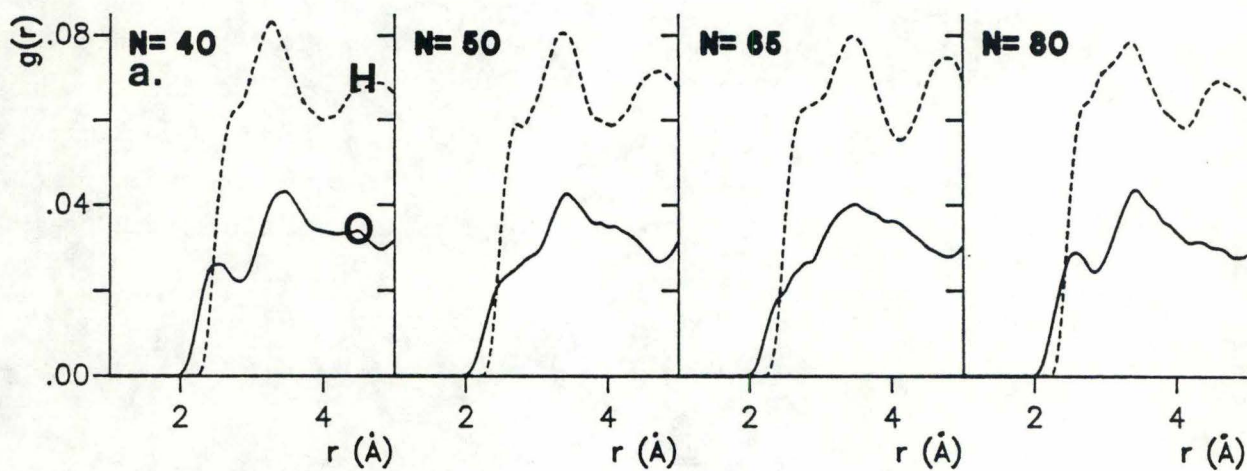


Fig. IV.7 Fonctions de distribution radiale $g(\text{H}_2\text{O}$ -réseau excepté les H) pour les molécules d'eau des deux mailles centrales du modèle de la ferriérite ($\text{NAT}=1250$), à 298 K: (a) molécules appartenant au canal principal, (b) molécules appartenant aux petits canaux.

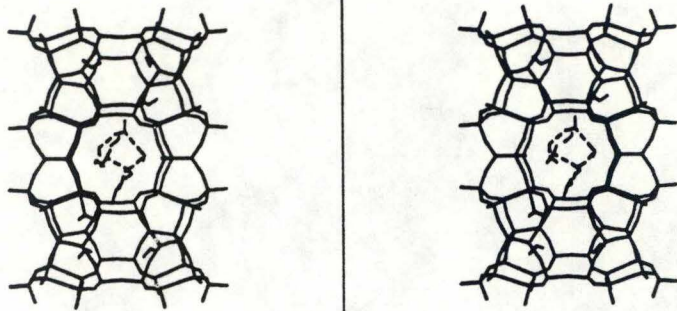


Fig. IV.8 Vue stéréoscopique de la répartition des molécules d'eau de la simulation ($N=80$) dans une maille de la ferriérite. Les liaisons par pont hydrogène sont visualisées par des traits pointillés si leur longueur est comprise entre 1. et 1.73 Å.

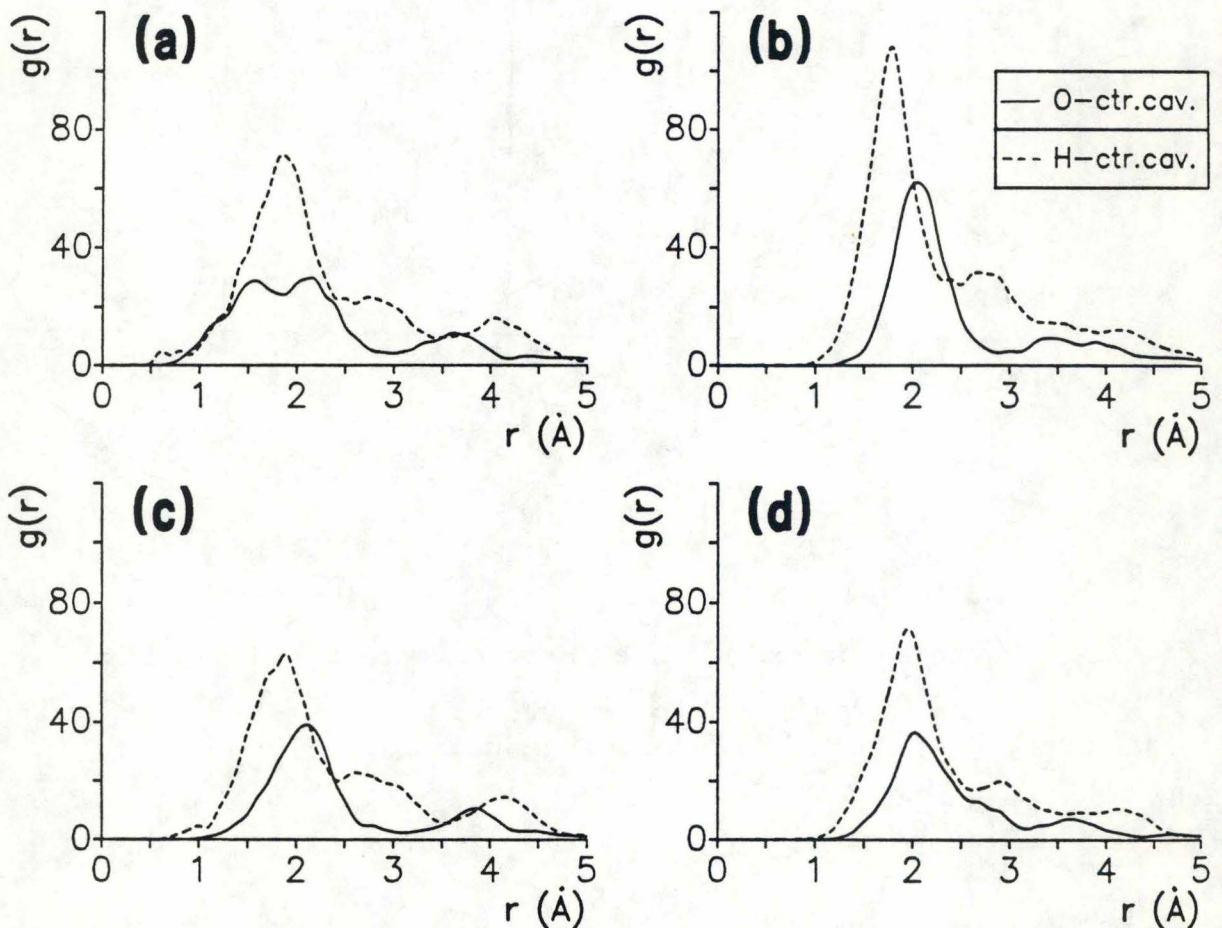
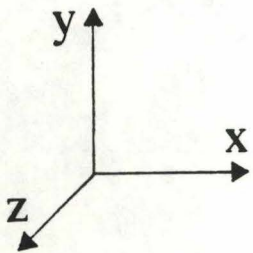


Fig. IV.9 Fonctions de distribution radiale $g(\text{H}_2\text{O}-\text{centre des cavités})$ pour les molécules des deux mailles centrales du modèle de la ferriérite ($\text{NAT}=1250$), à 298 K, pour chaque simulation MC: (a) $N=40$, (b) $N=50$, (c) $N=65$ et (d) $N=80$.

$d_{\min 8T}$ (Å)	$d_{\min 10T}$ (Å)
O: 1.70	O: 2.00
H: 2.20	H: 2.25

d_{\min} est la distance minimale entre les atomes des molécules d'eau (appartenant au canal principal 10T ou aux canaux secondaires 8T) et tous les atomes du réseau excepté les protons.

La figure IV.8 représente une vue stéréoscopique de la répartition des molécules dans une cavité du réseau; elle montre que la formation de liaisons par pont hydrogène (représentées ici sous l'aspect de lignes pointillées) maintient la structure de la cage. L'analyse statistique de la formation de cette cage est réalisée partiellement en établissant les FDR dont l'origine correspond aux points (0, 0, ± 3.735 Å) du modèle, c'est-à-dire les centres des cavités (fig. IV.9). Les molécules n'occupent pas le centre du canal et leur probabilité de présence maximale émerge aux environs de 2 Å pour les atomes d'oxygène (N=40: 1.6-2.1, N=50: 2.1, N=65: 2.1, et N=80: 2.0 Å) et (N=40: 1.9, N=50: 1.8, N=65: 1.9, et N=80: 2.0 Å) pour les atomes d'hydrogène. La formation de telles cages est semblable à un processus "observé" par simulation MC des interactions hydrophobes de molécules d'eau avec une molécule de méthane [III.31, III.126a]. L'eau forme une structure de type "clathrate" d'environ 20 molécules autour de la molécule de méthane. Dans notre cas, cette structure se forme sans inclusion d'une molécule hydrophobe mais sous l'effet d'interactions attractives avec le réseau. Toutefois, la taille de la "cage" est réduite.

On remarque également que bien que les effets de bord soient largement présents aux extrémités ($y \approx \pm 10$ Å), les molécules des canaux 8T occupent des sites bien particuliers dans le réseau, de part et d'autres des atomes d'aluminium. En conclusion, les molécules suivent la répartition que l'on pourrait prédire à l'aide des cartes de potentiel (fig. III.32), ce qui montre que les interactions eau-réseau sont dominantes. Ceci est confirmé par les valeurs quasi nulles des énergies d'interaction eau-eau.

Analyse statistique de la répartition des molécules dans le réseau

Lors d'une simulation MC, seules les analyses statistiques ont réellement une signification physique. Les variations de l'énergie interne de configuration sont reliées aux variations des répartitions moléculaires "observées" en fonction du nombre N. L'augmentation de l'énergie totale $\langle U_c \rangle$ de N=40 à N=50 et de N=65 à N=80 est associée à une élévation de l'énergie d'interaction eau-réseau, pas nécessairement parce que les molécules sont plus proches du réseau (les fonctions FDR pour N=40 et N=80 H₂O-réseau ne présentent pas de déplacement significatif en r) (fig. IV.7), mais surtout parce que les réarrangements entre molécules pour stabiliser l'interaction WW sont tels que l'orientation de celles-ci par rapport au réseau n'est plus optimale. L'énergie eau-eau quant à elle diminue puisque des liaisons par pont hydrogène sont formées à plus haut taux de recouvrement (fig. IV.10). D'après ces figures, la destruction des interactions telles qu'elles existent dans l'eau liquide est mise en évidence par le fait qu'il n'apparaît plus qu'un seul pic dans la fonction $g(O-O)$. Comme

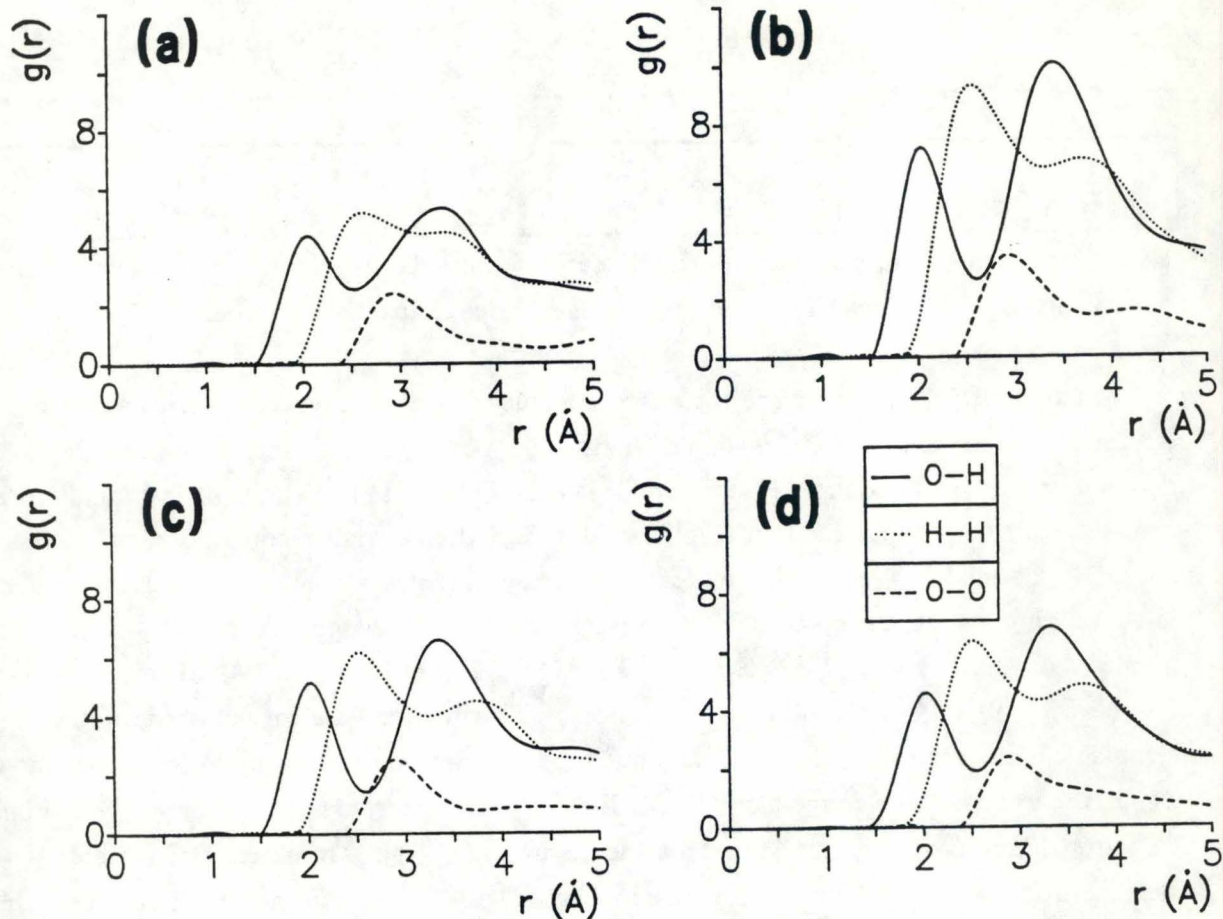


Fig. IV.10 Fonctions de distribution radiale $g(\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O})$ de l'eau dans les deux mailles centrales de la ferriérite ($\text{NAT}=1250$), à 298 K, pour chaque simulation MC: (a) $N=40$, (b) $N=50$, (c) $N=65$, et (d) $N=80$.

O dist. along the Y axis
 $N = 50$

O dist. along the Y axis
 $N = 65$

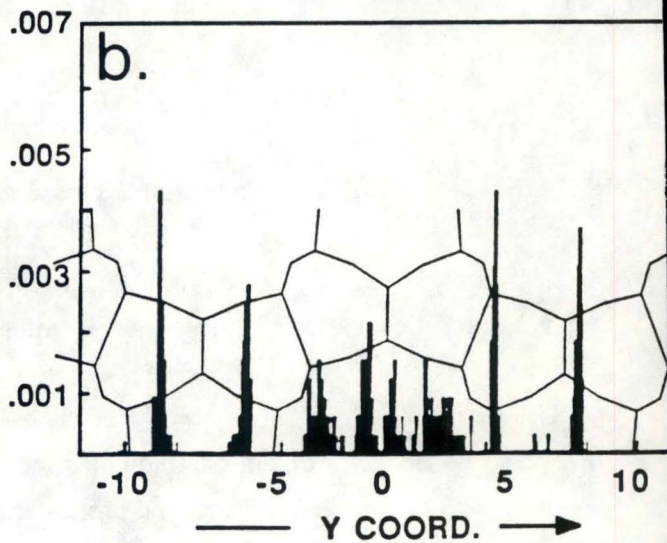
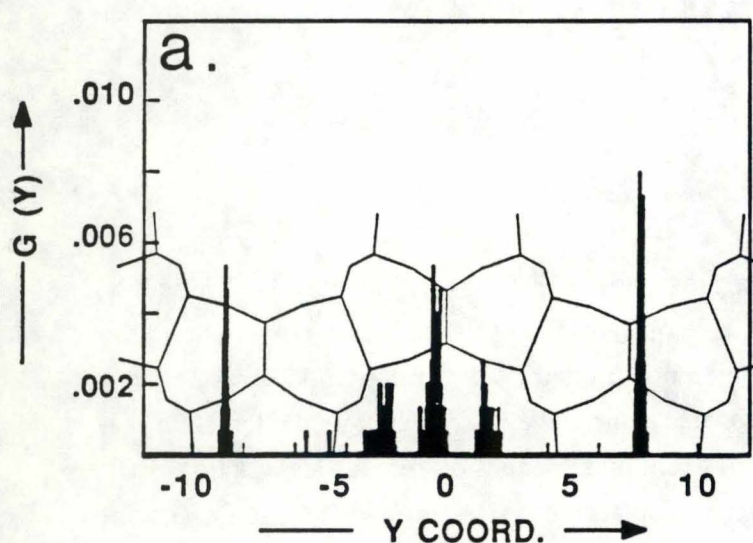
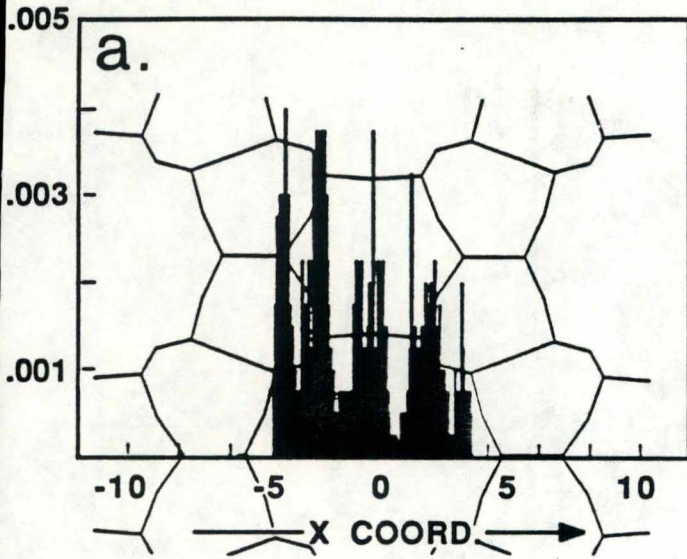


Fig. IV.11 Histogrammes de probabilité de présence le long de l'axe y des atomes d'oxygène de l'eau dans la ferriérite ($\text{NAT}=1250$), à 298 K, pour les simulations MC: (a) $N=50$ et (b) $N=65$.

H dist. along the X axis
 $N = 80$



H dist. along the Y axis
 $N = 80$

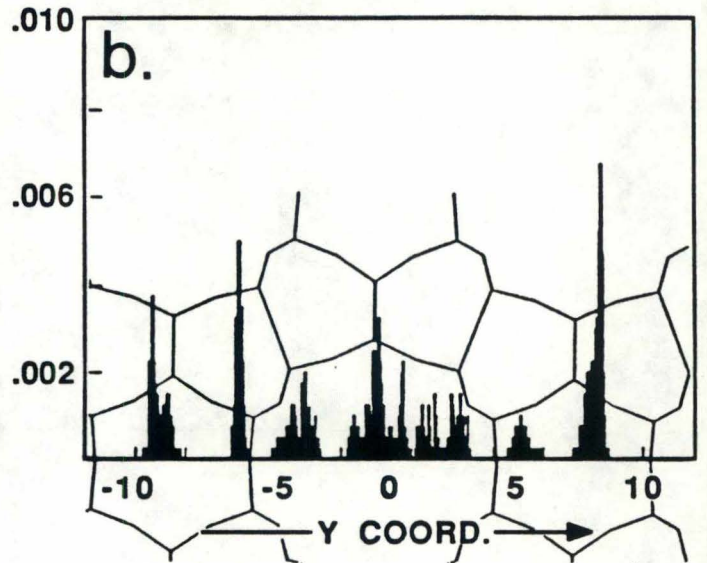


Fig. IV.12 Histogrammes de probabilité de présence des atomes d'hydrogène pour la simulation MC de l'eau ($N=65$) dans la ferriérite ($NAT=1250$), à 298 K, le long des axes: (a) x et (b) y.

H dist. along the Z axis
 $N = 65$

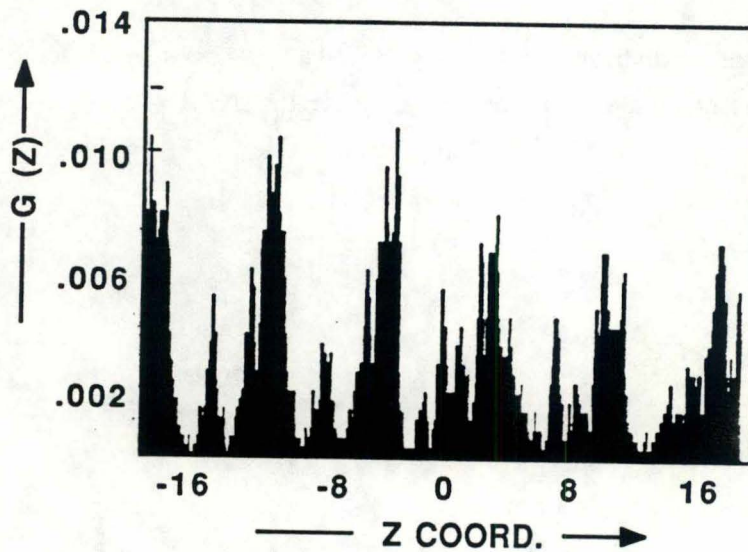


Fig. IV.13 Histogrammes de probabilité de présence le long de l'axe z des atomes d'hydrogène de l'eau ($N=80$) dans la ferriérite ($NAT=1250$), à 298 K.

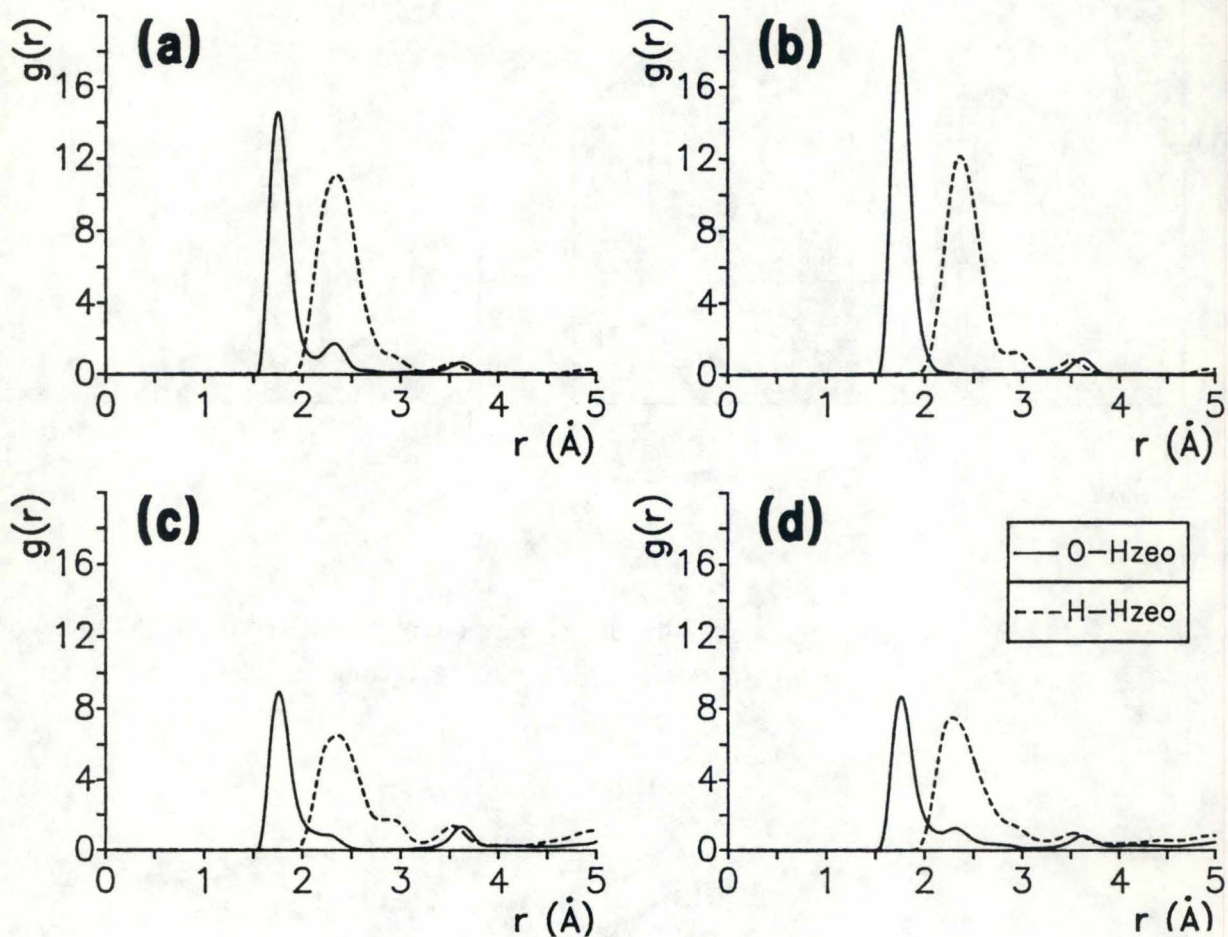


Fig. IV.14 Fonctions de distribution radiale $g(\text{H}_2\text{O}-\text{H}_{\text{réseau}})$ pour les molécules des deux mailles centrales et des petits canaux du modèle de la ferriérite ($\text{NAT}=1250$), à 298 K, pour chaque simulation MC: (a) $N=40$, (b) $N=50$, (c) $N=65$ et (d) $N=80$.

dans le cas de l'eau liquide, l'atome d'oxygène a plutôt tendance à s'entourer d'atomes d'hydrogène puisque le premier pic de la fonction $g(\text{O-H})$ apparaît avant celui de la fonction $g(\text{O-O})$. La distance entre ces deux pics est de 0.88 \AA , ce qui permet de conclure que la liaison hydrogène a perdu son caractère linéaire ($1. \text{ \AA}$ dans le cas de l'eau liquide). La formation des liaisons par pont hydrogène aux densités plus élevées est mise en évidence en calculant le rapport des intégrations du pic $g(\text{O-H})$ de $0. \text{ \AA}$ à 2.4 \AA et du pic $g(\text{O-O})$ intégré de $0. \text{ \AA}$ à 4.0 \AA . On obtient les valeurs suivantes: 3.54 pour $N=40$, 3.74 pour $N=50$, 3.48 pour $N=65$ et 4.07 pour $N=80$. Toutefois, un changement dans la répartition des molécules d'eau entre $N=50$ et $N=65$ est observé (fig. IV.11). De nouvelles positions (sites plus stables), mises en évidence par l'apparition de pics aux environs de $\pm 5 \text{ \AA}$, sont occupées par des molécules. L'établissement de tels histogrammes montre que les positions des pics de l' H_{eau} correspondent aux atomes d'oxygène du réseau (fig. IV.12), centres directeurs de la répartition des molécules dans les canaux, outre les sites aluminiques. Les fonctions de distribution $p(z)$ mettent en évidence les canaux délimités par 8 sites T intersectant les pores principaux (fig. IV.13). Les molécules évitent donc les positions au centre des cycles à 6 pièces. Le fait d'observer des pics bien localisés sur les histogrammes montre que statistiquement, les molécules ont peu de chance de s'éloigner de leur site d'intrication. Par contre, dans le canal principal, les pics sont plus larges, ce qui montre que les molécules occupent des sites moins bien définis.

L'établissement des FDR calculées selon la relation (III.A.75) montre que les distances $O_{\text{eau}} - H_{\text{réseau}}$ (fig. IV.14) sont de l'ordre de 1.7 \AA à 1.8 \AA . Notons ici que puisque la répartition des molécules d'eau est inhomogène, nous n'analysons que les pics des FDR représentant les plus proches voisins. Nous nous sommes également limité à l'étude de la distribution des molécules d'eau appartenant aux petits canaux autour des protons du réseau puisque ceux-ci sont localisés dans les canaux à 8T. Comme attendu, nous remarquons que les atomes d'oxygène sont orientés vers les protons puisque le pic de la FDR $g(O_{\text{eau}}-H_{\text{réseau}})$ est situé à une distance plus courte ($\approx 1.8 \text{ \AA}$) que le premier pic de la fonction $g(H_{\text{eau}}-H_{\text{réseau}})$ ($\approx 2.4 \text{ \AA}$). L'effet orientationnel est dominé par les interactions électrostatiques. La distance entre les deux sommets est de l'ordre de 0.6 \AA ce qui pourrait correspondre à une orientation symétrique des molécules par rapport au proton (si l'on considère un seul pic pour la distribution $g(H_{\text{eau}}-H_{\text{réseau}})$ comme présentée à la figure III.31b.

IV.B.2. Simulation d'un système avec périodicité

L'étude du système eau-ferriérite a été poursuivie en introduisant l'influence du réseau environnant par le biais de la périodicité. L'environnement a été simulé par l'utilisation des conditions de périodicité aux limites programmées via la convention de l'image minimale (IM). Ces simulations sont effectuées pour atteindre deux objectifs. Le premier est de s'assurer que la taille de la boîte de simulation et les conditions de périodicité aux limites ne biaisent pas la répartition des molécules, et le second consiste à vérifier que le potentiel eau-réseau tient compte des effets à longue portée. Pour ce premier problème, on peut *a priori* conclure que dans le cas de systèmes zéolithiques qui sont périodiques par leur nature, la répartition périodique des molécules dans les mailles successives est

forcée par les interactions eau-réseau. Ce phénomène pourrait cependant être biaisé, en ce sens que la périodicité n'apparaîtrait que toutes les n mailles ($n > 1$), si les interactions entre molécules adsorbées étaient dominantes, ce qui n'est pas le cas pour le système que nous traitons. Nous avons déjà signalé que la convention IM nous posait certains problèmes lors de la simulation par la dynamique moléculaire. La méthode MC, moins exigeante, est alors le seul moyen à notre disposition pour obtenir des informations sur le système simulé sous de telles conditions. Dans ce but, plusieurs simulations ont été réalisées et comparées pour un même système de taille variable. Les résultats obtenus sont également comparés avec les observations des systèmes précédents dont la modélisation n'inclut pas les effets de l'environnement.

a) Conditions de simulation

Les simulations sont toutes effectuées à 298 K, pour une densité de 5.5 molécules par maille. Le modèle zéolithique est tel que la longueur minimale d'un demi côté approche 8 Å, la distance à laquelle les interactions eau-eau deviennent négligeables [III.93]. Le nombre de mouvements par molécule lors de l'étape de production est d'environ 10000. Le tableau suivant résume les caractéristiques du système et les valeurs énergétiques obtenues.

NAT	N	n ^{bre} de conf. pour l'équil.	n ^{bre} de conf. pour l'analyse	$\langle W/W \rangle$ (kJ.mol ⁻¹)	$\langle W/Z \rangle$ (kJ.mol ⁻¹)	$\langle U_c \rangle$ (kJ.mol ⁻¹)
224	11	210250	110250 28% acceptées	-9.62±0.08	-101.50±0.13	-111.17±0.13
448	22	441000	220500 24% acceptées	-7.91±0.13	-112.84±0.13	-120.79±0.08
896	44	880800	440400 36% acceptées	-9.96±0.08	-108.11±0.04	-118.07±0.04

Les dimensions du réseau constitué de 224, 448 et 896 atomes sont respectivement de ($2a = a, 2b = b, 2c = c$), ($2a = a, 2b = 2b, 2c = 2c$), ($2a = a, 2b = 2b, 2c = 4c$), avec $a = 19.15$ Å, $b = 14.12$ Å, $c = 7.47$ Å. La taille de la boîte est progressivement accrue dans les directions selon lesquelles les molécules sont susceptibles de passer d'une maille à une autre, c'est-à-dire selon y et z .

b) Influence de la périodicité sur les résultats énergétiques et la répartition des molécules dans le réseau

Ces conditions de simulation fournissent des résultats irréalistes par comparaison avec les résultats précédents. Les énergies internes de configuration $\langle U_c \rangle$ présentent un caractère beaucoup trop attractif. On peut également observer que ces valeurs varient avec la taille du système. Une

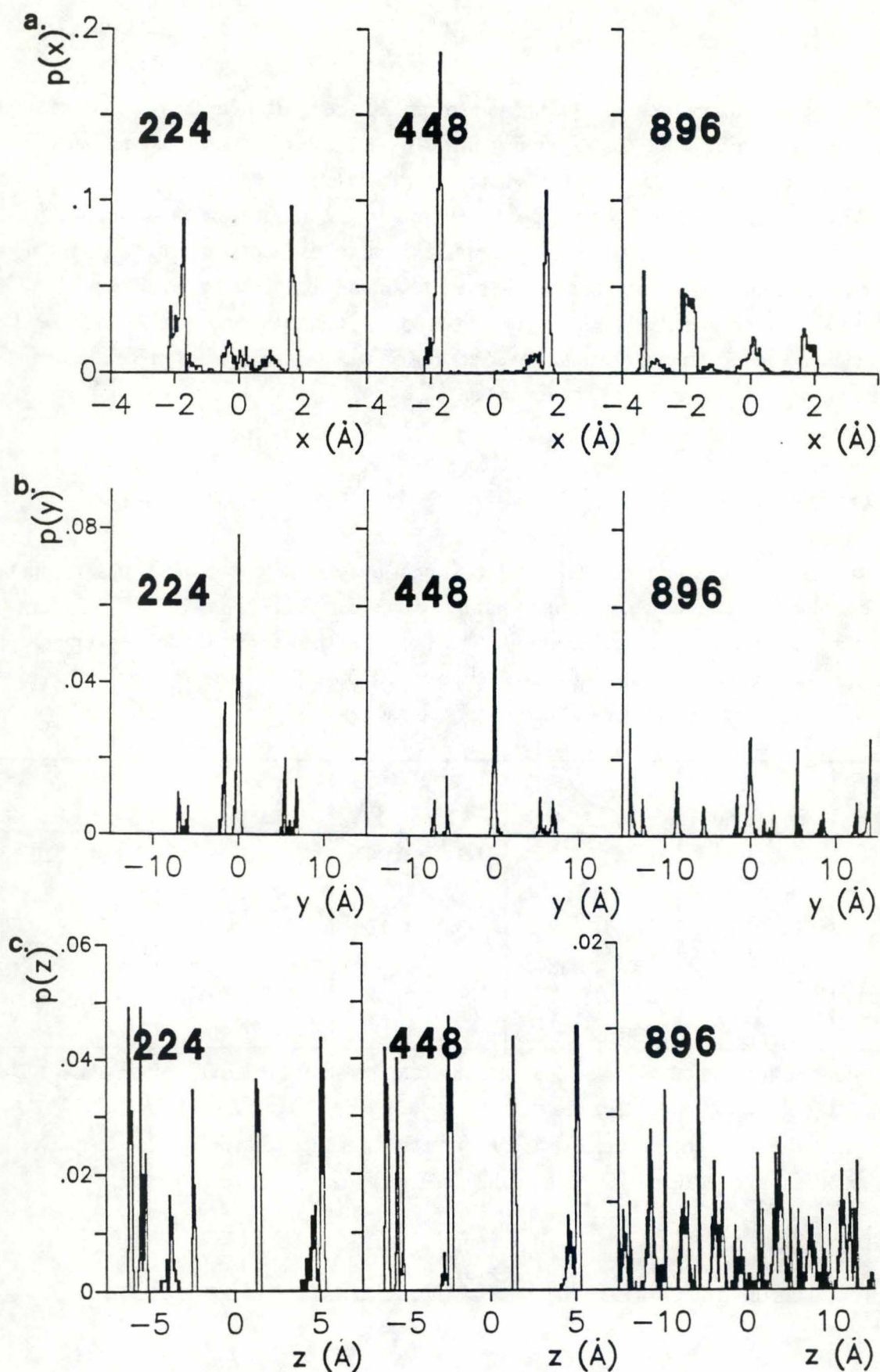


Fig. IV.15 Histogrammes de probabilité de présence des atomes d'oxygène de l'eau dans la ferriérite, à 298 K, le long des axes (a) x, (b) y, et (c) z pour les simulations MC: NAT=224 et N=11, NAT=448 et N=22, NAT=896 et N=44.

conclusion s'impose donc: le potentiel d'interaction formulé par l'équation III.C.24 ne permet pas de tenir compte des effets à longue portée lors de l'introduction de la périodicité dans les calculs.

L'établissement d'histogrammes de probabilité de présence (fig. IV.15) des atomes d'oxygène dans les canaux fait apparaître, en règle générale et en accord avec le caractère fortement attractif des interactions, des pics plus localisés que dans le cas négligeant l'environnement. On observe que les distributions selon l'axe y pour les simulations caractérisées par NAT=224 et NAT=448 sont plus ou moins semblables et que cette distribution $p(y)$ acquiert un caractère périodique pour NAT=896. Le fait d'accroître la taille du système selon l'axe y conserve donc la distribution $p(y)$ pour les simulations NAT=224 et NAT=448. Selon l'axe z , les distributions NAT=224 et NAT=448 sont semblables alors que $p(z)$ est largement modifiée pour le modèle NAT=896. Dans le cas de ce dernier modèle pour lequel la longueur de la boîte de simulation est doublée selon z , les positions des divers pics sont moins localisées que dans les deux premiers cas pour lesquels les extrémités de la boîte ne sont même pas occupées (périodicité $-7.47, 0., 7.47 \text{ \AA}$). Une approche plus détaillée de ces histogrammes de probabilité de présence fait ressortir un comportement "oscillatoire" mis en évidence par le tableau récapitulatif ci-dessous qui reporte les positions approximatives des pics:

	NAT=224	NAT=448	NAT=896
x	autour de $0. \text{ \AA}$	pas de molécule en $0. \text{ \AA}$	autour de $0. \text{ \AA}$
y	apparition d'un pic de part et d'autre de $0. \text{ \AA}$	aucun pic latéral à proximité directe de $p(0)$	apparition de pics de part et d'autre de $0. \text{ \AA}$

Ce caractère oscillant apparaît aussi au niveau des résultats énergétiques, mais pour être totalement généralisé, il nécessiterait un plus grand nombre de simulations faisant appel à des tailles de boîte différentes.

IV.B.3. Simulation d'un système avec périodicité et interactions électrostatiques à longue portée

a) Conditions de simulation

Au départ d'une configuration caractérisée par $N=33$ molécules d'eau dans un réseau constitué de NAT=522 atomes (4 mailles) à 298 K, une première étape d'équilibrage est effectuée sans le calcul des interactions électrostatiques à longue portée pour diminuer l'énergie sans dépenser trop de temps de calcul. Ensuite, la méthode des Sommes d'Ewald (SE) est introduite ($2\alpha = 4.$) et 382000 itérations sont effectuées pour équilibrer thermiquement le système (fig. IV.16) avec un pourcentage de mouvements acceptés égal à 53,1 % (déplacements maximum permis: $\Delta r = 0.3 \text{ \AA}$, $\Delta\phi = 18^\circ$).

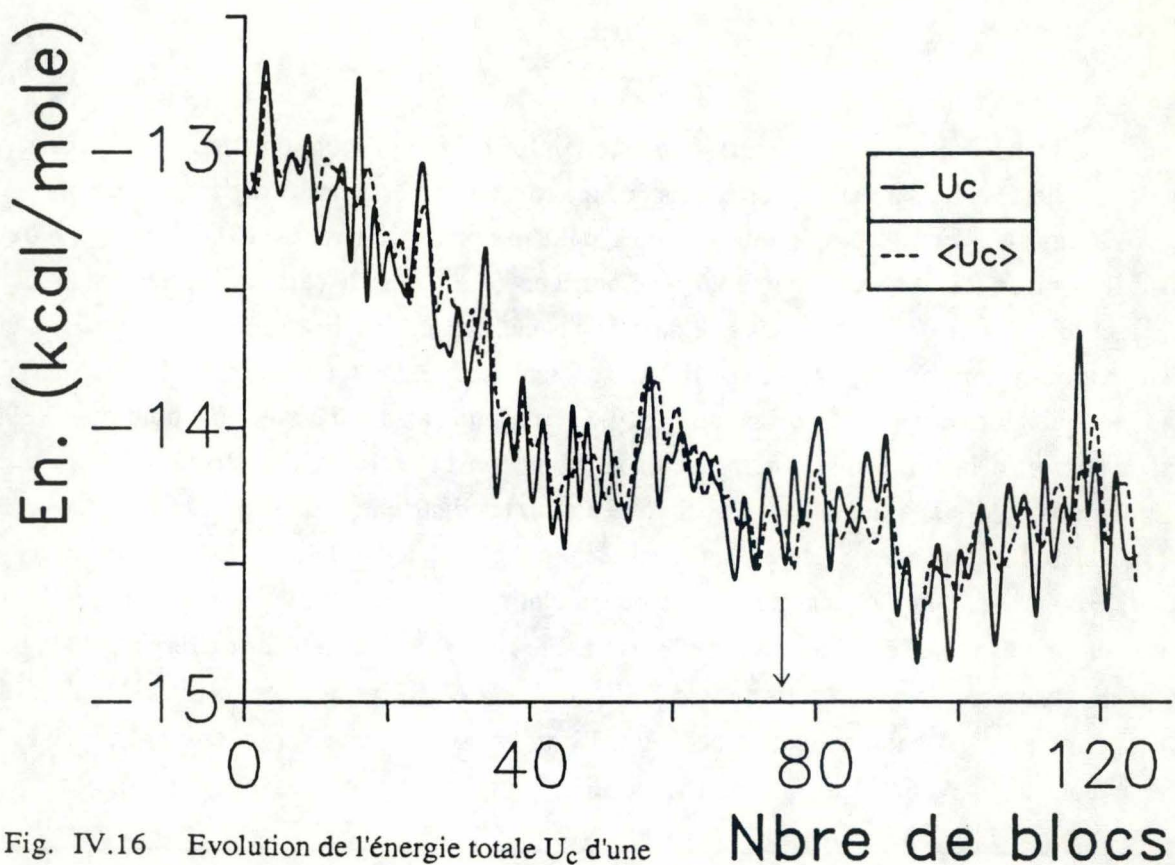


Fig. IV.16 Evolution de l'énergie totale U_c d'une configuration et de l'énergie moyenne $\langle U_c \rangle_n$ sur n configurations successives au cours d'une simulation MC de l'eau ($N=33$) dans la ferriérite ($NAT=522$), à 298 K. $n=5000$ pour l'équilibrage et $n=6600$ pour l'analyse.

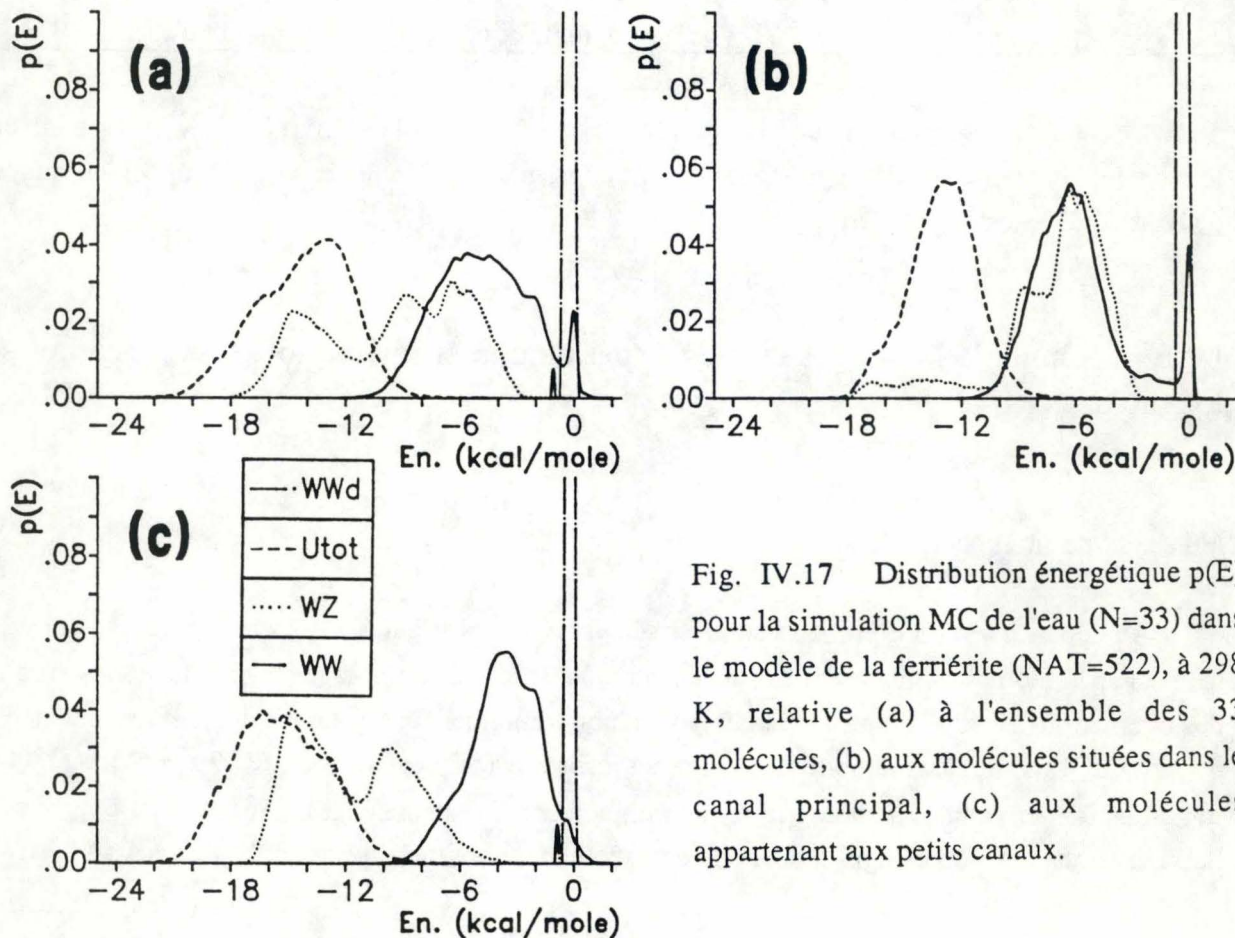


Fig. IV.17 Distribution énergétique $p(E)$ pour la simulation MC de l'eau ($N=33$) dans le modèle de la ferriérite ($NAT=522$), à 298 K, relative (a) à l'ensemble des 33 molécules, (b) aux molécules situées dans le canal principal, (c) aux molécules appartenant aux petits canaux.

L'étape de production est effectuée en imposant 10000 mouvements par molécule, à savoir 330000 itérations (dont 52,4 % sont acceptées).

b) Résultats énergétiques

Les résultats thermodynamiques sont les suivants (temps CPU-FPS 164 pour l'étape d'analyse = 12h08'): $\langle W/W \rangle = -4.77 \pm 0.03$, $\langle W/Z \rangle = -9.61 \pm 0.02$, $\langle U_c \rangle = -14.38 \pm 0.02$ kcal.mol⁻¹. La chaleur d'adsorption théorique calculée au départ de $\langle U_c \rangle$ est de $60.15 + (8.314 \cdot 10^{-3} \cdot 298) = 62.63$ kJ.mol⁻¹, et se rapproche fortement de la valeur expérimentale ≈ 59 kJ.mol⁻¹ [III.198]. Dans le cas précédent avec conditions de périodicité aux limites (PBC) et conditions de l'Image Minimale (IM), les interactions eau-réseau étant fortement attractives, elles dominaient largement en valeur absolue et par leur effet orientationnel les interactions eau-eau, permettant dès lors l'existence de configurations répulsives entre molécules d'eau. Dans le cas présent, le réseau laisse certaines libertés de réorientation aux molécules et l'énergie $\langle W/W \rangle$ devient moins répulsive (plus négative). Cela se traduit par un taux d'acceptation des mouvements plus élevé, $\approx 52\%$ au lieu de $\approx 30\%$. De ce point de vue, le système NAT=896 est plus proche du cas présent. Si la valeur moyenne des interactions est de -59 kJ.mol⁻¹, cette énergie se distribue de la manière suivante (fig. IV.17). Les distributions $p(E)$ sont établies pour des intervalles d'énergie ΔE de 0.25 kcal.mol⁻¹. La gamme des énergies adoptées par WW est quasi-identique aux simulations sans périodicité, avec toutefois un pic additionnel aux alentours de 0. kcal.mol⁻¹ qui montre que dans le canal principal, certaines molécules sont réellement peu liées. Les conclusions tirées dans le premier cas (sans PBC) restent valables si l'on élimine de la comparaison ce premier pic. Dans les canaux 10T, les interactions WW sont du même ordre de grandeur que les énergies WZ (les pics se superposent quasiment). Puisque la fonction $p(WW)$ reste localisée aux mêmes énergies que dans le premier cas traité sans effet de l'environnement, les conditions présentes ramènent les interactions WZ vers les énergies moins négatives. Deux sites énergétiquement plus stables sont localisés dans les canaux délimités par 8T (fig. IV.17c), aux environs de $-15.$ et $-9.$ kcal.mol⁻¹.

Si l'on compare les déplacements moléculaires effectués entre deux configurations successives (fig. IV.18), on remarque que la distribution des atomes d'hydrogène est plus étendue dans le cas présent (fig. IV.18a) que lorsque le système ne subit pas les effets de l'environnement infini (fig. IV.18b). La réorientation est donc plus probable alors que la probabilité de translation est quasi identique.

c) Résultats structuraux

La répartition des molécules dans le réseau pour la dernière configuration créée par l'étape de production est représentée à la figure IV.19. L'étude statistique de la structure "cage" annoncée précédemment et formée dans les cavités est reportée à la figure IV.20 qui montre que les atomes

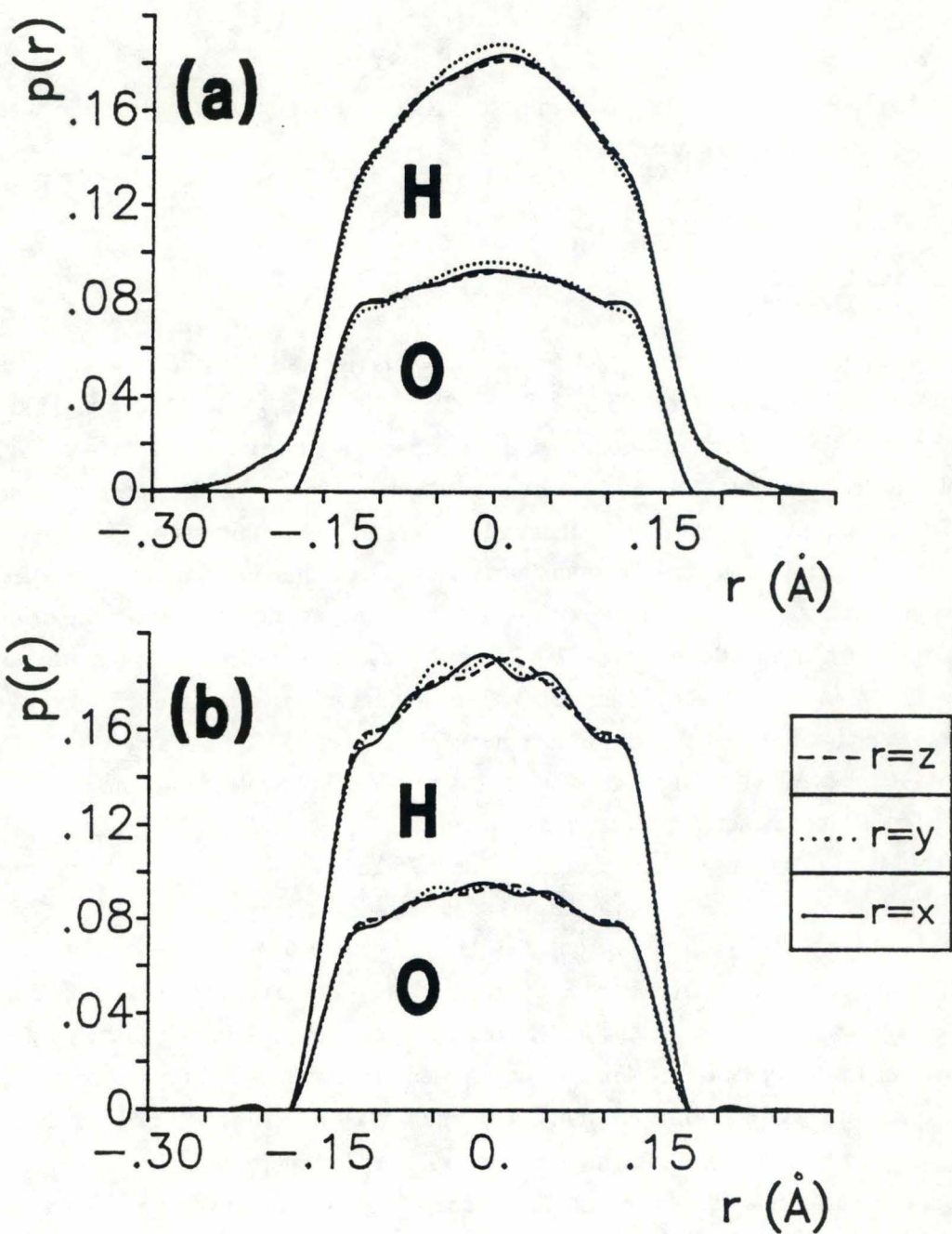


Fig. IV.18 Distribution des déplacements moléculaires entre deux configurations successives de l'eau dans la ferriérite, à 298 K, pour les simulations MC (a) $N=33$, $NAT=522$, avec périodicité et effets électrostatiques à longue portée, et (b) $N=80$, $NAT=1250$, sans effet de l'environnement.

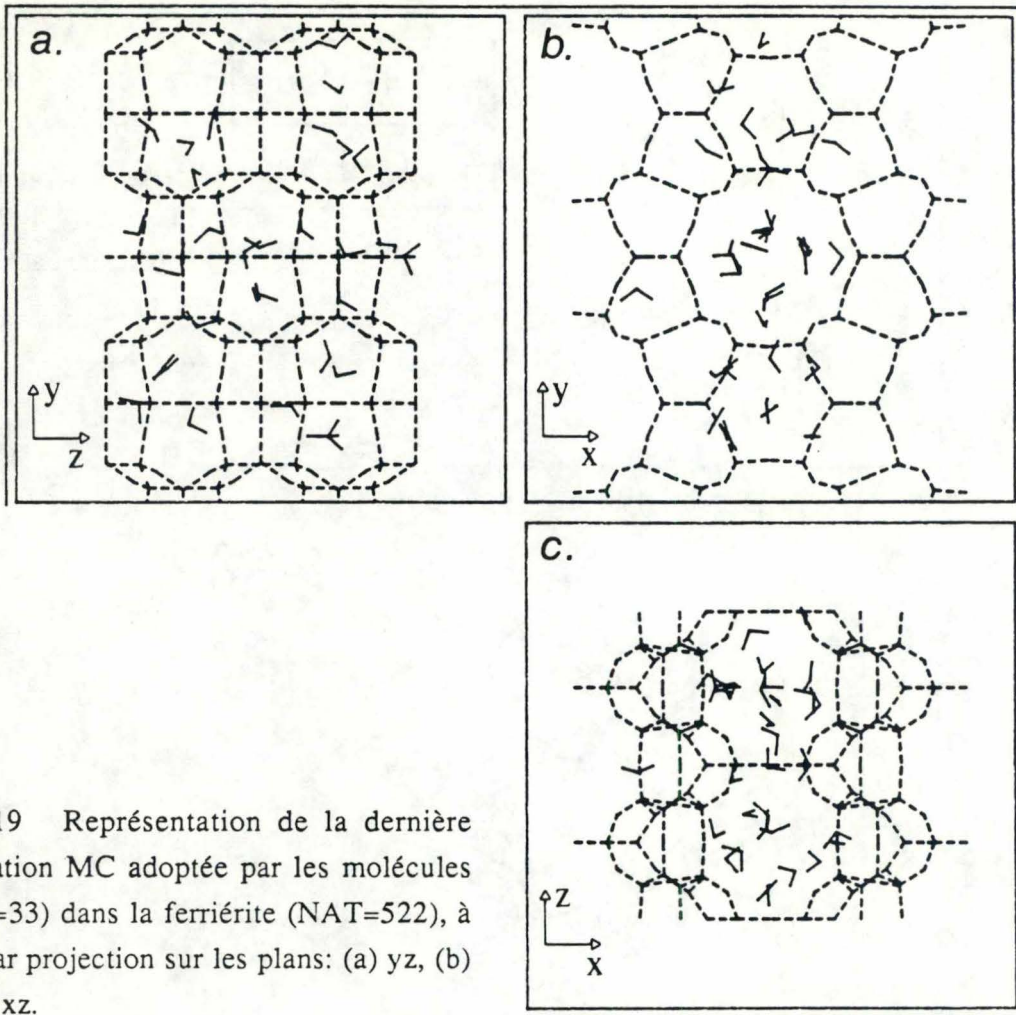


Fig. IV.19 Représentation de la dernière configuration MC adoptée par les molécules d'eau ($N=33$) dans la ferriérite ($NAT=522$), à 298 K, par projection sur les plans: (a) yz, (b) xy, et (c) xz.

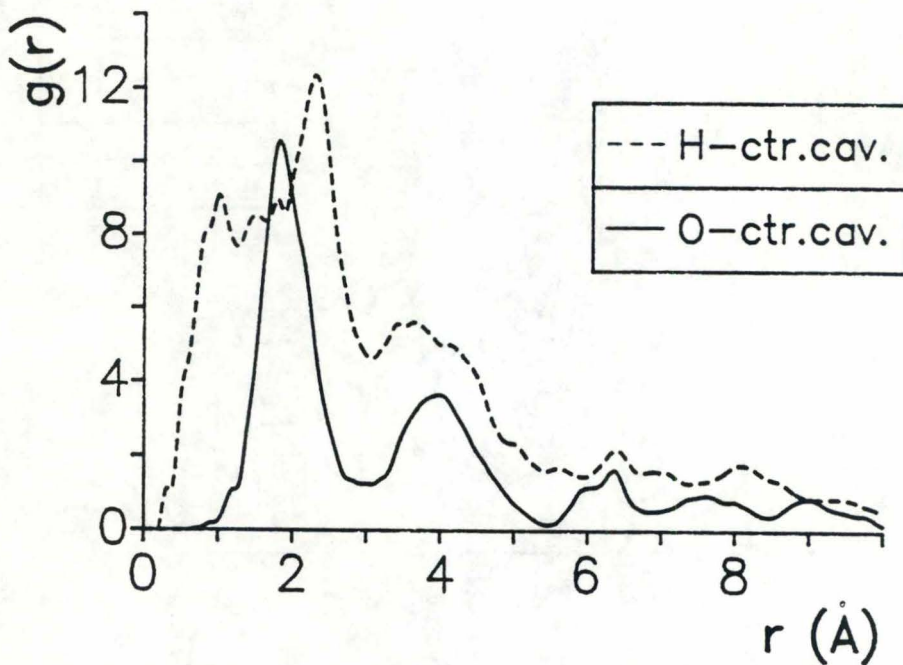


Fig. IV.20 Fonctions de distribution radiale $g(\text{H}_2\text{O}-\text{centre des cavités})$ pour la simulation MC de l'eau ($N=33$) dans la ferriérite ($NAT=522$), à 298 K.

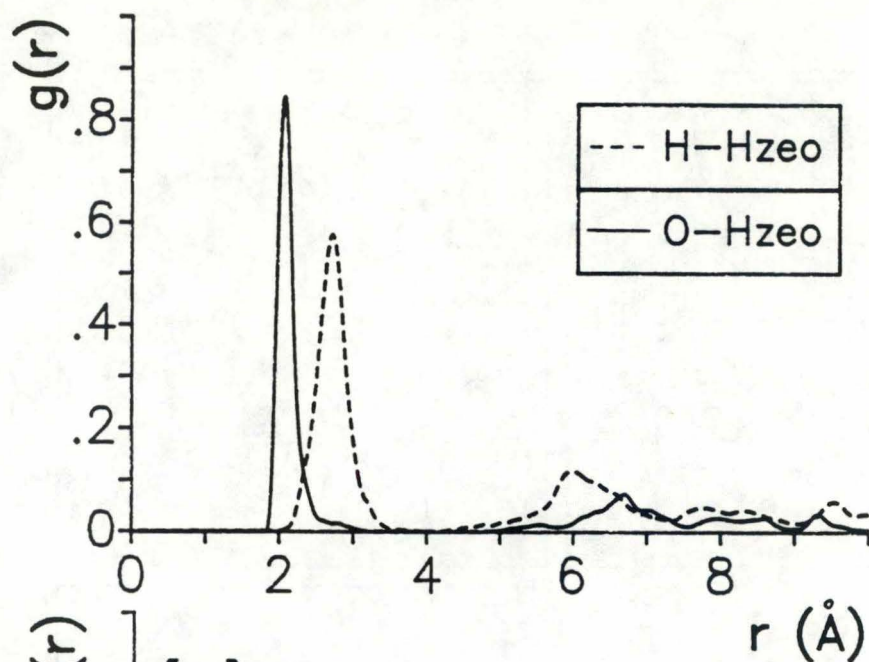


Fig. IV.21 Fonctions de distribution radiale $g(\text{H}_2\text{O}-\text{H}_{\text{réseau}})$ pour la simulation MC de l'eau ($N=33$) appartenant aux petits canaux de la ferriérite (NAT=522), 298 K.

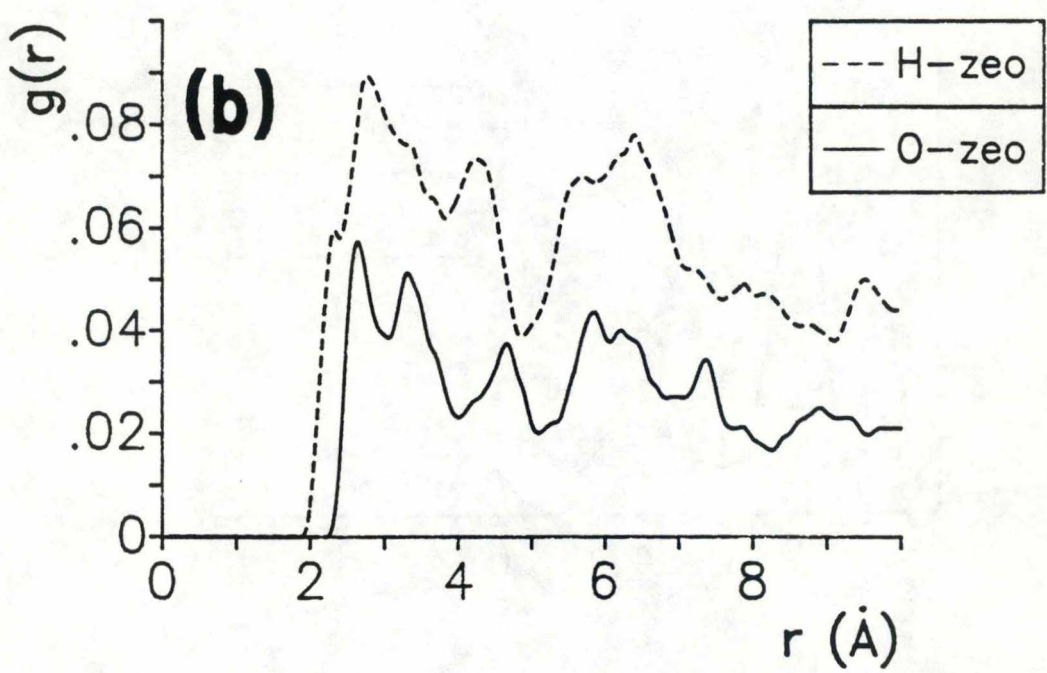
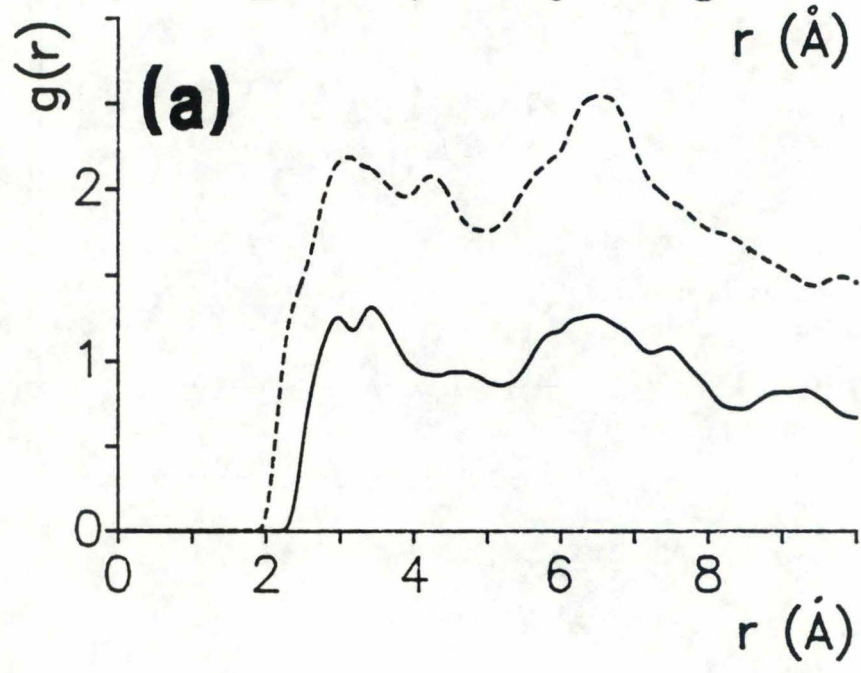


Fig. IV.22 Fonctions de distribution radiale $g(\text{H}_2\text{O}-\text{réseau excepté les H})$ pour la simulation MC de l'eau ($N=33$) dans la ferriérite (NAT=522), à 298 K: (a) molécules appartenant au grand canal de la ferriérite, (b) aux petits canaux.

d'oxygène des molécules d'eau sont assez bien localisés et qu'ils forment une seule couche aux environs de 2 Å. Les atomes d'hydrogène sont caractérisés par une probabilité de présence accrue au centre du canal par rapport aux systèmes traités sans périodicité. En effet, dans le cas présent, les atomes d'hydrogène occupent, avec une probabilité toutefois relativement faible: 0.0039, une zone de rayon 1 Å (correspondant à l'apparition du pic de présence de l'H pour les simulations sans périodicité) autour du centre du grand canal. Ceci est cohérent avec le principe de mobilité accrue des atomes d'hydrogène (fig. IV.18).

La distribution des molécules des petits canaux autour des atomes d'hydrogène du réseau (fig. IV.21) montre que la distance minimale $O_{\text{eau}}-H_{\text{réseau}}$ est de 1.9 Å au lieu de 1.5 Å sans effet de l'environnement. La distribution atteint un maximum à une distance de 2.1 Å. Les atomes d'hydrogène sont quant à eux distribués majoritairement en 2.2 Å et 2.7 Å, avec un minimum en 1.8 Å. Ces distances minimales montrent que les atomes d' H_{eau} sont tournés vers les protons du réseau, avec une probabilité toutefois très faible.

A l'opposé des systèmes traités sans périodicité, les différences de distances minimales entre les molécules situées soit dans les petits canaux, soit dans le canal principal, et les parois du réseau (excepté les atomes d'hydrogène) présentent des variations moins grandes (fig. IV.22) et même des tendances inverses. Les distances minimales sont:

$d_{\text{min}8\text{T}}$ (Å)	$d_{\text{min}10\text{T}}$ (Å)
O: 2.2	O: 2.1
H: 1.9	H: 1.8

d_{min} est la distance minimale entre les atomes des molécules d'eau (appartenant au canal principal ou aux canaux secondaires) et tous les atomes du réseau excepté les protons.

Les histogrammes de probabilité de présence (fig. IV.23) montrent que même si la taille du système est accrue ($-14.12 < y < 14.12$ Å) par rapport au modèle zéolithique cylindrique, les molécules restent localisées dans le canal principal central et de part et d'autre des protons du réseau situés en ± 7.06 Å (fig. IV.23b). Cette situation est très stable et pour la quitter, il semble que des molécules en interaction avec les $H_{\text{réseau}}$ doivent rompre leur "liaison" avec le réseau pour pouvoir permettre une relaxation ultérieure du système. L'aspect général des histogrammes selon x , y , et z (fig. IV.23) reste semblable aux simulations sans effet de l'environnement (figs. IV.11-13). Toutefois, selon y , les pics sont moins localisés que dans les deux cas précédents (sans effet de l'environnement, et avec périodicité), même dans les petits canaux où les sites d'interaction sont plus attractifs. La probabilité de passage d'un site vers un autre augmente, ce qui peut laisser supposer que si on accroît considérablement la longueur de la simulation, les molécules pourraient occuper ultérieurement des positions en $|y| > 11$ Å. Il faut donc considérer que les molécules adsorbées ne sont pas dans une situation d'équilibre (au sens de Boltzmann) correspondant à une distribution plus périodique mais uniquement dans le volume limité au grand canal, puisqu'elles n'ont pas accès librement à tous les sites énergétiquement stables. Expérimentalement cela s'observe par des anomalies dans l'évolution des chaleurs d'adsorption en fonction du recouvrement [III.180]. Après

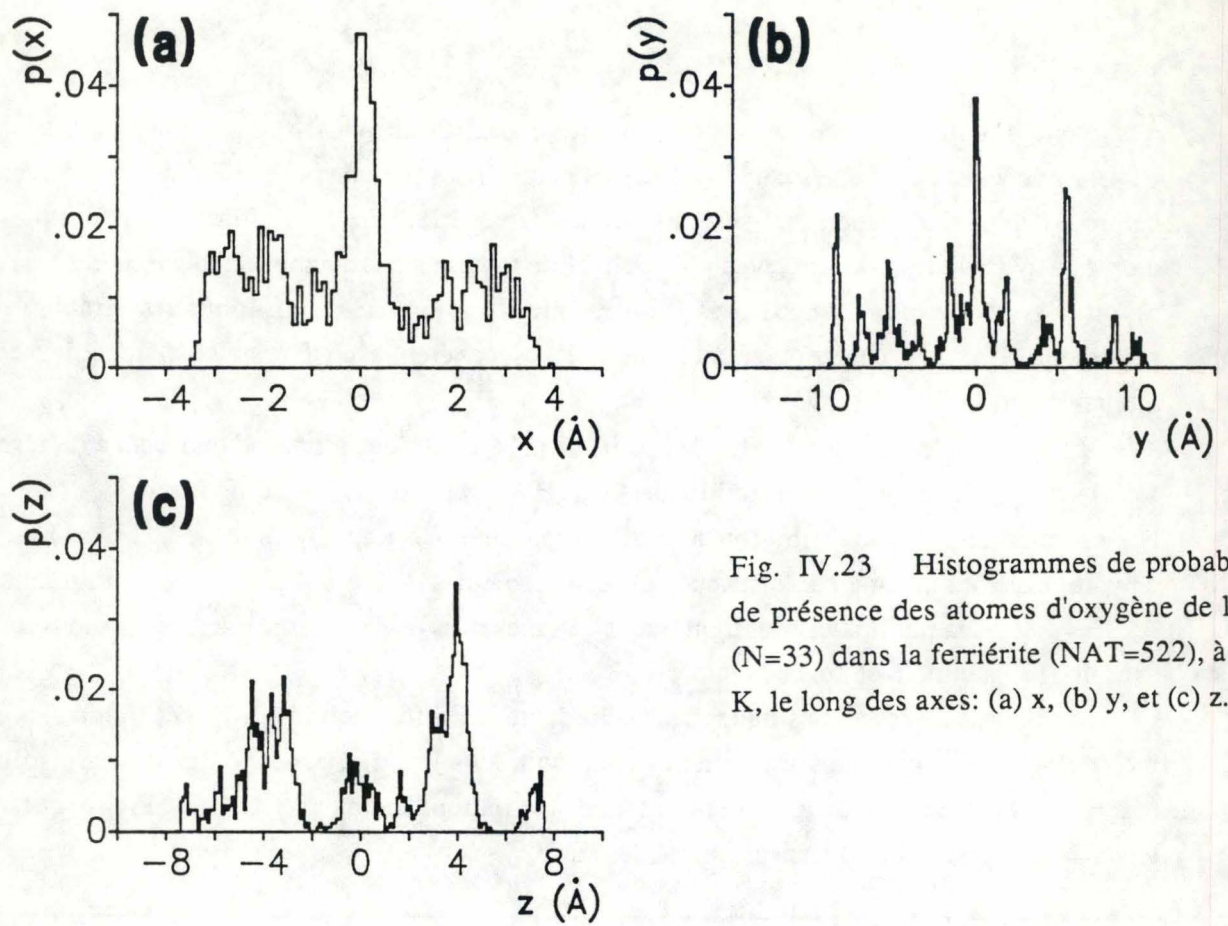


Fig. IV.23 Histogrammes de probabilité de présence des atomes d'oxygène de l'eau ($N=33$) dans la ferriérite (NAT=522), à 298 K, le long des axes: (a) x , (b) y , et (c) z .

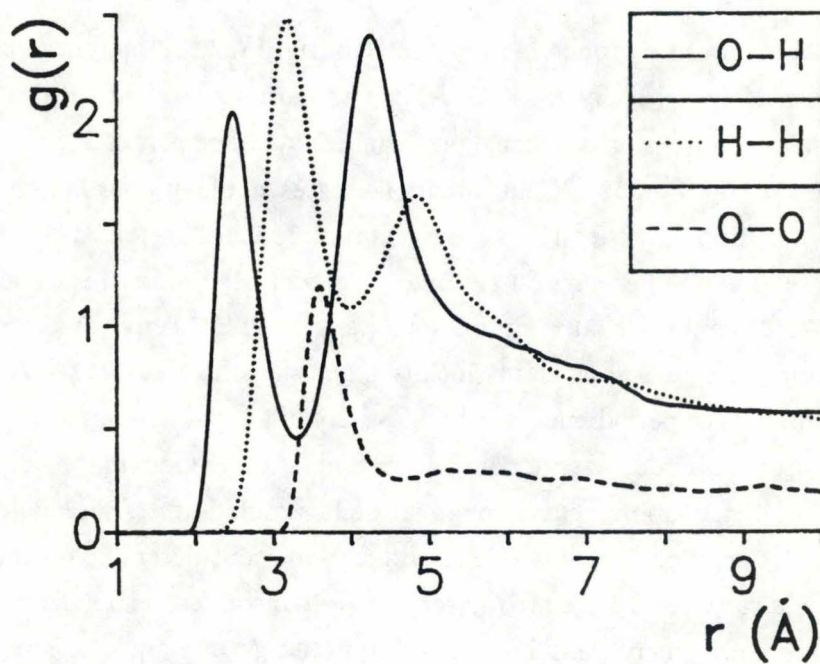


Fig. IV.24 Fonctions de distribution radiale $g(\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O})$ pour la simulation MC de l'eau ($N=33$) dans la ferriérite (NAT=522), à 298 K.

adsorption aux sites les plus stables des canaux 8T, ces molécules vont restreindre la probabilité d'accès ("translation") des autres molécules contraintes de rester dans le canal principal.

Les fonctions $g(\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O})$ font apparaître un pic $g(\text{O}-\text{O})$ à une plus grande distance dans le cas traité actuellement, 3.62 (fig. IV.24) au lieu de 2.8 Å pour les simulations sans périodicité (fig. IV.10). Il en est de même pour les liaisons O-H.

IV.C. Conclusions

Le potentiel eau-ferriérite, bien que partiellement empirique, permet une bonne modélisation des interactions. Les distances (≈ 2 Å) entre l'adsorbat et la surface interne montrent que les interactions de répulsion sont bien représentées (distance observée expérimentalement). Dans le système traité sans interaction de l'environnement, la comparaison des énergies théoriques aux valeurs expérimentales de l'énergie d'adsorption fait apparaître un potentiel beaucoup trop attractif, attraction principalement causée par le manque de reproduction de l'environnement infini puisque les résultats sont bien "meilleurs" (plus acceptables) dans le dernier cas traité. Les simulations intermédiaires que nous avons réalisées en y incluant le traitement de la périodicité sont présentées dans le but d'évaluer les résultats que l'on devrait obtenir par la dynamique moléculaire, s'il y avait moyen d'équilibrer le système sous de telles conditions. D'un point de vue structural, les simulations fournissent une représentation statique de la physisorption dans les systèmes tels que les zéolithes. De plus, il est possible d'associer une distribution particulière d'un point de vue microscopique à des résultats macroscopiques. En association avec les observations relatives à la description du potentiel d'interaction eau-ferriérite, on peut affirmer que le réseau environnant induit un réel effet orientationnel qui peut avoir toute son importance dans la description de l'approche de l'adsorbat par rapport au site réactionnel. Les distances entre molécules d'eau sont également plus importantes. Toutefois les interactions entre molécules adsorbées sont faibles, ce qui explique que leur répartition est prédite par l'établissement de cartes d'iso-énergie potentielle. De plus, nous avons noté que l'énergie d'interaction eau-ferriérite est réellement plus attractive aux limites du modèle isolé (le premier cas traité). Si l'on considère que ce tout premier modèle est représentatif de ce qui se passe à proximité de la surface des cristaux zéolithiques, les molécules d'eau adsorbées en-deçà de quelques Angströms de la surface sont quasiment piégées. Ceci expliquerait la faible diffusivité mesurée par les méthodes de sorption, alors que les méthodes expérimentales qui sondent la diffusion intracristalline fournissent des valeurs supérieures de plusieurs ordres de grandeur. Il serait intéressant de confirmer ceci, en association avec la dynamique moléculaire, par une simulation réalisée sur un système semi infini.

Les méthodes de simulation Monte Carlo peuvent appuyer certaines théories analytiques en étendant leurs prédictions à des systèmes plus complexes. Par exemple, les simulations ont confirmé que les molécules n'adoptent pas de position centrale dans le canal principal du modèle.

L'effet de la variation de température peut être introduit via le facteur de Boltzmann, ceci étant une poursuite possible de l'étude de systèmes zéolithiques par la méthode MC.

En pratique, pour traiter de tels systèmes, il est nécessaire:

- d'obtenir un potentiel d'interaction (principal problème au vu de la complexité du système) qui sera analysé à l'aide de cartes d'iso-contours de l'énergie potentielle. Celles-ci mettent en évidence la portée des interactions et donc la taille minimale de boîte à utiliser, la valeur numérique des interactions et donc un accord plus ou moins bon avec la chaleur d'adsorption expérimentale à recouvrement nul, les sites d'interaction les plus probables énergétiquement, ou même la barrière d'activation à la diffusion. Nous verrons ultérieurement que ce potentiel doit être dérivable par rapport aux distances interparticulaires pour être implémenté "facilement" dans un programme de dynamique moléculaire. La complexité de ce potentiel dépend également du nombre et du type de degré de liberté que l'on veut simuler;

- de détailler le système structural suivant les phénomènes que l'on veut mettre en évidence;

- de vérifier, lors de l'étape d'équilibrage, que l'on ne tend pas vers un minimum relatif de l'hyper-surface d'énergie potentielle. Ce phénomène est toutefois intéressant à observer dans le but d'expliquer l'origine de certaines anomalies expérimentales. Cette étape est assurée par la convergence des propriétés que l'on veut étudier;

- de s'assurer, lors de l'étape de production, de la bonne estimation des propriétés moyennes par une simulation suffisamment longue. On ne peut toutefois pas donner de règles strictes, universellement valables pour toutes les simulations.

IV.D. Traitement du phénomène de diffusion par la méthode MC

Nous n'avons utilisé les termes "mobilité", "diffusion", "translation", ... que très précautionneusement dans ce chapitre concernant les simulations MC. En fait, comme nous l'avons déjà dit, le lien entre deux configurations du système n'est pas basé sur la résolution d'une équation où le temps interviendrait, celui-ci faisant le lien entre les deux événements, mais uniquement sur une probabilité de transition (d'un point de vue énergétique). Toutefois, un comportement diffusif peut être étudié mais les résultats présentés ne font apparaître que des valeurs sans dimension. L'évolution temporelle des résultats peut toutefois être définie par comparaison de ces derniers avec la solution d'une théorie analytique existante. Nous décrivons brièvement la démarche de ces travaux. Theodorou et Wei [IV.24] modélisent la diffusion dans un réseau bidimensionnel (grille rectangulaire dont les noeuds représentent les intersections entre canaux) modélisant la ZSM-5, par la méthode du cheminement aléatoire (random walk). Les molécules sautent de noeud à noeud suivant une probabilité variant en fonction du blocage des pores. La probabilité qu'ont les molécules de rester dans le réseau est calculée sur base de la simulation et comparée à son expression analytique, cette

dernière faisant apparaître l'expression d'un coefficient de diffusion sans dimension: $D\tau/l^2$, où D est le coefficient d'autodiffusion, τ le temps "d'observation" et l^2 , le déplacement quadratique moyen effectué par les molécules durant τ . Palekar et Rajadhyaksha [IV.25] ont également visualisé le transport de molécules sorbées dans les canaux zéolithiques par le processus de cheminement aléatoire à une dimension dans le but d'expliquer les variations de diffusivité en fonction du taux de recouvrement. Le réseau zéolithique est modélisé par des canaux cylindriques, parallèles et sans intersection entre eux, dans lesquels les sites d'adsorption sont uniformément répartis. Les molécules sont "activées" n fois par seconde pour franchir la barrière de potentiel entre les sites adjacents. Les interactions entre molécules sont négligées; toutefois une molécule ne peut pas se déplacer vers un site déjà occupé. Soient m_0 , m^* , et m , le recouvrement initial dans le canal, le recouvrement des molécules dans une région fictive en dehors du réseau, et le recouvrement dans le canal au cours de la simulation. L'établissement d'une relation linéaire entre le rapport $(m-m_0)$ et (m^*-m_0) en fonction du facteur $[n^{\text{bre total d'activation}}/n^{\text{bre de sites}}]^{1/2}$ permet de déterminer le facteur $4[D/\pi a^2]^{1/2}$. De la même manière, dans le cas de surface plane, Bowker et King [IV.26] étudient la diffusion sous diverses conditions d'interactions latérales adsorbat-adsorbat entre plus proches voisins. Il partent d'un réseau bi-dimensionnel occupé sur une moitié de sa surface et laissent évoluer les molécules selon une probabilité de saut proportionnelle au degré d'occupation des sites adjacents et au facteur $\exp(-E_a/kT)$, où E_a est l'énergie d'activation de la migration. Gupta et Hirtzel [IV.27] modélisent la désorption en fonction du type d'interaction entre molécules d'adsorbat et en fonction de la température. Pour cela, ils se basent, comme Bowker et King [IV.26], sur le facteur de Boltzmann pour estimer la probabilité de saut d'un site à l'autre ou la probabilité de désorption. Murch [IV.28] insiste sur la distinction entre les simulations MC de problèmes discrets (telle la diffusion par sauts) et les simulations de systèmes dans des espaces continus. Le coefficient de diffusion est proportionnel au nombre de coordination du site sur lequel se trouve la particule, au facteur $\exp(-E_a/kT)$, à la concentration de sites vacants, au déplacement quadratique moyen des particules et au nombre n de sauts. On peut citer à titre exemplatif les travaux de Ihara et Suzuki [IV.29] qui étudient le déplacement de vacances dans les cristaux.

Références bibliographiques

- IV.1 R. G. Kretschmer, K. Fiedler, Z. Phys. Chemie (Leipzig) 256, 1045 (1977)
- IV.2 A. F. Voter, J. Chem. Phys. 82, 1890 (1985)
- IV.3 S. Yashonath, J. M. Thomas, A. K. Nowak, A. K. Cheetham, Nature 331, 601 (1988)
- IV.4 B. Smit, C. J. J. den Ouden, J. Phys. Chem. 92, 7169 (1988)
- IV.5 G. B. Woods, A. Z. Panagiotopoulos, J. S. Rowlinson, Mol. Phys. 63, 49 (1988)
- IV.6 G. B. Woods, J. S. Rowlinson, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 85, 765 (1989)
- IV.7 C. J. J. den Ouden, A. F. H. Wiclars, H. P. C. E. Kuipers, M. Vaarkamp, M. Mackay, M. F. M. Post, dans: Zeolites: Facts, Figures, Future, Eds. P. A. Jacobs, R. A. Van Santen, Elsevier, Amsterdam 1989, p. 825.
- IV.8 C. M. Soukoulis, J. Phys. Chem. 88, 4898 (1984)

- IV.9 E. Preuss, G. Lynden, M. Peuckert, *J. Phys. Chem.* **89**, 2955 (1985)
- IV.10 C. Lee, *J. Phys. C Solid State Phys.* **19**, 5555 (1986)
- IV.11 a- C. Peters, M. L. Klein, *Mol. Phys.* **54**, 895 (1985)
b- A. Patrykiewicz, *Thin Solid Films* **139**, 209 (1986)
c- J. F. Knight, P. A. Monson, *J. Chem. Phys.* **84**, 1090 (1986)
d- J. F. Knight, P. A. Monson, *Mol. Phys.* **60**, 921 (1987)
e- B. N. J. Persson, *Solid State Commun.* **70**, 211 (1989)
f- B. N. J. Persson, *Phys. Rev. B* **40**, 7115 (1989)
- IV.12 N. Clift, N. G. Parsonage, *Mol. Simul.* **1**, 121 (1987)
- IV.13 S.-H. Suh, S. F. O'Shea, *Can. J. Chem.* **66**, 955 (1988)
- IV.14 L. A. Rowley, D. Nicholson, N. G. Parsonage, *Mol. Phys.* **31**, 365, 389 (1976)
- IV.15 a- J. E. Finn, P. A. Monson, *Mol. Phys.* **65**, 1345 (1988)
b- F. F. Abraham, *J. Chem. Phys.* **68**, 3713 (1978)
- IV.16 D. Nicholson, N. G. Parsonage, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **82**, 1657 (1986)
- IV.17 A. Milchev, E. Bauer, *Surf. Sci.* **222**, 163 (1989)
- IV.18 a- K. G. Honnell, C. K. Hall, *Mol. Phys.* **65**, 1281 (1988)
b- M. Schoen, D. J. Diestler, J. H. Cushman, *J. Chem. Phys.* **87**, 5464 (1987)
c- M. Schoen, C. L. Rhykerd Jr, J. H. Cushman, D. J. Diestler, *Mol. Phys.* **66**, 1171 (1989)
- IV.19 a- A. Z. Panagiotopoulos, *Mol. Phys.* **62**, 701 (1987)
b- D. Bratko, L. Blum, M. S. Wertheim, *J. Chem. Phys.* **90**, 2752 (1989)
- IV.20 a- N. I. Christou, J. S. Whitehouse, D. N. Nicholson, N. G. Parsonage, *Faraday Symposium Chem. Soc.* **16**, 139 (1981)
b- B. Jönsson, *Chem. Phys. Lett.* **82**, 520 (1981)
c- N. G. Parsonage, D. Nicholson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **82**, 1521 (1986)
d- N. G. Parsonage, D. Nicholson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **83**, 663 (1987)
- IV.21 D. Gupta, C. S. Hirtzel, *Mol. Phys.* **68**, 583 (1989)
- IV.22 E. G. Derouane, communication personnelle
- IV.23 a- W. L. Jorgensen, *J. Amer. Chem. Soc.* **100**, 2011, 2016 (1979)
b- W. L. Jorgensen, *Chem. Phys. Lett.* **70**, 326 (1980)
- IV.24 D. Theodorou, J. Wei, *J. Catal.* **83**, 205 (1983)
- IV.25 a- M. G. Palekar, R. A. Rajadhyaksha, *Ind. J. Technol.* **21**, 373 (1983)
b- M. G. Palekar, R. A. Rajadhyaksha, *Chemical Engineering Science* **40**, 1085 (1985)
c- M. G. Palekar, R. A. Rajadhyaksha, *Ind. J. Technol.* **41**, 463 (1986)
- IV.26 M. Bowker, D. A. King, *Surf. Sci.* **71**, 583 (1978)
- IV.27 D. Gupta, C. S. Hirtzel, *Chem. Phys. Lett.* **149**, 527 (1988)
- IV.28 G. E. Murch, dans: *Diffusion in Crystalline Solids*, Ed. G. E. Murch, A. S. Nowick, Academic Press, Orlando 1984, p. 379.
- IV.29 S. Ihara, K. Suzuki, *J. Phys. Soc. Jpn* **55**, 1695 (1986)

V. ETUDE DU SYSTEME EAU-FERRIERITE PAR LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE

V.A. Introduction et revue des travaux antérieurs

L'application de la dynamique moléculaire (DM) aux silicates est assez récente. A notre connaissance, les premiers résultats ont été obtenus par Gruen *et al.* [V.1] lors de l'étude de la polarisation de molécules d'eau au voisinage d'une surface représentée par des atomes O et Na. L'énergie d'interaction eau-réseau est constituée de termes LJ et électrostatiques. La simulation des 81 molécules représentées par le potentiel ST2 est toutefois relativement courte ($1500 * 7. 10^{-16}$ s) et n'est analysée que pour fournir une première idée de l'orientation des molécules à la surface. Demontis *et al.* [V.2] ont quant à eux étudié la structure de l'eau en interaction avec un réseau rigide de type phyllosilicate (montmorrillonite). Ce type de réseau présente des couches entre lesquelles peuvent coexister molécules d'eau et cations. Le système simulé est constitué de deux plans de 12 atomes $O^{-1/24}$ séparés par une distance de 2.7 Å, et est reproduit périodiquement à deux dimensions. Un cation Na^+ et 4 molécules d'eau sont intercalés entre ces deux plans. L'algorithme de Verlet est utilisé pour la résolution des équations. Les auteurs ont étudié la structure de l'eau et son spectre infra-rouge (IR) par analyse de Fourier de la fonction d'autocorrélation dipôle-dipôle du système dont l'évolution est suivie durant 8.35 ps ($\Delta t = 3. 10^{-16}$ s), à une température moyenne de 316 K. L'accord entre le spectre simulé et le spectre expérimental est seulement qualitatif puisque le potentiel d'interaction H_2O-H_2O utilisé présente lui-même des déficiences dans sa représentation du spectre IR de l'eau en phase gazeuse.

Mulla *et al.* [V.3] ont également analysé le comportement de molécules d'eau interagissant à la surface de silicates, via un potentiel de type LJ, en fonction de la distance de séparation par rapport à la surface. Les interactions de Coulomb entre les O de la surface et les molécules d'eau sont omises dans le but d'étudier l'influence des forces répulsives à courte distance (coeur dur) séparément des interactions électrostatiques à longue portée. Les interactions eau-eau sont définies par le potentiel ST2. Leur modèle inclut 256 molécules situées entre deux plans parallèles et rigides constitués d'atomes d'oxygène agencés selon la structure de la pyrophyllite, séparés par une distance de 33 Å, et reproduits périodiquement à deux dimensions. L'analyse des trajectoires créées durant $0.7335 10^{-12}$ s ($\Delta t = 0.978 10^{-15}$ s) par l'algorithme de Verlet, à la température moyenne de 286 ± 15 K montre qu'en surface, les molécules rompent une partie des liaisons par pont hydrogène qu'elles forment entre elles. L'ordre moléculaire y est accentué et le temps de relaxation de la fonction d'autocorrélation dipôle-dipôle est accru. La transformée de Fourier (TF) de la fonction

d'autocorrélation des vitesses linéaires présente, au lieu d'un large pic pour l'eau liquide, une série de pics discrets apparaissant dans la même gamme de fréquences. La translation présente donc un caractère plus aléatoire pour l'eau liquide qu'au voisinage de la surface. Les auteurs supposent que les interactions électrostatiques doivent être incluses pour permettre une meilleure estimation du coefficient de diffusion.

La simulation des systèmes zéolithiques en tant que tels a réellement débuté par une étude de l'eau dans la natrolite, effectuée par Demontis *et al.* [V.4]. Leur modèle constitué de deux mailles rigides (160 atomes O et 32 ions Na⁺) et 32 molécules H₂O mobiles, est soumis à l'algorithme d'intégration de Verlet modifié [V.5] qui consiste à inverser la vitesse du centre de masse d'une molécule approchant d'une paroi "dure", en conservant la même amplitude. De plus, les collisions stochastiques sont représentées par une modification aléatoire des impulsions des molécules. Ils déterminent les positions moyennes ainsi que les distances et angles de liaison des molécules d'eau représentées par le potentiel ST2 incluant les vibrations intramoléculaires [III.38e,f], ainsi que le coefficient d'autodiffusion d'après la relation d'Einstein. Le spectre infra-rouge (IR) associé à un tel système est calculé par la TF de la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire total. Plusieurs trajectoires sont créées (entre 15000 et 91000 Δt , $\Delta t = 0.00038$ ps) pour des températures comprises entre 286 et 316 K. Les positions et longueurs de liaisons simulées reproduisent les observations expérimentales; par contre, la qualité du spectre IR simulé est assez pauvre. Le coefficient d'autodiffusion n'est pas stable sur la période de temps étudiée (≈ 35 ps) et les auteurs estiment qu'il nécessiterait une simulation de l'ordre de 100 ps. On peut noter que les auteurs donnent une estimation de temps de calcul, de ≈ 20 s par pas d'intégration, sur un VAX/750. Ces mêmes auteurs introduisent ultérieurement les vibrations intracristallines [V.6] pour la simulation du réseau de la natrolite anhydre. La simulation modélise deux mailles du réseau reproduites périodiquement dont tous les atomes sont mobiles. L'algorithme modifié de Verlet est appliqué avec un intervalle de temps $\Delta t=2$ fs pour produire une trajectoire de 10.3 ps. Celle-ci est analysée pour obtenir les positions moyennes des atomes du réseau, en très bon accord avec l'expérience, ainsi que son spectre IR. L'accord de ce dernier avec l'expérience est meilleur si l'on utilise un potentiel anharmonique; mais celui-ci requiert toutefois une meilleure paramétrisation. La simulation du réseau par le potentiel harmonique est alors couplée au mouvement des molécules d'eau [V.7]. L'analyse de la simulation caractérisée par: $\Delta t = 7.7 \cdot 10^{-16}$ s, 16.2 ps, 57.9 K, montre que les modes du réseaux, les fréquences de translation et libration des molécules apparaissent aux valeurs expérimentales du spectre IR. Aux fréquences plus élevées correspondant aux vibrations de H₂O, les défauts mis en évidence précédemment apparaissent et sont accentués par la présence du réseau. La modélisation des degrés internes de vibration du réseau est également appliquée au réseau de la zéolithe A [V.8]. La dynamique de cations au sein d'un réseau zéolithique est quant à elle décrite par Shin *et al.* [V.9] dans leur étude des ions sodium dans la zéolithe A. Les atomes du réseau sont maintenus à leur position cristallographique et seuls les ions Na^{+0.625} (12 ou 96 suivant la taille du modèle) peuvent se mouvoir sous l'effet d'un potentiel atome-atome qui fait intervenir des termes de type LJ, de polarisation et électrostatiques. Ces derniers termes sont estimés par une expression approchée des interactions à longue portée selon la méthode d'Ewald où seule la contribution de l'espace réel est prise en compte.

Cette fonction modélisant mal le potentiel électrostatique, une fonction d'atténuation progressive du potentiel (fonction de switching) est introduite pour le moduler et l'obliger à décroître graduellement pour s'annuler à la distance de "cut-off". A basse température, 50 ± 10 K, les ions subissent un mouvement vibrationnel autour de leur position d'équilibre, mouvement qui devient diffusif à haute température, vers 600 ± 70 K.

Jusqu'à présent, ces études ont traité la molécule d'eau. Une autre molécule largement étudiée est le méthane, qui fait l'objet d'un bon nombre d'approches expérimentales. Cohen de Lara *et al.* [V.10] étudient le système CH_4/NaA dans le but de comparer les données calculées et expérimentales telles les spectroscopies IR et de diffusion de neutrons, à diverses températures comprises entre 30 et 300 K. Les simulations sont appliquées à l'étude du comportement d'une molécule de méthane sphérique en interaction (LJ + polarisation) avec un réseau complètement ionique de 555 atomes (456 O + 99 Na). Le champ électrique s'avère toutefois trop important dans ces conditions. La résolution des équations du mouvement fait appel à l'algorithme de Verlet dans l'ensemble microcanonique durant $50000 * 7.5$ fs et montre que l'évolution de la molécule est semblable à celle proposée par la méthode Monte Carlo [IV.3]. Les auteurs font apparaître que l'ensemble microcanonique est problématique car, à trop basse température, tout l'espace de phases ne peut être décrit de manière continue, c'est-à-dire qu'il ne peut être échantillonné par une trajectoire. Un moyen consiste alors de forcer le saut de la molécule vers un autre puits. Cela permet un meilleur accord de la fonction de

diffusion élastique intermédiaire EISF ($\sum_{n=1}^N \exp(ik \cdot r_n(t))^2$) avec l'expérience traitant évidemment un

grand nombre de mailles. Par contre, Yashonath *et al.* [V.11] montrent par une simulation dans l'ensemble microcanonique de plusieurs molécules par maille que, même à température ambiante, les molécules de méthane restent majoritairement confinées près des parois des cavités de la zéolithe NaY. De plus grosses molécules ont été étudiées par Demontis *et al.* [V.12] tel le benzène dans une structure de type NaY. Les interactions à courte distance entre le réseau et le benzène, tous deux rigides, négligent la distinction entre atomes de Si et les atomes d'Al. Celle-ci apparaît dans l'expression du potentiel électrostatique estimé à l'aide de la technique des Sommes d'Ewald. Les simulations sont menées dans l'ensemble microcanonique à 300K pour 16 molécules. L'étape de production est de 24 ps. Les résultats font apparaître, en accord avec l'expérience, que les molécules restent au voisinage des parois internes de la cage zéolithique. Les sauts entre sites stables sont observés par visualisation des trajectoires moléculaires et montrent que le mouvement est fortement anisotrope. Ce dernier est favorisé parallèlement aux parois alors que les molécules évitent la direction perpendiculaire aux parois.

Des processus de physisorption concernant d'autres solides que les zéolithes, principalement les surfaces planes, sont également étudiés par la dynamique moléculaire. Le graphite est un adsorbant de prédilection pour les simulations car il fait l'objet d'un grand nombre d'expérimentations [V.13]. En plus de l'étude de surfaces planes, lisses ou corruguées, il est possible d'aborder la simulation de surfaces présentant des terrasses. Cela est effectué par Bojan *et al.* [V.14] dans des travaux où la création de terrasses est réalisée par superposition de plans graphitiques. Ces terrasses créent un ordre dans la répartition des molécules, qui n'apparaît pas pour une surface complètement lisse.

L'effet des phonons du réseau sur le comportement de l'adsorbat est étudié par Cardini *et al.* [V.15] et Kozhushner *et al.* [V.16]. Il est donc intéressant, en tant que possibilité ultérieure d'étude des systèmes zéolithiques, d'introduire le couplage réseau-adsorbat par la dynamique moléculaire.

Une surface peut également être simulée, non pas par un potentiel d'interaction, mais par un mur "dur". Thurtell et Thurtell [V.17] imposent que les vitesses des particules réfléchies aux parois soient rétablies aléatoirement, tout en conservant l'énergie. On observe alors que les vitesses n'obéissent plus à la distribution de Maxwell-Boltzmann des gaz parfaits. Toutefois, aucune analyse approfondie des vitesses n'est présentée dans leur travaux. Il est dès lors difficile d'établir une comparaison avec une paroi simulée par un potentiel continu. Koplick *et al.* [V.18] quant à eux, supposent que le fait de poser des conditions de réflexion au contact des parois revient à définir le comportement des molécules dans la définition des murs. Ils préfèrent alors utiliser un potentiel d'interaction pour modéliser un flux de Poiseuille entre deux parois, et observent bien que les vitesses moléculaires s'annulent au voisinage de celles-ci. Schoen *et al.* [V.19] montrent que l'ordre de la surface induit non seulement un ordre dans la répartition des particules entre deux plans parallèles mais affecte aussi la diffusion de celles-ci en réduisant la diffusion parallèlement aux parois si ces dernières sont rugueuses. En conclusion, la simulation d'un système de taille importante incluant tous les degrés de liberté pouvant apparaître dans les systèmes zéolithiques n'est pas encore d'application actuellement. Toutefois, il semble que cela devienne nécessaire si l'on désire étudier plus profondément le couplage entre le comportement des molécules et celui du réseau. En effet, Larsson [V.20] met en évidence que l'activation d'une molécule sorbée dans un réseau zéolithique est issue du transfert d'énergie vibrationnelle du réseau vers l'adsorbat par un phénomène de résonance. L'analyse statistique des propriétés moléculaires montre l'importance des fonctions de corrélation dans l'expression des propriétés macroscopiques.

V.B. Etude du comportement de l'eau dans la ferriérite par la dynamique moléculaire

La présentation des différents modèles étudiés sera effectuée au travers des diverses propriétés macroscopiques que l'on désire établir. On notera que le programme DM, d'un point de vue algorithmique, ne fait intervenir en majeure partie que la résolution numérique d'équations différentielles. La mécanique statistique intervient beaucoup plus largement lors de l'analyse des résultats en établissant un lien entre les données microscopiques, leur nature, et les observables macroscopiques.

V.B.1. Conditions de simulation

Les premiers calculs ont été réalisés précédemment à l'aide de deux IBM 4341 et d'un FPS 164. Actuellement, ils sont menés sur un IBM 9377/90 et deux FPS 164 et 364. Le premier modèle de la

ferrière, sans périodicité, a été utilisé pour l'application de la DM aux systèmes zéolithiques. Il est de taille réduite (NAT=604 atomes) et a été ultérieurement amélioré en introduisant les effets de la périodicité et les interactions électrostatiques à longue distance par le modèle utilisé précédemment lors des simulations MC (NAT=522). Le réseau de 604 atomes rigides contient 35 molécules d'eau issues de la dernière configuration Monte carlo de la simulation N=80. Durant l'étape d'équilibrage, les équations de Newton et d'Euler sont intégrées au moyen de l'algorithme Leap-Frog (LF) durant $600 * 5$ fs en employant la représentation des quaternions pour décrire la réorientation des molécules. Cette étape préliminaire permet de perdre rapidement la mémoire de l'état initial. Les vitesses initiales sont attribuées aléatoirement pour vérifier les relations (III.B.12, III.B.13). Ensuite, le pas d'intégration Δt et l'algorithme d'intégration sont modifiés pour poursuivre l'étape d'équilibrage pendant 3.5 ps ($\Delta t = 2.5$ fs) avec l'algorithme prédictor-correcteur (PC) au 5^{ème} ordre pour la translation et l'algorithme PC avec quaternions au second ordre (Q2PC) pour la rotation. L'étape de production est effectuée avec les mêmes méthodes d'intégration numérique et Δt pendant 5 ps ($2000 \Delta t$).

Ultérieurement, nous avons voulu introduire la périodicité à l'aide des conditions de l'image minimale (IM). Il s'est toutefois avéré que de telles conditions de simulation ne mènent pas à une solution stable des équations du mouvement. Pratiquement, l'énergie totale fluctue largement durant l'étape d'équilibrage et lorsque le réajustement des vitesses est annulé, les températures s'accroissent considérablement jusqu'à provoquer des "overflows" dans les valeurs énergétiques. Une étude approfondie des cartes de potentiel (v. chapitre III.C) a mis en évidence la nécessité de mieux représenter les interactions à longue portée, principalement les termes électrostatiques, dont la troncature en r_c (demi-longueur de boîte) mène à une instabilité du système. Le programme DM a été mis au point sur un système constitué de 33 molécules et 522 atomes. Ultérieurement, deux autres simulations (N=23 et N=41) ont été effectuées avec ce même programme. Les conditions de ces trois simulations appliquant la technique des Sommes d'Ewald (SE) sont reproduites dans le tableau suivant:

	N=23	N=33	N=41
<u>Equilibrage</u>			
LF	600*5 fs (3377 s) ^a	600*5 fs (4507 s)	600*5 fs (5812 s)
Q2PC	13000*0.75 fs	2500*1 fs + 2000*0.75 fs	12000*0.75 fs
temps simulé	12.75 ps	7 ps	12 ps
temps FPS total	19h55'	7h19'	35h10'
<u>Production^b</u>			
Q2PC	35000*0.75 fs	35000*0.75 fs	35000*0.75 fs
temps simulé	26.25 ps	26.25 ps	26.25 ps
temps FPS total	51h6'	79h41'	90h22'

^ales temps de calcul entre parenthèses correspondent à l'algorithme LF uniquement.

^bles valeurs sont stockées toutes les quatre itérations, c'est-à-dire toutes les 3 fs.

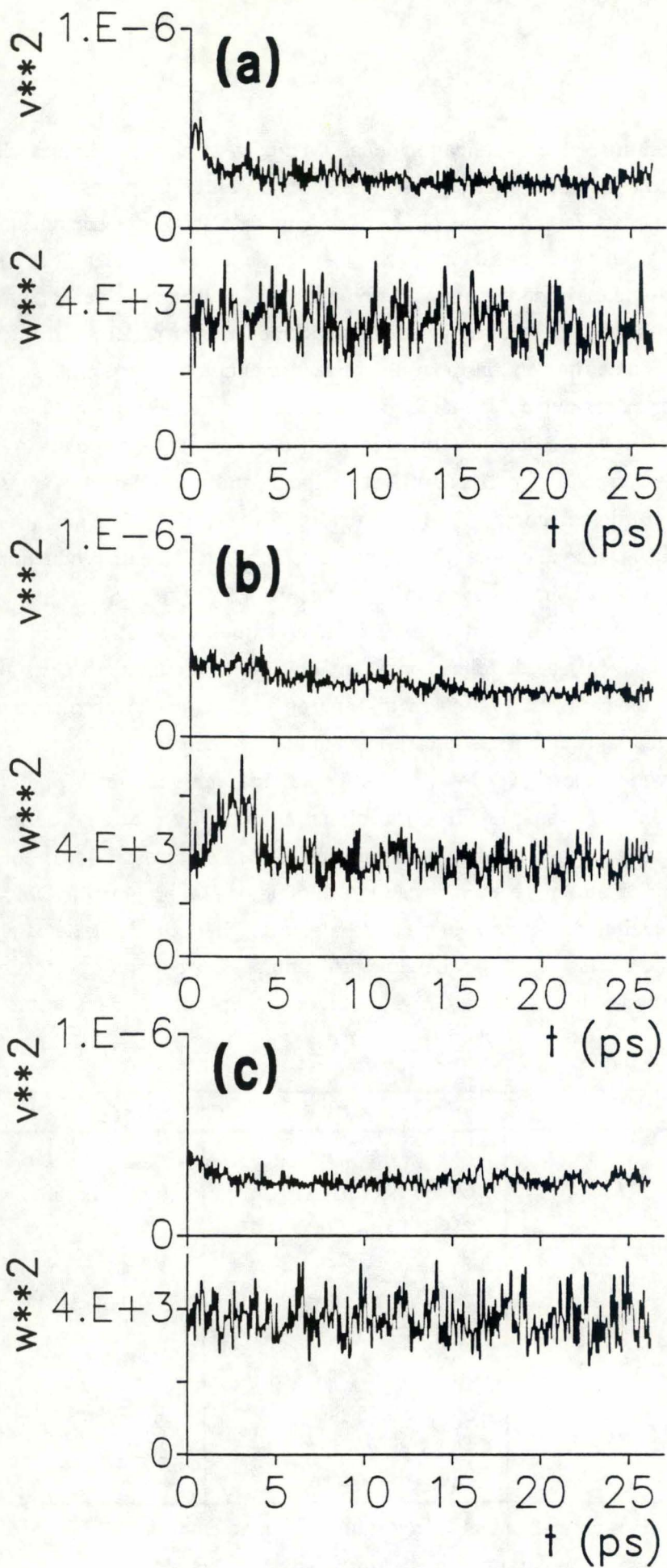


Fig. V.1 Evolution de v^2 et ω^2 (valeurs réduites) durant l'étape globale de production (26.25 ps) pour les simulations DM: (a) $N=23$, (b) $N=33$, et (c) $N=41$.

Le changement d'algorithme et de pas d'intégration Δt durant l'étape d'équilibrage de la simulation $N=33$ est effectué pour stabiliser les solutions des équations du mouvement.

V.B.2. Résultats énergétiques

Calculées en tant que moyennes temporelles sur l'étape de production, les quantités macroscopiques sont présentées dans le tableau suivant. Elles sont ramenées à une molécule. Les tous premiers résultats pour un système sans effet de l'environnement étaient les suivants:

N=35, NAT=604			
$\langle W/W \rangle$ (kJ.mol ⁻¹)	-11.57±0.77	$E_{rot.}$ (kJ.mol ⁻¹)	4.37±0.62
$\langle W/Z \rangle$ (kJ.mol ⁻¹)	-65.61±0.90	$\langle U \rangle$ (kJ.mol ⁻¹)	-68.32±0.57
$\langle U_c \rangle$ (kJ.mol ⁻¹)	-77.18±0.90	$T_{transl.}$ (K)	359.77±49.88
$E_{transl.}$ (kJ.mol ⁻¹)	4.49±0.62	$T_{rot.}$ (K)	350.12±49.88

Pour les trois simulations principales de ce travail, nous obtenons les propriétés énergétiques suivantes:

	N=23	N=33	N=41
$\langle W/W \rangle$ (kJ.mol ⁻¹)	-17.16±1.23 ^a	-23.14±0.99	-20.68±0.72
$\langle W/Z \rangle$ "	-44.08±1.21	-38.93±1.13	-41.61±0.67
$\langle U_c \rangle$ "	-61.23±0.92	-62.06±1.36	-62.29±0.58
$E_{transl.}$ "	2.30±0.50	2.43±0.50	2.46±0.33
$E_{rot.}$ "	4.13±0.66	4.57±0.85	4.48±0.57
$\langle U \rangle$ "	-54.81±1.42	-55.06±2.25	-55.34±0.91
$T_{transl.}$ (K)	184.09±40.23	195.20±39.80	197.82±26.13
$T_{rot.}$ "	330.82±52.78	366.77±67.83	359.21±45.91
T^b "	257.09±33.84	280.64±45.64	278.17±26.71

^aLes écarts standards sont calculés, dans le programme BIOMOL, selon la relation (III.B.62).

^bLa température globale n'étant pas fournie directement par le programme, sa valeur a été recalculée sur les 8750 points de l'espace de phases stockés durant l'étape de production.

Comme le nombre de molécules est relativement faible et que Δt est relativement grand, les fluctuations sont assez importantes et présentent une tendance nette à l'amélioration si N augmente. L'énergie totale est stable à environ 1-4% près. Puisque, de la dernière configuration équilibrée à la température de 298 K qui correspond à l'énergie 3.72 kJ.mol⁻¹, il y a redistribution de l'énergie cinétique en faveur des mouvements de rotation, nous avons étudié les valeurs thermodynamiques en ne considérant pas cette étape de "relaxation" du système (fig. V.1). Cela correspond à une trajectoire

de 10. à 24. ps pour N=23, de 7.5 à 26.25 ps pour N=33, et de 3. à 26.25 ps pour N=41. Les propriétés énergétiques deviennent:

	N=23	N=33	N=41
$\langle W/W \rangle$ (kJ.mol ⁻¹)	-17.46	-23.42	-20.75
$\langle W/Z \rangle$ "	-44.26	-39.30	-41.69
$\langle U_c \rangle$ "	-61.78	-62.72	-62.43
$E_{\text{transl.}}$ "	2.07±0.28	2.32±0.36	2.41±0.52
$E_{\text{rot.}}$ "	4.10±0.67	4.28±0.55	4.44±0.57
$\langle U \rangle$ "	-55.55	-56.12	-55.59
$T_{\text{transl.}}$ (K)	166.16±22.28	185.86±28.76	192.80±41.44
$T_{\text{rot.}}$ "	328.80±53.33	342.82±44.21	356.33±45.76
T	247.50±28.95	264.38±26.25	274.54±25.21

A priori si N augmente, cette répartition particulière de l'énergie cinétique qui fournit sur base du principe d'équipartition de l'énergie des températures différentes de 298 K, est moins prononcée. Il semble que, puisque seuls les mouvements de translation et rotation sont permis, l'énergie perdue par un type de mouvement est récupérée par l'autre type de mouvement. On peut imaginer que si la translation est réduite pour des molécules physisorbées dans un réseau, ces mouvements se transforment en mouvements de vibration [II.9] ou "translation frustrée". Une autre hypothèse serait de considérer la conversion d'uniquement un ou deux degré(s) de liberté. Toutefois en décomposant l'énergie cinétique selon ses trois composantes, on remarque que celles-ci sont quasi identiques:

traj. de 26.25 ps	N=23	N=33	N=41
$E_{\text{transl.}}$ (kJ.mol ⁻¹)	2.27	2.25	2.23
$E_{\text{transl. x}}^a$ "	0.80	0.75	0.81
$E_{\text{transl. y}}$ "	0.80	0.75	0.80
$E_{\text{transl. z}}$ "	0.79	0.76	0.82
$E_{\text{rot.}}$ "	4.48	4.07	4.36
$E_{\text{rot. X}}^b$ "	1.50	1.36	1.47
$E_{\text{rot. Y}}$ "	1.47	1.33	1.43
$E_{\text{rot. Z}}$ "	1.51	1.38	1.45

^adécomposition dans le référentiel de la boîte (x, y, z).

^bdécomposition dans le référentiel principal (X, Y, Z).

La première hypothèse, pour laquelle les trois degrés de translation sont empêchés, est donc plus logique. Toutefois, pour déterminer l'influence possible de la dimensionalité du système, nous avons effectué une simulation de 16 molécules d'eau dans un cylindre de 4.33 Å de rayon. Le potentiel d'interaction entre les molécules d'eau est le potentiel MCY et le potentiel d'interaction entre les molécules et les parois lisses est déterminé par intégration de la fonction LJ sur toute la surface

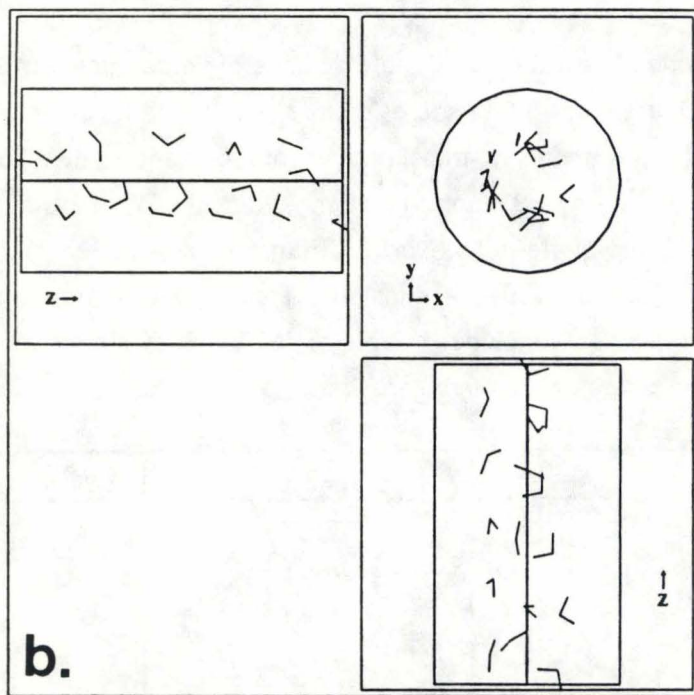
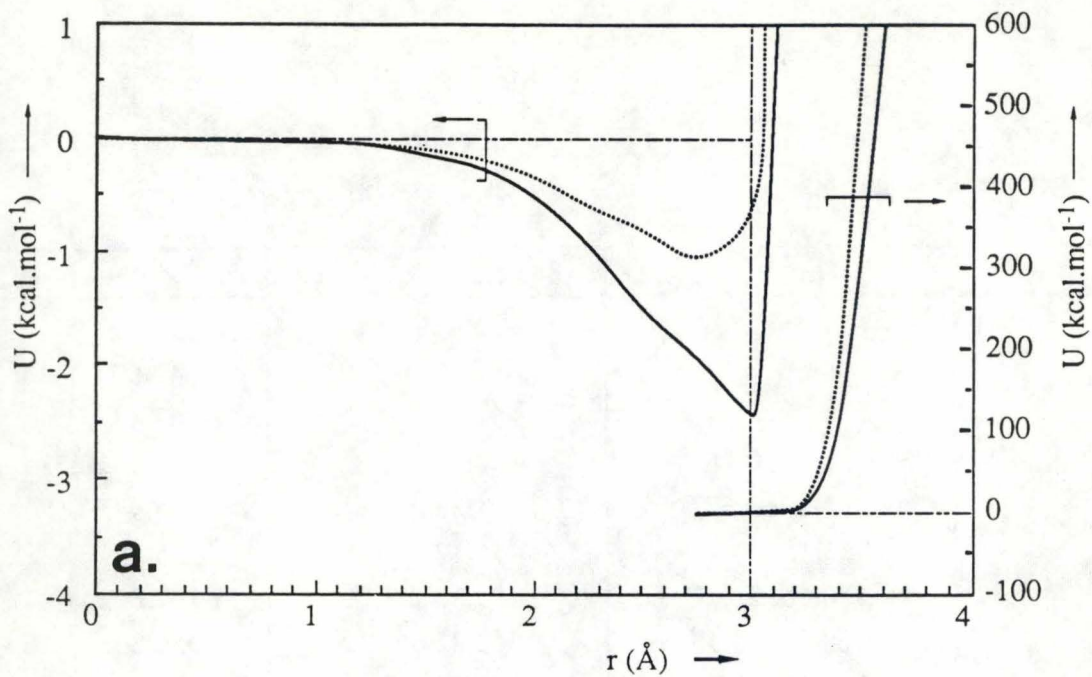


Fig. V.2 (a) Energie minimale d'interaction d'une molécule d'eau dans un cylindre de rayon de 4.33 Å. (i) potentiel eau-paroi LJ non intégré, (ii) potentiel eau-paroi LJ intégré sur toute la surface du cylindre. (b) Représentation d'une configuration adoptée par les 16 molécules d'eau dans le cylindre, potentiel eau-paroi LJ intégré + potentiel eau-eau MCY, pour la dernière configuration de l'étape d'équilibre.

interne du cylindre (annexe 4). Seuls les paramètres des atomes d'oxygène sont utilisés puisque ceux-ci déterminent nettement les interactions à courte portée entre les molécules d'eau et le réseau. On peut donc considérer que les parois sont composées d'une distribution continue d'atomes d'oxygène non chargés. Diverses méthodes de modélisation d'un cylindre ou de plans "durs" sont présentes dans la littérature. Le modèle des "murs réfléchissants" employé par Bitsanis *et al.* [V.21] est associé à l'algorithme de Verlet. Ce dernier est utilisé pour résoudre les équations du mouvement en l'absence de parois. Les coordonnées prédites sont contrôlées et si la particule est hors des limites du modèle, elle conserve sa position précédente et son déplacement change de signe. L'algorithme de Verlet, qui n'implique pas les vitesses des particules ou dérivées d'ordre supérieur de manière explicite, est donc adapté pour ce traitement. Une autre modélisation considère que si la particule traverse les parois, elle est renvoyée vers son ancienne position avec une inversion de la composante de vitesse normale au plan [V.22]. Deux types de réflexion sont donc précisés [V.23]. La "réflexion spéculaire" conserve l'énergie cinétique de la particule entrant en collision, mais l'impulsion est modifiée de telle sorte que la composante de vitesse parallèle à l'axe du canal soit identique avant et après collision, les deux composantes radiales sont modifiées; la "réflexion diffuse", pour laquelle l'énergie cinétique est également conservée, mais l'impulsion est modifiée aléatoirement dans les trois directions de l'espace. Il s'est toutefois avéré que modifier brutalement des positions et vitesses prédites déstabilisait le système que nous voulions simuler. Nous avons donc préféré modéliser la présence des parois du cylindre par un potentiel continu. Ce type de potentiel intégré sur toute la surface à déjà été utilisé par divers auteurs [IV.19, V.24]. L'algorithme PC est donc utilisable tel quel et le traitement de la rotation ne présente pas de problème. Le potentiel intégré, par rapport à la simple forme LJ, présente un puits de potentiel moins profond (fig. V.2).

Une simulation par la dynamique moléculaire a donc été menée pour un système de 16 molécules dont les positions sont issues de la configuration qu'adoptent les molécules du canal principal de la simulation DM (N=33). Ces 16 molécules sont confinées dans un cylindre uniforme et infiniment long de diamètre égal à $2 \times 4.33 \text{ \AA}$, distance qui correspond à la séparation entre deux atomes d'oxygène opposés appartenant au cycle 10T délimitant le canal principal dans la direction y. Après une période d'équilibrage de $600 \times 5 \text{ fs}$ et $15000 \times 0.75 \text{ fs}$, l'annulation du réajustement des vitesses ne permet pas d'obtenir une étape de production stable. L'étape d'équilibrage a été poursuivie durant 15000 pas d'intégration d'amplitude réduite $\Delta t = 0.50 \text{ fs}$, mais cela n'améliore toutefois pas la qualité de l'étape de production qui ne peut être poursuivie que si le surplus d'énergie cinétique est annulé en réajustant les vitesses chaque fois que les températures de translation et/ou de rotation dépassent 500 K. Les résultats énergétiques après $1000 \times 0.50 \text{ fs}$ de production sont les suivants:

N=16			
$\langle W/W \rangle$ (kJ.mol ⁻¹)	-18.75±7.00	E_{rot} (kJ.mol ⁻¹)	4.89±0.94
$\langle W/Z \rangle$ "	-10.44±1.68	$\langle U \rangle$ "	-19.63±8.48
$\langle U_c \rangle$ "	-29.19±8.34	T_{transl} (K)	374.60±61.45
E_{transl} "	4.67±0.77	T_{rot} "	392.00±75.39

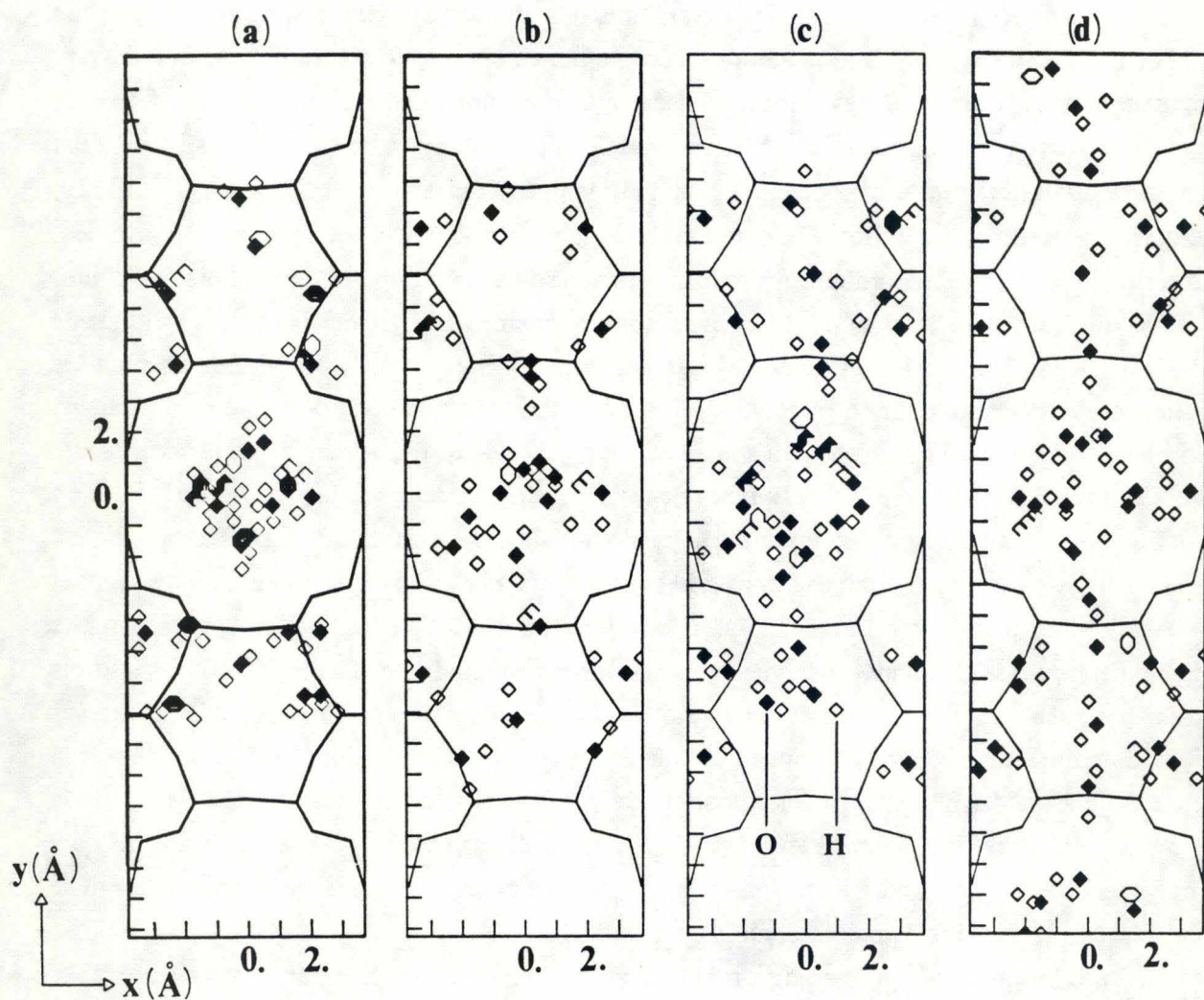


Fig. V.3 Cartes d'iso-contours de la probabilité d'occurrence des atomes O et H des molécules d'eau dans la ferriérite dont les positions sont projetées sur un plan xy. (a) sans effet de l'environnement (NAT=604); pour les simulations (b) N=23, (c) N=33, (d) N=41 (NAT=522).

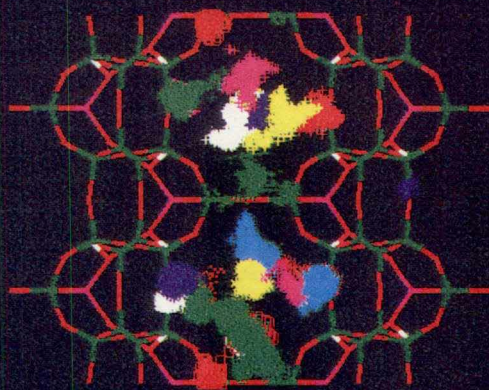
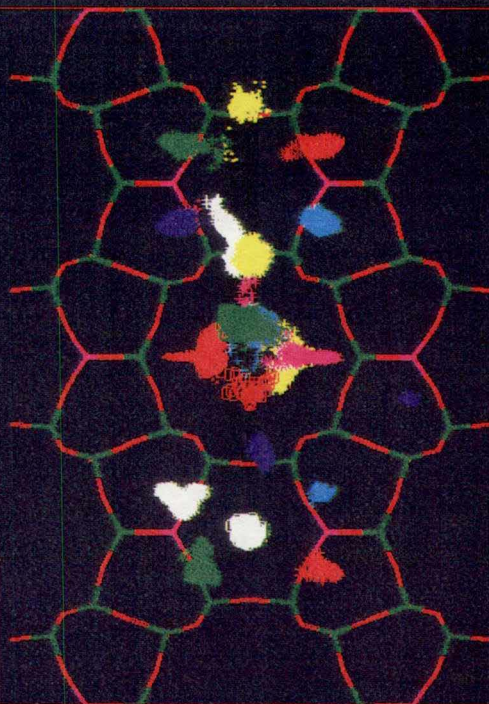
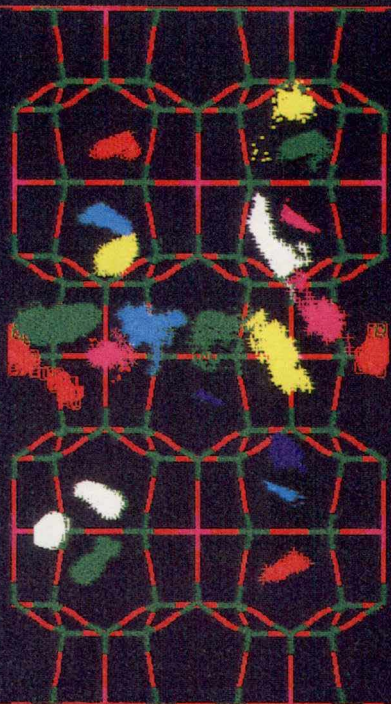


Fig. V.4a Trajectoires des cdm des molécules d'eau dans la ferriérite durant les 26.25 ps de production (positions représentées tous les $4 \cdot 20$ steps) pour la simulation DM ($N=23$).

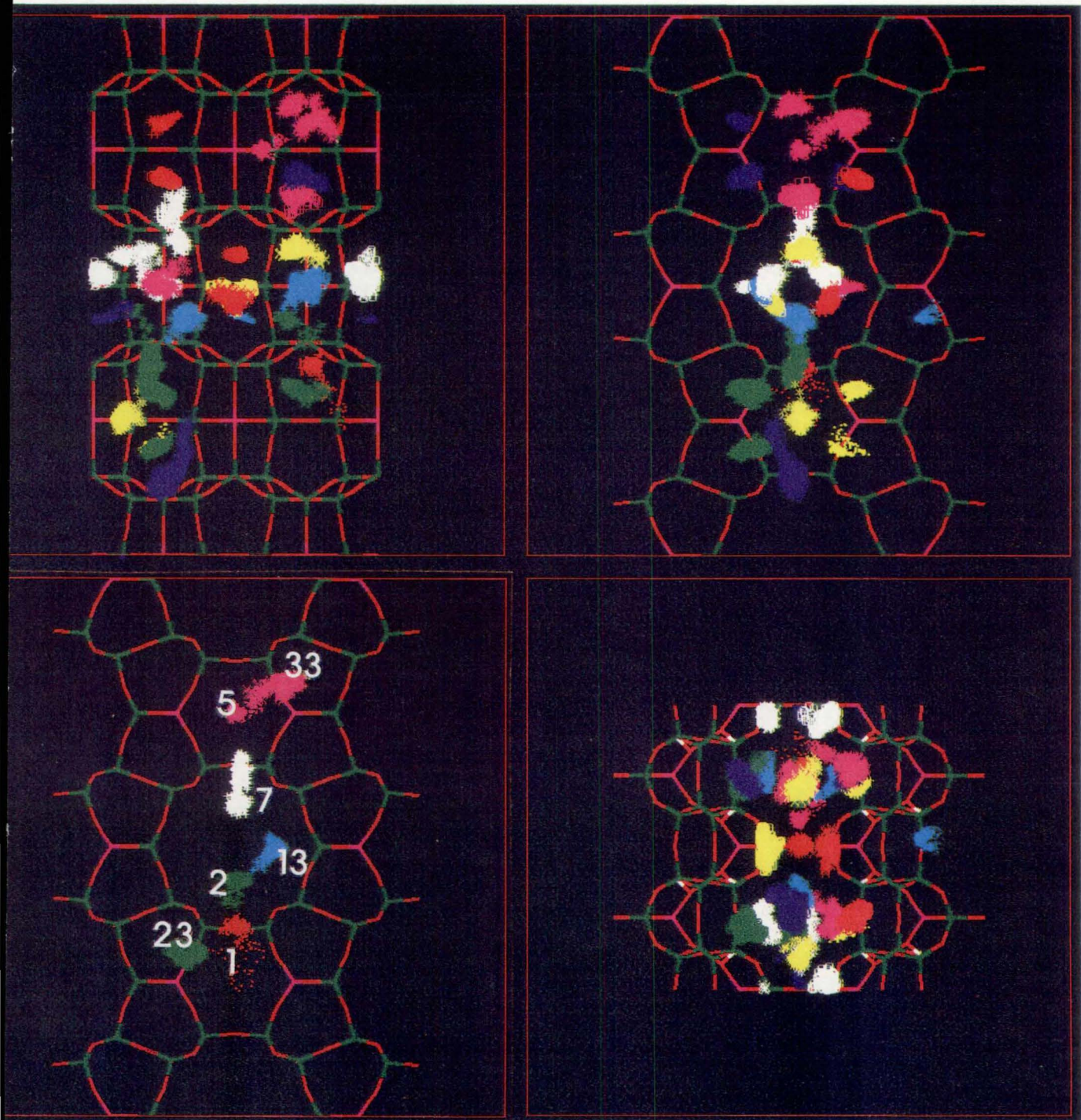


Fig. V.4b Trajectoires des cdm des molécules d'eau dans la ferriérite durant les 26.25 ps de production (positions représentées tous les $4 \cdot 20$ steps) pour la simulation DM ($N=33$).

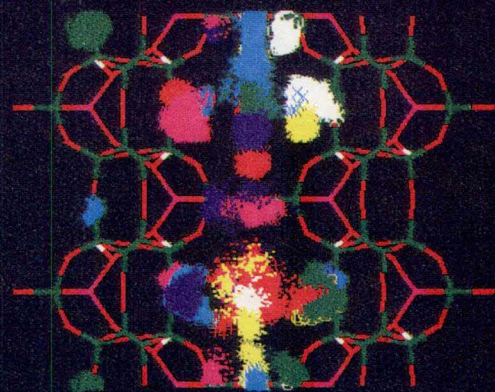
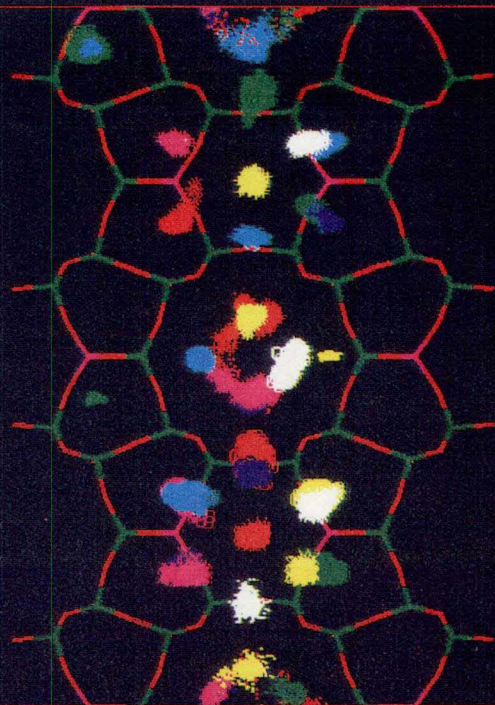
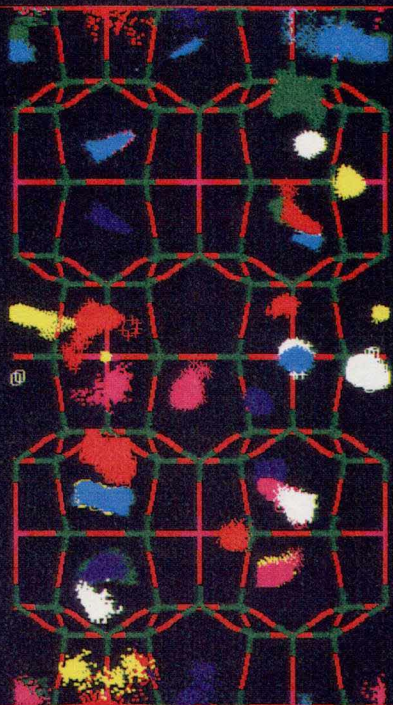


Fig. V.4c Trajectoires des cdm des molécules d'eau dans la ferriérite durant les 26.25 ps de production (positions représentées tous les $4 \cdot 20$ steps) pour la simulation DM (N=41).

Par rapport aux propriétés moyennes de l'eau dans la ferriérite, les résultats présentés pour l'eau dans le cylindre évoluent de manière totalement différente. En effet, on observe que l'intervalle de temps choisi ($\Delta t = 0.75$ fs) ne permet pas la stabilisation des trajectoires. Il est nécessaire de descendre en-dessous de 0.05 fs pour finalement observer que la différenciation du comportement des énergies cinétiques de rotation et de translation n'apparaît pas.

La méthode MC nous avait permis d'étudier la répartition de l'énergie configurationnelle des molécules en fonction de leur localisation dans le réseau (fig. IV.17). La distribution de l'énergie cinétique fait apparaître en général une "température" locale plus importante au sein du canal principal 10T que dans les canaux 8T, excepté pour la température associée aux mouvements de translation de la simulation N=33:

10T	N=23	N=33	N=41
T _{transl.} (K)	188.3	191.3	202.4
T _{rot.} "	340.9	376.9	401.8
8T			
T _{transl.} (K)	180.4	197.2	191.4
T _{rot.} "	321.8	356.9	340.0

En conclusion, les valeurs $\langle U_c \rangle$ sont proches de la chaleur d'adsorption déterminée expérimentalement, ≈ 59 kJ.mol⁻¹. Pour la simulation N=35, les effets de bords induisent un caractère trop attractif, ce qui pourrait induire un accroissement des forces agissant sur les molécules principalement aux bords du modèle et donc une augmentation des vitesses qui leurs sont associées. Effectivement, certaines molécules quittent le réseau durant la simulation. Pour les autres simulations, on obtient, en appliquant la relation:

$$q_{st} = -\Delta H_{théor} = -\langle U_c \rangle - \Delta E_{transl.} - \Delta E_{rotat.} + RT$$

les chaleurs d'adsorption théoriques suivantes: $q_{st} = 64.72$ pour N=23, 64.98 pour N=33, et 65.26 kJ.mol⁻¹ pour N=41. Au vu des fluctuations de l'énergie totale $\langle U \rangle$ autour de sa valeur moyenne, il n'est toutefois pas possible d'affirmer dans le cas présent que si N augmente, la chaleur d'adsorption s'accroît également.

V.B.3. Répartition des molécules d'eau dans le réseau de la ferriérite

La figure V.3 reproduit les cartes d'iso-contours de la probabilité de présence des molécules dans le volume poreux. Celles-ci sont établies en projetant les positions atomiques H et O de l'eau sur un plan xy défini dans le réseau modèle. Par comparaison, on observe qu'en présence des conditions de périodicité aux limites et des effets à longue portée, les molécules s'écartent du centre

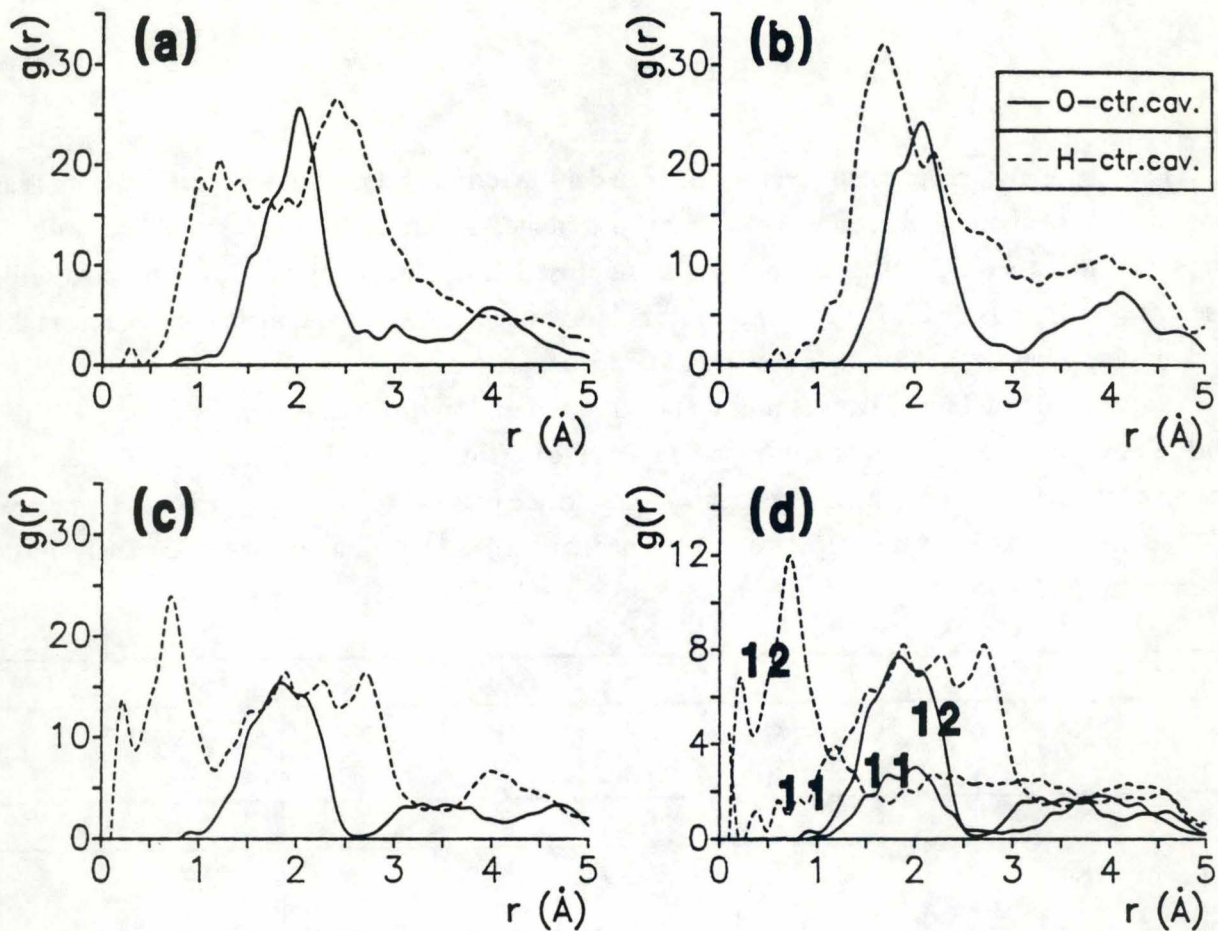


Fig. V.5 Fonctions de distribution radiale H₂O-centre des cavités aux intersection des canaux 10T et 8T, calculées sur les trajectoires DM de 26.25 ps, pour les simulations: (a) N=23, (b) N=33, (c) N=41, (d) décomposition des FDR pour les cavités au centre du modèle et les cavités en bordure de celui-ci (N=41). Les légendes 11 et 12 symbolisent respectivement les cavités au centre et aux bords du modèle zéolithique.

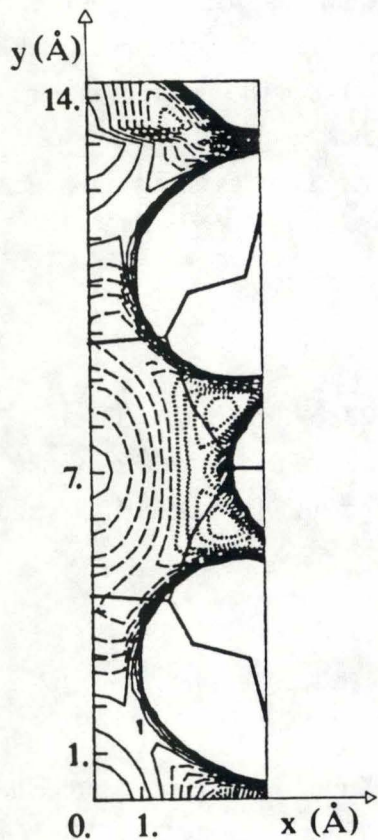


Fig. V.6 Carte d'iso-contours de l'énergie potentielle d'une molécule d'eau dans le réseau de la ferriérite (NAT=522) reproduit périodiquement, avec interactions électrostatiques à longue portée ($2\alpha = 3.54$), selon le plan xy défini par $z=3.735$ Å. Contours: ... de -16. à -12., - - - de -11. à -7., — de -6. à 0. (pas de 1.) kcal.mol⁻¹.

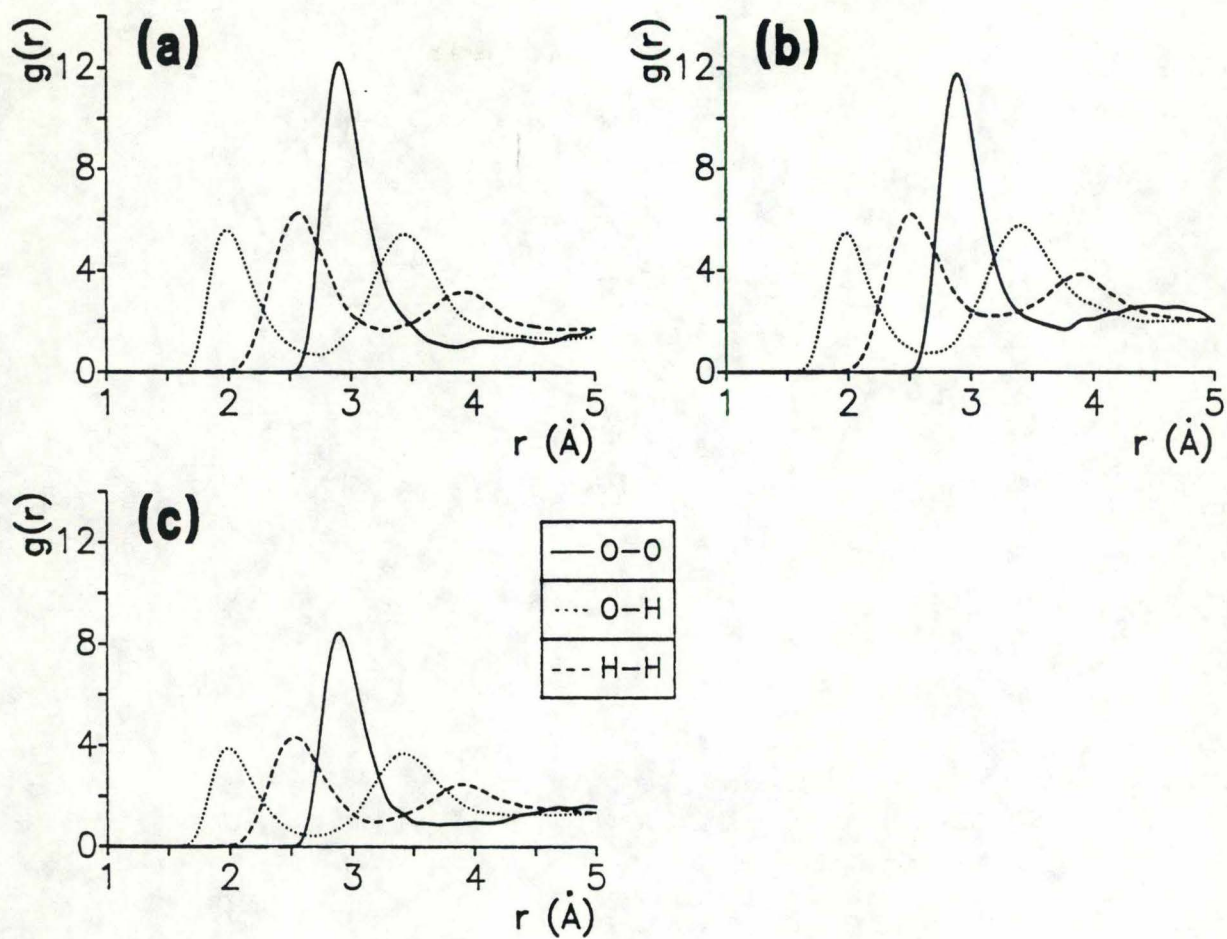


Fig. V.7 Fonctions de distribution radiale $g(\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O})$ de l'eau dans le réseau de la ferriérite, calculées sur les trajectoires DM de 26.25 ps pour les simulations: (a) $N=23$, (b) $N=33$, (c) $N=41$.

du grand canal, et les molécules situées dans les petits canaux pénètrent significativement à l'intérieur du réseau. Cet effet peut expliquer la réduction de mobilité de ces dernières. La formation d'une couche de molécules évitant le centre des canaux apparaît lors de l'analyse des trajectoires DM, avec une tendance plus nette à éviter le centre si les interactions à longue portée sont introduites. La trajectoire des centres de masse des particules durant les 26.25 ps de simulation, reproduite pour chaque densité de molécules (fig. V.4), visualise la tendance de celles-ci à osciller autour d'une position dans le réseau plutôt que d'évoluer de manière diffusive dans le volume poreux. Ces trajectoires mettent également en évidence l'effet des conditions de périodicité aux limites (PBC) tels qu'une molécule sortant du volume de simulation, réapparaît par la face opposée. On notera également que pour la simulation N=41, les molécules occupent les deux demi canaux 10T frontaliers.

Une analyse statistique de la formation d'une structure "cage" dans les cavités (intersections entre canaux à 8 et 10 pièces) est présentée aux figures V.5a-c. Elle montre, comme pour la simulation MC, que les atomes d'hydrogène sont orientés préférentiellement vers le centre des cavités. Les maxima des fonctions de distribution radiale (FDR) $g(\text{O-centre des cavités})$ apparaissent aux environs de 2.0 pour N=23, 2.1 pour N=33, et 1.8 Å pour N=41. Pour les simulations N=23 et N=41, les FDR $g(\text{H-centres des cavités})$ sont caractérisées par deux maxima: 1.2 et 2.4 Å pour N=23 et 0.7 et 2.2 Å pour N=41. Il semble que, puisque ces deux simulations correspondent respectivement à 11.30 et 11.20 molécules (en moyenne) par canal principal, alors que le grand canal de la simulation N=33 en contient 16.25, les molécules effectuent une "transition de réorientation" par rapport au réseau pour un taux de recouvrement plus important, en se positionnant soit parallèlement à la surface, soit en présentant l'axe de symétrie C_2 perpendiculairement aux parois de la cavité. D'après la visualisation des molécules dans le réseau, il semble que ce soit le second cas qui apparaisse. L'effet des PBC sur ces fonctions est représenté à la figure V.5d pour la simulation N=41. Elle montre que dans le canal principal central, la distribution obéit à ce qui est observé auparavant, à savoir que les molécules évitent le centre du canal, les hydrogènes étant dirigés vers ce dernier. Toutefois, en plus de ces caractéristiques, les atomes H_{eau} des canaux frontaliers ont à première vue une probabilité plus importante d'occuper une sphère de rayon 1 Å au centre du grand canal (0.007 par rapport à 0.002 pour le canal 10T central). En établissant une carte d'iso-contours de l'énergie potentielle s'étendant au-delà des limites de la boîte (fig. V.6), on remarque une rupture nette de l'évolution des contours. Puisque la sortie d'une molécule hors des limites n'est effectuée que sur base de la position de son centre de masse, il se peut qu'une molécule présente l'atome d'oxygène dans le volume de simulation et les deux hydrogènes à l'extérieur, ceux-ci subissant alors des forces peu réalistes. Ce phénomène est issu du fait que la géométrie de la molécule d'eau est conservée; aucune rupture de liaison n'est permise.

Par contre, les FDR $g(\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O})$ ne sont pas modifiées significativement (fig. V.7). Ces courbes montrent que les maxima des trois fonctions $g(\text{O}-\text{O})$, $g(\text{O}-\text{H})$ et $g(\text{H}-\text{H})$ sont localisés aux mêmes distances que pour l'eau liquide: (2.9 au lieu de 2.85 Å), (2.0-3.4 au lieu de 1.9-3.35 Å), et (2.5-3.9 comme pour $\text{H}_2\text{O}_{\text{liq.}}$). L'intégration portée sous les pics permet d'obtenir le nombre moyen de particules voisines:

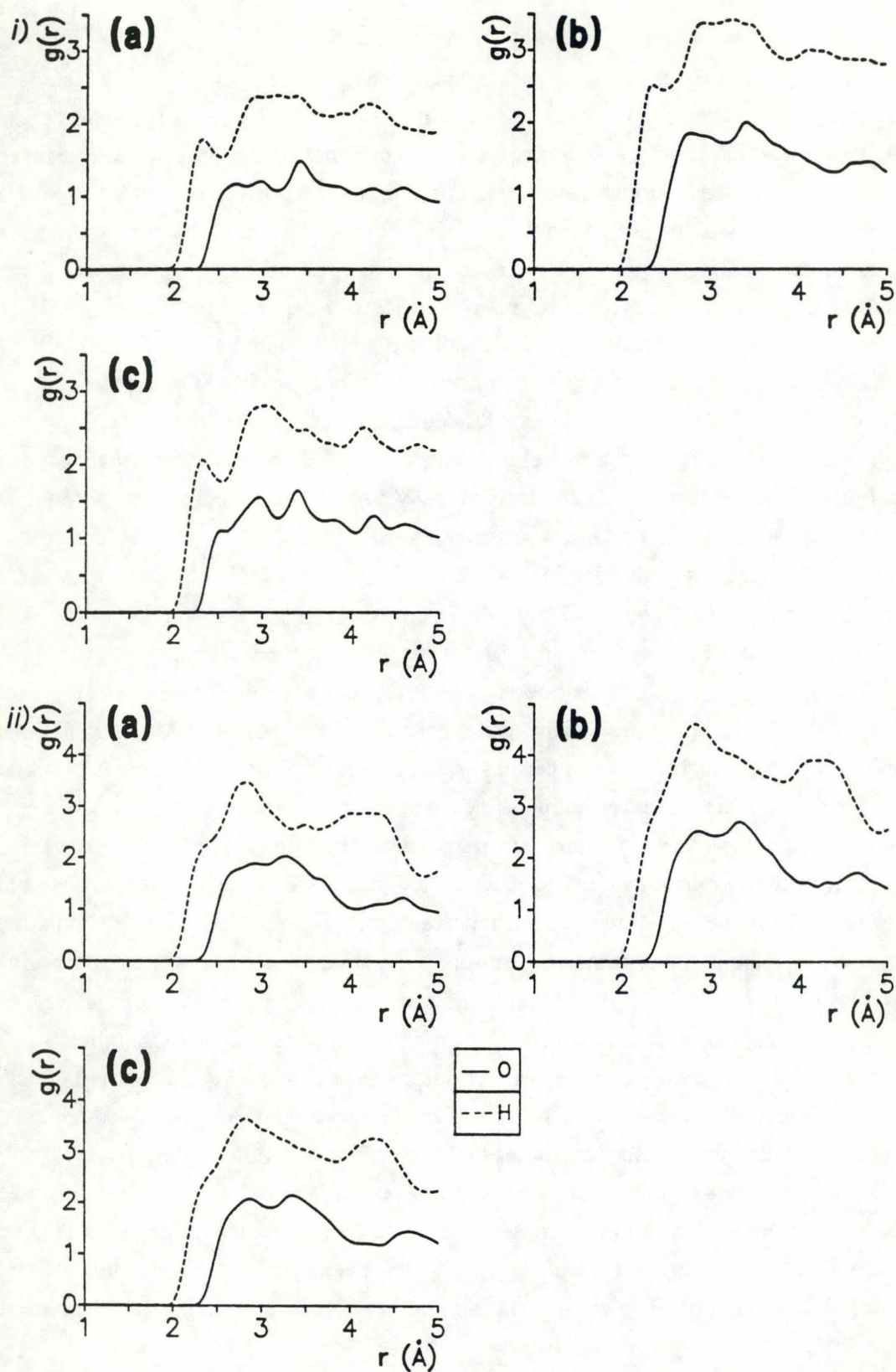


Fig. V.8 Fonctions de distribution radiale $g(\text{H}_2\text{O}$ -réseau excepté H_{fer}) en fonction de la localisation des molécules d'eau dans le réseau de la ferriérite, calculées sur les trajectoires DM de 26.25 ps pour les simulations: (a) $N=23$, (b) $N=33$, (c) $N=41$; (i) les molécules appartiennent au canal principal 10T, (ii) les molécules appartiennent aux canaux 8T.

	N=23	N=33	N=41
g(O-O) de 0. à 3.9 Å	2.06 (I)	3.09 (I)	2.49 (I)
g(O-H) de 0. à 2.7 Å	0.89 (II)	1.22 (II)	1.07 (II)
de 0. à 4.7 Å	5.81	9.91	7.68
rapport (II)/(I)	0.43	0.39	0.43

mettant en évidence la densité plus élevée de molécules dans le canal principal pour la simulation N=33.

Le rapport (II)/(I) évalue la capacité des atomes d'oxygène à s'entourer préférentiellement d'atomes d'hydrogène. Dans le cadre du changement de réorientation, cette transition est associée à une réduction de cette tendance pour la simulation N=33. Toutefois le caractère quasi-linéaire des liaisons par pont hydrogène apparaît dans les trois cas.

Concernant l'orientation des molécules par rapport au réseau, les FDR g(H₂O-réseau moins les protons) sont présentées à la figure V.8 en fonction de la localisation des molécules. Elles montrent que les atomes d'hydrogène ont une grande probabilité de se trouver près des parois du réseau, la distance minimale d'interaction H-réseau étant de 1.9 Å (2.2 Å pour les interactions O-réseau). Ces caractéristiques sont également apparues lors de l'analyse de la simulation MC pour N=33. Puisque ces conclusions sont opposées aux autres simulations MC, on pourrait conclure que l'orientation moléculaire dépend de la distance par rapport à la surface d'une molécule dans le réseau. Ceci serait toutefois à confirmer par une simulation d'un système incluant à la fois la présence d'une surface, et un milieu dominé par les effets de la périodicité.

La répartition des molécules d'eau autour des protons du réseau est la suivante (fig. V.9):

	N=23	N=33	N=41
g(O-H _{réseau}) max ^a (Å)	2.1	2.1	2.1
d _{minO} ^b (Å)	1.9	1.9	1.9
de 0. à 3. Å ^c	0.64	0.76	1.07
g(H-H _{réseau}) max ^a (Å)	2.1 - 2.8	2.1 - 2.7	2.1 - 2.7
d _{minH} ^b (Å)	1.7	1.7	1.7
de 0. à 2.3 Å ^c	0.26	0.28	0.41
de 0. à 3.3 Å ^c	1.32	1.58	2.23

^aPosition du maximum du pic g(O-H_{réseau}) ou du pic g(H-H_{réseau})

^bDistance minimale observée entre O_{eau} et H_{réseau} ou entre H_{eau} et H_{réseau}.

^cIntégration de la fonction g(O-H_{réseau}) de 0. à 3. Å ou de la fonction g(H-H_{réseau})

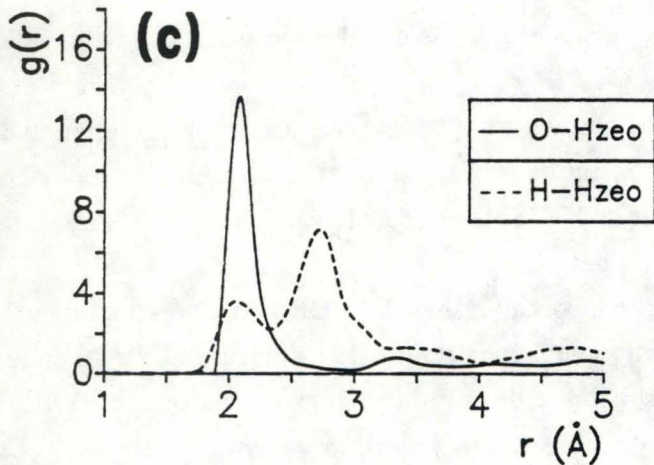
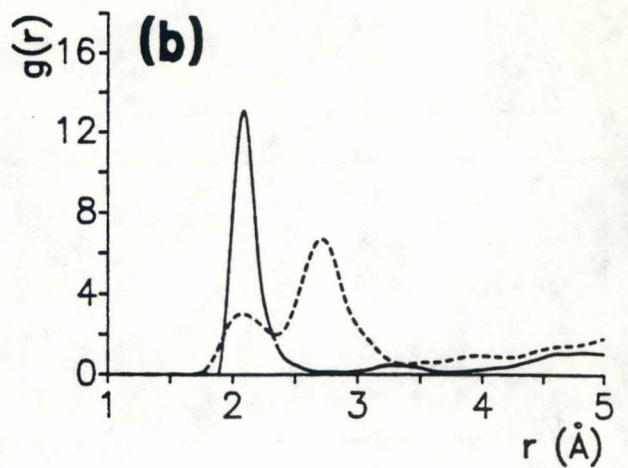
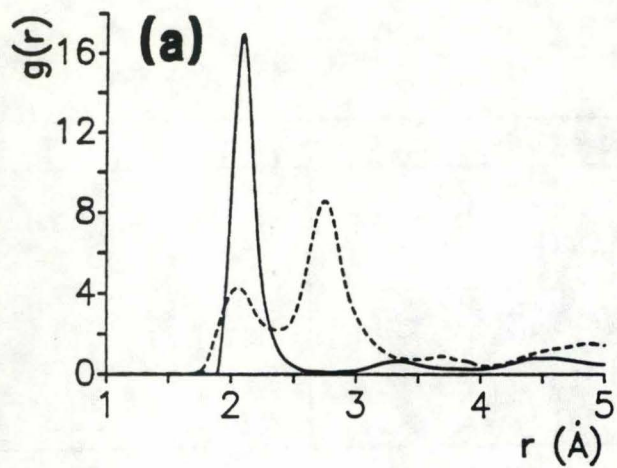


Fig. V.9 Fonctions de distribution radiale (H_2O -protons du réseau) pour les molécules d'eau appartenant aux petits canaux 8T de la ferriérite, calculées sur les trajectoires DM de 26.25 ps pour les simulations: (a) $N=23$, (b) $N=33$, (c) $N=41$.

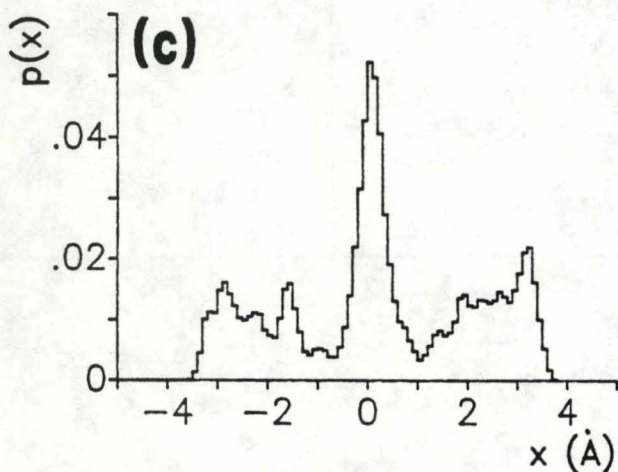
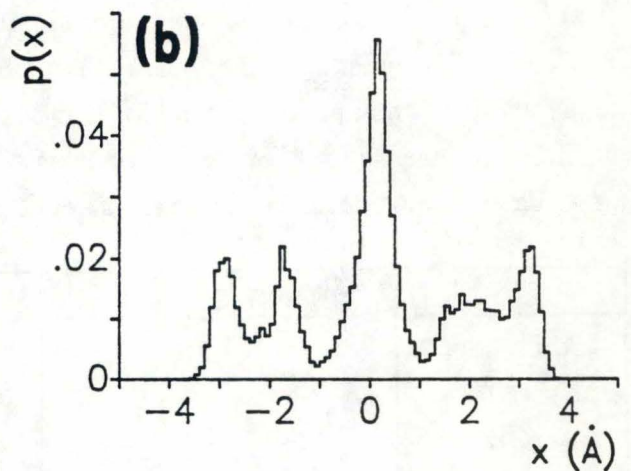
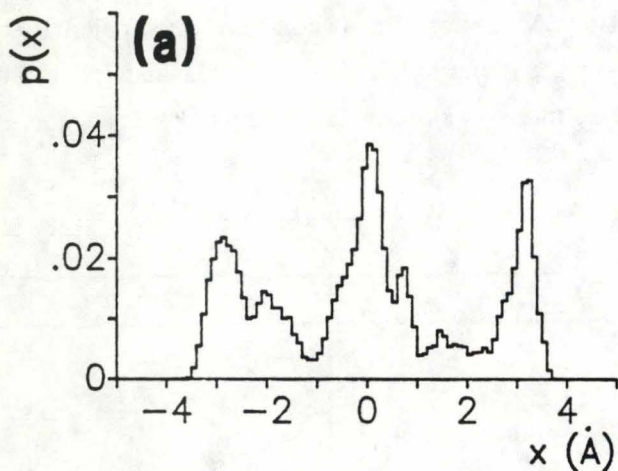


Fig. V.10 Histogrammes de probabilité de présence selon l'axe x des atomes d'oxygène des molécules d'eau dans le réseau de la ferriérite, calculés sur les trajectoires DM de 26.25 ps pour les simulations: (a) $N=23$, (b) $N=33$, (c) $N=41$ /.

Dans le cas présent, on observe deux pics pour la FDR $g(\text{H-H}_{\text{réseau}})$ pour un seul pic de la fonction $g(\text{O-H}_{\text{réseau}})$. Les atomes d'oxygène de l'eau sont donc distribués à une distance fixe par rapport aux protons du réseau et la majorité des atomes d'hydrogène est distribuée à une distance plus éloignée, $\approx 2.7 \text{ \AA}$. Les interactions électrostatiques ne régissent donc plus que partiellement les distances $\text{H}_2\text{O-H}_{\text{réseau}}$ puisque les atomes d'H ont une probabilité non nulle d'être orientés vers les protons du réseau. Le nombre moyen de molécules d'eau entourant chaque proton du réseau augmente si N s'accroît, ce qui est cohérent avec le nombre moyen de molécules dans les petits canaux 8T: 11.70 pour $N=23$, 16.75 pour $N=33$, et 18.59 pour $N=41$.

La distribution des molécules est semblable à celle fournie par la méthode MC. Cette dernière correspond donc bien à un état d'équilibre (fig. V.10). L'analyse des histogrammes de probabilité de présence des molécules dans le réseau fait apparaître une correspondance entre les simulations $N=33$ et $N=41$ concernant la distribution des molécules dans les petits canaux 8T d'une part, et une correspondance entre $N=23$ et 41 concernant les molécules dans les grands canaux d'autre part. L'énergie configurationnelle du modèle constitué de 33 molécule est quasi identique pour les deux types de simulation: $\langle U_c \rangle_{\text{MC}} = -60.17$, $\langle U_c \rangle_{\text{MD}} = -62.06 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Mais la distribution énergétique diffère pour les interactions W/W et W/Z: $\langle W/W \rangle_{\text{MC}} = -19.96$ et $\langle W/Z \rangle_{\text{MC}} = -40.21 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\langle W/W \rangle_{\text{MD}} = -23.14$ et $\langle W/Z \rangle_{\text{MD}} = -38.93 \text{ kJ.mol}^{-1}$. On comprend pourquoi la méthode MC distingue difficilement W/W et W/Z puisque ce type de simulation se base uniquement sur l'énergie totale configurationnelle, sans distinction entre W/W et W/Z. On s'attend dès lors à la nécessité de générer un très grand nombre de configurations pour sortir de cet état énergétiquement stable. De plus, les simulations DM elles-mêmes, ne font pas apparaître une tendance nette des molécules à occuper tout le volume poreux.

En conclusion, on peut observer qu'une répartition irrégulière des molécules dans le réseau apparaît autant dans les résultats MC que DM. En effet, pour les simulations $N=23$ et $N=33$, les grands canaux extérieurs ne sont pas occupés par les molécules d'eau. Cet état est donc énergétiquement stable dans le temps (tout au moins sur l'échelle de temps considérée ici). Par contre, il semble qu'une simulation MC distingue difficilement la répartition énergétique entre deux natures différentes de liaisons puisqu'elle se base uniquement sur l'énergie globale. L'avantage réside donc à coupler ces simulations MC avec des résultats DM. L'augmentation de la densité des molécules adsorbées a un effet différent suivant leur localisation: dans les petits canaux, si de nouvelles molécules apparaissent, elles occupent de nouveaux sites (autres que de part et d'autre des protons du réseau), les plus stables énergétiquement et parfaitement définis (près du centre des fenêtres 6T) pour $N=33$ et $N=41$. Dans le canal principal, elles induisent une "réorientation moléculaire" par rapport aux parois du réseau pour $N=33$.

V.B.4. Propriétés dynamiques

C'est donc dans cette section que réside la grande différence entre MC et DM. En effet, nous profitons ici de la dépendance temporelle des diverses propriétés moléculaires générées par la

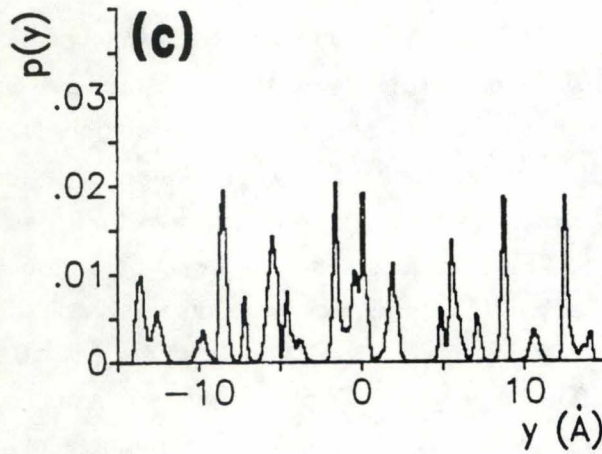
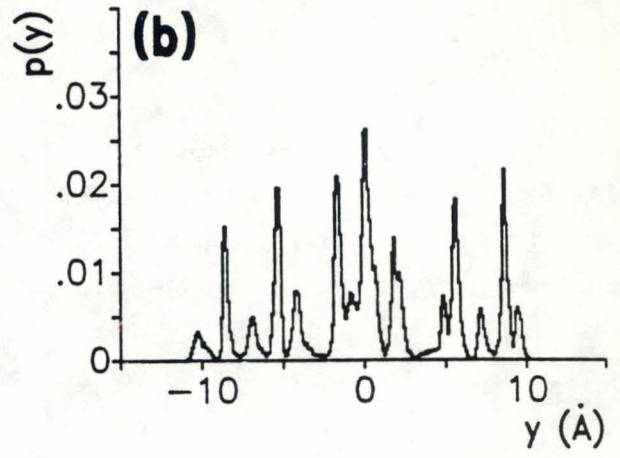
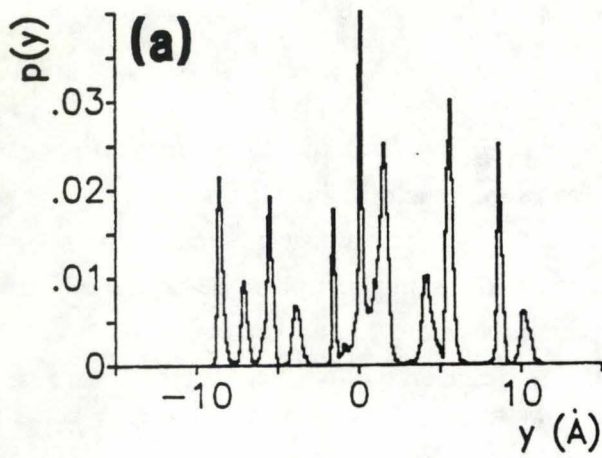


Fig. V.10 Histogrammes de probabilité de présence selon l'axe y des atomes d'oxygène des molécules d'eau dans le réseau de la ferriérite, calculés sur les trajectoires DM de 26.25 ps pour les simulations: (a) N=23, (b) N=33, (c) N=41/.

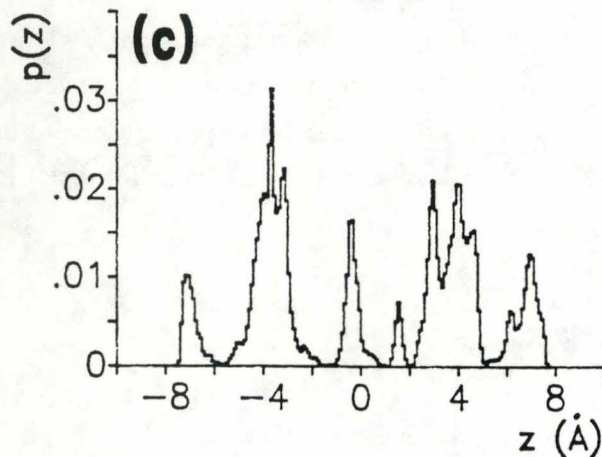
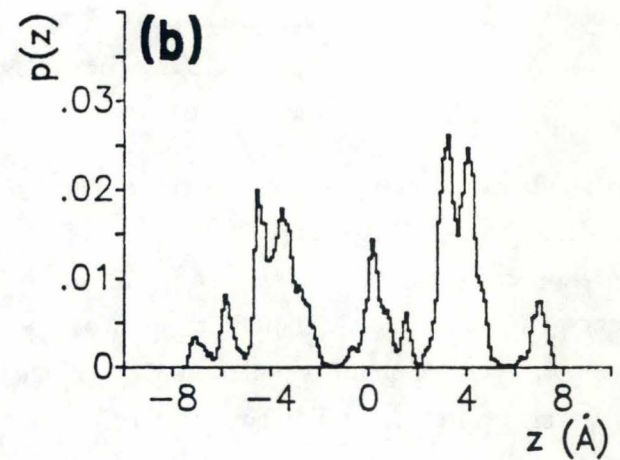
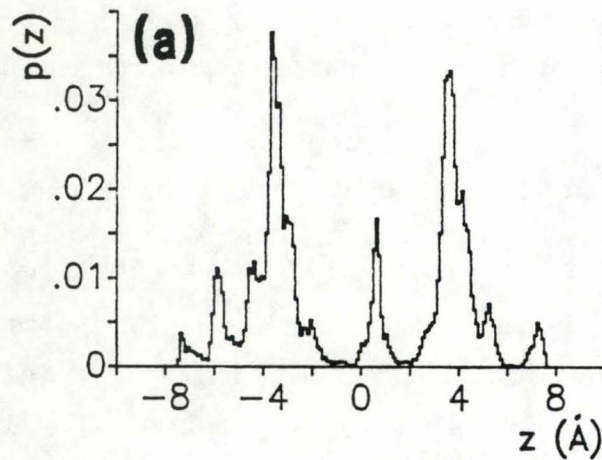


Fig. V.10 Histogrammes de probabilité de présence selon l'axe z des atomes d'oxygène des molécules d'eau dans le réseau de la ferriérite, calculés sur les trajectoires DM de 26.25 ps pour les simulations: (a) N=23, (b) N=33, (c) N=41.

simulation. Le but premier de ce travail consiste à estimer le transport de matière via l'expression du coefficient de diffusion. Nous travaillons à l'équilibre, dans un système sans gradient de concentration et de température. Toutefois, de par la nature même du système étudié, ces quantités varient localement en fonction de la position des molécules dans le réseau. Les interactions dominantes W/Z maintiennent ces caractéristiques périodiques sur l'échelle de temps employée.

a) Coefficient de diffusion

Cette propriété est traitée en lui accordant un caractère statistique. Si l'on considère que les particules évoluent dans l'espace au départ de leur position initiale, en une succession de sauts induits thermiquement, on peut construire un modèle qui suppose que les molécules se déplacent d'une distance d en un temps τ . La distance parcourue par la particule en un temps t est donc égale à $t.d/\tau$. Cela ne signifie toutefois pas que la molécule se trouve effectivement à cette distance par rapport à sa position d'origine puisque les déplacements peuvent se faire dans n'importe quel sens. Ce mode de déplacement est connu sous le nom de "cheminement aléatoire" [III.66, p.681]. Notre tâche consiste donc à calculer la probabilité qu'une particule soit trouvée à une distance x de l'origine après un temps t . Nous résolvons ce problème à une dimension. Le nombre de sauts effectués durant t est de:

$$n = \frac{t}{\tau}, \text{ avec } n = n_D + n_G \quad (\text{V.B.1})$$

où n_D et n_G sont respectivement le nombre de sauts effectués à droite et à gauche de l'origine, et $x = (n_D - n_G)d$. La probabilité de se trouver à une distance x après n sauts de longueur d est donc la probabilité que n_R sauts soient effectués vers la droite et n_L vers la gauche. Si $s = x/d = n_D - n_G$, alors:

$$n_G = \frac{n-s}{2} \text{ et } n_D = \frac{n+s}{2} \quad (\text{V.B.2})$$

Le nombre total de possibilités pour les sauts à gauche et à droite est 2^n . Le nombre de possibilités d'observer n_D parmi n correspond à choisir n_D objets parmi n sans tenir compte de l'ordre: $n! / (n_D! (n-n_D)!)$. Par conséquent, la probabilité de se trouver à la distance x après n sauts de longueur d est donnée par:

$$P(x,n) = \frac{n!}{n_D! (n-n_D)! 2^n} = \frac{n!}{\left[\frac{1}{2}(n+s)\right]! \left[\frac{1}{2}(n-s)\right]! 2^n} \quad (\text{V.B.3})$$

Pour des valeurs n très grandes, associées à des temps de diffusion très longs, les factorielles présentes dans la relation (V.B.3) peuvent être approchées par l'approximation de Stirling:

$$\ln n! = \left(n + \frac{1}{2}\right) \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi) \quad (\text{V.B.4})$$

Après avoir appliqué le logarithme népérien de $P(x,n)$, et en utilisant la relation (V.B.4), on écrit:

$$\ln P = \ln n! - \ln \left[\frac{1}{2}(n+s)\right]! - \ln \left[\frac{1}{2}(n-s)\right]! - n \ln 2 \quad (\text{V.B.5})$$

Après une série de manipulations algébriques, la relation suivante est obtenue:

$$\ln P = \frac{1}{2} \ln \frac{2}{\pi n} - \frac{1}{2} (n+s+1) \ln \left(1 + \frac{s}{n}\right) - \frac{1}{2} (n-s+1) \ln \left(1 - \frac{s}{n}\right) \quad (\text{V.B.6})$$

Tant que le rapport s/n reste très petit (c'est-à-dire que n est très grand), on peut utiliser l'approximation:

$$\ln \left(1 + \frac{s}{n}\right) \approx \frac{s}{n} \quad (\text{V.B.7})$$

et obtenir:

$$\ln P = \frac{1}{2} \ln \frac{2}{\pi n} - \frac{s^2}{2n} \quad (\text{V.B.8})$$

Par conséquent, en remplaçant s et n par leur expression, l'égalité suivante est établie:

$$P(x,t) = \left[\frac{2\tau}{\pi t}\right]^{1/2} \exp\left(-\frac{x^2 \tau}{2 t d^2}\right) \quad (\text{V.B.9})$$

On obtient donc une forme Gaussienne du même type que celle issue de la résolution de la seconde loi de Fick qui indique que la variation de concentration C en fonction du temps en un point de l'espace est proportionnelle à la dérivée seconde de la concentration par rapport à la distance:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{V.B.10})$$

où D_x est appelé coefficient de diffusion. Cette équation est résolue en posant des conditions aux limites telles que $C_{t=0} = C_0$ en $x=0$ situé dans le plan yz de surface A ; $C_{t=0} = 0$ ailleurs dans le système:

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = \frac{1}{A [\pi D_x t]^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D_x t}\right) \quad (\text{V.B.11})$$

La comparaison des arguments des exponentielles des relations (V.B.11) et (V.B.9) établit la relation connue sous le nom de relation d'Einstein:

$$D_x = \frac{1}{2} \frac{d^2}{\tau} \quad (\text{V.B.12})$$

Le calcul de la distance quadratique moyenne couverte par les particules au cours du temps t écoulé est réalisé au moyen de l'intégration:

$$\langle x^2 \rangle = \int_0^{\infty} x^2 \frac{C(x,t)}{C_0} A \, dx \quad (\text{V.B.13})$$

et fournit également comme solution: $\langle x^2 \rangle = 2 D_x t$.

Par conséquent, cette relation signifie que la fonction de distribution radiale des molécules par rapport à leur position initiale dans un système infiniment grand, est une Gaussienne d'autant plus aplatie que le temps s'accroît. Il est important de noter que si un phénomène dissipatif est présent (forces de friction), on peut ne pas travailler dans un espace infiniment grand [V.25]. D_x , le coefficient d'autodiffusion, caractérise complètement cette distribution. Puisqu'expérimentalement, le coefficient d'autodiffusion observé est la moyenne des coefficients caractéristiques des trois directions de l'espace, la relation d'Einstein à 3D s'écrira:

$$D = \frac{D_x + D_y + D_z}{3} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (\Delta r)^2 \rangle}{6t} \quad (\text{V.B.14})$$

Lors de l'analyse de données issues d'une simulation DM, on recherche la relation entre le déplacement quadratique moyen (MSD) des centres de masse et le temps. Si la simulation est suffisamment longue et que le système est suffisamment grand que pour permettre une diffusion de particules sans contraintes issues de la présence des parois, la relation devient linéaire; elle reflète le caractère aléatoire qu'adoptent les mouvements translationnels. Cette relation a pour la première fois été illustrée lors d'un calcul DM par Rahman [III.37] pour un système d'atomes d'argon obéissant à un potentiel d'interaction de type LJ. Rahman remarque que pour des temps très courts, le MSD varie en t^2 , résultat dicté par la mécanique classique. En effet, si l'espace de temps t est largement inférieur au temps caractéristique de collision, chaque particule est supposée se mouvoir librement. Par conséquent:

$$\langle (\Delta r)^2 \rangle \approx v^2 t^2 \quad (\text{V.B.15})$$

L'équation d'Einstein se déduit en fait de l'équation de Langevin [III.70] (annexe 5) qui décrit le mouvement d'une particule Brownienne. Pour un observateur, la trajectoire d'une telle particule

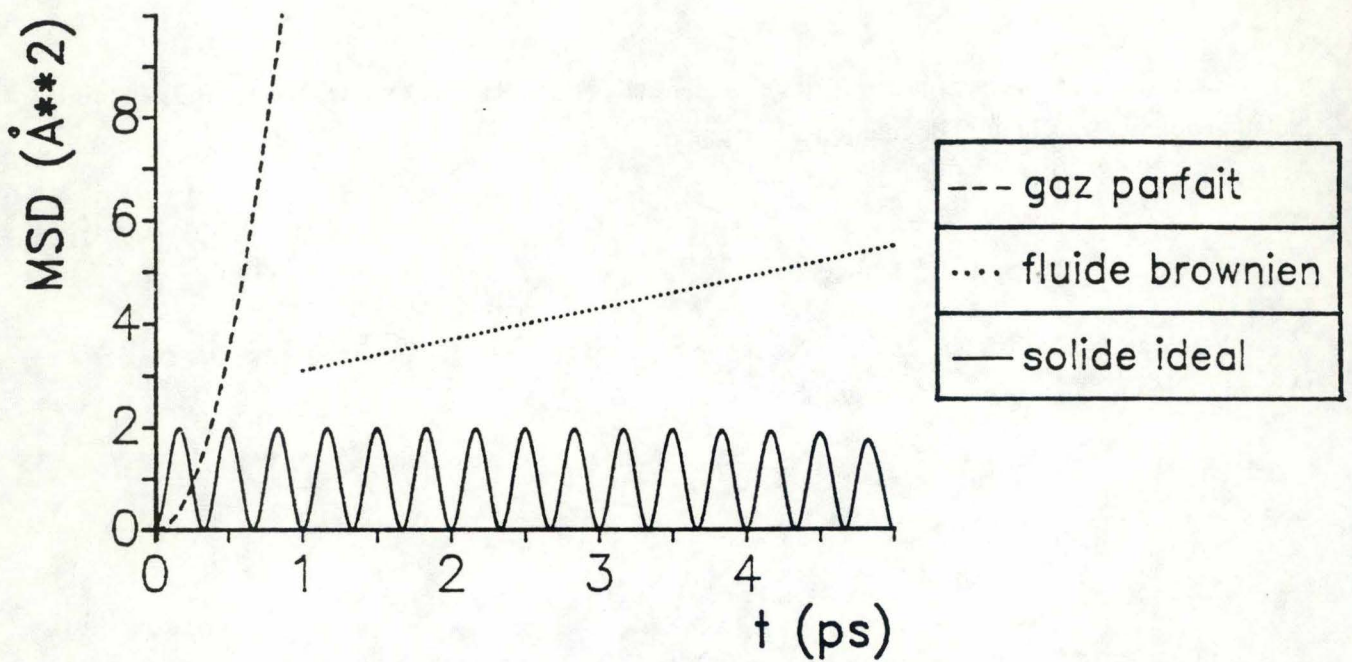


Fig. V.11 Déplacement quadratique moyen MSD(t) de particules constituant divers fluides dont le comportement est connu.

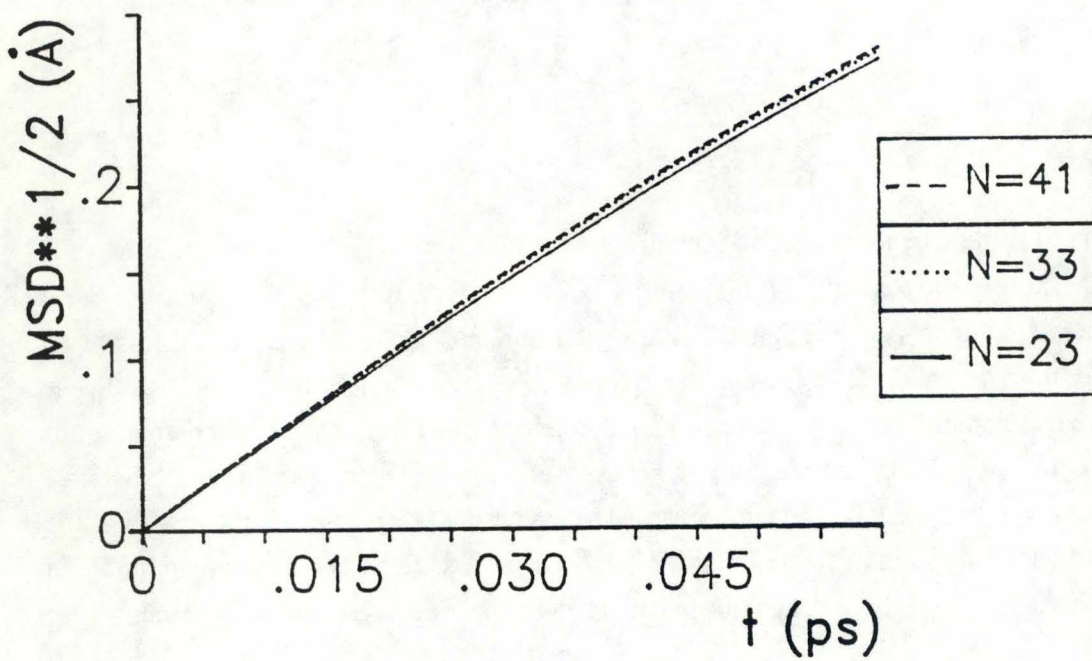


Fig. V.12 Racine carrée de la fonction MSD(t).

apparaît irrégulière, aléatoire. On suppose que la force agissant sur une telle particule peut être décomposée en deux contributions; l'une est un terme de friction dû à l'entraînement exercé sur la particule par le fluide environnant: $-\gamma' v$ où γ' est le coefficient de friction et v la vitesse de la particule. Le deuxième terme représente la force fluctuante $F'(t)$ aléatoire modélisant le "bombardement" constant exercé par les particules voisines. Par conséquent:

$$m \frac{dv}{dt} = -\gamma' v + F'(t) \quad (\text{V.B.16a})$$

$$\text{ou } \frac{dv}{dt} = -\gamma v + F(t) \quad (\text{V.B.16b})$$

Une telle équation où un des termes est une fonction variant aléatoirement est appelée "équation différentielle stochastique".

Le calcul du coefficient de diffusion est effectué de la manière suivante. Au départ des positions des centres de masse mémorisées durant la simulation DM, les déplacements quadratiques moyens dans les trois directions de l'espace sont calculés d'après la relation:

$$\langle (\Delta x(t))^2 \rangle = \frac{1}{N_t} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N_t} \sum_{i=1}^N [x_i(t_j+t) - x_i(t_j)]^2 \quad (\text{V.B.17})$$

où $t=n\Delta t$. Le déplacement quadratique moyen global (MSD) est égal à:

$$\langle (\Delta r(t))^2 \rangle = \langle (\Delta x(t))^2 \rangle + \langle (\Delta y(t))^2 \rangle + \langle (\Delta z(t))^2 \rangle \quad (\text{V.B.18})$$

où N est le nombre de particules et N_t , le nombre d'origines de l'échelle des temps (v. relation III.B.70). Comme nous l'avons précédemment évoqué, chaque point de la trajectoire mémorisée est successivement considéré comme une nouvelle origine du temps.

Un moyen d'interpréter l'évolution temporelle de la fonction MSD consiste à établir son comportement pour des fluides connus. Dans le cas du *gaz parfait* (fig. V.11), les forces agissant sur les particules étant nulles, on écrira l'équation du mouvement selon:

$$r(t) = r(0) + v_0 t \quad (\text{V.B.19a})$$

$$\text{et donc } (r(t) - r(0))^2 = v_0^2 t^2 \quad (\text{V.B.19b})$$

La moyenne d'ensemble est effectuée sur les deux membres de l'égalité:

$$\langle (\Delta r(t))^2 \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T v_0^2 t^2 dt' \quad (\text{V.B.19c})$$

$$= v_0^2 t^2 \quad (\text{V.B.19d})$$

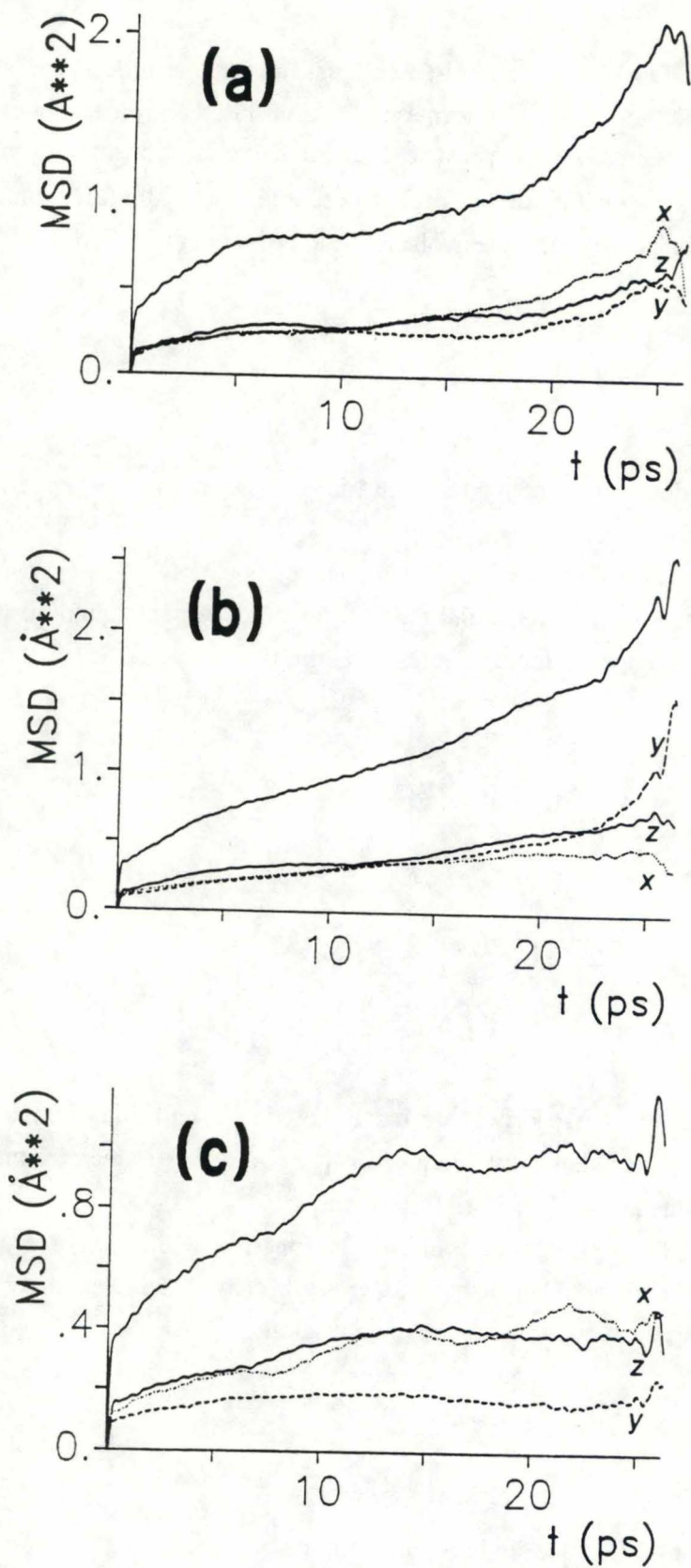


Fig. V.13 Fonctions MSD(t) des cdm des molécules d'eau dans le réseau de la ferriérite, calculées sur les trajectoires DM de 26.25 ps pour les simulations: (a) $N=23$, (b) $N=33$, (c) $N=41$.

On obtient une parabole, preuve du comportement libre des particules.

Dans le cas d'un *solide idéal* (fig. V.11), l'évolution de la position d'une particule en fonction du temps est périodique:

$$r(t) - r(0) = A \sin 2\pi vt \quad (\text{V.B.20a})$$

$$\text{et donc } (r(t) - r(0))^2 = A^2 \sin^2 2\pi vt \quad (\text{V.B.20b})$$

La moyenne d'ensemble est effectuée sur les deux membres de l'égalité:

$$\langle (\Delta r(t))^2 \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A^2 \sin^2 2\pi vt \, dt' \quad (\text{V.B.20c})$$

$$= A^2 \sin^2 2\pi vt \quad (\text{V.B.20d})$$

Pour une simulation générale, l'établissement de la fonction $v_0^2 t^2$ en fonction du temps peut permettre d'estimer le temps durant lequel une particule se comporte librement par comparaison à la fonction MSD [III.42]. La fonction $[\text{MSD}(t)]^{1/2}$ met en évidence un comportement linéaire durant environ 0.015 ps dans les trois cas (fig. V.12).

Les fonctions MSD(t) sont établies pour les trois simulations dans les conditions suivantes:

N=23	N=33	N=41
moyennes sur 26.25 ps 875 points séparés de 30 fs (fig. V.13)	moyennes sur 26.25 ps 875 points séparés de 30 fs (fig. V.13)	moyennes sur 26.25 ps 875 points séparés de 30 fs (fig. V.13)
moyennes sur la zone relaxée 467 points séparés de 30 fs entre 10 et 24 ps (fig. V.14)	moyennes sur la zone relaxée 625 points séparés de 30 fs entre 7.5 et 26.25 ps (fig. V.14)	moyennes sur la zone relaxée 775 points séparés de 30 fs entre 3 et 26.25 ps (fig. V.14)

On peut noter que la pente de chacune de ces "droites" varie avec le temps, c'est-à-dire que pour réellement obtenir le coefficient de diffusion, il est nécessaire d'accroître la longueur des simulations. Pour chaque simulation, les valeurs des coefficients d'autodiffusion D en fonction de l'intervalle de temps sont obtenues par calcul de la pente du segment de droite sur les figures V.13. Dans le tableau suivant, les coefficients d'autodiffusion D ($10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) sont répertoriés pour chaque simulation ainsi que le coefficient r^2 de régression linéaire (entre parenthèses):

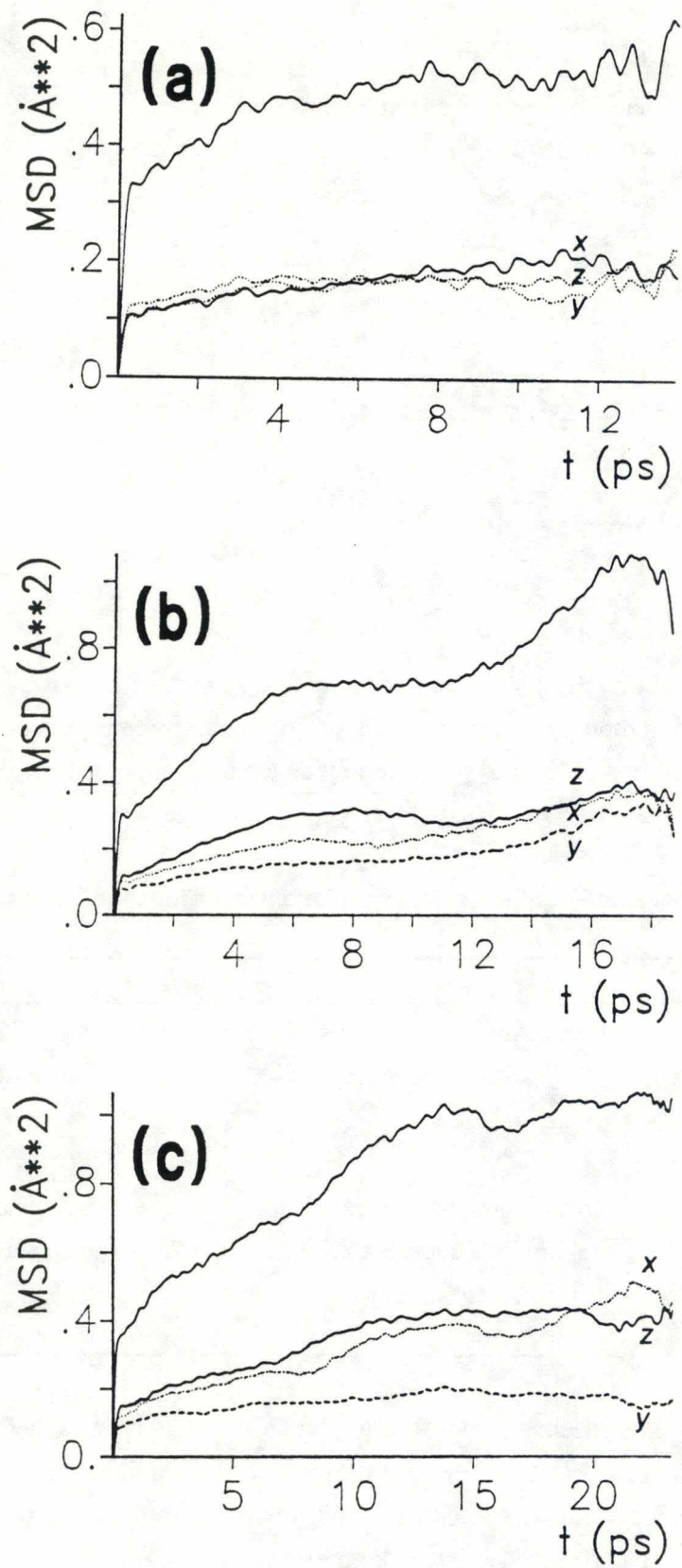


Fig. V.14 Fonctions $\text{MSD}(t)$ des cdm des molécules d'eau dans le réseau de la ferriérite calculées sur les trajectoires DM relaxées pour les simulations: (a) $N=23$, (b) $N=33$, (c) $N=41$.

	N=23		N=33		N=41	
Régr. lin.:	entre 0.99 et 4.02 ps		entre 0.99 et 4.02 ps		entre 0.99 et 4.02 ps	
D	1.28	(0.982)	1.54	(0.999)	0.96	(0.972)
D _x	1.08	(0.934) ^a	1.21	(0.996)	1.15	(0.978)
D _y	1.18	(0.989)	1.45	(0.997)	0.56	(0.919) ^a
D _z	1.59	(0.979)	2.01	(0.995)	1.19	(0.969)
Régr. lin.:	entre 10.02 et 17.01 ps		entre 6.51 et 14.19 ps		entre 4.02 et 12.0 ps	
D	0.57	(0.984)	0.77	(0.997)	0.69	(0.976)
D _x	1.05	(0.992)	0.86	(0.979)	0.85	(0.868) ^a
D _y	"-0.12"	(0.491) ^a	0.94	(0.993)	2.21	(0.891) ^a
D _z	0.78	(0.957)	0.50	(0.895) ^a	0.99	(0.982)

^aLes intervalles de temps sont choisis sur base de l'évolution du MSD global en fonction du temps. Par conséquent, les fonctions MSD dans les trois directions de l'espace n'évoluent pas nécessairement linéairement avec t, ce qui implique un coefficient de régression peu ou non significatif.

Aux temps courts, la diffusion est favorisée selon l'axe z du système, c'est-à-dire parallèlement à l'axe du grand canal. Le coefficient D d'autodiffusion le plus important est celui de la simulation N=33, ce qui peut être expliqué par le fait que ce système contient plus de molécules d'eau adsorbées dans le canal principal. On imagine en effet assez facilement que ces molécules sont plus mobiles puisqu'elles n'occupent pas de puits de potentiel fortement localisés dans l'espace et fortement attractifs comme dans le cas des canaux 8T. De plus, puisque le nombre de molécules est relativement plus élevé que dans les deux autres simulations, elles perdent plus rapidement la mémoire de leur état initial suite au nombre accru de collisions. A plus long terme, on observe un revirement de la situation. Les coefficients diminuent fortement, ce qui reflète l'intervention d'un effet de rappel des centres de masse vers leur position initiale. Cet effet est très apparent le long de l'axe z. On peut alors lui associer un effet coopératif des molécules, celles-ci ne pouvant se déplacer que si un site voisin est libéré par une autre molécule. Les fonctions à très long terme, au-delà de 12 ps, ne sont pas à considérer puisqu'elles correspondent à une analyse de faible qualité statistique. Au vu des valeurs numériques de ces coefficients, les effets des conditions de périodicité aux limites doivent être peu significatifs puisque les molécules diffusent très peu. Ceci est vérifié par l'établissement de la fonction MSD(t) pour les molécules de la simulation N=41 situées dans le canal 10T central du modèle (fig. V.15a) et dans les canaux 10T extérieurs (fig. V.15b). Le comportement de la fonction MSD(t) est quasi identique dans les deux cas, bien que légèrement moins diffusif dans le canal central. Une conclusion importante ici est que les coefficients d'autodiffusion ne sont pas stabilisés sur l'échelle de temps des simulations.

Pour obtenir les coefficients d'autodiffusion à long terme, nous avons employé la méthode suivante. Le rapport $\langle(\Delta r)^2\rangle/6t$ est établi en fonction de l'inverse du temps t (fig. V.16a-b). On obtient une relation quasi linéaire qui, extrapolée à la valeur $(1/t)=0$, c'est-à-dire $t=\infty$, fournit une

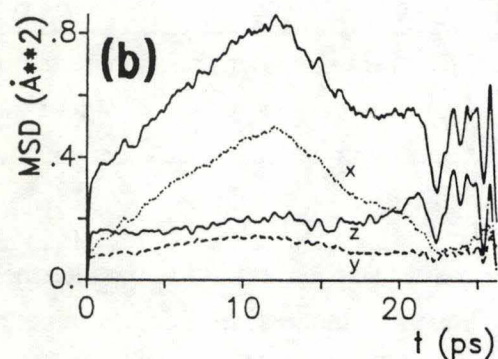
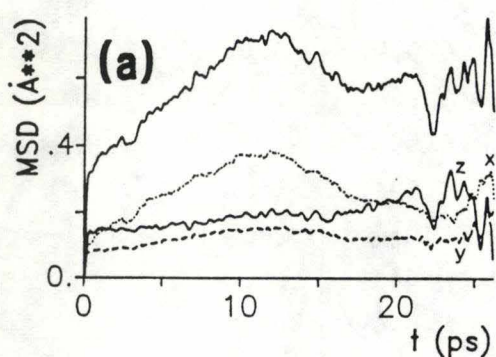


Fig. V.15 Fonctions $MSD(t)$ des cdm des molécules d'eau dans le réseau de la ferriérite, calculées sur les trajectoires DM de 26.25 ps pour la simulation ($N=41$): (a) molécules appartenant au canal central, (b) molécules appartenant aux 2/2 canaux principaux frontaliers du modèle.

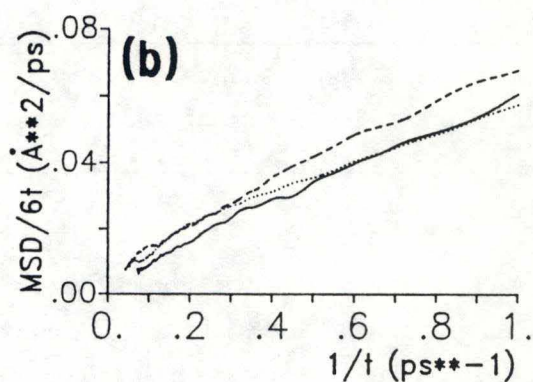
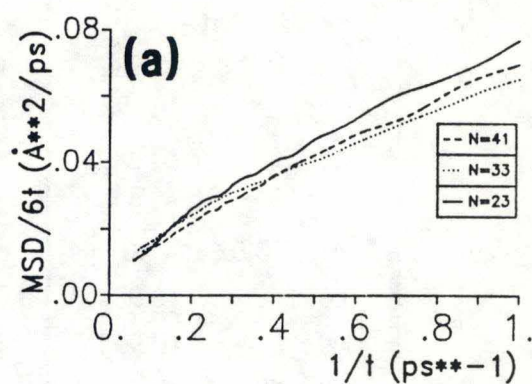


Fig. V.16 Fonctions $MSD(t)/6t$ des cdm des molécules d'eau dans le réseau de la ferriérite, calculées: (a) sur les trajectoires DM de 26.25 ps pour la simulation et (b) sur les trajectoires DM relaxées.

estimation de D. On obtient les valeurs suivantes ($10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) pour les trajectoires globales de 26.25 ps (I) et les trajectoires relaxées (II):

	N=23	N=33	N=41
(I)	entre 0.059 et 0.249 ps ⁻¹		entre 0.083 et 0.249 ps ⁻¹
D	0.33 (0.994)	0.78 (0.999)	0.64 (0.991)
D _x	0.58 (0.973)	0.88 (0.994)	0.72 (0.940)
D _y	0.11 (0.991)	0.89 (0.995)	0.26 (0.991)
D _z	0.30 (0.982)	0.57 (0.993)	0.95 (0.982)
(II)	entre 0.072 et 0.249 ps ⁻¹		entre 0.043 et 0.249 ps ⁻¹
D	0.14 (0.989)	0.42 (0.960)	0.53 (0.956)
D _x	0.33 (0.958)	0.51 (0.940)	0.76 (0.938)
D _y	0.048 (0.951)	0.49 (0.840)	0.15 (0.968)
D _z	0.028 (0.987)	0.27 (0.969)	0.68 (0.912)

Par comparaison des valeurs de ce tableau, on peut directement affirmer que l'aspect diffusif est plus marqué pour les trajectoires globales de 26.25 ps. Par conséquent, ce caractère domine lors de l'étape préliminaire de relaxation lorsque les particules diffusent vers un site d'adsorption pour s'y maintenir et y adopter un mouvement oscillant. L'évolution de la position des centres de masse en fonction du temps (fig. V.17) met en évidence ce phénomène par une modification de la position r en début de simulation présentant ultérieurement une stabilisation dans le temps (molécules 1, 2, 13 de la simulation N=33).

Les coefficients d'autodiffusion D obtenus par la technique d'inversion du temps sont réduits par rapport à l'application directe de la relation d'Einstein; mais ils restent dans une gamme de résultats expérimentaux établis par la RMN et la diffusion de neutrons. Ces dernières valeurs sont reproduites ci-après.

Zeolithe	Recouvrement	T(°C)	D ($10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$)	Expérience	Référ.
Chabazite B	près de la saturation	35	2.5	traceur	[V.26]
Heulandite		"	0.46	"	"
Gmelinite		"	0.97	"	"
Analcime		46	$1.97 \cdot 10^{-7}$	"	[I.2]
Heulandite		45	$2.07 \cdot 10^{-2}$	"	"
Chabazite		"	$1.26 \cdot 10^{-1}$	"	"
Gmelinite		"	$5.8 \cdot 10^{-2}$	"	"
Chabazite		4.5	4.8	"	"
NaX		40	21.1	"	"
"		$\theta = 0.41$	25	1.0	RMN
CaX	"	"	24.1	traceur	[I.2]
glace	"	-2	$1 \cdot 10^{-4}$	"	"

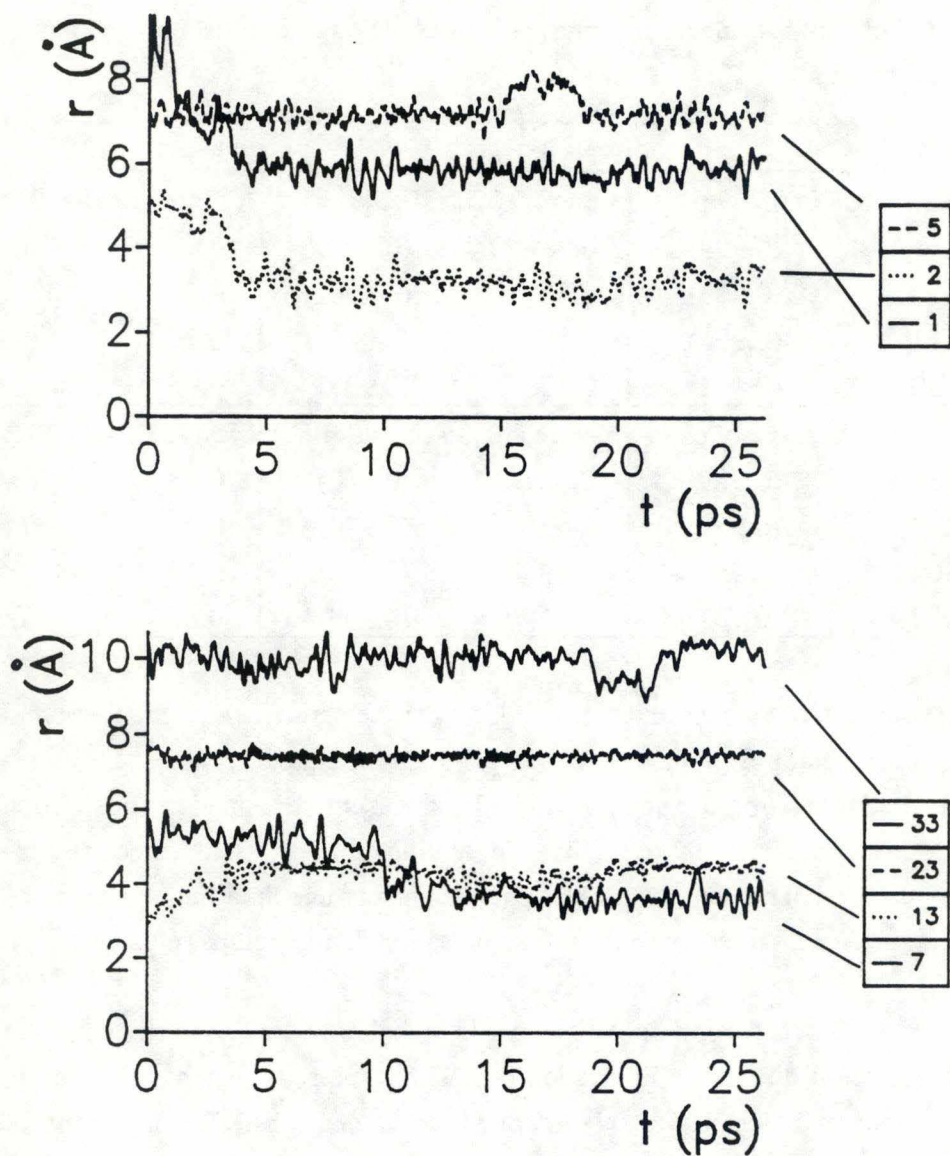


Fig. V.17 Evolution dans le temps de la position par rapport à l'origine (0., 0., 0.) du référentiel du volume de simulation de quelques centres de masse issus de la simulation N=33. La numérotation de ces molécules apparaît à la figure V.4b.

Zeolithe	Recouvrement	T(°C)	D (10 ⁻⁶ cm ² .s ⁻¹)	Expérience	Référ.
eau liquide		45	38.7	"	"
13X	$\theta = 0.41$	30	1.5	RMN	[V.28]
"	12 H ₂ O / supercage	-35	0.25	"	"
"	30 H ₂ O / supercage	"	0.14	"	"
H-ZSM5		T amb.	5.	"	[V.29]
Harmotome	4 H ₂ O / maille	22	50.	neutrons	[V.30]
"	8 H ₂ O / maille	"	250.	"	"
"	12 H ₂ O / maille	-58	50.	"	"
"	"	22	80.	"	"
"	"	47	100.	"	"

L'allure des trajectoires (fig. V.4) confirme que de telles valeurs de coefficient de diffusion peuvent être associées à un comportement peu diffusif des particules dans le réseau de la zéolithe. L'évolution de la position des centres de masse en fonction du temps (fig. V.17) montre que le déplacement moléculaire s'effectue par sauts d'un site vers un autre (molécules 5, 7, 33 de la simulation N=33), et que les molécules sont la plupart du temps localisées dans le réseau. Certaines molécules (molécule 23 de la simulation N=33) restent piégées pendant toute la durée de la simulation.

Les coefficients d'autodiffusion ont également été calculés pour les molécules situées uniquement dans les petits canaux (dans lesquels pointent les protons du réseau) et dans le canal principal. Puisque l'évolution du MSD(t) (fig. V.18) en fonction du temps n'est pas linéaire, la relation d'Einstein ne peut être appliquée directement. Nous employons dès lors la méthode d'inversion du temps. Les valeurs obtenues sont (fig. V.19):

	N=23	N=33	N=41
(8T)	N=11.70	N=16.75	N=18.59
Régr. lin.:	entre 0.180 et 0.249 ps ⁻¹	entre 0.11 et 0.249 ps ⁻¹	entre 0.060 et 0.249 ps ⁻¹
D	0.026 (0.997)	0.20 (0.997)	0.093 (0.998)
D _x	0.14 (0.981)	0.22 (0.996)	0.10 (0.994)
D _y	0.020 (0.965)	0.23 (0.995)	0.040 (0.997)
D _z	-0.085 (0.967)	0.17 (0.993)	0.14 (0.996)
(10T)	N=11.30	N=16.25	N=(2*)11.20
Régr. lin.:	entre 0.091 et 0.249 ps ⁻¹	entre 0.120 et 0.249 ps ⁻¹	entre 0.120 et 0.249 ps ⁻¹
D	1.34 (0.788)	1.70 (0.995)	0.63 (0.995)
D _x	2.53 (0.841)	1.80 (0.951)	0.45 (0.975)
D _y	-0.75 (0.951)	1.69 (0.988)	0.49 (0.981)
D _z	2.23 (0.349)	1.63 (0.992)	0.96 (0.976)

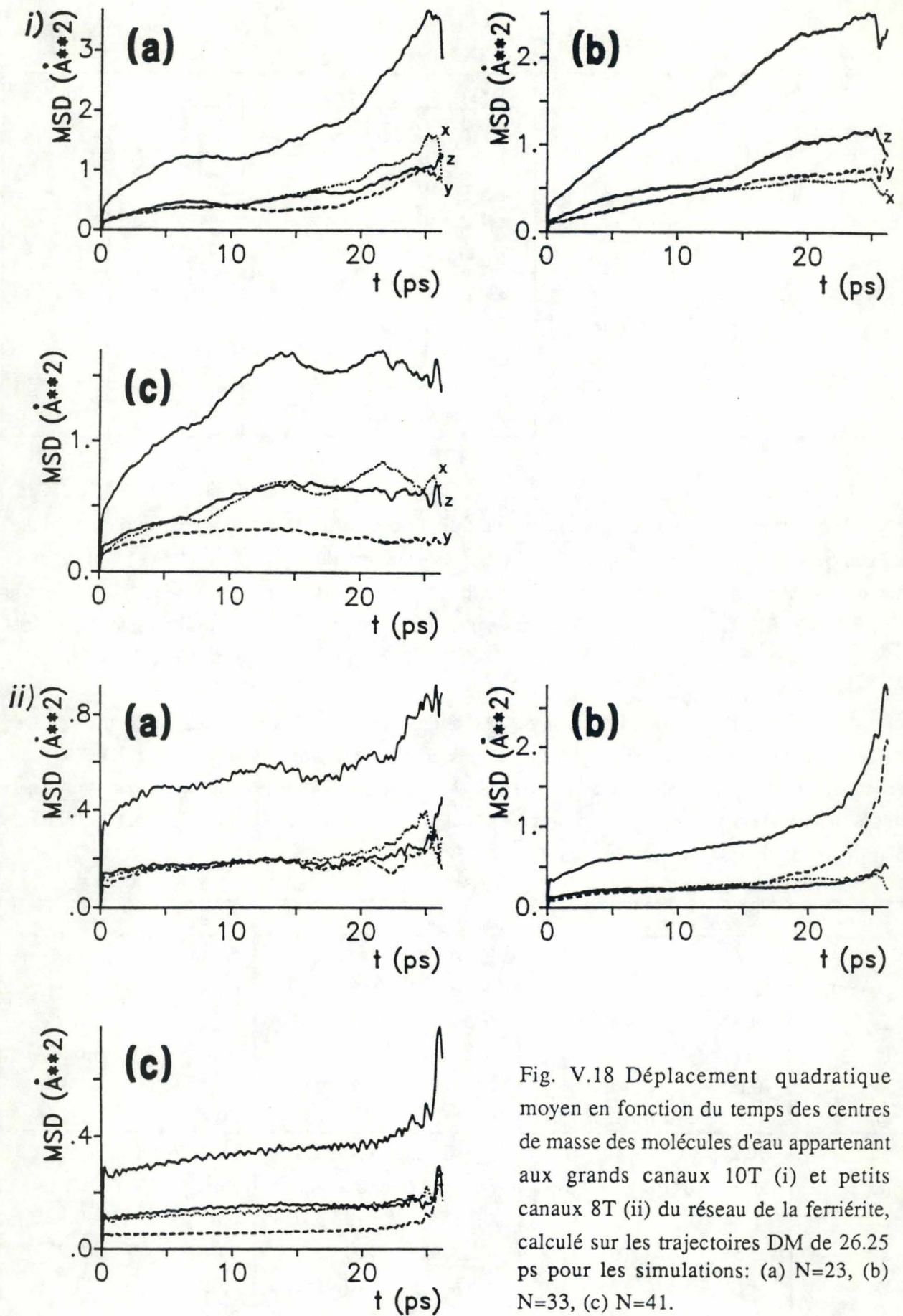


Fig. V.18 Déplacement quadratique moyen en fonction du temps des centres de masse des molécules d'eau appartenant aux grands canaux 10T (i) et petits canaux 8T (ii) du réseau de la ferriérite, calculé sur les trajectoires DM de 26.25 ps pour les simulations: (a) $N=23$, (b) $N=33$, (c) $N=41$.

Ces valeurs mettent en évidence la différence de comportement entre les molécules appartenant aux deux types de canaux, en fonction de la concentration. Un comportement plus diffusif apparaît dans le cas de la simulation $N=33$, c'est-à-dire, pour un recouvrement intermédiaire dans les petits canaux, et un recouvrement important dans le grand canal. Diverses évolutions possibles du coefficient d'autodiffusion D en fonction du recouvrement sont analysées par Kärger et Pfeifer [V.31]. Sur base de leurs conclusions, le comportement des molécules appartenant aux petits canaux est caractéristique d'un coefficient D faible aux faibles concentrations, passant ultérieurement par un maximum aux concentrations intermédiaires, pour finalement décroître aux fortes concentrations. Ce comportement apparaît pour des petites molécules polaires (H_2O , NH_3) en présence de sites de forte interaction (zéolithe NaX). Au départ, il existe peu d'empêchement entre molécules et les sites les plus stables sont occupés en premier lieu, ce qui permet aux molécules non liées au réseau d'avoir une mobilité plus importante. Aux fortes concentrations, les molécules se gênent mutuellement et D diminue. Dans le cas des molécules appartenant aux grands canaux, on n'observe que la première partie de la courbe décrite précédemment.

L'analyse de la figure V.18, montre que dans les canaux 8T, les fonctions $MSD(t)$ sont quasi constantes. On s'attend dès lors à un coefficient de diffusion très faible. Le comportement moléculaire y est également très oscillant (de type solide). Dans les canaux 10T, on observe des changements de régime pour les simulations $N=23$ et $N=41$ alors qu'un comportement quasi diffusif apparaît pour la simulation $N=33$. Ce comportement diffusif est donc accru pour une densité accrue de molécules; l'augmentation des effets collectifs entre molécules contrecarrent les interactions spécifiques W/Z qui tendent à les immobiliser.

Ce caractère peu diffusif et oscillant rend compte d'un écart à la distribution gaussienne. Cet écart peut être caractérisé numériquement [III.37, III.72, V.32]. Si la probabilité de trouver une particule en r après un temps t , est donnée par une relation Gaussienne à 3-D:

$$P(r,t) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2(t))^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma(t)^2}\right); \quad \sigma^2 = 2 D t \quad (\text{V.B.21})$$

alors, les moyennes:

$$\langle r^2(t) \rangle = 3 \sigma^2(t) \quad (\text{V.B.22a})$$

$$\langle r^4(t) \rangle = 3 \cdot 5 \cdot \sigma^4(t) \quad (\text{V.B.22b})$$

montrent que pour un tel comportement, le rapport R_n est unitaire:

$$R_n = \frac{\langle r^{2n}(t) \rangle}{C_n \langle r^2(t) \rangle^n} = 1, \quad \text{avec } C_n = 1 \cdot 3 \cdot 5 \dots \cdot (2n+1) / 3^n; \quad C_2 = \frac{5}{3} \quad (\text{V.B.23})$$

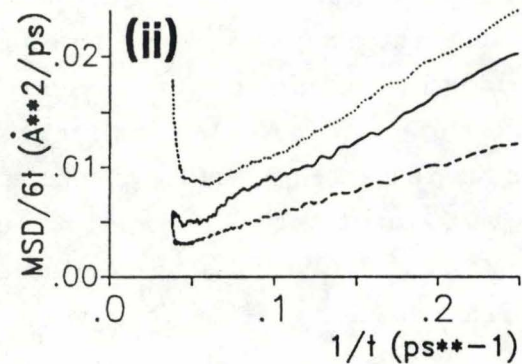
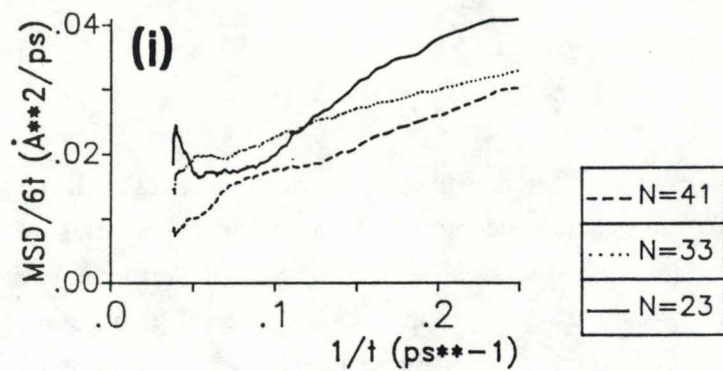


Fig. V.19 Fonctions $\text{MSD}(t)/6t$ des cdm des molécules d'eau dans le réseau de la ferriérite, correspondant à la description de la figure V.18.

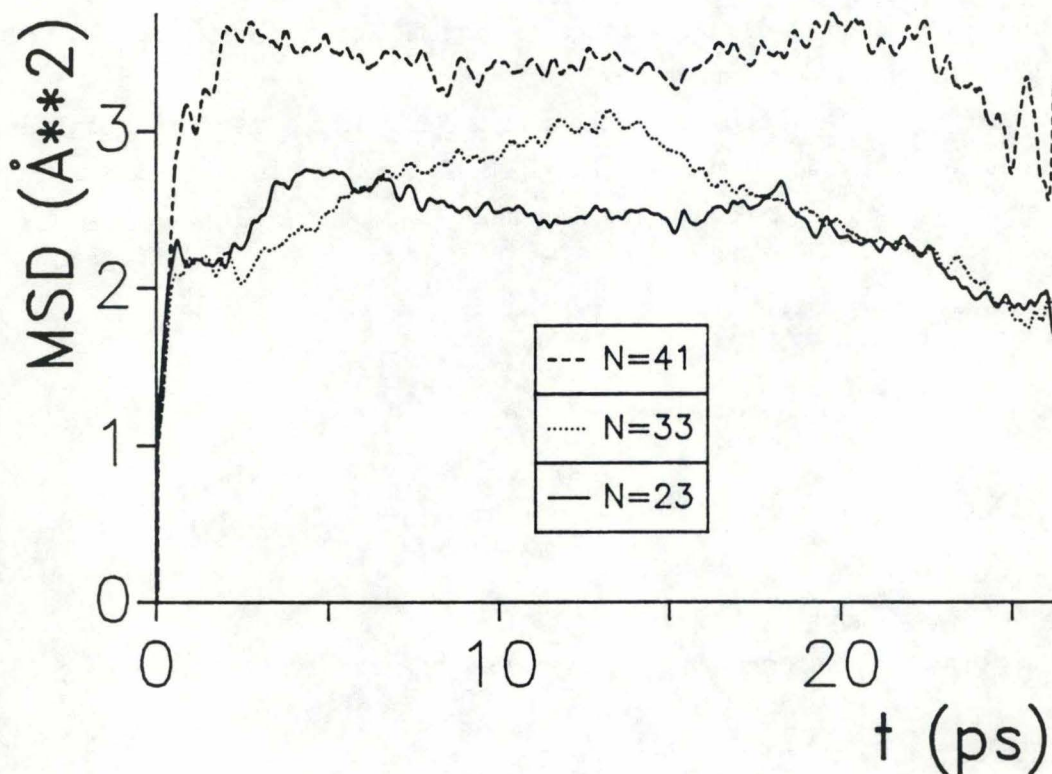


Fig. V.20 Fonctions $\langle r^4 \rangle / C_2 \langle r^2 \rangle^2$ en fonction du temps pour les trois simulations DM (a) $N=23$, (b) $N=33$, (c) $N=41$ correspondant aux trajectoires de 26.25 ps.

Un rapport supérieur à 1 signifie donc que la distribution $P(r,t)$ décroît plus rapidement qu'une fonction Gaussienne (fig. V.20) et est significatif d'un déplacement de particules par sauts entre sites où le temps de résidence des molécules est élevé.

En conclusion, l'échelle de temps utilisée a mis en évidence les contraintes sur la diffusion dues à la stabilité de certaines interactions eau-réseau. Imaginons une réaction catalytique dont l'eau serait un des produit. Son élimination serait favorisée dans la direction z à condition d'avoir un nombre suffisant de molécules que pour accroître le caractère aléatoire de leurs mouvements et augmenter ainsi le coefficient d'autodiffusion. Mais en toute généralité, les molécules adoptent un mouvement peu diffusif qui demanderait des simulations beaucoup plus longues pour être complètement étudié et pour s'assurer de la valeur de D . Cependant, il faut être conscient que si les simulations sont plus longues, on peut s'attendre à un déplacement moléculaire plus important qui serait alors empêché par les limites du volume de simulation. Dans notre cas, il s'agirait alors d'une contrainte agissant sur les sauts de molécules de site en site. Par conséquent, il serait peut être nécessaire d'accroître également la taille de la boîte.

b) Fonctions d'autocorrélation des vitesses linéaires et des forces

Le coefficient d'autodiffusion caractérise le déplacement des centres de masse moléculaires dans le réseau. Les vitesses linéaires adoptées par ces centres de masse fournissent aussi une information directe sur la translation. Si le système est équilibré, la distribution de ces vitesses doit être une courbe symétrique centrée en zéro telle que l'impulsion résultante soit nulle. Ce type de simulation montre dès lors que l'on ne peut mettre en évidence un déplacement global de matière. Les figures V.21a-c représentent ces distributions de probabilité pour les trois simulations en cours. Ces histogrammes sont établis en comptabilisant le nombre de molécules ayant une vitesse comprise dans un intervalle $v+\Delta v$ ($\Delta v=6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) divisé par le nombre total de molécules et de points de l'espace de phases des trajectoires. La distribution des vitesses résultantes adopte une forme de type Maxwell-Boltzmann (annexe 7) $F(v)dv$ très ramassée qui décrit la probabilité d'observer une particule de masse m d'un gaz parfait dont la vitesse est comprise entre v et $v+dv$, à température T [III.66]:

$$F(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} dv \quad (\text{V.B.24})$$

La fonction d'autocorrélation normalisée des vitesses linéaires v , ou impulsions $p=mv$, est définie par la moyenne d'ensemble:

$$C_p(t) = \frac{\langle v(0) \cdot v(t) \rangle}{\langle v(0) \cdot v(0) \rangle} \quad (\text{V.B.25a})$$

$$= \frac{\langle p(0) \cdot p(t) \rangle}{\langle p(0) \cdot p(0) \rangle} \quad (\text{V.B.25b})$$

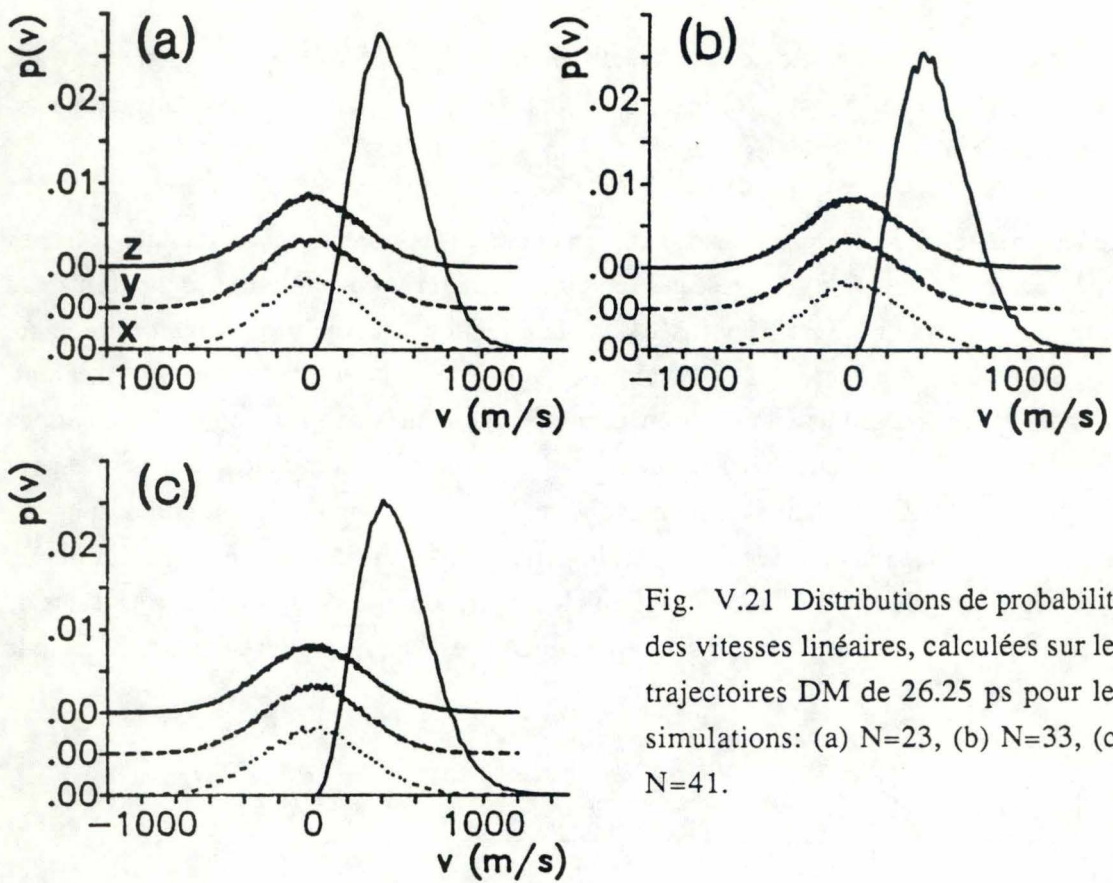


Fig. V.21 Distributions de probabilité des vitesses linéaires, calculées sur les trajectoires DM de 26.25 ps pour les simulations: (a) $N=23$, (b) $N=33$, (c) $N=41$.

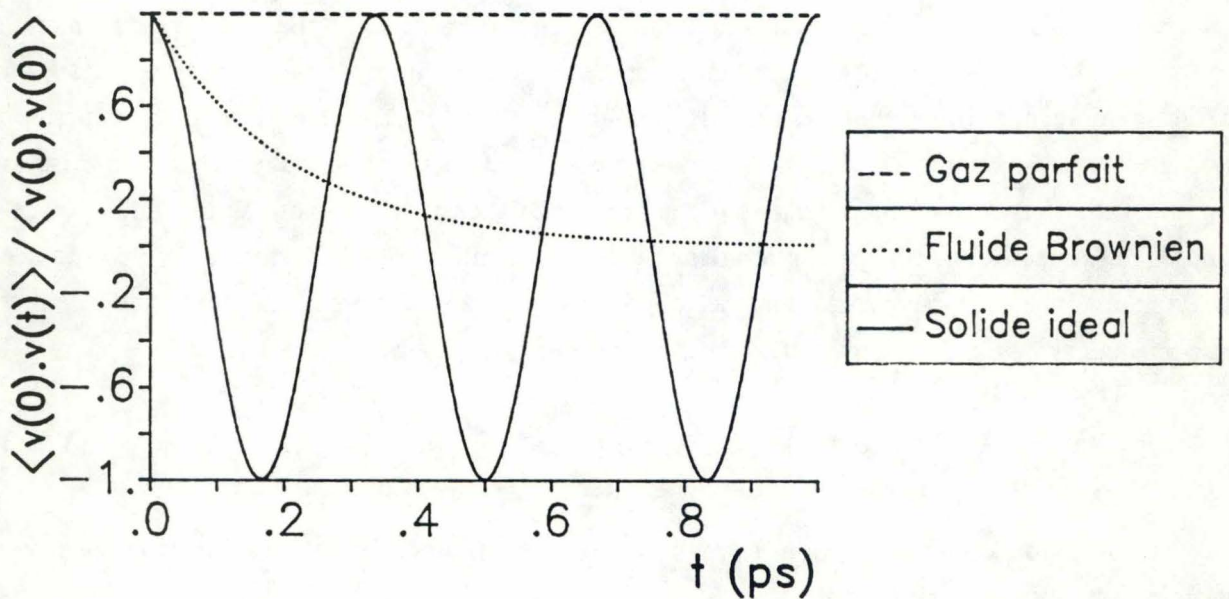


Fig. V.22 Fonctions d'autocorrélation normalisées des vitesses linéaires $C_p(t)$ pour des fluides de comportement connu.

et se calcule comme une moyenne temporelle suivant le schéma donné par la relation (III.B.70). L'aspect de ces fonctions calculées pour les trois simulations selon diverses conditions d'analyse (par rapport au référentiel de la boîte (B), par rapport au référentiel principal (P), pour les molécules localisées dans les canaux principaux 10T, et dans les canaux secondaires 8T) peut être explicité de la manière suivante [III.72].

On imagine qu'une molécule constituante d'un fluide se comporte comme une *particule brownienne*. Son mouvement est donc très perturbé suite aux fluctuations rapides des forces et moments de force créés par les autres molécules. En première approximation, son mouvement peut être gouverné par les équations de Langevin pour une particule Brownienne (V.B.16). Ceci est une simplification extrême du mouvement de la molécule en interaction car l'équation de Langevin telle qu'elle est exprimée par la relation (V.B.16) n'est valable uniquement que si les forces stochastiques ont un temps de corrélation infiniment court, c'est-à-dire que leur fonction d'autocorrélation $\langle F(0).F(t) \rangle$ est semblable à une fonction *delta*. L'équation de Langevin est résolue à l'annexe 5. Il est possible de déterminer l'expression de la fonction $C_p(t)$ d'un fluide Brownien au départ de la solution de l'équation de Langevin. Par définition, la fonction non normalisée $\langle v(0).v(t) \rangle$ s'exprime par la relation:

$$\begin{aligned} \langle v(\tau).v(\tau+t) \rangle &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T v(\tau) e^{-\gamma t} v(\tau) d\tau \\ &+ \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T d\tau v(\tau) e^{-\gamma t} \int_{\tau}^t dt' e^{\gamma t'} F(t') \end{aligned} \quad (\text{V.B.26a})$$

En tenant compte du fait que, dans le cadre de l'approximation de Langevin, $F(t)$ et v_0 ne sont pas corrélés, alors le second terme de la somme apparaissant dans la relation (V.B.26a) s'annule. La fonction $\langle v(0).v(t) \rangle$ devient dans ce cas:

$$\langle v(0).v(t) \rangle = \exp(-\gamma t) . \langle v(0).v(0) \rangle \quad (\text{V.B.26b})$$

La fonction d'autocorrélation normalisée évolue donc selon une exponentielle décroissante dans le temps (fig. V.22):

$$C_p(t) = \exp(-\gamma t) \quad (\text{V.B.26c})$$

Un autre cas extrême serait d'imaginer la particule en mouvement au sein d'un *solide parfait*, c'est-à-dire faisant partie d'une collection d'oscillateurs harmoniques vibrant tous à la même fréquence ω_0 . Si la position de la particule est décrite par l'expression:

$$x = x_0 \sin \omega_0 t \quad (\text{V.B.27a})$$

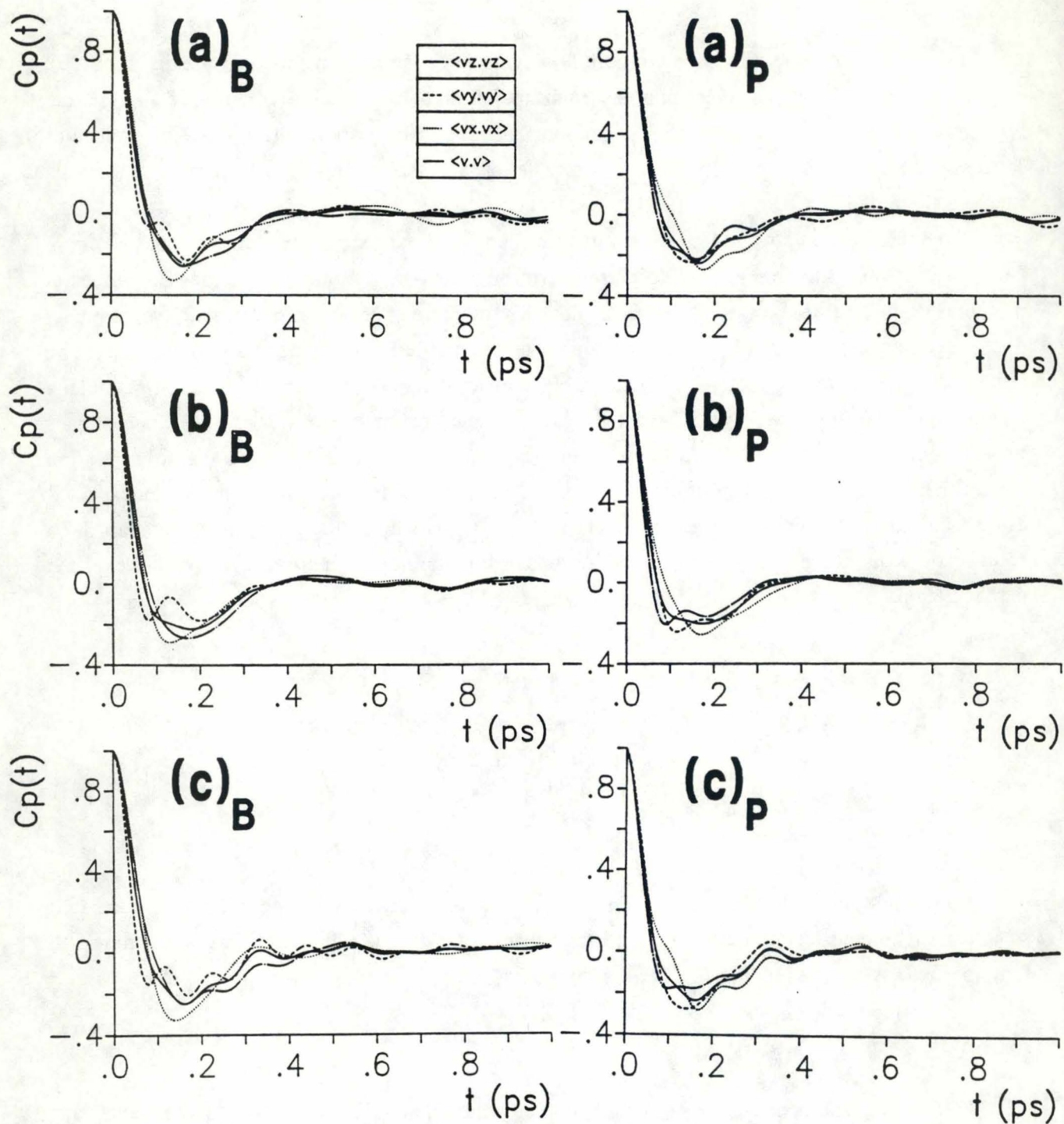


Fig. V.23 Fonctions $C_p(t)$ établies dans le référentiel de la boîte (B) et le référentiel principal (P), calculées sur les trajectoires DM de 26.25 ps pour les simulations: (a) $N=23$, (b) $N=33$, (c) $N=41$.

alors, la vitesse obtenue par dérivation par rapport au temps:

$$v(t) = x_0 \omega_0 \cos \omega_0 t \quad (\text{V.B.27b})$$

est introduite dans l'expression de la fonction d'autocorrélation non normalisée:

$$\langle v(\tau) \cdot v(\tau+t) \rangle \quad (\text{V.B.27c})$$

Par conséquent,

$$\langle v(\tau) \cdot v(\tau+t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x_0^2 \omega_0^2 \cos \omega_0 \tau \cos \omega_0 (\tau+t) dt \quad (\text{V.B.27d})$$

$$= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{x_0^2 \omega_0^2}{2T} \int_{-T}^T \cos \omega_0 \tau (\cos \omega_0 \tau \cos \omega_0 t - \sin \omega_0 \tau \sin \omega_0 t) dt \quad (\text{V.B.27e})$$

= ...

$$= \frac{x_0^2 \omega_0^2}{2} \cos \omega_0 t \quad (\text{V.B.27f})$$

La fonction d'autocorrélation normalisée est donc une cosinusoïde (fig. V.22):

$$C_p(t) = \cos \omega_0 t \quad (\text{V.B.27g})$$

Dans ce cas, la particule se remémore toutes ses interactions précédentes.

On s'attend alors à ce que le mouvement d'une particule du fluide ait à la fois un comportement diffusif et un caractère vibrationnel. Si cela est effectivement réalisé, la fonction $C_p(t)$ adopte une fonction oscillante décroissante atténuée, ce que l'on observe effectivement (fig. V.23). Ces figures sont établies dans le référentiel du réseau (B) et le référentiel principal (P). De plus, calculer ces fonctions $C_p(t)$ sur les trajectoires relaxées, ne modifie pas l'aspect général de ces dernières (fig. V.24). La phase de relaxation correspond donc à une variation en valeur absolue des vitesses linéaires mais pas à une modification des fluctuations de celles-ci. Plus la courbe est oscillante, plus elle reflète la présence de barrières de potentiel locales importantes et donc un effet "cage" [III.111b]. La dérivée de la fonction au temps zéro est nulle:

$$\frac{d}{dt} \langle v(0) \cdot v(t) \rangle_{t=0} = 0 \quad (\text{V.B.28})$$

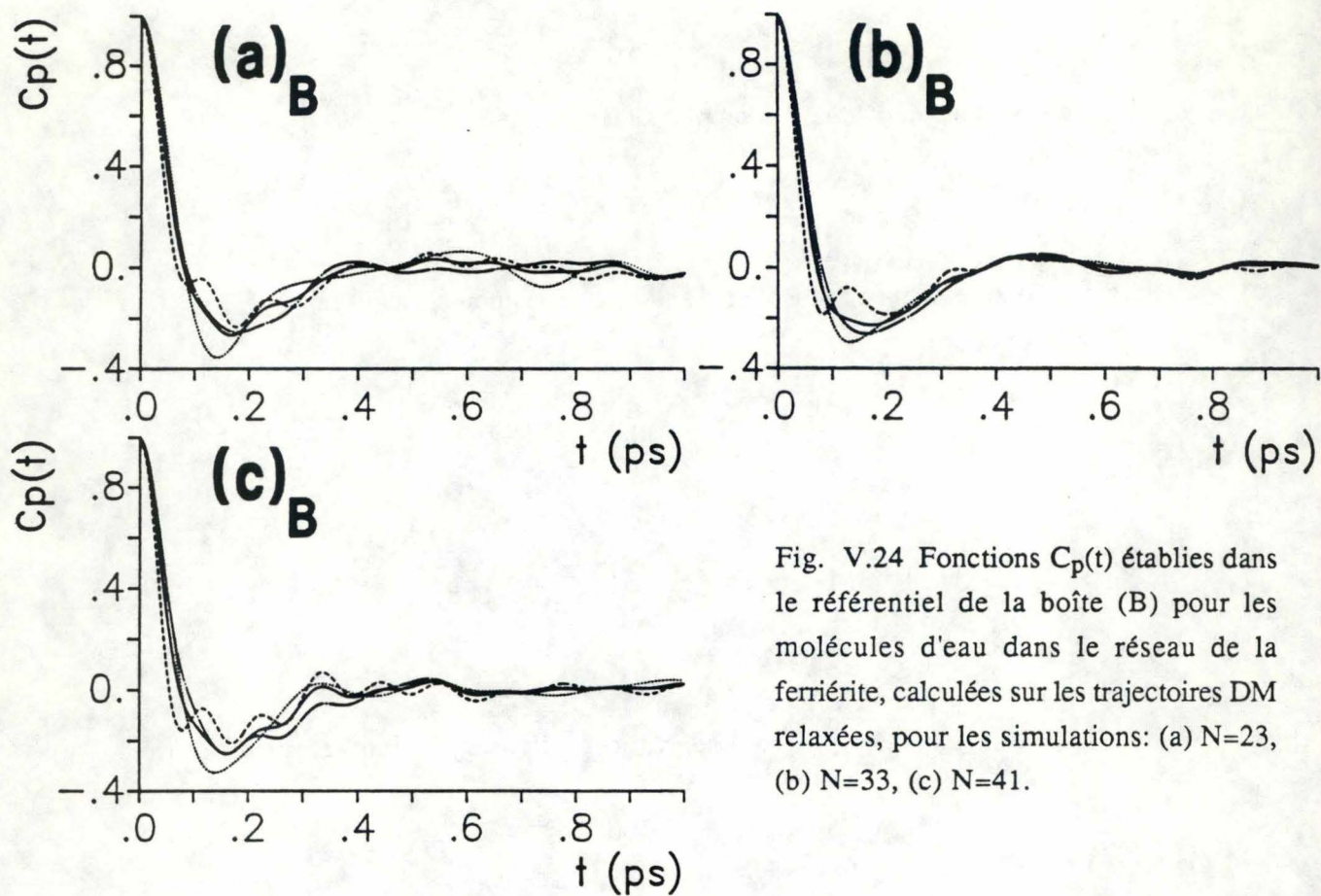


Fig. V.24 Fonctions $C_p(t)$ établies dans le référentiel de la boîte (B) pour les molécules d'eau dans le réseau de la ferriérite, calculées sur les trajectoires DM relaxées, pour les simulations: (a) $N=23$, (b) $N=33$, (c) $N=41$.

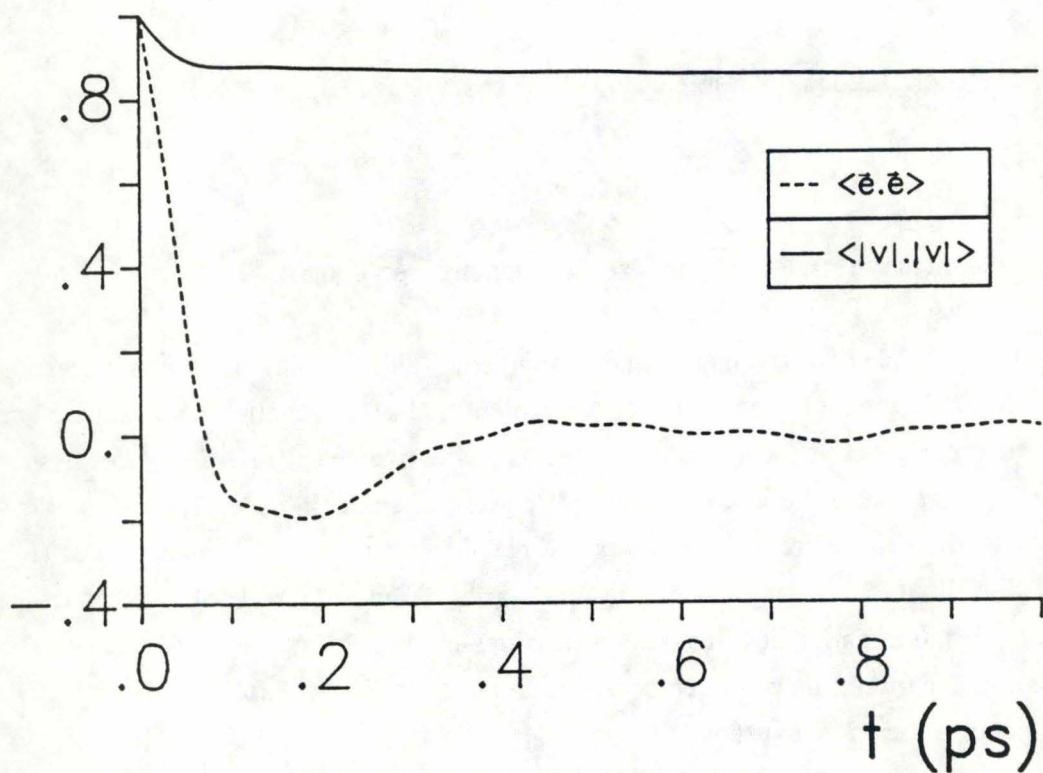


Fig. V.25 Fonctions d'autocorrélation des normes des vitesses linéaires et des vecteurs unitaires définis le long de ces vitesses linéaires, calculées sur les trajectoires DM de 26.25 ps pour la simulation ($N=33$).

puisque en ce point la fonction adopte le caractère du gaz parfait, c'est-à-dire une fonction $C_p(t)$ unitaire et constante au cours du temps (fig. V.22). On notera donc que l'expression (V.B.26c) est en contradiction avec l'affirmation (V.B.28), ce qui met en évidence la non validité de l'équation de Langevin aux temps très courts.

On remarque également qu'il y a un intervalle de temps durant lequel la fonction $C_p(t)$ est négative. Cette région indique qu'en moyenne, le déplacement d'une molécule vers ses plus proches voisins est suivi d'un retour vers sa position initiale. Un tel comportement apparaît si chaque collision successive d'une molécule avec ses voisins tend à inverser le sens de v , phénomène représentatif de l'effet cage.

Ainsi $C_p(t)$ dépend du changement à la fois de la direction et de l'amplitude de la vitesse (de l'impulsion). Il est possible de déterminer lequel de ces changements contribue le plus à la dépendance de $C_p(t)$ avec le temps. Pour cerner ce problème, on calcule la fonction d'autocorrélation normalisée des normes des vitesses linéaires $s(t)$ et la fonction de corrélation directionnelle $d(t)$:

$$s(t) = \frac{\langle |v(0)| \cdot |v(t)| \rangle}{\langle |v|^2 \rangle} \quad (\text{V.B.29a})$$

$$d(t) = \langle e(0) \cdot e(t) \rangle \quad (\text{V.B.29b})$$

où $|v(t)|$ est l'amplitude de la vitesse $v(t)$ et $e(t)$, un vecteur unitaire dans le sens de $v(t)$. Les limites à l'infini de ces fonctions normalisées (fig. V.25) sont:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C_p(t) = 0 \quad (\text{V.B.30a})$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} s(t) = \frac{8}{3\pi} \quad (\text{V.B.30b})$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} d(t) = 0 \quad (\text{V.B.30c})$$

L'annulation est issue du fait qu'aux temps infiniment longs, la valeur de la variable aléatoire apparaissant dans chaque fonction de corrélation devient statistiquement indépendante de sa valeur initiale, à conditions qu'il y ait des interactions entre particules. On remarque que $d(t)$ ressemble très fortement à $C_p(t)$, alors que $s(t)$ varie entre sa valeur initiale unitaire et $8/3\pi$. $s(t)$ ne représente donc qu'une contribution mineure sur tout l'axe du temps. La démonstration de la relation (V.B.30b) est réalisée en se rappelant qu'aux temps très longs, les distributions de vitesse en $t=0$ et en $t=t$ sont indépendantes. Par conséquent $\langle |v(0)| \cdot |v(t)| \rangle = \langle |v(0)| \rangle \cdot \langle |v(t)| \rangle = 0$. Sur base de la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann (annexe 7):

$$\langle v \rangle = \left[\frac{8 kT}{\pi m} \right]^{1/2} \quad (\text{V.B.31a})$$

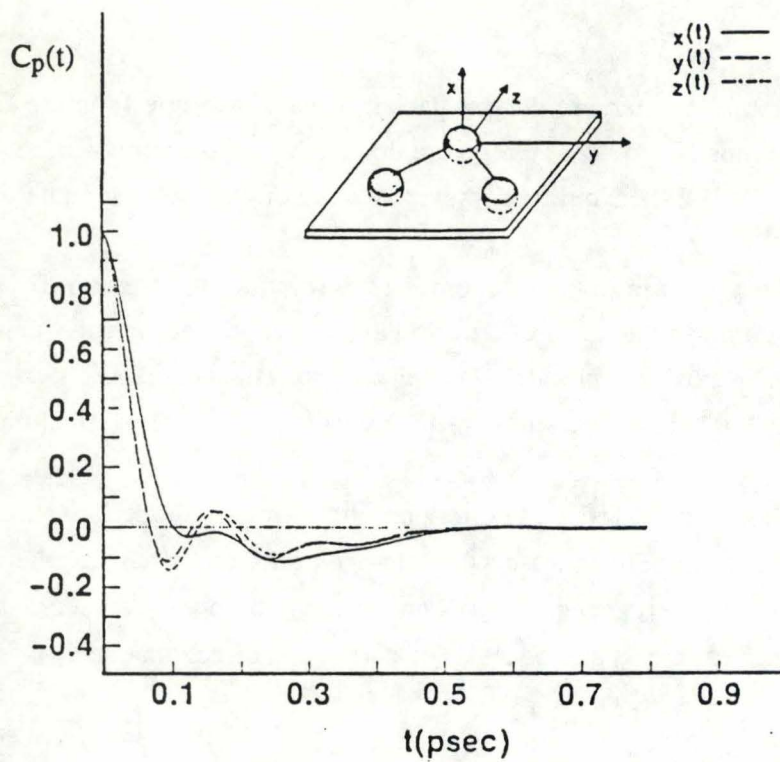


Fig. V.26 Fonctions $C_p(t)$ établies pour l'eau liquide dans le référentiel principal, à 298 K, par la dynamique moléculaire [V.34].

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3 kT}{m}$$

(V.B.31b)

$$\text{Par conséquent, } s(t) = \frac{8}{3\pi}.$$

Dans les trois cas traités, divers types d'oscillations sont observés. Dans le référentiel de la boîte, la fréquence la plus importante apparaît dans les courbes $C_{py}(t)$, alors que le mouvement le plus diffusif est effectué parallèlement à l'axe z à court terme (décroissance exponentielle plus lente). Dans le cas de l'eau liquide, on s'attendra à des comportements identiques le long des trois axes du volume de simulation, puisque le fluide est isotrope. La fonction $C_{px}(t)$ est caractérisée par une large portion négative, témoin de la déviation par rapport au comportement Brownien, qui dans les cas les plus simples, est due à la présence de murs ou de forces de dissipation [V.25]. Le minimum très profond de cette fonction est situé entre les minima des fonctions $C_{py}(t)$ et $C_{pz}(t)$. Par conséquent, les molécules témoignent d'une tendance directionnelle plus marquée à retourner vers leur situation initiale selon x sur une échelle de temps intermédiaire. Etablir les fonctions $C_p(t)$ dans le référentiel principal (P) va nous permettre d'effectuer une comparaison avec l'eau liquide. Tout comme pour ce fluide [III.111b], la décroissance la plus lente s'observe selon X , ce qui implique que la diffusion des molécules est facilitée à court terme dans une direction perpendiculaire au plan moléculaire. Un caractère oscillatoire se marque le long des directions Y et Z . Par comparaison à l'eau liquide (fig. V.26), la direction Y de l'eau zéolithique rend compte d'un effet cage s'étendant sur une période de temps plus longue et présentant un minimum plus profond.

Une décomposition de ces fonctions d'après la localisation des molécules dans le réseau est présentée aux figures V.27 dans le référentiel du système (B) et dans le référentiel principal (P). On peut noter (fig. V.27) que le caractère fortement oscillant de la fonction $C_{py}(t)$ dans le référentiel du système est dû aux molécules des petits canaux 8T, qui diffusent préférentiellement selon z (décroissance plus lente, le premier minimum apparaît plus tard). Le mouvement de rappel est donc très important dans ce cas, ce qui expliquerait le passage malaisé des molécules d'un canal 10T à l'autre. Dans les canaux 10T, l'anisotropie de l'évolution des fonctions $C_p(t)$ est nettement moins marquée et l'effet cage apparaît principalement selon la direction x (minimum plus profond et présent plus tôt dans le temps) pour laquelle les molécules oscillent plus fortement par rapport aux parois. Dans le référentiel principal, l'aspect le plus diffusif à court terme (décroissance plus lente dans le temps) apparaît selon X pour les molécules des grands canaux 10T. Dans les petits canaux, le mouvement oscillant est plus rapide selon Z mais moins marqué que dans les directions Y et X .

Par rapport à l'eau liquide, les fonctions $C_{py}(t)$ et $C_{pz}(t)$ restent négatives durant une période de temps plus longue, approximativement 0.35 ps, au lieu de 0.15 ps. Des oscillations apparaissent dans cette zone négative dont les minima sont beaucoup plus profonds, ≈ -0.3 , que dans le cas de l'eau liquide, ≈ -0.15 . La perte de corrélation marquée par le maintien des fonctions $C_p(t)$ à zéro s'effectue, en négligeant les fluctuations encore existantes, sur une échelle de temps d'environ 1 ps, le double du temps pris par les molécules d'eau formant l'état liquide (0.5 ps). En moyenne, les

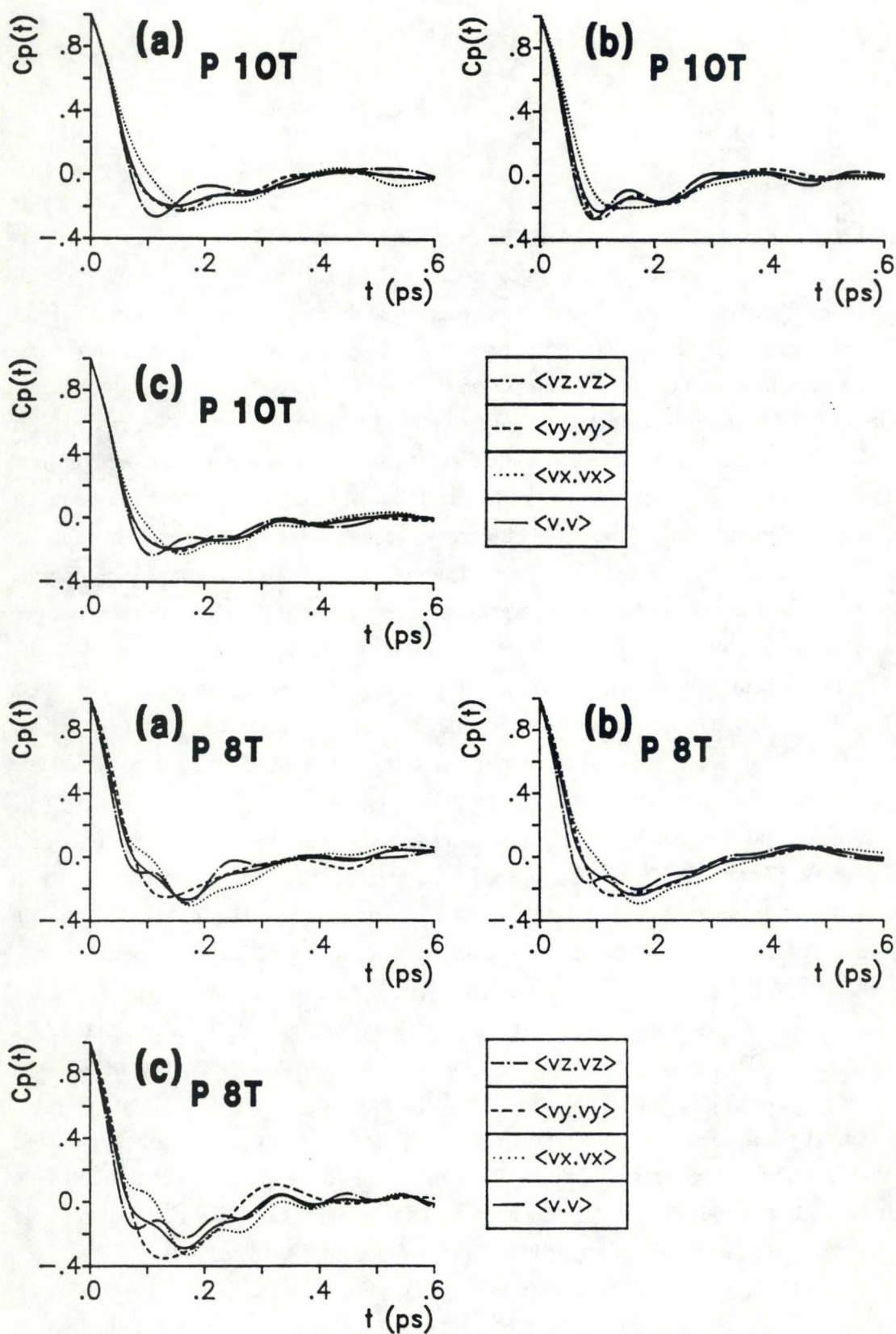


Fig. V.27 Fonctions $C_p(t)$ établies dans le référentiel de la boîte (B) pour les molécules d'eau localisées dans les grands (10T) et petits canaux (8T) du réseau de la ferriérite, calculées sur les trajectoires DM de 26.25 ps pour les simulations: (a) $N=23$, (b) $N=33$, (c) $N=41$.../..

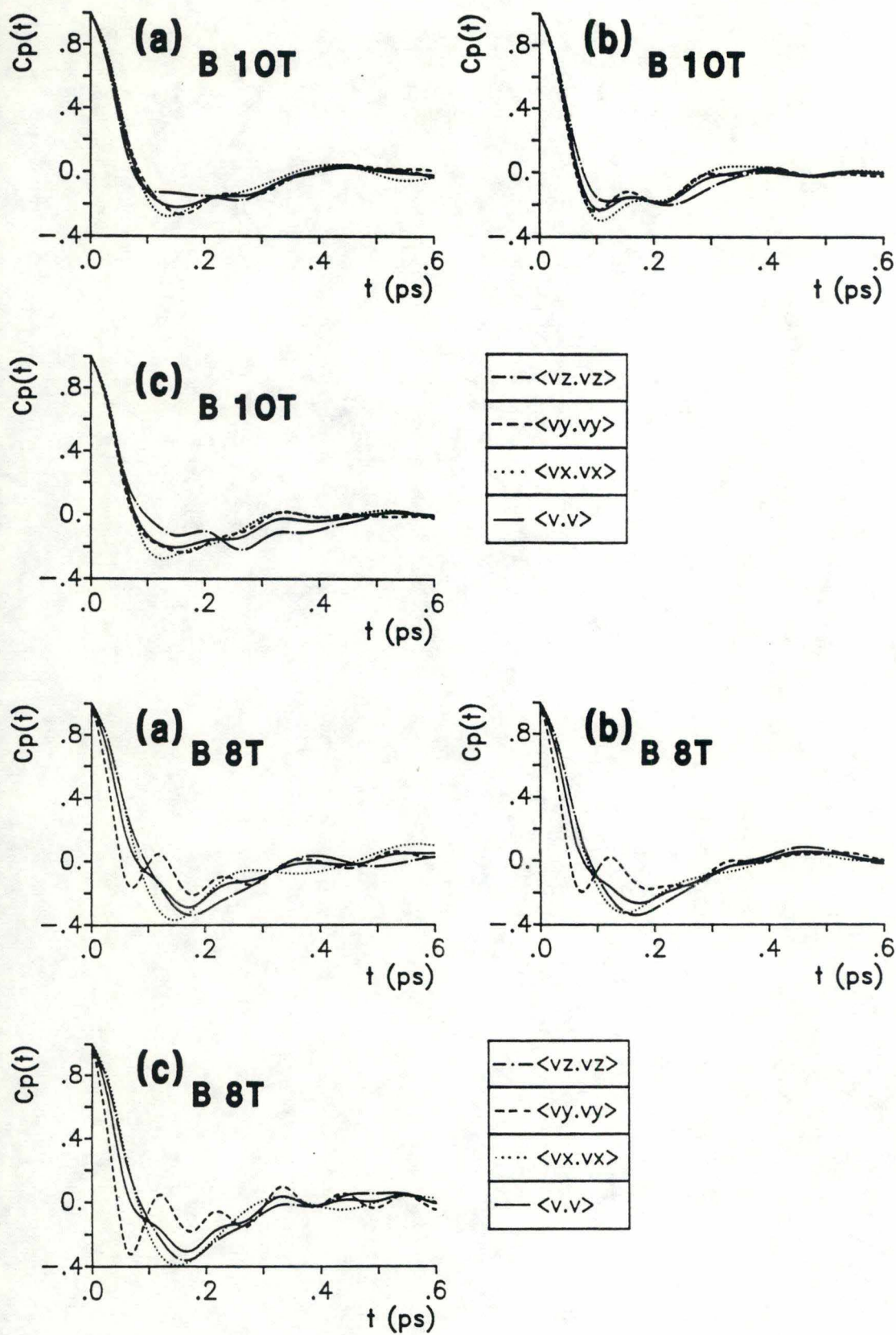


Fig. V.27 Fonctions $C_p(t)$ établies dans le référentiel de la boîte (B) pour les molécules d'eau localisées dans les grands (10T) et petits canaux (8T) du réseau de la ferriérite, calculées sur les trajectoires DM de 26.25 ps pour les simulations: (a) $N=23$, (b) $N=33$, (c) $N=41$.

molécules conservent une mémoire de leur état initial durant une période de temps prolongée par rapport à l'état liquide.

La fonction d'autocorrélation des vitesses linéaires permet également d'obtenir, théoriquement, une valeur du coefficient de diffusion. En effet l'expression:

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle dt \quad (\text{V.B.32a})$$

est équivalente à la relation d'Einstein. La relation (V.B.32a) peut également s'écrire sous la forme d'une intégrale de la fonction $C_p(t)$, en considérant que $\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle = \frac{3kT}{m}$:

$$D = \frac{kT}{m} \int_0^{\infty} \frac{\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle}{\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle} dt \quad (\text{V.B.32b})$$

Pour démontrer cette équivalence, nous utilisons le raisonnement suivant. Considérons l'évolution de la position d'une particule en fonction du temps:

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(0) + \int_0^t \mathbf{v}(t') dt' \quad (\text{V.B.33a})$$

$$\text{Par conséquent, } \mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0) = \int_0^t \mathbf{v}(t') dt' \quad (\text{V.B.33b})$$

Introduisons cette relation dans l'expression (V.B.14):

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle \mathbf{v}(t') \cdot \mathbf{v}(t'') \rangle \quad (\text{V.B.33c})$$

Si l'on adopte les propriétés de stationnarité et de réversibilité dans le temps, c'est-à-dire:

$$\langle \mathbf{v}(t') \cdot \mathbf{v}(t'') \rangle = \langle \mathbf{v}(t' - t'') \cdot \mathbf{v}(0) \rangle = \langle \mathbf{v}(t'' - t') \cdot \mathbf{v}(0) \rangle \quad (\text{V.B.33d})$$

Alors:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle \mathbf{v}(t'' - t') \cdot \mathbf{v}(0) \rangle \quad (\text{V.B.33e})$$

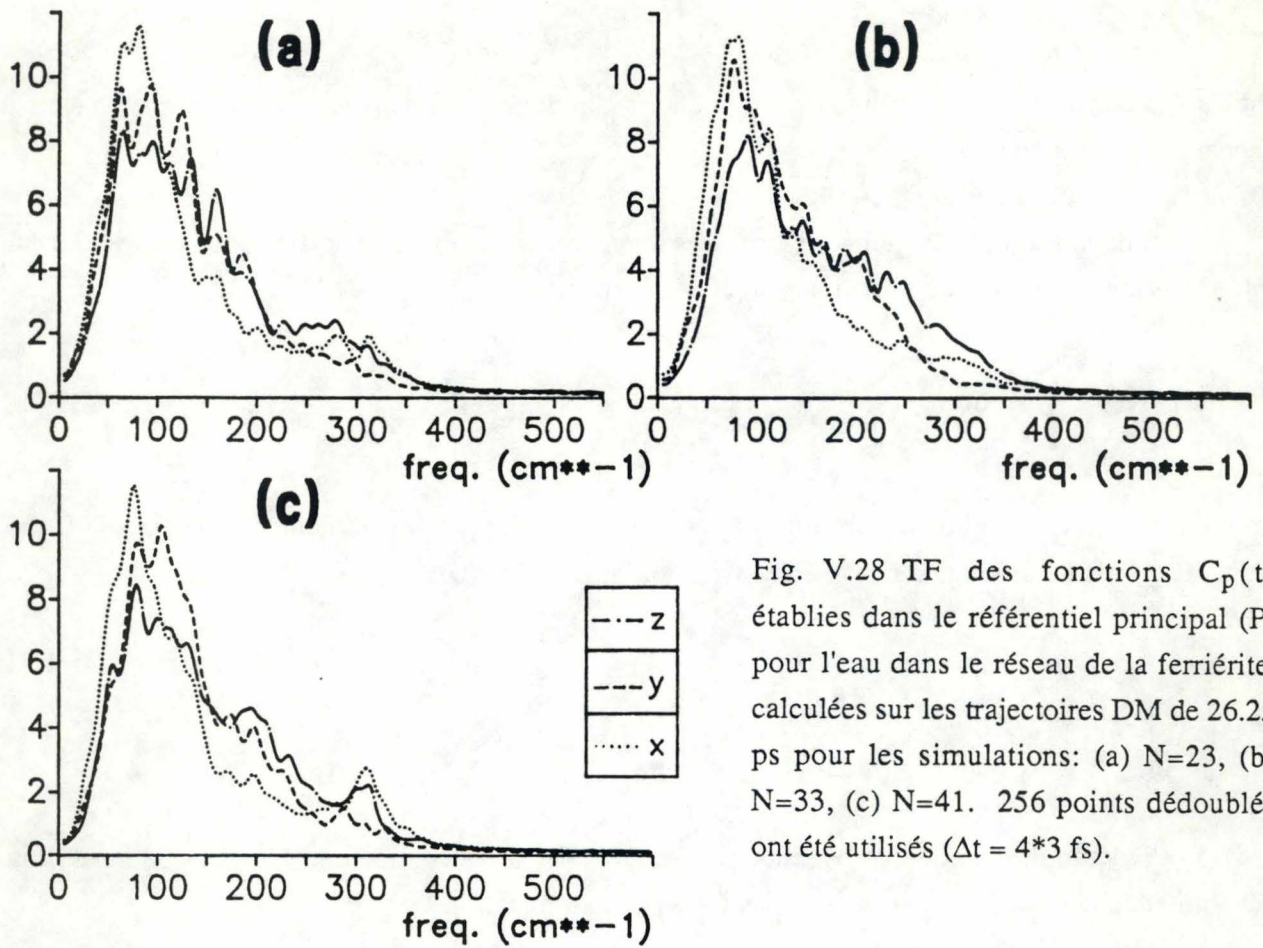


Fig. V.28 TF des fonctions $C_p(t)$ établies dans le référentiel principal (P) pour l'eau dans le réseau de la ferriite, calculées sur les trajectoires DM de 26.25 ps pour les simulations: (a) $N=23$, (b) $N=33$, (c) $N=41$. 256 points dédoublés ont été utilisés ($\Delta t = 4 \cdot 3$ fs).

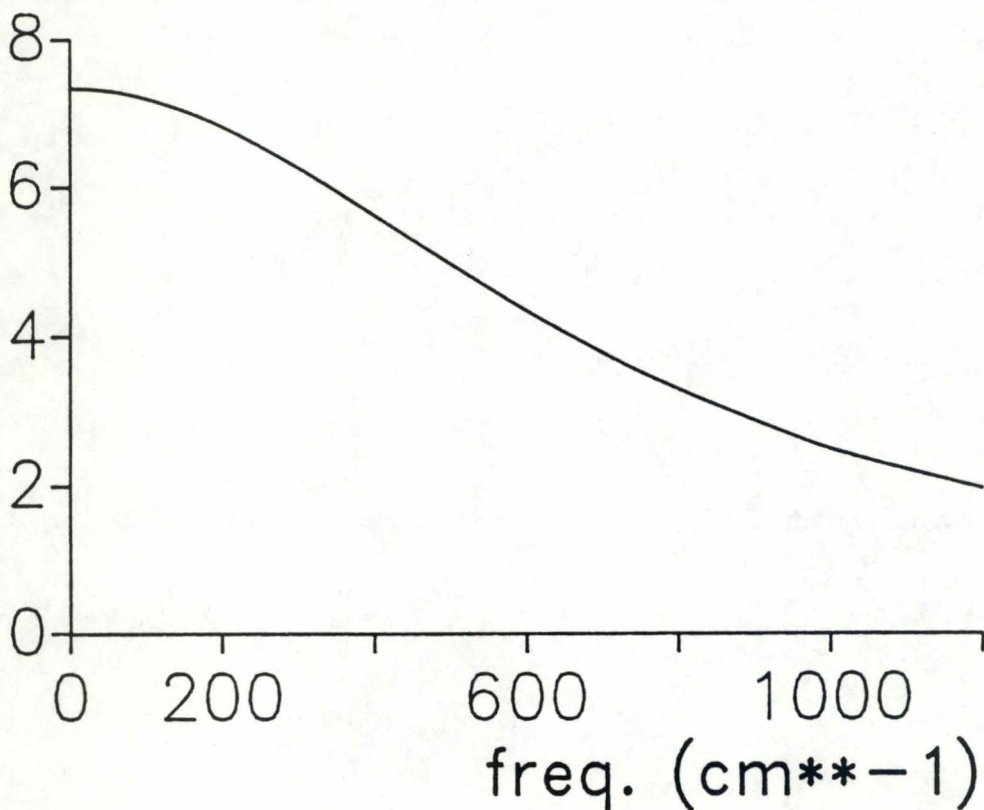


Fig. V.29 TF de la fonction d'autocorrélation $C_p(t)$ établie pour un fluide purement Brownien.

Le processus de résolution se poursuit en effectuant un changement de variable tel que $t_1=t'$ et $t_2=t''-t'$. L'ordre des intégrations est inversé et le schéma de résolution de la figure III.15 est appliqué. On obtient finalement l'égalité suivante:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} 2 \int_0^t dt_2 \langle v(0) \cdot v(t_2) \rangle (t - t_2) \quad (\text{V.B.33f})$$

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{3} \int_0^t dt_2 \langle v(0) \cdot v(t_2) \rangle \left(1 - \frac{t_2}{t}\right) \quad (\text{V.B.33g})$$

qui, pour des temps infinis ($t \rightarrow \infty$) se résume à l'expression (V.B.32a).

Pour réaliser le calcul de D à l'aide de l'expression (V.B.32a), il faut soit adapter une fonction analytique à la fonction $C_p(t)$ pour simuler son comportement à l'infini, soit s'assurer de l'annulation de $C_p(t)$ à un temps t fini pour pouvoir effectuer l'intégration numériquement. Le problème est en effet issu de la limitation d'une simulation dans le temps et du bruit statistique apparaissant à long terme. Pour des raisons de statistique, on préfère souvent utiliser la relation d'Einstein.

Puisque nous avons observé que les molécules adoptent un comportement oscillant, l'analyse de Fourier des fonctions d'autocorrélation va nous permettre d'associer une fréquence de vibration de ces centres de masse autour de leur position dans le réseau. La simple observation des relations (V.B.32) fait déjà apparaître que le coefficient de diffusion, qui est calculé en tant que surface sous la courbe $C_p(t)$, est aussi la composante à fréquence nulle du spectre de fréquences obtenu par transformée de Fourier de la fonction de corrélation normalisée des vitesses linéaires:

$$J(\omega) = \int_0^{\infty} C_p(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (\text{V.B.34})$$

Dans le cas de l'eau pure, les bandes de fréquence observées autour de 50 et 175 cm^{-1} sont respectivement assignées à un mouvement de déformation des liaisons par pont hydrogène (O-O-O flexible) et à un mouvement d'élongation O-O [III.81, V.33]. Les trois transformées de Fourier des fonctions caractérisant l'eau dans la ferriérite (fig. V.28) établies selon les trois directions du référentiel principal sont caractérisées par une valeur relative plus importante du premier pic situé aux environs de 80 cm^{-1} . La décomposition du spectre montre que les fréquences les plus élevées sont associées aux oscillations de la molécule dans son plan, tandis que la fréquence la plus basse est reliée à des oscillations en dehors du plan [III.81, V.33], selon X. Dans le cas de l'eau dans la ferriérite, on observe un déplacement vers les hautes fréquences reflétant une liaison plus forte des molécules d'eau entre elles et avec le réseau [V.34].

Comme nous l'avons fait pour les fonctions $C_p(t)$ de fluides connus, nous reprenons ici la transformée de Fourier des relations (V.B.26c) et (V.B.27g). Nous obtenons:

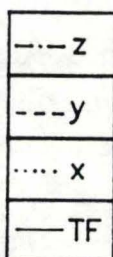
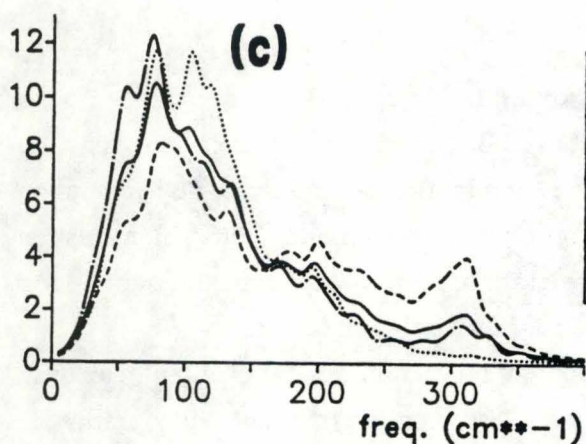
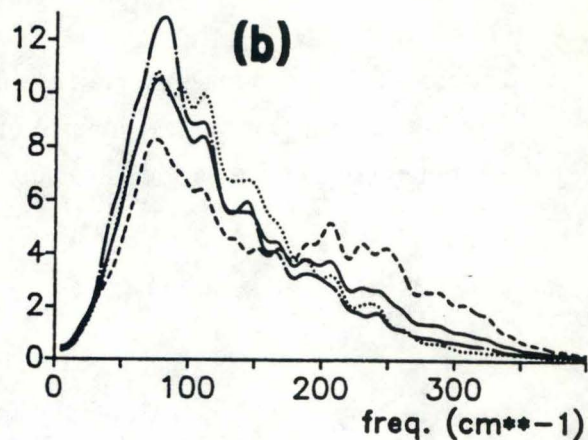
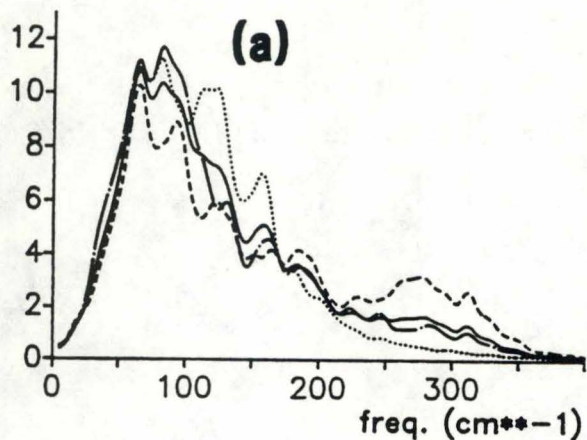


Fig. V.30 TF des fonctions $C_p(t)$ établies dans le référentiel de la boîte (B) pour les molécules d'eau dans le réseau de la ferriérite, calculées sur les trajectoires DM de 26.25 ps pour les simulations: (a) $N=23$, (b) $N=33$, (c) $N=41$. 256 points dédoublés ont été utilisés ($\Delta t = 4 \cdot 3$ fs).

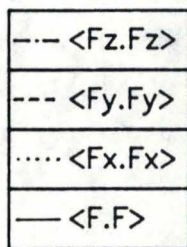
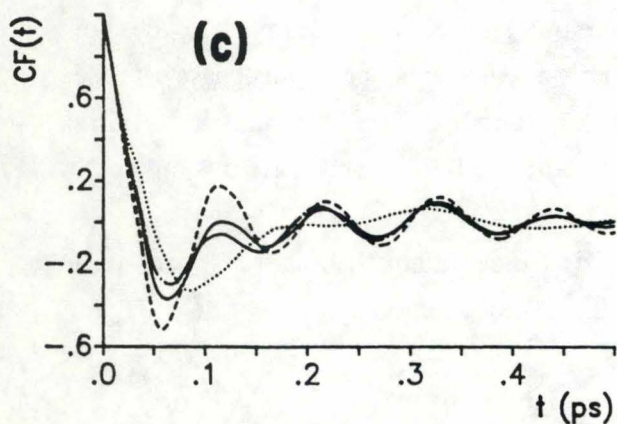
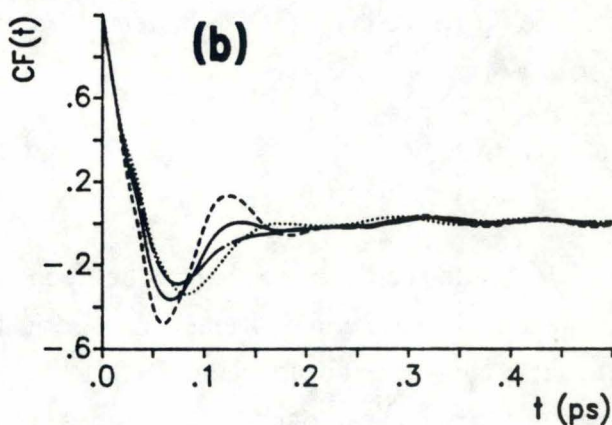
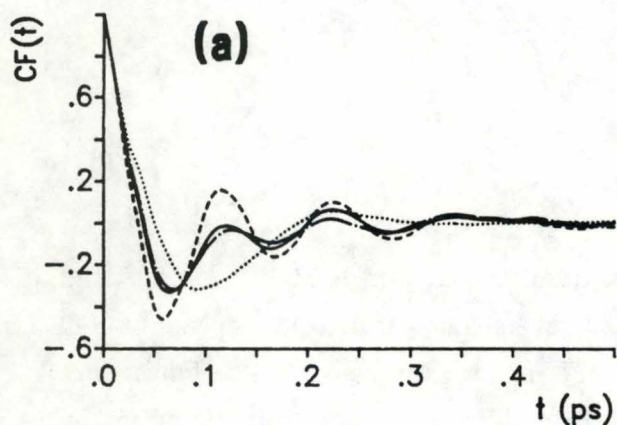


Fig. V.31 Fonctions d'autocorrélation normalisées des forces $C_F(t)$ établies dans le référentiel de la boîte (B) pour les molécules d'eau dans le réseau de la ferriérite, calculées sur les trajectoires DM de 26.25 ps pour les simulations: (a) $N=23$, (b) $N=33$, (c) $N=41$.

$$J(\omega) = \frac{\gamma}{\gamma^2 + \omega^2} \text{ pour un fluide Brownien, (fig. V.29)} \quad (\text{V.B.35})$$

$$J(\omega) = \pi \delta(\omega_0 - \omega) + \pi \delta(-\omega_0 - \omega) \text{ pour un solide idéal,} \quad (\text{V.B.36})$$

où ω_0 est la fréquence de vibration commune à tous les oscillateurs harmoniques qui composent le solide, et finalement:

$$J(\omega) = 2\pi \delta(\omega) \text{ pour un gaz parfait.} \quad (\text{V.B.37})$$

On remarque que quelque soit le spectre de fréquences dans le référentiel de la boîte (fig. V.30), la composante en $\omega=0$ (proportionnelle à D) est relativement très faible par rapport au reste du spectre. La translation correspond donc plus à un mouvement de vibration des centres de masse autour d'une position d'équilibre dans le réseau qu'à une diffusion des particules dans le volume poreux. Ce type de spectre de fréquences est également observé expérimentalement par diffusion incohérente de neutrons comme nous le verrons ultérieurement. Au départ des comportements des fonctions $C_p(t)$, on peut associer le second pic des spectres de fréquences aux oscillations rapides selon y des molécules appartenant aux canaux $8T$.

L'effet "cage" est un phénomène de rappel de la particule vers sa position initiale. Il est donc déterminé par les forces fluctuantes agissant sur celle-ci et se reflète par conséquent sur l'évolution des vitesses linéaires au cours du temps. La fonction d'autocorrélation des forces $C_F(t)$, simulant les fluctuations de ces dernières au cours du temps, permettent également d'obtenir des informations sur cet effet "cage". Par exemple, Kim *et al.* [III.130] observent que la fonction $C_F(t)$ d'un ion dans le canal de la gramicidine A est d'autant plus irrégulière que l'ion est proche des parois du canal. Si l'ion se meut près de l'axe du canal, la fonction varie plus lentement. L'effet cage est donc d'autant plus significatif que la fonction $C_F(t)$ fluctue plus rapidement. Ces fonctions sont établies aux figures V.31a-c.

Si l'on développe en série la fonction normalisée $C_p(t)$ (annexe 6), on obtient [III.70, V.35]:

$$\langle v(t).v(0) \rangle = \langle v(0).v(0) \rangle - \frac{t^2}{2!} \langle \frac{d}{dt}v(0) \cdot \frac{d}{dt}v(0) \rangle + \dots \quad (\text{V.B.38a})$$

qui met notamment en évidence la parité de cette fonction d'autocorrélation comme précédemment évoqué (v. chapitre III.B). Par conséquent aux temps courts, la fonction d'autocorrélation normalisée s'écrira en fonction de la force quadratique moyenne $\langle F(0).F(0) \rangle$:

$$\frac{\langle v(t).v(0) \rangle}{\langle v(0).v(0) \rangle} = 1 - \frac{t^2}{2!} \frac{\langle F(0).F(0) \rangle}{m^2} \quad (\text{V.B.38b})$$

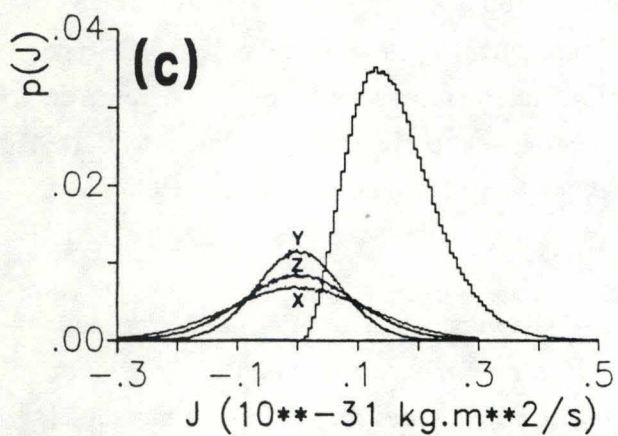
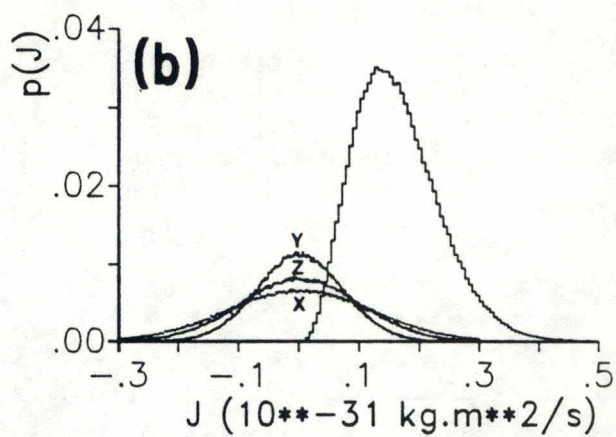
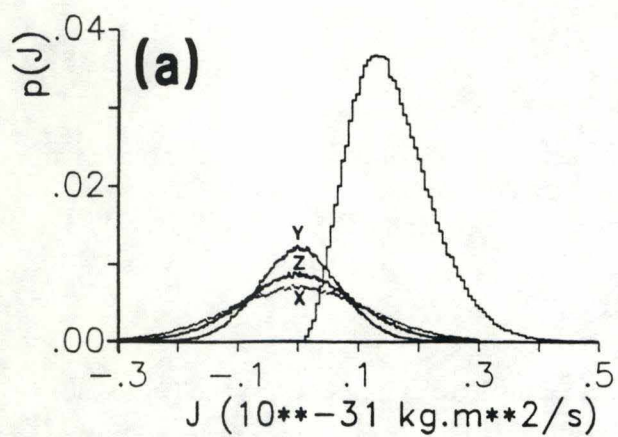


Fig. V.32 Distributions de probabilité des moments angulaires des molécules d'eau dans le réseau de la ferriérite, établies dans le référentiel principal et calculées sur les trajectoires DM de 26.25 ps pour les simulations: (a) $N=23$, (b) $N=33$, (c) $N=41$.

Cette relation montre que la décroissance initiale des fonctions $C_p(t)$ est déterminée par la force quadratique moyenne $\langle F^2 \rangle$. La région négative des fonctions $C_p(t)$ reflète donc des forces suffisamment importantes que pour inverser, en moyenne, la vitesse des particules.

D'après les figures V.31, on note que le comportement oscillant de cette fonction est très développé selon l'axe y du référentiel de la boîte, tout comme pour les fonctions $C_p(t)$. Sur une même période de temps, environ 0.22 ps, les fonctions $C_{Fy}(t)$ et $C_{Fz}(t)$ présentent deux périodes d'oscillations pour une seule selon x . L'aspect est donc semblable aux courbes $C_p(t)$, mais le phénomène de décroissance apparaît sur une échelle de temps beaucoup plus petite: les premiers minima se situent aux environs de 0.06 ps au lieu de 0.15 ps pour les fonctions $C_p(t)$. Nous observons également que la fonction $C_F(t)$ est loin de ressembler à une fonction *delta* centrée en $t=0$, comme le suppose la relation de Langevin. Cette dernière n'est donc jamais qu'une idéalisation du mouvement Brownien. La décroissance plus rapide de $C_F(t)$ par rapport à $C_p(t)$ résulte d'un retard de la réponse des vitesses à l'action des forces, et donc d'un effet cage. L'inversion des vitesses n'est effectuée que si la force qui les modifie selon:

$$v(t) = v(0) + \frac{F t^2}{2m} \quad (\text{V.B.39})$$

devient suffisamment grande. Il existe donc une période de temps correspondant à la diminution puis à l'inversion moyenne des vitesses sous l'effet des forces.

c) Fonctions d'autocorrélation des vitesses angulaires et des moments de force

Si le système est équilibré, les distributions des moments angulaires définis dans le référentiel principal au départ des vitesses angulaires:

$$J_\alpha = I_{\alpha\alpha} \omega_\alpha \quad (\text{V.B.40})$$

doivent être centrées en zéro et symétriques, telles que les moments angulaires résultants soient nuls. α symbolise un des trois axes du référentiel fixé à la molécule (X, Y, ou Z), et $I_{\alpha\alpha}$ est l'élément diagonal correspondant du tenseur d'inertie diagonalisé. Les figures V.32a-c représentent ces distributions de probabilité pour les trois simulations. Ces histogrammes sont établis en comptabilisant le nombre de molécules ayant un moment angulaire compris dans l'intervalle $J+\Delta J$ ($\Delta J=0.002 \cdot 10^{-31} \text{ kg.m}^2\text{s}^{-1}$) divisé par le nombre total de molécules et de points de l'espace de phases des trajectoires. La distribution des vitesses angulaires résultantes adopte une forme de type Maxwell-Boltzmann $F(\omega)d\omega$ très ramassée qui décrit la probabilité d'observer une particule dont la vitesse angulaire est comprise entre ω et $\omega+d\omega$, à température T [III.66, III.72] (annexe 7):

$$F(\omega) d\omega = 4\pi \left(\frac{1}{2\pi kT} \right)^{3/2} (I_{XX} I_{YY} I_{ZZ})^{1/2} \omega^2 \exp(- (I_{XX}\omega_X^2 + I_{YY}\omega_Y^2 + I_{ZZ}\omega_Z^2) / 2kT) d\omega \quad (\text{V.B.41})$$

La fonction d'autocorrélation normalisée des moments angulaires \mathbf{J} est définie par la moyenne d'ensemble:

$$C_J(t) = \frac{\langle \mathbf{J}(0) \cdot \mathbf{J}(t) \rangle}{\langle \mathbf{J}(0) \cdot \mathbf{J}(0) \rangle} \quad (\text{V.B.42})$$

Cette fonction de corrélation n'est équivalente à la fonction d'autocorrélation des vitesses angulaires que pour ses composantes selon X, Y, et Z, puisque le moment d'inertie varie selon les trois axes principaux: $I_{XX} = 2.93828 \cdot 10^{-47}$, $I_{YY} = 1.02040 \cdot 10^{-47}$, et $I_{ZZ} = 1.91788 \cdot 10^{-47}$ kg.m².

L'aspect de ces fonctions calculées pour les trois simulations selon diverses conditions d'analyse (par rapport au référentiel principal (P), pour les molécules localisées dans les canaux principaux 10T, et dans les canaux secondaires 8T) peut être explicité de la manière suivante [III.72]. En l'absence totale d'interaction, la fonction normalisée est unitaire. Il n'y a pas de modification de l'amplitude et du sens de \mathbf{J} au cours du temps. En première approximation, le mouvement d'une particule d'un fluide peut être gouverné par l'équation de Langevin correspondant à la réorientation aléatoire des molécules:

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} + \gamma_R \mathbf{J} = \mathbf{\Gamma}(t) \quad (\text{V.B.43})$$

où γ_R est le coefficient de friction associé au mouvement de rotation et $\mathbf{\Gamma}(t)$, le moment de force stochastique de moyenne temporelle nulle. Par définition, la fonction d'autocorrélation non normalisée s'exprime par:

$$\langle \mathbf{J}(0) \cdot \mathbf{J}(t) \rangle \quad (\text{V.B.44})$$

En y introduisant la solution obtenue par résolution de l'équation (V.B.43), la fonction $C_J(t)$ devient:

$$\langle \mathbf{J}(0) \cdot \mathbf{J}(t) \rangle = \exp(-\gamma_R t) \cdot \langle \mathbf{J}(0) \cdot \mathbf{J}(0) \rangle \quad (\text{V.B.45})$$

ce qui permet d'établir que la fonction d'autocorrélation normalisée évolue selon une exponentielle décroissante:

$$C_J(t) = \exp(-\gamma_R t) \quad (\text{V.B.46})$$

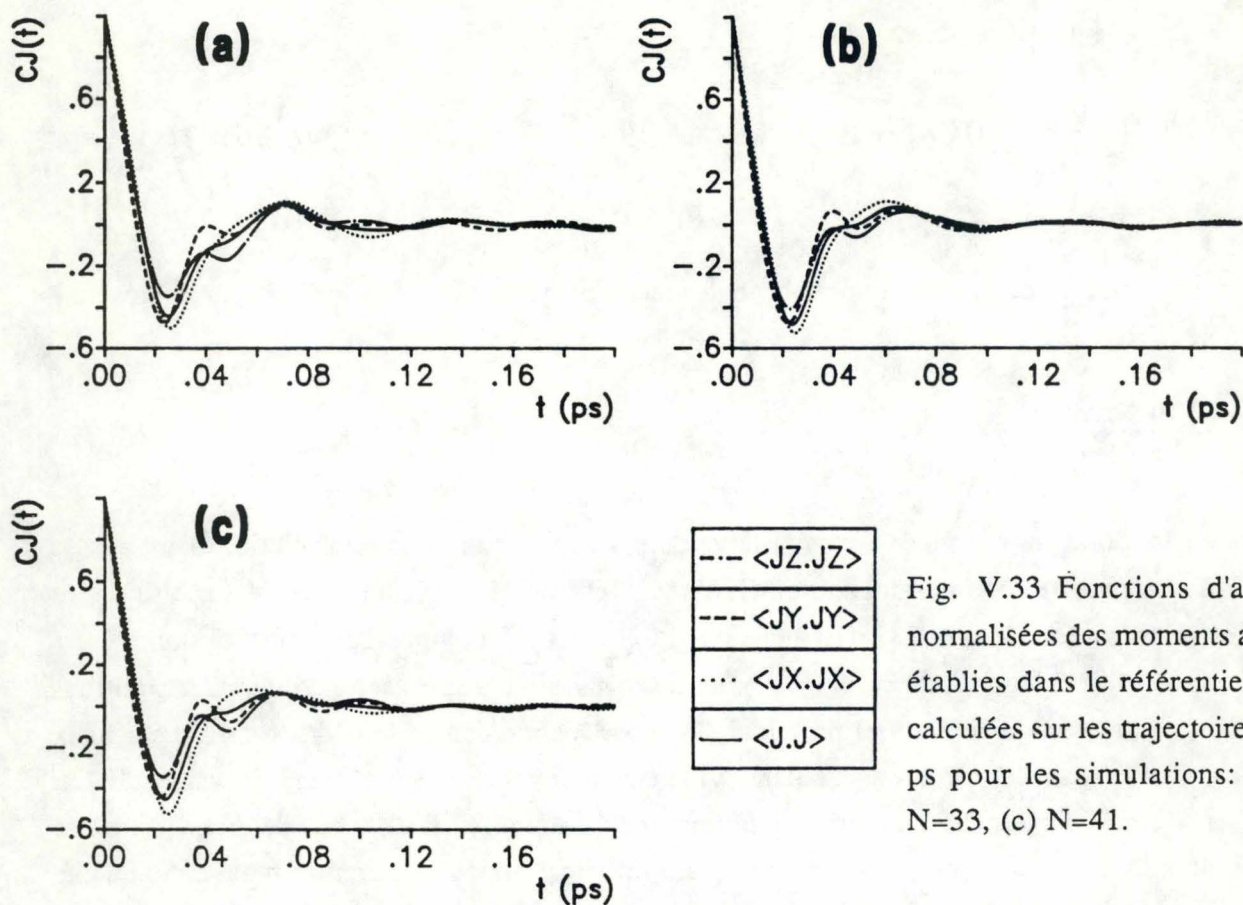


Fig. V.33 Fonctions d'autocorrélation normalisées des moments angulaires C_J établies dans le référentiel principal (calculées sur les trajectoires DM de 26 ps pour les simulations: (a) $N=23$, (b) $N=33$, (c) $N=41$).

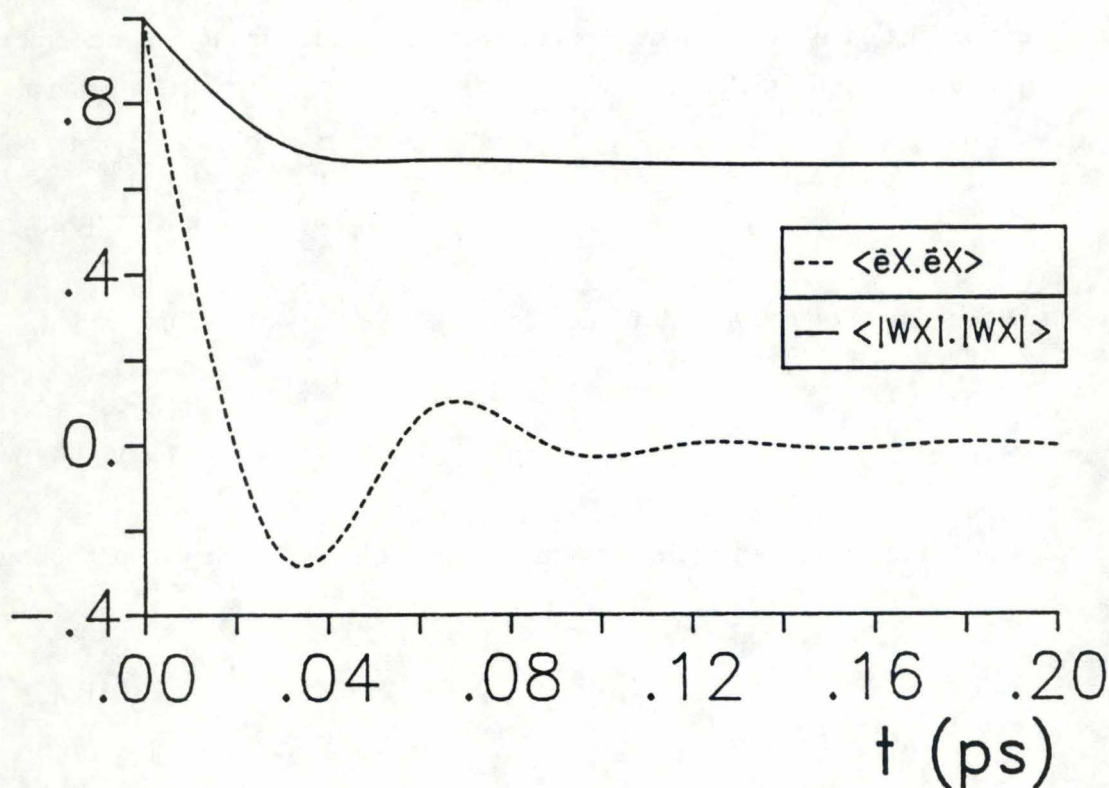


Fig. V.34 Fonctions d'autocorrélation des normes des vitesses angulaires ω_X et des vecteurs unitaires définis le long de ces vitesses angulaires, calculées sur les trajectoires DM de 26.25 ps pour la simulation ($N=33$).

Un autre cas extrême serait d'imaginer la particule subissant une variation périodique de la vitesse angulaire définie pour un axe de rotation avec une fréquence fixe ω . Dès lors, la fonction $C_J(t)$ présentera également un comportement oscillant en fonction du temps:

$$C_J(t) = \cos\omega_0 t \quad (\text{V.B.47})$$

Dans ce cas, la particule se remémore son orientation initiale sur l'échelle infinie du temps.

Tout comme les fonctions $C_P(t)$, les fonctions $C_J(t)$ adoptent une forme oscillante décroissante atténuée (fig. V.33). Ces figures sont établies dans le référentiel principal (P) pour les trois simulations. Plus la courbe est oscillante, plus elle reflète la présence de barrières de potentiel locales importantes. Par conséquent, l'intervalle de temps durant lequel $C_J(t)$ est négative indique qu'en moyenne, la rotation d'une molécule vers ses plus proches voisins est suivi d'un retour vers sa position initiale. Cela signifie que les événements menant à la décroissance de cette fonction sont corrélés. En d'autres mots, une molécule garde la mémoire de ses interactions pendant une période finie de temps, et ensuite, le caractère oscillant de $C_J(t)$ disparaît suite aux collisions intermoléculaires.

La fonction d'autocorrélation $C_J(t)$ dépend directement des moments de force. Ceci est montré en développant $C_J(t)$ en série, comme nous l'avons effectué précédemment pour les fonctions d'autocorrélation des vitesses linéaires $C_P(t)$ (annexe 6):

$$\frac{\langle \omega_\alpha(0) \omega_\alpha(t) \rangle}{\langle \omega_\alpha(0) \omega_\alpha(0) \rangle} = 1 - \frac{t^2}{2!} \frac{\langle \Gamma_\alpha^2 \rangle}{I_{\alpha\alpha} kT} + \dots \quad (\text{V.B.48})$$

Cette relation montre donc qu'à temps nul, la fonction d'autocorrélation est unitaire, et sa dérivée première par rapport au temps est nulle. Si l'on considère que $\langle \omega_\alpha(0) \omega_\alpha(0) \rangle = kT/I_{\alpha\alpha}$, d'après le principe d'équipartition de l'énergie, la valeur de la fonction d'autocorrélation en $t=0$ ne dépend pas du tout des interactions.

$C_{J\alpha}(t)$ dépend de changements à la fois du sens et de l'amplitude de la rotation (du moment angulaire). Il est possible de déterminer lequel de ces changements contribue le plus à la dépendance de $C_{J\alpha}(t)$ avec le temps. Pour approfondir ce problème, on calcule la fonction d'autocorrélation normalisée des moments angulaires normés $s(t)$ et la fonction de corrélation directionnelle $d(t)$:

$$s(t) = \frac{\langle |\omega_\alpha(0)| \cdot |\omega_\alpha(t)| \rangle}{\langle |\omega_\alpha|^2 \rangle} \quad (\text{V.B.49a})$$

$$d(t) = \langle \mathbf{e}(0) \cdot \mathbf{e}(t) \rangle \quad (\text{V.B.49b})$$

où $|\omega_\alpha(t)|$ est l'amplitude du moment angulaire et $\mathbf{e}(t)$, un vecteur unitaire dans le sens de l'axe de rotation pour lequel est défini le moment angulaire \mathbf{J}_α . Les limites à l'infini de ces fonctions normalisées sont établies pour ω_X de la simulation $N=33$ (fig. V.34):

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C_J(t) = 0 \quad (\text{V.B.50a})$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} s(t) = \frac{2}{\pi} \quad (\text{V.B.50b})$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} d(t) = 0 \quad (\text{V.B.50c})$$

$d(t)$ ressemble très fortement à $C_J(t)$, alors que $s(t)$ varie entre sa valeur initiale unitaire et $2/\pi$. $s(t)$ ne constitue donc qu'une contribution mineure sur tout l'axe du temps. Sur base de la distribution (V.B.41) (annexe 7):

$$\langle \omega_\alpha \rangle = \left[\frac{2 kT}{\pi I_\alpha} \right]^{1/2} \quad (\text{V.B.51a})$$

$$\langle \omega_\alpha^2 \rangle = \frac{kT}{I_\alpha} \quad (\text{V.B.51b})$$

Par conséquent, $s(t) = \frac{2}{\pi}$.

Cette valeur est effectivement observée sur base de la simulation DM (fig. V.34). On peut donc conclure que les composantes de la vitesse angulaire ω adoptent une distribution Gaussienne. Une première observation des figures V.33a-c montre que les fonctions $C_J(t)$ décroissent beaucoup plus rapidement dans le temps que les fonctions $C_p(t)$, ce qui met en évidence la différence d'échelle de temps entre les mouvements de translation et rotation. Dans le cas de l'eau liquide [III.111b], les maxima des fonctions $C_{JY}(t)$ et $C_{JZ}(t)$ situés aux environs de 0.05 ps (fig. V.36) suggèrent que les rotations autour de ces deux axes rencontrent des barrières de potentiel qui propulsent la molécule dans sa direction initiale, c'est-à-dire qu'elles imposent une tendance à poursuivre le mouvement de libration. L'épaule de la fonction $C_{JX}(t)$ suggère par ailleurs que cette rotation rencontre une faible barrière, insuffisante pour modifier la direction (fig. V.33). Dans les trois cas traités ici, divers types d'oscillations sont observés. Dans le référentiel principal, la fréquence la plus importante apparaît pour les courbes $C_{JY}(t)$, alors que le mouvement le plus diffusif à court terme est effectué suivant X. De fait, la décroissance exponentielle de la fonction $C_{JX}(t)$ est légèrement plus lente. Le minimum plus profond de cette fonction apparaît également plus tard. Par conséquent, les molécules témoignent d'une tendance plus marquée à retourner vers leur orientation initiale selon X sur une échelle de temps légèrement plus grande. Le premier maximum est localisé plus loin dans le temps. Les caractéristiques de l'eau liquide sont donc conservées mais apparaissent sur des échelles de temps plus longues que pour l'eau dans la ferriérite. Ces temps sont donnés en ps dans le tableau suivant ainsi que la valeur de la fonction $C_J(t)$ correspondante (entre parenthèses). Ces dernières montrent que l'amplitude des fluctuations est réduite pour l'eau dans la ferriérite, ce qui met en évidence des contraintes plus importantes sur la rotation et par conséquent un angle de rotation réduit. Ceci sera détaillé ultérieurement lors du traitement de la réorientation. En conclusion, la libration de l'eau dans la zéolithe est un mouvement d'amplitude réduite et de fréquence plus élevée que pour l'eau pure.

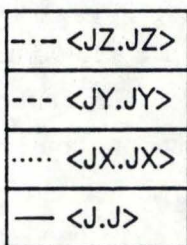
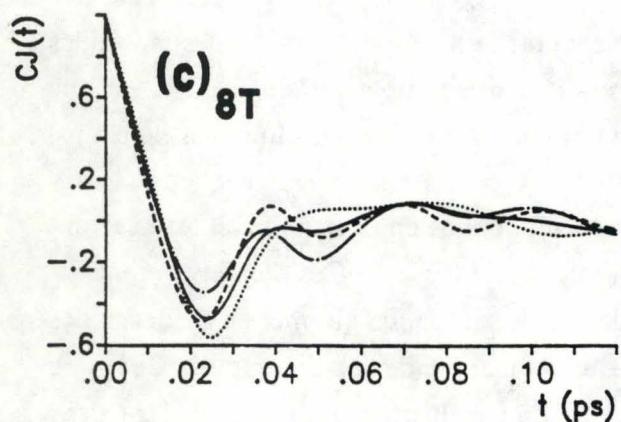
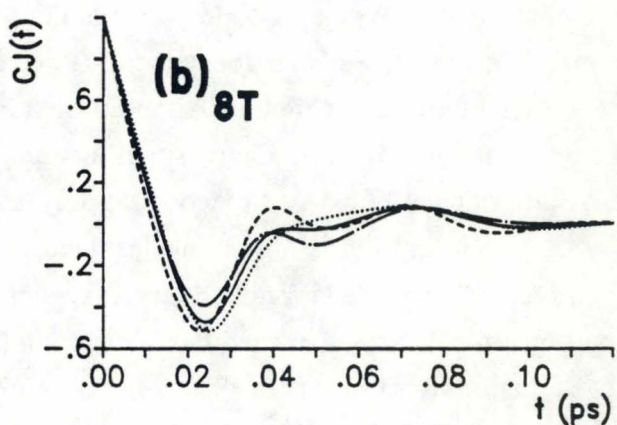
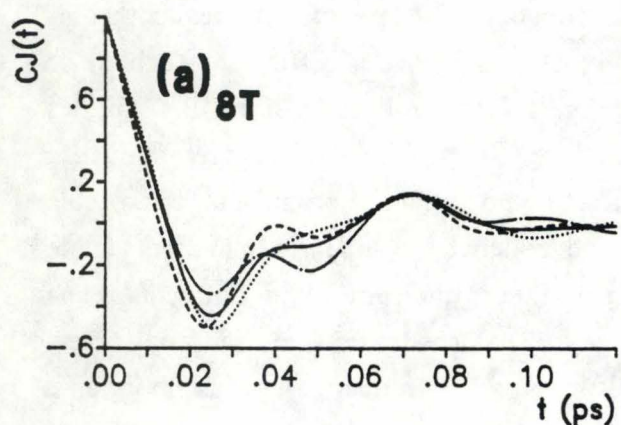
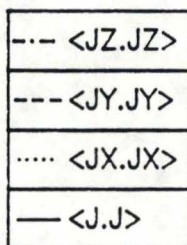
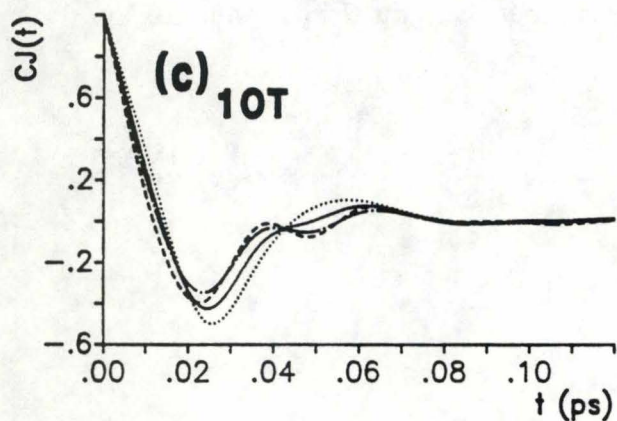
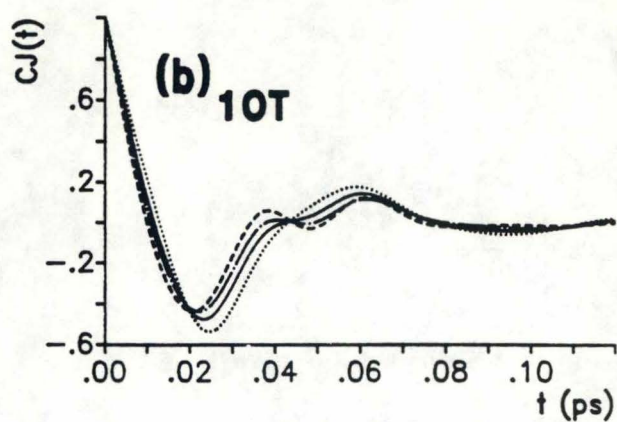
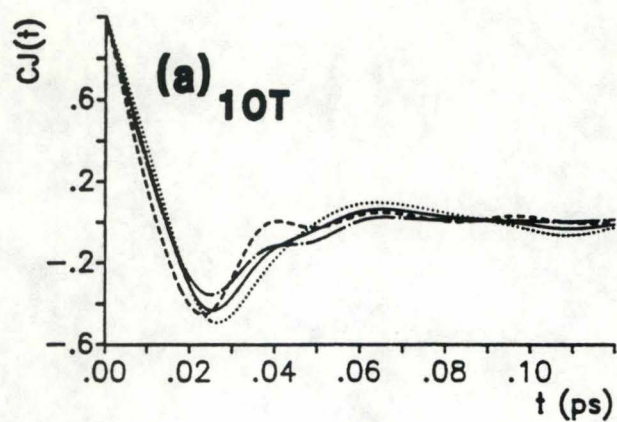


Fig. V.35 Fonctions d'autocorrélation normalisées des moments angulaires $C_J(t)$ établies dans le référentiel principal (P) pour les molécules d'eau localisées dans les grands (10T) et petits canaux (8T) du réseau de la ferriérite, calculées sur les trajectoires DM de 26.25 ps pour les simulations: (a) $N=23$, (b) $N=33$, (c) $N=41$.

	X	Y	Z	Simulation
premier zéro (ps)	0.015	0.013	0.015	N=23
	0.013	0.011	0.012	N=33
	0.014	0.012	0.013	N=41
	0.017	0.014	0.014	H ₂ O [III.111b]
premier minimum (ps)	0.025 (-0.493)	0.030 (-0.479)	0.025 (-0.349)	N=23
	0.024 (-0.526)	0.022 (-0.474)	0.023 (-0.408)	N=33
	0.025 (-0.524)	0.022 (-0.440)	0.023 (-0.345)	N=41
	0.030 (-0.537)	0.024 (-0.527)	0.025 (-0.521)	H ₂ O [III.111b]
premier maximum (ps)	0.071 (0.110)	0.040 (-0.006)	0.039 (-0.140)	N=23
	0.061 (0.111)	0.039 (0.066)	0.040 (-0.020)	N=33
	0.056 (0.081)	0.038 (0.029)	0.038 (-0.044)	N=41
	0.079 (0.455) ^a	0.046 (0.085)	0.047 (0.099) ^a	H ₂ O [III.111b]

^aces données, présentées dans le papier original sous la forme $I_{YY}C_{J\alpha}(t)/I_{\alpha\alpha}$ sont transformées pour présenter uniquement les valeurs de $C_{J\alpha}(t)$.

Ces nombres restent cohérents avec le fait que les vitesses de libration sont dans le même ordre que l'inverse des moments d'inertie respectifs:

$$I_{YY}^{-1} > I_{ZZ}^{-1} > I_{XX}^{-1} \quad (\text{V.B.52})$$

En effet, si le moment d'inertie diminue, la vitesse angulaire et la fréquence de libration augmentent. Puisque ces caractéristiques sont conservées dans le cas présent, cela signifie que les forces agissant selon Y et Z qui influencent J_X , ou selon Z et X qui influencent J_Y , ou selon X et Y qui influencent J_Z , ne sont pas suffisantes pour modifier l'évolution donnée par la relation (V.B.52). Une décomposition de ces fonctions d'après la localisation des molécules dans le réseau est présentée aux figures V.35a-c dans le référentiel principal. On peut noter que le caractère fortement oscillant de la fonction $C_{JY}(t)$ caractérise l'ensemble des molécules, dans les grands et petits canaux. Pour la fonction $C_{JX}(t)$, le premier maxima apparaît à des temps plus longs pour les molécules des petits canaux 8T et à une valeur de la fonction plus faible, excepté pour la simulation N=23:

X	N=23	N=33	N=41
8T	0.073 (0.136)	0.071 (0.084)	0.076 (0.0912)
10T	0.064 (0.096)	0.059 (0.176)	0.057 (0.102)

Les temps sont en ps. La fonction $C_{JX}(t)$ est donnée entre parenthèses.

Selon X, l'aspect librationnel est caractérisé par un retour plus accentué mais plus lent vers l'orientation initiale. Une différence entre les molécules appartenant aux canaux 8T et 10T apparaît dans la fonction $C_{JZ}(t)$ qui présente un second minimum plus profond et un caractère oscillant plus étendu dans le temps pour les molécules 8T. Par rapport à l'eau liquide, la perte de corrélation,

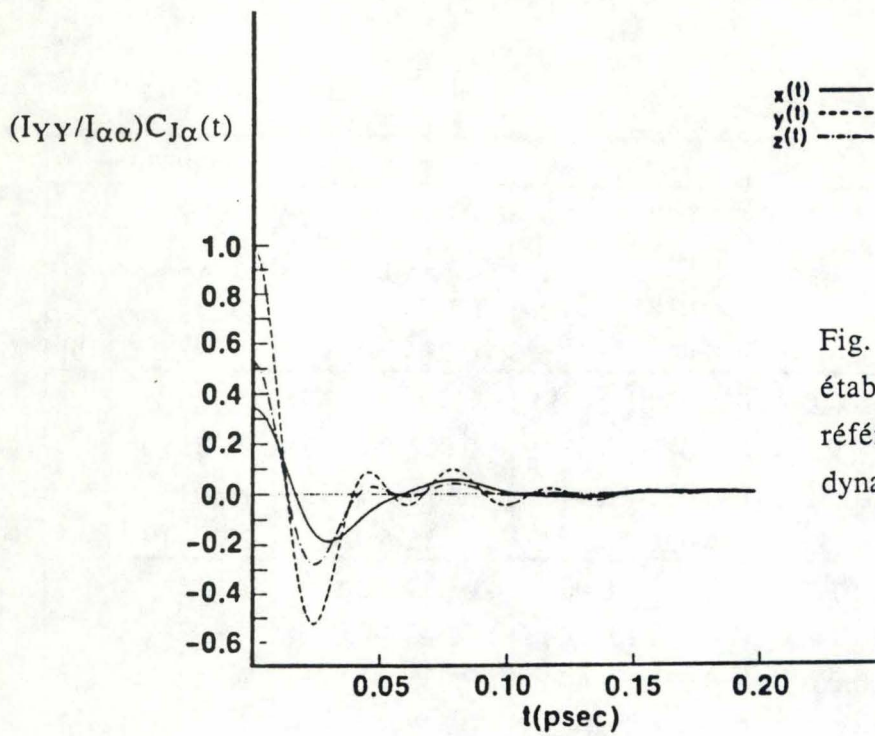


Fig. V.36 Fonctions $(I_{YY}/I_{\alpha\alpha})C_{J\alpha}(t)$ établies pour l'eau liquide dans le référentiel principal, à 298 K, par la dynamique moléculaire [V.34].

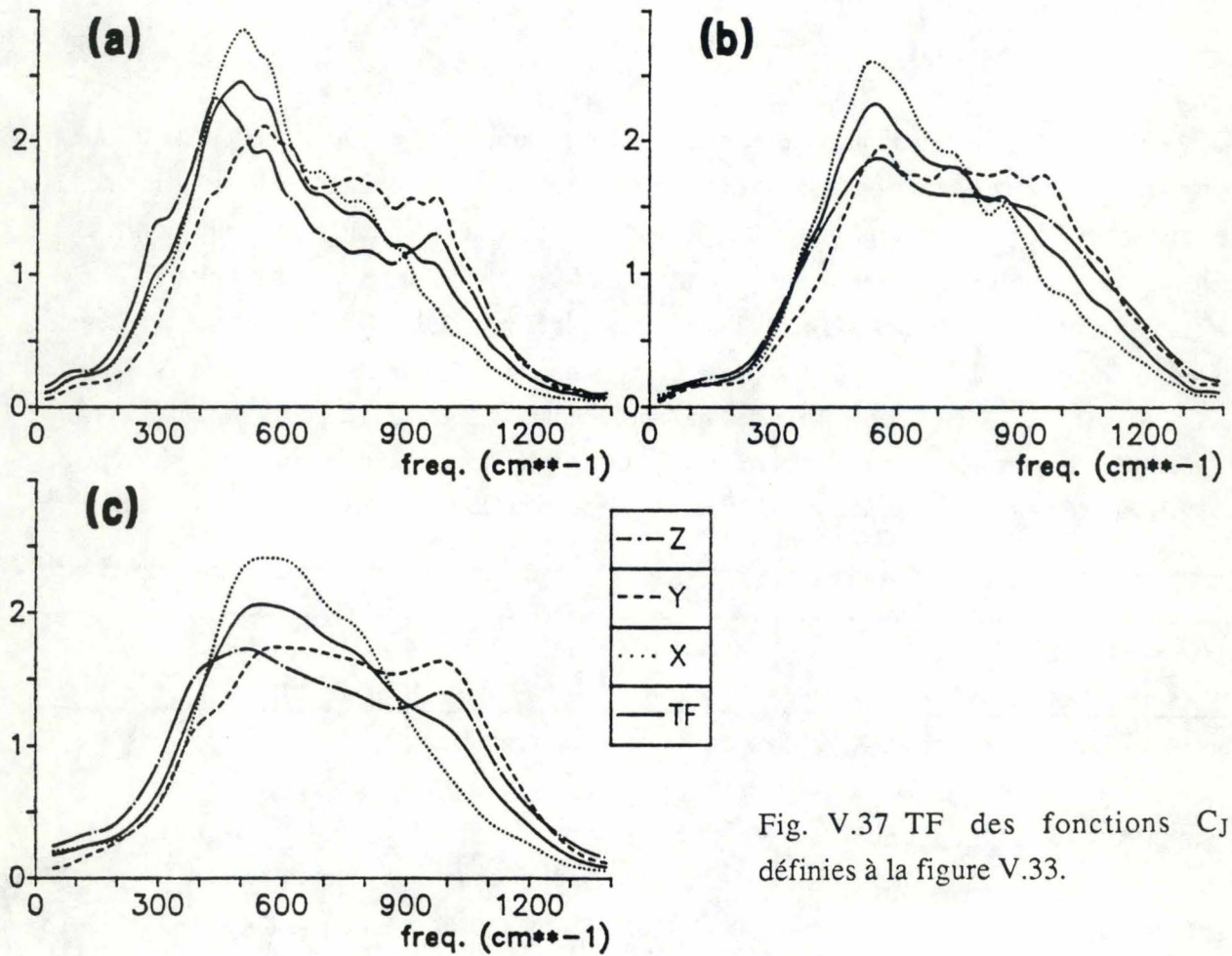


Fig. V.37 TF des fonctions $C_J(t)$ définies à la figure V.33.

marquée par le retour des fonctions $C_J(t)$ à zéro, s'effectue sur une échelle de temps d'environ 0.1 ps, en négligeant les fluctuations encore existantes, alors qu'elle apparaît aux environs de 0.2 ps pour l'eau liquide (fig. V.36). Par conséquent, les molécules d'eau adsorbées adoptent un comportement librationnel plus rapide à très court terme, qui est rapidement dominé par une réorientation tendant à faire perdre la mémoire de l'état initial des molécules. Pour les molécules des grands canaux 10T décrites dans les simulations $N=23$ et $N=41$, la fonction $C_{JZ}(t)$ présente un minimum apparaissant approximativement aux mêmes temps que $C_{JY}(t)$ mais moins profond, alors que pour la simulation $N=33$, les deux minima coïncident quasiment. L'amplitude de la rotation que peut effectuer une molécule autour d'un axe parallèle à son moment dipolaire est donc accru pour la simulation $N=33$. On peut expliquer ce phénomène, soit en considérant une plus grande liberté de mouvement puisque la disposition des molécules est telle qu'elles présentent l'axe Z perpendiculairement aux parois de la cavité, soit en supposant un accroissement de l'effet coopératif intermoléculaire. Ces molécules entraîneraient leurs voisines dans un mouvement similaire au leur de telle sorte que les forces de rappel apparaîtraient moins vite.

Puisque nous avons observé que les molécules adoptent un comportement libratoire, c'est-à-dire que l'ordre angulaire est considérablement accru par rapport à un fluide Brownien, l'analyse de Fourier des fonctions d'autocorrélation va nous permettre d'associer une fréquence à ces mouvements de rotation contrainte. Le spectre de fréquence est obtenu par transformée de Fourier de la fonction de corrélation normalisée des moments angulaires (relation similaire à V.B.34).

Dans le cas de l'eau pure, la bande de fréquence est observée entre 300 et 900 cm^{-1} [III.40b] et entre 250 et 1100 cm^{-1} pour l'eau liquide simulée à 298 K par la DM, à l'aide du potentiel MCY [III.111b]. La libration autour de l'axe X représentée par la fonction $C_{JX}(t)$ présente des oscillations moins fréquentes que les fonctions $C_{JY}(t)$ et $C_{JZ}(t)$, et induit par conséquent un spectre déplacé vers les basses fréquences. Les transformées de Fourier des fonctions établies selon les trois directions du référentiel principal pour l'eau dans la ferriérite (fig. V.37) sont caractérisées par une valeur relative plus importante de la bande de fréquence aux environs de 475-550 cm^{-1} pour la rotation autour de X, alors que deux fréquences se distinguent pour la libration autour de Y et Z: 450-550 et $\approx 975 \text{ cm}^{-1}$. La décomposition du spectre pour les molécules situées dans les grands et petits canaux (fig. V.38) montre que selon X, des fréquences plus élevées apparaissent pour les molécules dans les petits canaux, aux environs de $\approx 850 \text{ cm}^{-1}$, sous la forme d'un épaulement plus accentué dans la courbe. Une grande différence de comportement est mise en évidence pour les librations autour de Z. En effet, deux fréquences de libration apparaissent pour les molécules dans les canaux 8T comme prédit lors de l'analyse des fonctions de la figure V.35, à une fréquence plus basse et l'autre plus élevée que la libration des molécules dans 10T. La séparation de ces deux fréquences est d'autant plus nette que le nombre de molécules dans les petits canaux est important, c'est-à-dire pour les simulations ($N=23$) et ($N=41$). L'établissement du spectre de fréquences associé à $C_{JZ}(t)$ pour les molécules des petits canaux et plus particulièrement pour celles localisées près des H et au centre des 6T montre que ces dernières ne sont pas à l'origine de ces deux fréquences distinctes (fig. V.39). En fait, elles n'apparaissent que sous la forme d'un épaulement au premier maximum de la fonction $C_{JZ}(t)$ pour la simulation $N=41$. Les spectres de fréquences établis pour les fonctions $C_{JZ}(t)$ dans les canaux

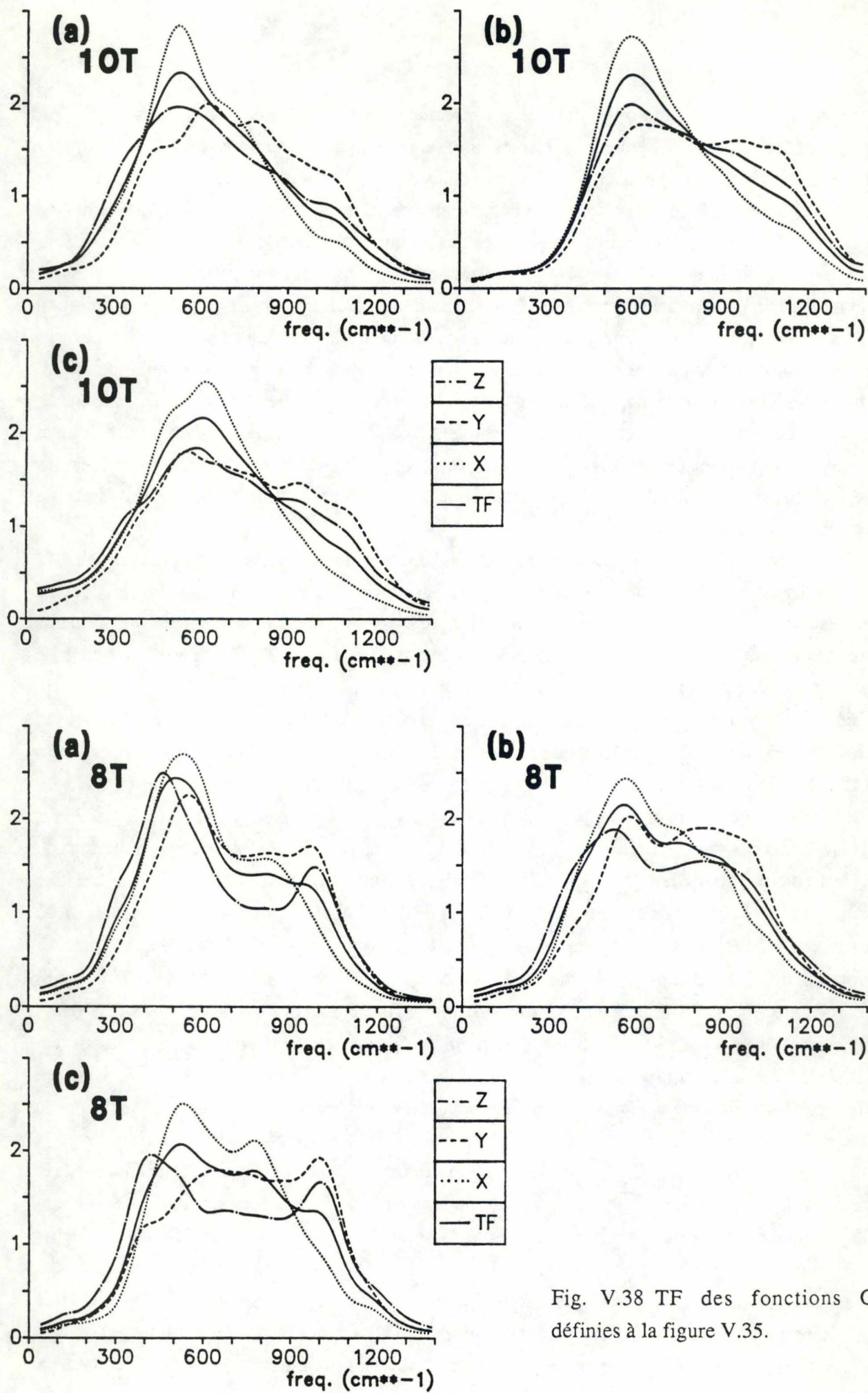


Fig. V.38 TF des fonctions $C_J(t)$ définies à la figure V.35.

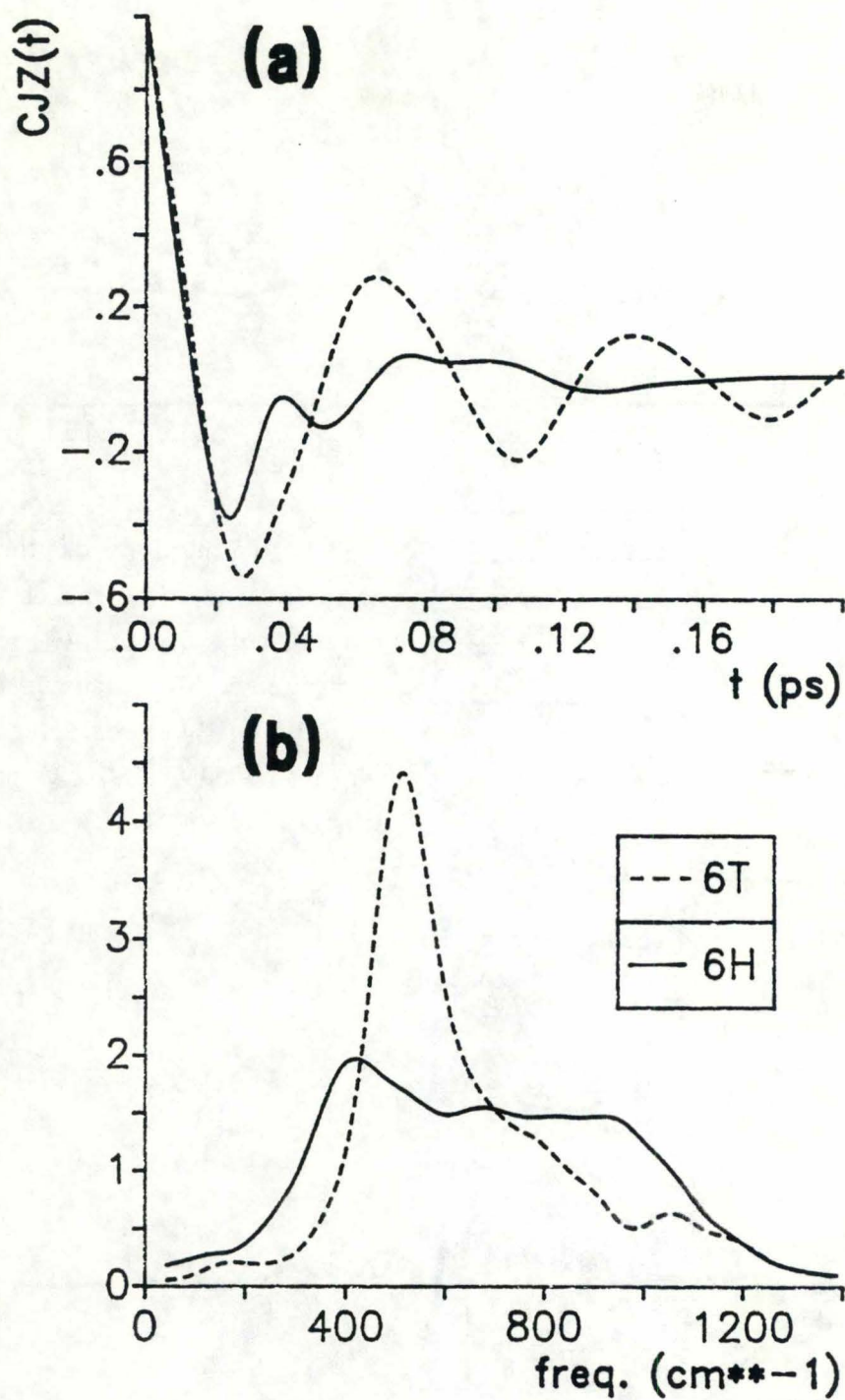


Fig. V.39 (a) Fonctions d'autocorrélation normalisées des moments angulaires $C_{jz}(t)$ pour les molécules appartenant aux petits canaux (8T), calculées sur les trajectoires DM de 26.25 ps pour la simulation $N=41$; (i) molécules proches des H du réseau, (ii) molécules à proximité du centre des fenêtres 6T; (b) TF des fonctions pré-citées.

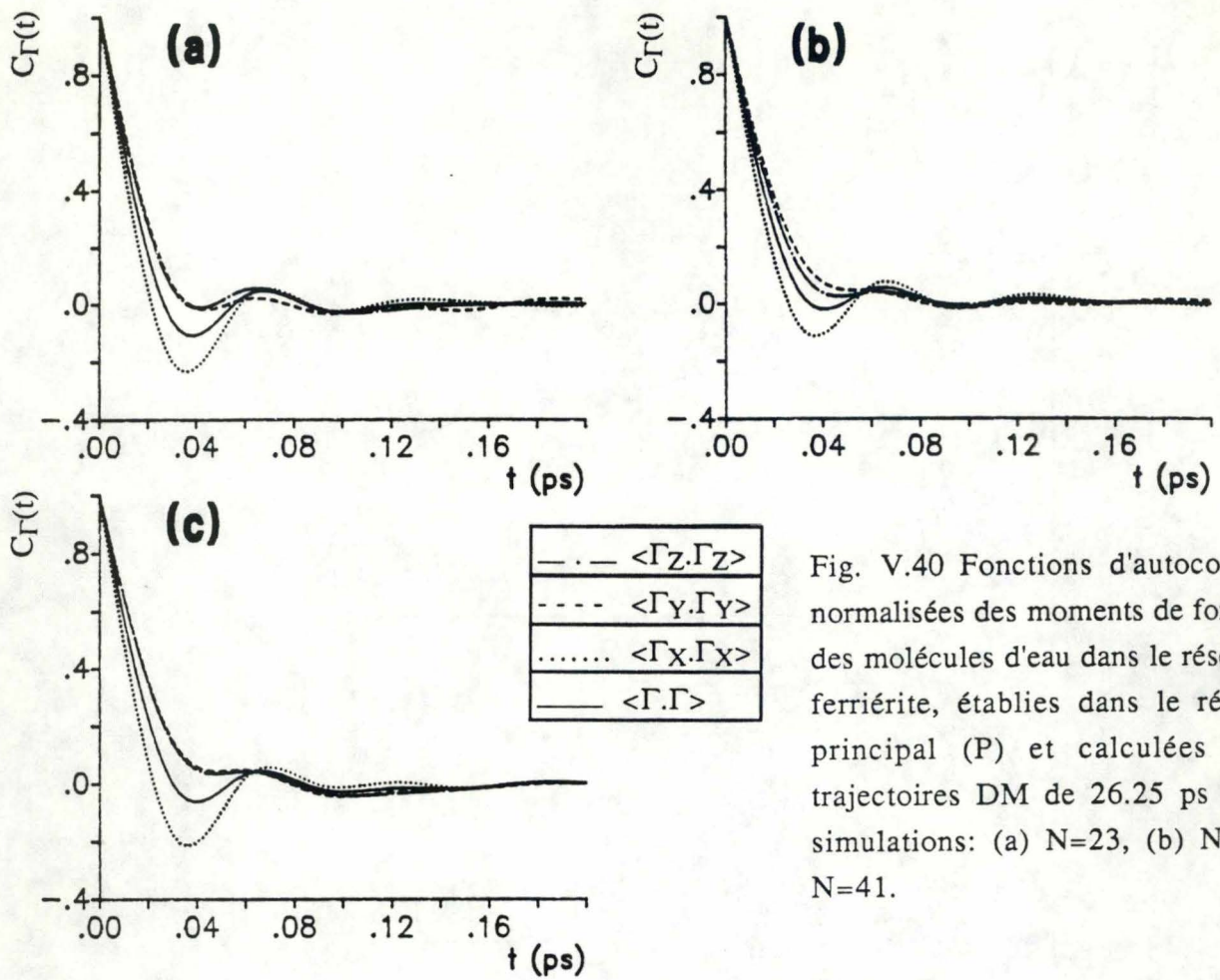


Fig. V.40 Fonctions d'autocorrélation normalisées des moments de force $C_{\Gamma}(t)$ des molécules d'eau dans le réseau de la ferriérite, établies dans le référentiel principal (P) et calculées sur les trajectoires DM de 26.25 ps pour les simulations: (a) $N=23$, (b) $N=33$, (c) $N=41$.

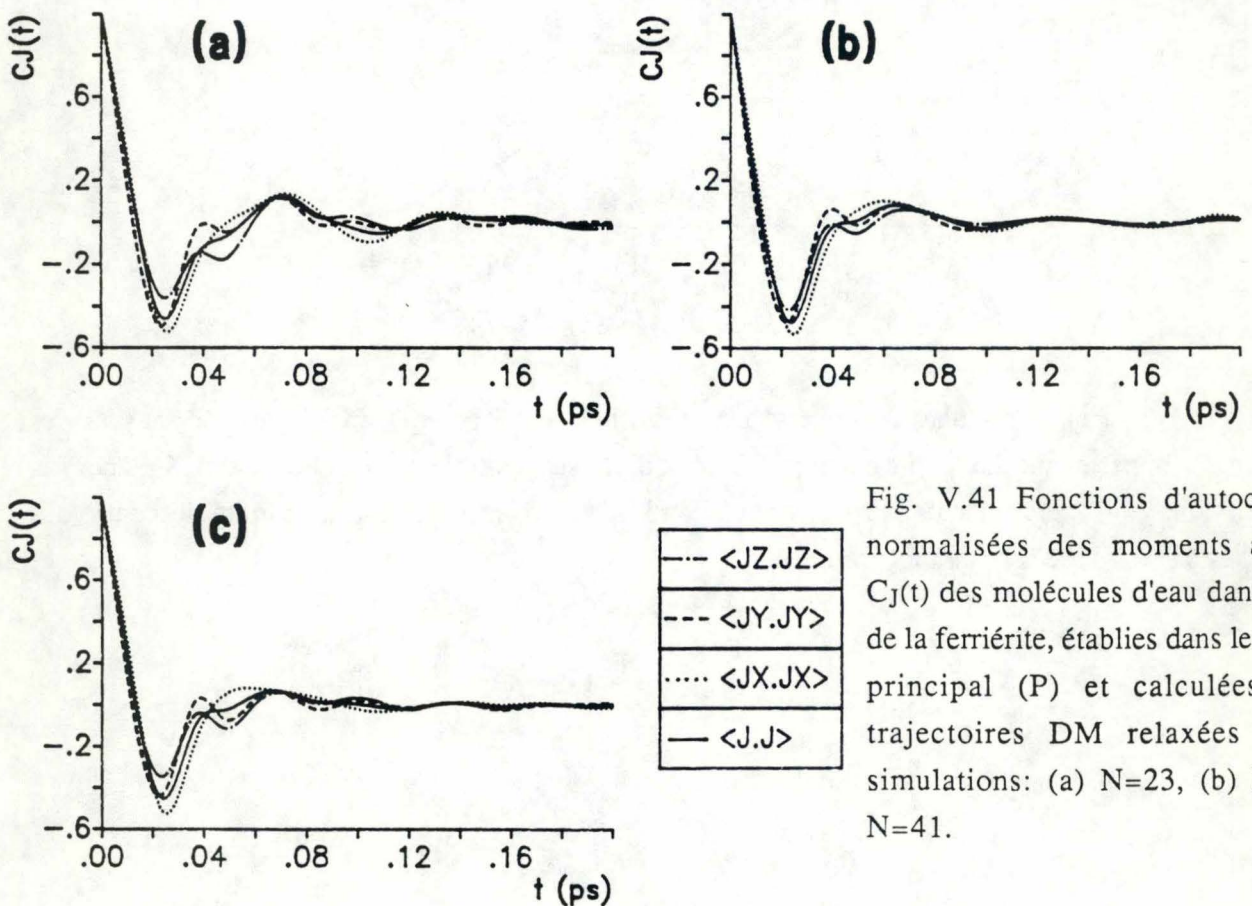


Fig. V.41 Fonctions d'autocorrélation normalisées des moments angulaires $C_J(t)$ des molécules d'eau dans le réseau de la ferriérite, établies dans le référentiel principal (P) et calculées sur les trajectoires DM relaxées pour les simulations: (a) $N=23$, (b) $N=33$, (c) $N=41$.

principaux 10T montrent que pour la simulation (N=33), la courbe est déplacée vers les hautes fréquences. Ce déplacement est beaucoup plus accentué que pour les deux autres simulations. Ceci témoigne d'une rotation empêchée appelée "libration" dont le caractère est accentué sous l'effet d'un recouvrement plus grand. Par conséquent, l'augmentation de la densité de molécules adsorbées induit une caractéristique aléatoire accru pour la translation, et réduit pour la rotation.

La fonction d'autocorrélation des moments de force $C_{\Gamma}(t)$ permettent également d'obtenir des informations sur cet effet "cage". Ces fonctions sont établies pour les trois simulations de ce travail (fig. V.40). D'après ces figures, on note tout de suite que les fonctions $C_{\Gamma Y}(t)$ et $C_{\Gamma Z}(t)$ présentent un comportement très semblable. La zone négative très peu développée nous fait conclure que c'est surtout l'importance des moments de force quadratiques moyens qui causent la décroissance des fonctions $C_J(t)$ (relation V.B.48), plutôt que les fluctuations de $C_{\Gamma}(t)$ dont les premiers minima apparaissent plus tard que pour les fonctions $C_J(t)$.

Finalement, les fonctions $C_J(t)$ établies dans le référentiel principal pour les trajectoires relaxées uniquement sont présentées à la figure V.41. De même que pour les fonctions $C_p(t)$, elles sont significativement peu différentes des fonctions établies au départ des trajectoires globales (fig. V.33).

d) Fonctions d'autocorrélation de réorientation et spectroscopies associées

Les fonctions d'autocorrélation permettent de compléter les inconnues d'un spectre de fréquences et de faire le lien entre la théorie et l'expérience. Nous abordons ici une section décrivant la réorientation des molécules, par conséquent lié au traitement de la rotation vu précédemment, mais dans lequel les fonctions d'autocorrélation peuvent, par transformée de Fourier, permettre la simulation de spectres de fréquences IR issus des mouvements moléculaires de libration.

Spectroscopie dans l'infra-rouge

La théorie nécessaire à la définition des fonctions d'autocorrélation qui permettent la simulation de tels spectres est décrite à l'annexe 8 [III.70, p. 470; V.36].

L'interaction d'un système caractérisé par un moment dipolaire \mathbf{M} avec un champ électrique $\mathbf{E}(t)$ oscillant à la fréquence ω est décrite par l'Hamiltonien:

$$H(t) = - \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}(t) \quad (\text{V.B.53})$$

et la probabilité par unité de temps qu'une transition de l'état initial i vers un état final f se réalise, est fournie par l'expression:

$$P_{if}(\omega) = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar^2} |\langle f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{M} | i \rangle|^2 [\delta(\omega_{fi} - \omega) + \delta(\omega_{fi} + \omega)] \quad (\text{V.B.54})$$

où $\omega_{fi} = \omega_f - \omega_i$, et e est un vecteur unitaire le long du champ électrique. Au départ de cette relation, il est nécessaire de substituer les fonctions *delta* de Dirac par leur forme intégrale et de remplacer la représentation de Schrödinger par la représentation d'Heisenberg décrivant l'évolution d'un système quantique dans le temps (annexes 8 et 9). Finalement, on montre que l'intensité $\alpha(\omega)$ du spectre est définie par la relation:

$$\alpha(\omega) \approx \frac{\omega (1 - \exp(-\hbar\omega/kT))}{3} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \mathbf{M}(0) \cdot \mathbf{M}(t) \rangle dt \quad (\text{V.B.55a})$$

$$\alpha(\omega) \approx \frac{\omega (1 - \exp(-\hbar\omega/kT))}{3} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} C_M(t) dt \quad (\text{V.B.55b})$$

où \mathbf{M} est le moment dipolaire total du système constitué de N molécules:

$$\mathbf{M}(t) = \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i(t) \quad (\text{V.B.56})$$

Par conséquent la fonction de corrélation dipôle-dipôle est constituée de termes simples $\langle \boldsymbol{\mu}_i(0) \cdot \boldsymbol{\mu}_i(t) \rangle$ et de termes croisés témoins de l'interférence entre les divers dipôles moléculaires $\langle \boldsymbol{\mu}_i(0) \cdot \boldsymbol{\mu}_j(t) \rangle$. Ces dernières contributions sont d'autant plus négligeables que les interactions intermoléculaires sont faibles. Les relations (V.B.55) témoignent que le spectre d'absorption de radiations dans l'infra-rouge lointain (FIR) peut être simulé par la transformée de Fourier d'une fonction d'autocorrélation rendant compte des fluctuations temporelles du moment dipolaire du système. Dans le cas présent, ces fluctuations sont uniquement dues aux mouvements de rotation des molécules.

Lors d'une simulation par la dynamique moléculaire, on calcule la fonction de corrélation classique. Il est donc nécessaire de la convertir ultérieurement en sa contre-partie quantique pour permettre la comparaison avec le spectre expérimental [V.37, V.38].

$$\alpha_{\text{quantique}}(\omega) \approx \frac{1}{3} \omega \sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} dt \langle \mathbf{M}(0) \cdot \mathbf{M}(t) \rangle_{\text{classique}} \quad (\text{V.B.57})$$

Mécanismes de relaxation en Résonance Magnétique Nucléaire et mouvements moléculaires

Les temps de relaxation d'un système de spins soumis à l'application d'un champ magnétique instantané sont étroitement liés aux mouvements des molécules contenant les noyaux étudiés. Les interactions dipôle-dipôle entre un moment magnétique et le champ local induit par un second moment magnétique voisin sont les causes principales de relaxation nucléaire [V.39, V.40]. Ces temps de

relaxation sont notamment régi par les fluctuations de la fonctions $P_2(t)$, pour laquelle le retour à l'état initial $P_2(\infty)=0$ est caractérisé par le temps de corrélation τ_c :

$$P_2(t) = \langle 1 - 3\cos^2\theta(t) \rangle \quad (\text{V.B.58})$$

$$P_2(t) = A \exp(-t/\tau_c) \quad (\text{V.B.59})$$

où $\theta(t)$ est l'angle formé par la variation de l'orientation du vecteur rejoignant les deux atomes d'hydrogène d'une molécule d'eau au cours du temps t .

Fonctions d'autocorrélation dipôle-dipôle ou de réorientation

Considérons $\mathbf{u}(t)$, un vecteur unitaire pointant le long d'un des axes moléculaires X, Y, ou Z. Nous rappelons que X est perpendiculaire au plan de la molécule d'eau, et que Z est l'axe de symétrie C_2 . Alors la fonction de corrélation individuelle dipôle-dipôle est définie par l'expression:

$$P_1(t) = \langle \mathbf{u}(0) \cdot \mathbf{u}(t) \rangle = \langle P_1(\cos\theta(t)) \rangle \quad (\text{V.B.60})$$

où $P_1(t)$ représente le polynôme de Legendre au premier ordre du produit scalaire $\mathbf{u}(0) \cdot \mathbf{u}(t)$. Le second polynôme de Legendre est quant à lui défini par l'expression:

$$P_2(t) = \langle P_2(\mathbf{u}(0) \cdot \mathbf{u}(t)) \rangle = \langle \frac{1}{2} (3 \cos^2\theta(t) - 1) \rangle \quad (\text{V.B.61})$$

Ces fonctions sondent directement la vitesse de réorientation du vecteur \mathbf{u} . Les vecteurs \mathbf{u} sont en fait orientés dans le même sens que les vecteurs vitesses angulaires mais l'amplitude de ces premiers est constante, alors que la valeur des vitesses angulaires varie dans le temps. A l'inverse de $C_p(t)$ et $C_J(t)$, $P_1(t)$ et $P_2(t)$ sont des fonctions qui présentent une décroissance au cours du temps, même en l'absence d'interaction avec l'environnement. Cette décroissance est due au fait que les vitesses n'adoptent pas de valeur unique, mais sont distribuées selon la relation (V.B.41). Le développement en série de Taylor des fonctions $P_1(t)$ et $P_2(t)$ fournit les égalités suivantes pour la rotation d'une molécule rigide [V.36] (annexe 6):

$$P_{1\alpha}(t) = 1 - \frac{t^2}{2!} \frac{\langle J_\alpha^2 \rangle}{I_\alpha \alpha^2} + \frac{t^4}{4!} \left[\frac{\langle J_\alpha^4 \rangle}{I_\alpha \alpha^4} + \frac{\langle \Gamma_\alpha^2 \rangle}{I_\alpha \alpha^2} \right] - \dots \quad (\text{V.B.62a})$$

$$P_{2\alpha}(t) = 1 - \frac{3t^2}{2!} \frac{\langle J_\alpha^2 \rangle}{I_\alpha \alpha^2} + t^4 \left[\frac{\langle J_\alpha^4 \rangle}{2I_\alpha \alpha^4} + \frac{\langle \Gamma_\alpha^2 \rangle}{8I_\alpha \alpha^2} \right] - \dots \quad (\text{V.B.62b})$$

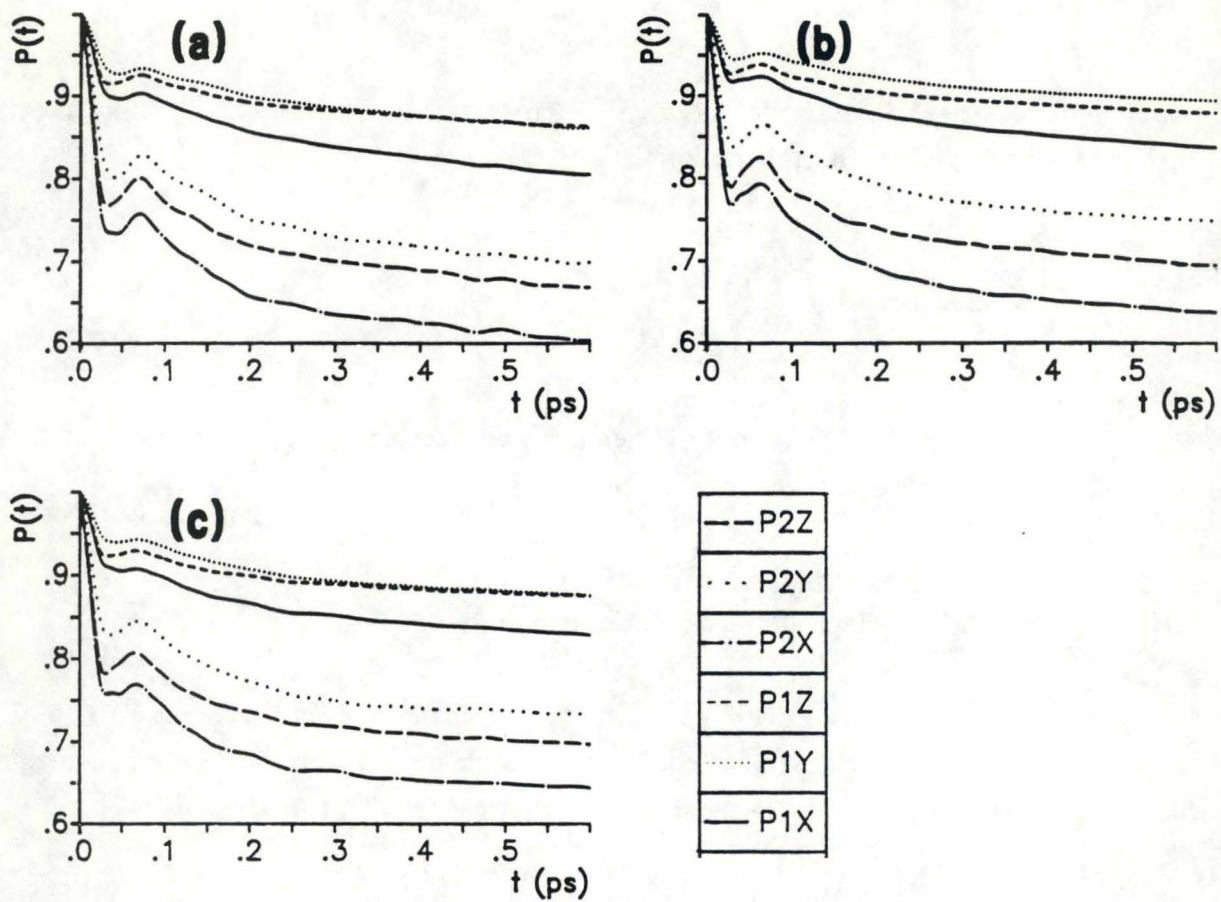


Fig. V.42 Fonctions de corrélation dipôle-dipôle $P_1(t)$ et $P_2(t)$ des molécules d'eau dans le réseau de la ferriérite, établies selon les trois axes du référentiel principal (P) et calculées sur les trajectoires DM de 26.25 ps pour les simulations: (a) $N=23$, (b) $N=33$, (c) $N=41$.

Le coefficient en t^2 est équivalent au rapport kT/I et ne dépend donc que de la température et de la valeur du moment d'inertie de la molécule. Les fonctions de corrélation dipolaires ont donc la même courbure initiale quel que soit le potentiel d'interaction. En fait, l'action des forces n'intervient significativement qu'à plus long terme puisqu'elles apparaissent au quatrième ordre seulement dans les relations (V.B.62). Ces interactions, apparaissant dans un terme positif, retardent la décroissance des fonctions d'autocorrélation $P_i(t)$. C'est-à-dire que plus les interactions sont importantes, plus la décroissance de la fonction est lente.

Les fonctions d'autocorrélation de réorientation décrivent l'évolution de la structure intermoléculaire. Si les fonctions décroissent plus lentement, le temps de vie de la structure est accru. Pour l'eau liquide [III.111b], l'axe Y présente ce comportement, alors que les fonctions $P_{iX}(t)$ et $P_{iZ}(t)$ sont très semblables et décroissent plus vite à court terme. Dans le cas zéolithique, $P_{iY}(t)$ décroît également plus lentement à court terme. La réorientation de Y est due aux vitesses angulaires définies autour de X et Z. Puisque l'axe Y présente une tendance moins forte à se réorienter, les vitesses angulaires ω_X et ω_Z fluctuent avec une amplitude moindre et plus lentement dans le temps. Ceci est effectivement observé pour les fonctions $C_{jX}(t)$ et $C_{jZ}(t)$ (fig. V.33). Les axes Z et X se réorientent plus vite, ils expliquent donc les oscillations importantes des fonctions $C_{jY}(t)$. Le fait que l'amplitude de la rotation autour de Y soit accentuée suggère que celle-ci est plus susceptible de rompre des liaisons. On note également la différence de l'ordonnée à laquelle apparaît le minimum des fonctions $P_i(t)$, aux environs de 0.03 ps (0.05 ps pour l'eau liquide) (fig. V.42).

Les fonctions de corrélation $P_i(t)$ ont une décroissance initiale rapide durant les premières 0.03 ps, ce qui correspond approximativement au temps de décroissance des fonctions d'autocorrélation $C_j(t)$ et reflète une oscillation moléculaire (libration) avec perte de mémoire, mais sans réorientation significative. La présence du minimum est liée à la région négative des fonctions $C_j(t)$. On observe ultérieurement une croissance de la fonction rendant compte d'un retour des molécules vers leur orientation initiale. La position de ce maximum dans le temps définit donc le temps de vie de la structure intermoléculaire. Plus tard dans le temps, la décroissance de type exponentiel rend compte de la destruction de la structure intermoléculaire formée par les molécules d'eau. Les points remarquables des fonctions $P_{i\alpha}(t)$ sont répertoriés dans le tableau suivant; les temps sont donnés en ps et les valeurs à l'ordonnée sont indiquées entre parenthèses:

	N=23	N=33	N=41
1 ^{er} minimum			
P_{1X}	0.046 (0.895)	0.029 (0.917)	0.047 (0.905)
P_{1Y}	0.044 (0.926)	0.033 (0.945)	0.044 (0.939)
P_{1Z}	0.037 (0.914)	0.029 (0.926)	0.032 (0.922)
P_{2X}	0.042 (0.733)	0.029 (0.770)	0.047 (0.757)
P_{2Y}	0.041 (0.800)	0.034 (0.838)	0.036 (0.782)
P_{2Z}	0.035 (0.768)	0.029 (0.791)	0.031 (0.794)

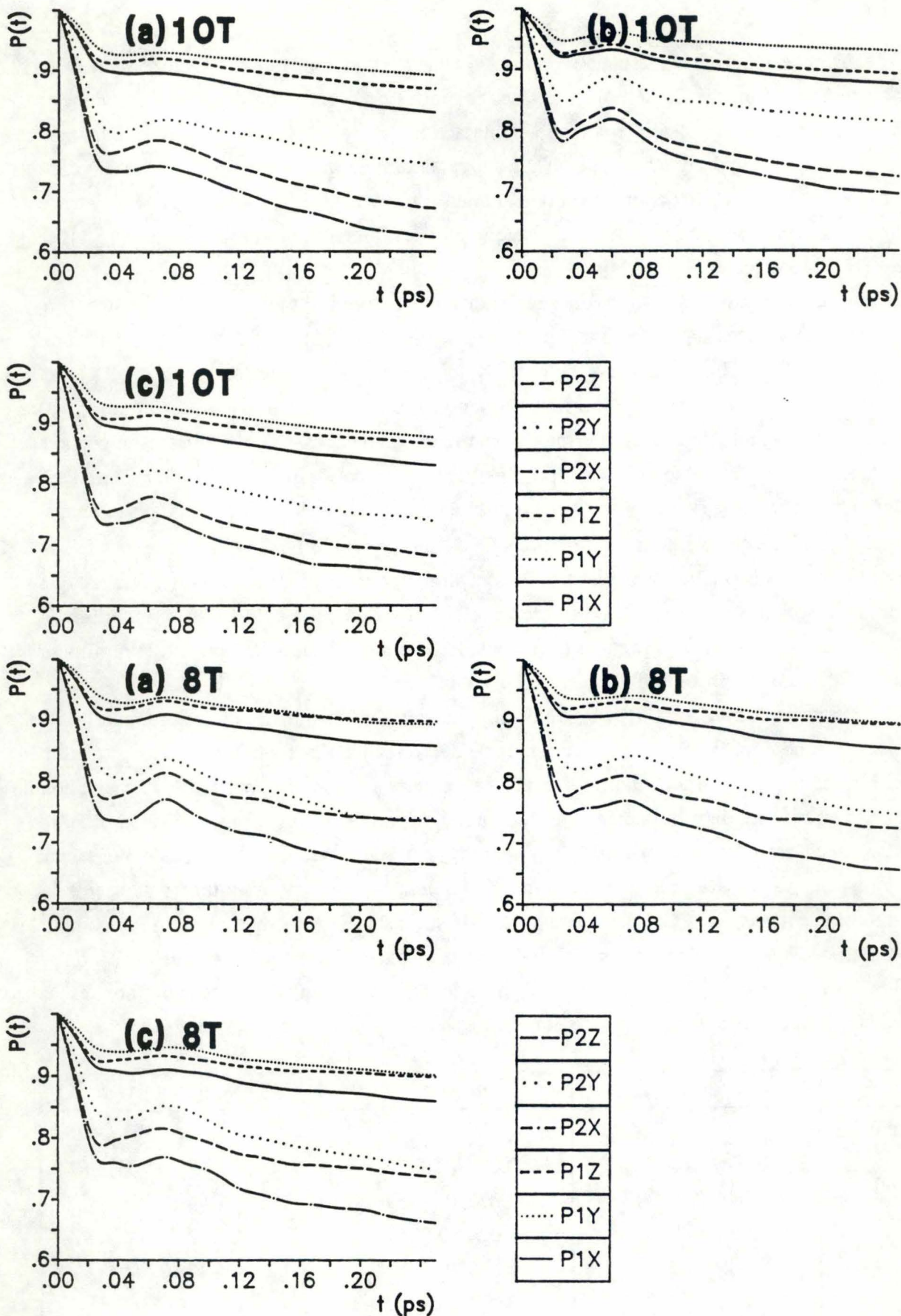


Fig. V.43 Fonctions de corrélation dipôle-dipôle $P_1(t)$ et $P_2(t)$ des molécules d'eau dans les canaux principaux 10T et les petits canaux 8T du réseau de la ferriérite, établies selon les trois axes du référentiel principal (P) et calculées sur les trajectoires DM de 26.25 ps pour les simulations: (a) $N=23$, (b) $N=33$, (c) $N=41$.

	N=23	N=33	N=41
2 ^d maximum			
P _{1X}	0.071 (0.903)	0.065 (0.924)	0.071 (0.907)
P _{1Y}	0.072 (0.933)	0.067 (0.953)	0.068 (0.942)
P _{1Z}	0.071 (0.926)	0.063 (0.939)	0.066 (0.929)
P _{2X}	0.071 (0.756)	0.065 (0.792)	0.067 (0.769)
P _{2Y}	0.073 (0.828)	0.067 (0.864)	0.069 (0.845)
P _{2Z}	0.072 (0.800)	0.065 (0.824)	0.065 (0.807)

La position du minima pour la fonction $P_2(t)$ permet d'estimer l'angle moyen de libration des molécules. En effet, au départ de la valeur de la fonction $P_2(t)$, l'angle est déduit via le formalisme suivant:

$$P_{2\min} = \frac{1}{2} (3 \cos^2\theta - 1) \quad (\text{V.B.63})$$

On obtient, pour les molécules d'eau sorbées dans le réseau zéolithique, un angle moyen de libration plus élevé pour la réorientation de X et Z, caractérisant les rotations autour de l'axe. Ceci est également observé dans le cas de l'eau liquide:

	N=23	N=33	N=41
θ_X (degrés)	24.97	23.07	23.73
θ_Y	21.41	19.19	19.76
θ_Z	23.15	21.90	22.40
H ₂ O liquide	25	21	25 [III.60]

Pour l'eau zéolithique, les angles sont réduits par rapport à l'eau liquide. L'accentuation des interactions que subissent les molécules d'eau contraignent par conséquent leur réorientation. Si le nombre de molécules adsorbées est plus élevé, ce qui est le cas des simulations N=33 et N=41, les valeurs angulaires ont tendance à diminuer. Elles sont toutefois légèrement plus élevées pour la simulation N=41 que pour N=33 puisque dans le cas de cette dernière, le nombre de molécules dans les grands canaux pour lesquelles les interactions mutuelles sont les plus importantes est accru.

Quelle que soit la position des molécules, des comportements semblables apparaissent à court terme pour les fonctions $P_{1\alpha}(t)$ et $P_{2\alpha}(t)$ (fig. V.43). Les angles caractéristiques de libration sont de:

	N=23	N=33	N=41
8T			
θ_X (degrés)	24.91	24.17	23.59
θ_Y	21.23	20.25	19.69
θ_Z	23.02	22.65	22.09

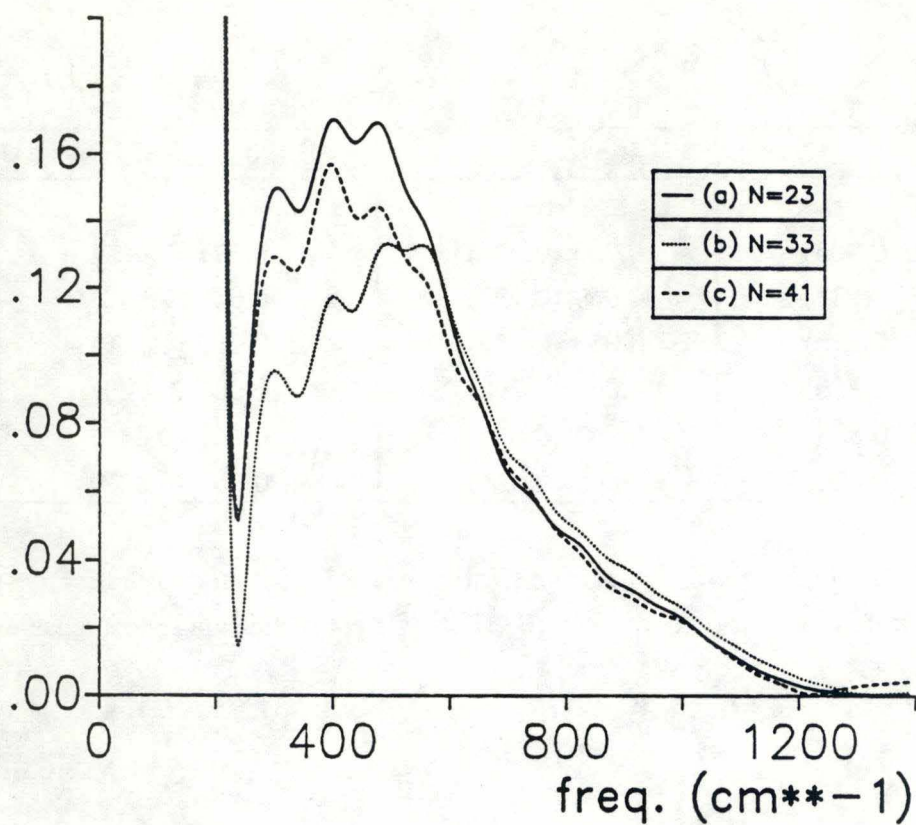


Fig. V.44 TF des fonctions de corrélation de réorientation $P_{1Z}(t)$ des molécules d'eau dans le réseau de la ferriérite, établies dans le référentiel principal (P) et calculées sur les trajectoires DM de 26.25 ps.

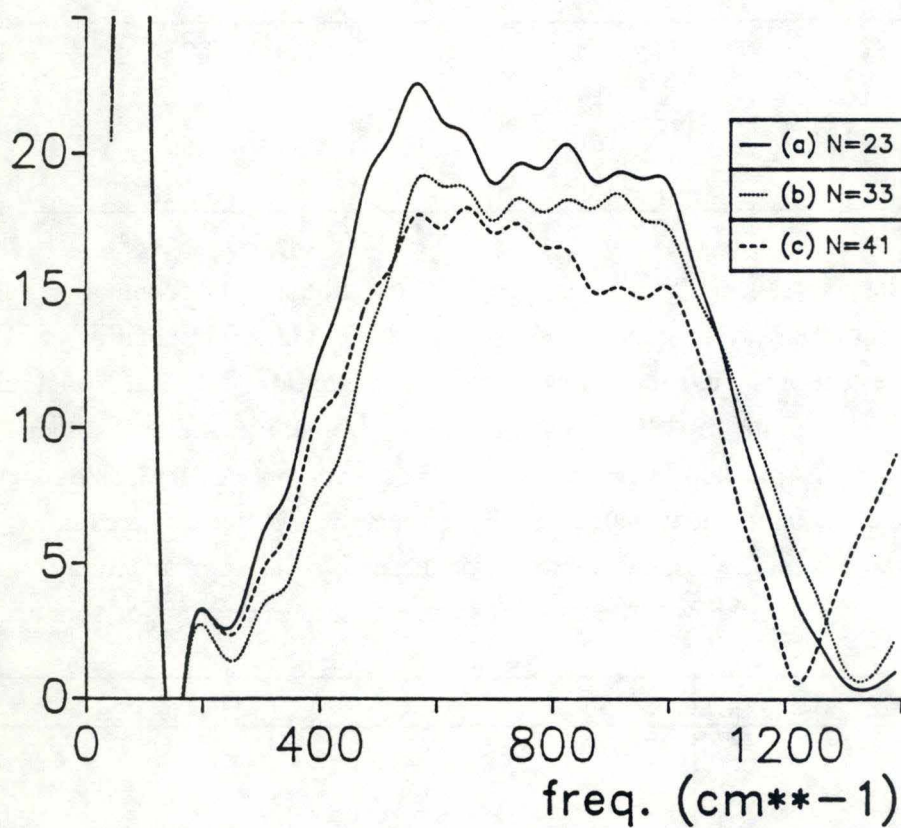


Fig. V.45 Simulation des spectres FIR; les fonctions de la figure V.44 sont multipliées par le facteur correctif $\omega \sinh(\hbar\omega/2kT)$.

	N=23	N=33	N=41
10T			
θ_X (degrés)	24.97	22.44	24.92
θ_Y	21.61	18.65	21.01
θ_Z	23.44	21.74	23.89

En général, les angles observés pour les molécules appartenant aux canaux principaux sont supérieurs aux valeurs obtenues pour les molécules dans les petits canaux, excepté pour la simulation N=33. Il semble que les interactions intermoléculaires accrues dans ce cas empêchent les molécules d'effectuer de grands arcs de cercle. L'analyse des spectre IR montrera ultérieurement que les mouvements individuels de libration sont déplacés vers les hautes fréquences et que le spectre IR collectif est largement amplifié aux hautes fréquences. Les effets collectifs sont donc très importants dans ce cas.

Analyse de Fourier des fonctions de réorientation

Comme nous l'avons montré précédemment, la TF de la fonctions $P_1(t)$ permet d'obtenir un spectre de fréquences théoriquement comparable au spectre obtenu expérimentalement par spectroscopie FIR. Puisque la propriété menant à l'interaction rayonnement-matière est la variation du moment dipolaire, la fonction menant, par inversion de Fourier, au spectre IR est la fonction $P_{1Z}(t)$ qui correspond à la réorientation d'un vecteur le long de l'axe C_2 de la molécule. La transformée de Fourier des fonctions individuelles, où:

$$P_{1Z}(t) = \frac{1}{N} \frac{1}{n_t} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_t} \mathbf{u}_{Zi}(t_j) \cdot \mathbf{u}_{Zi}(t_j + n\Delta t) \quad (\text{V.B.64})$$

conduit aux spectres de fréquences de la figure V.44. Par rapport à ces spectres, le terme correctif $\omega \sinh(\hbar\omega/2kT)$, où T est la température moyenne de rotation, amplifie l'intensité aux fréquences élevées (fig. V.45). Ces spectres font apparaître une large bande entre 200 et 1200 cm^{-1} , déplacée vers les hautes fréquences par rapport au cas de l'eau liquide simulée [III.60] pour laquelle elle se situe entre 200 et 800 cm^{-1} . Il est à noter que le spectre présenté par Impey *et al.* [III.60] est corrigé par le terme $\omega \coth(\hbar\omega/kT)$. Le pic expérimental de l'eau liquide apparaît aux alentours de $\approx 700 \text{ cm}^{-1}$ [III.60], alors qu'en phase gazeuse, les pics discrets apparaissent visiblement entre 200 et 350 cm^{-1} [V.41].

Expérimentalement, la spectroscopie FIR sonde les variations du moment dipolaire total \mathbf{M} du système. La fonction de corrélation de réorientation qui lui est associée est représentée à la figure V.46. Ces fonctions collectives présentent un caractère oscillatoire plus durable que les fonctions

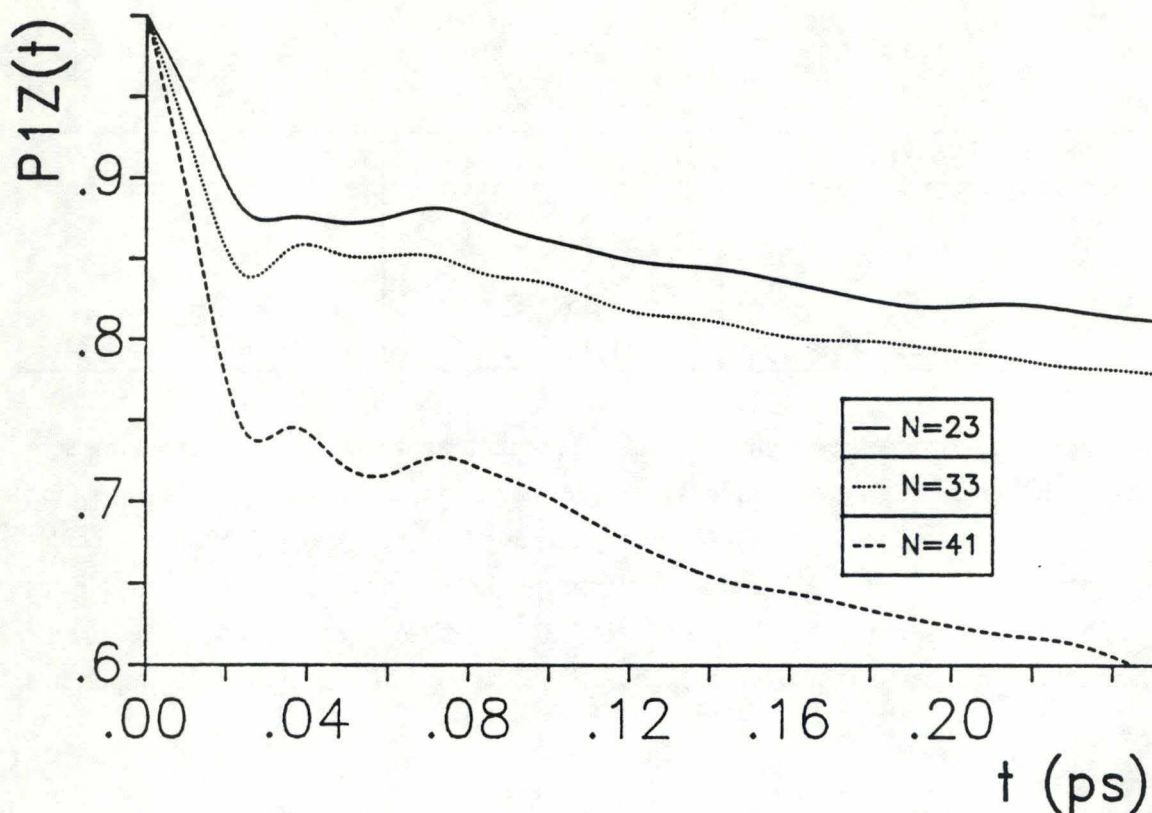


Fig. V.46 Fonctions de corrélation de réorientation du moment dipolaire total du système $P_{1Z}(t)$ des molécules d'eau dans le réseau de la ferriérite, établies dans le référentiel principal (P) et calculées sur les trajectoires DM de 26.25 ps.

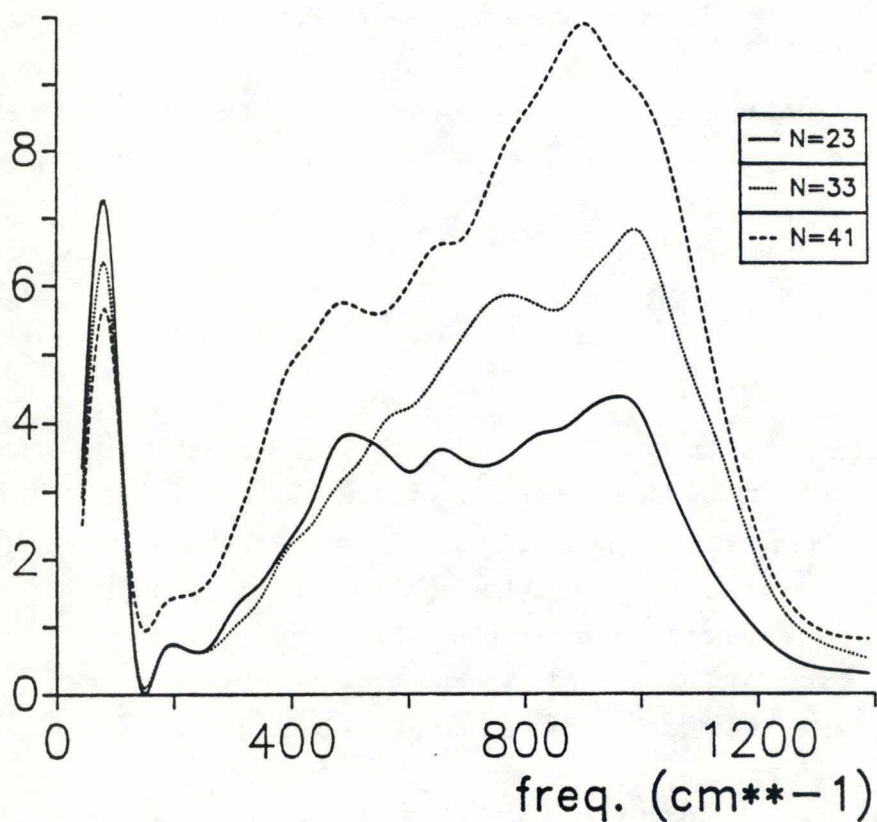


Fig. V.47 Simulation du spectre expérimental FIR par TF des fonctions $P_{1Z}(t)$ collectives décrites à la figure V.46. Celles-ci sont multipliées par le facteur correctif $\omega \sinh(\hbar\omega/2kT)$.

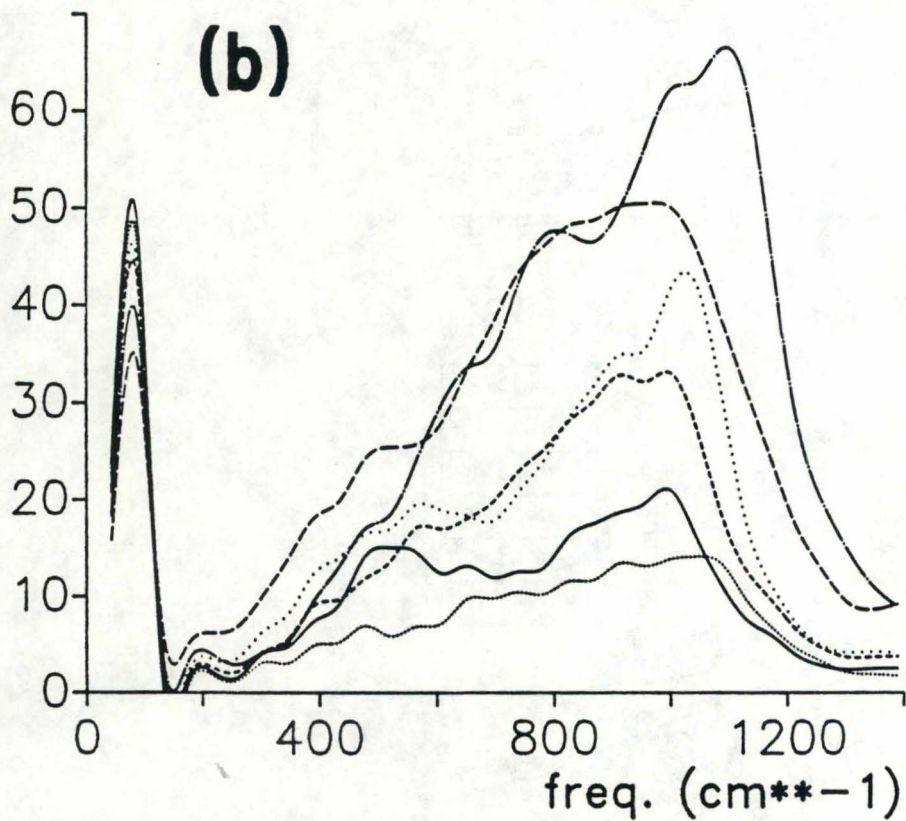
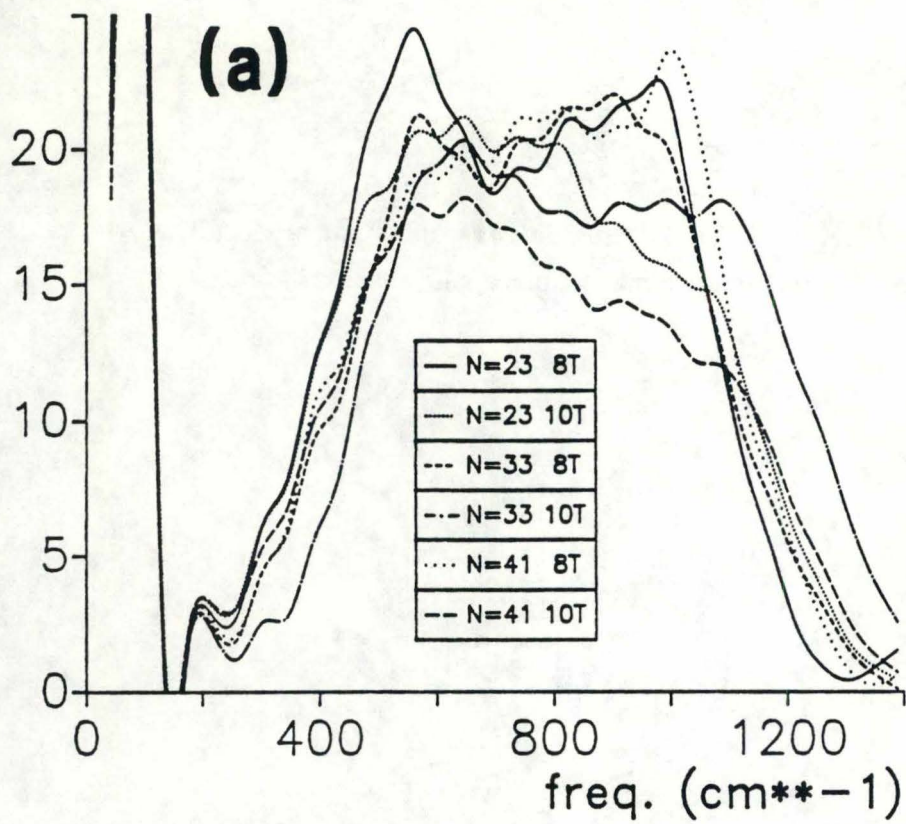


Fig. V.48 Simulation du spectre FIR par transformation de Fourier des fonctions $P_{1Z}(t)$ individuelles (a) et collectives (b) en fonction de la localisation des molécules d'eau dans le réseau de la ferriérite. Le terme correctif appliqué est égal à $\omega \sinh(\hbar\omega/2kT)$.

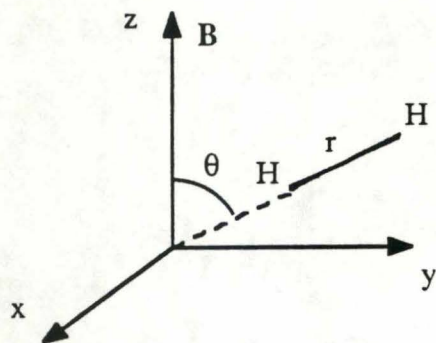


Fig. V.49 Description de l'orientation relative d'un système de deux spins par rapport à un champ magnétique appliqué selon l'axe z.

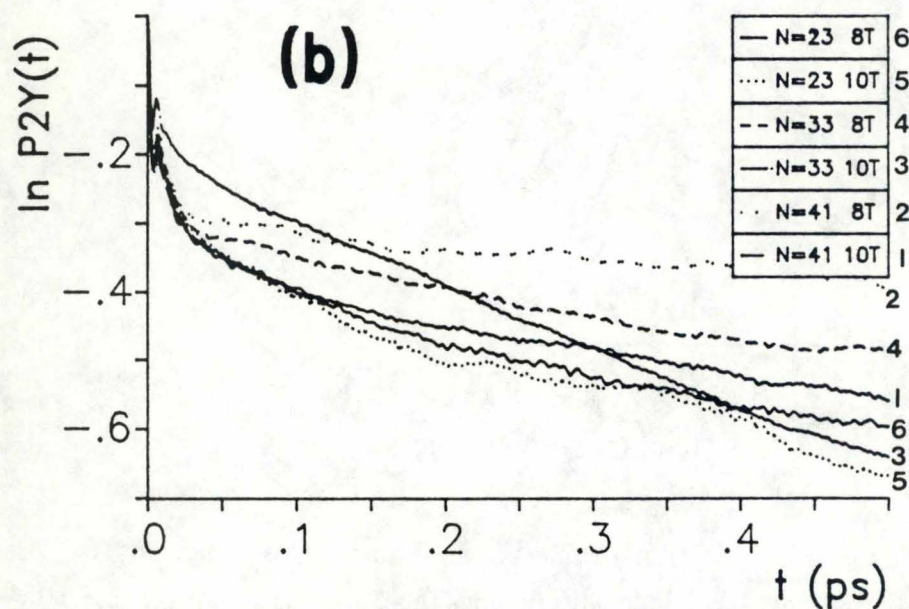
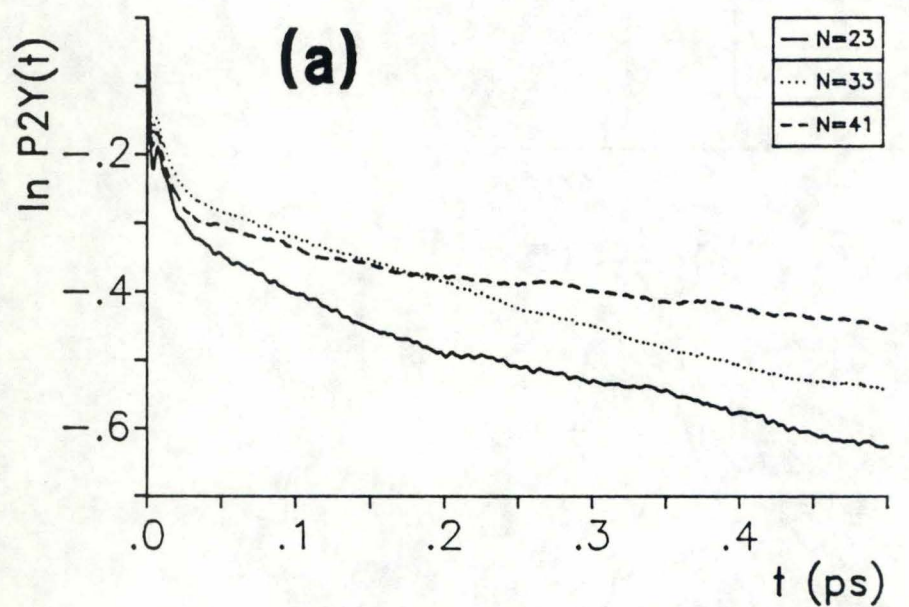


Fig. V.50 Logarithme népérien des fonctions $P_{2Y}(t)$ présentées aux figures (a) V.42 et (b) V.43.

individuelles. Il existe donc un fort mouvement d'ensemble collectif des molécules [V.42], mis en évidence par les termes croisés:

$$\frac{1}{N} \frac{1}{n_t} \sum_{i \neq k}^N \sum_{j=1}^{n_t} \mathbf{u}_{Zi}(t_j) \cdot \mathbf{u}_{Zk}(t_j + n\Delta t) \quad (\text{V.B.65})$$

qui font apparaître dans le spectre une amplitude élevée à haute fréquence, $\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$ (fig. V.47). Les fonctions établies pour les molécules dans les petits et grands canaux séparément mettent en évidence que cet aspect collectif est principalement actif dans les grands canaux 10T, excepté pour les molécules de la simulation $N=23$ qui correspond à un nombre réduit de molécules situées dans le canal principal (fig. V.48).

Temps de relaxation de réorientation

Pratiquement, l'axe Y du référentiel principal est parallèle au vecteur \mathbf{r} représenté à la figure V.49 qui définit l'interaction dipolaire intramoléculaire. Dans le cas présent, nous sommes donc concernés par l'analyse du comportement des fonctions $P_{2Y}(t)$ déjà présentées aux figures V.42a-c. Après l'apparition du second maximum, les fonctions semblent décroître exponentiellement. L'intégration d'une fonction analytique:

$$P_{2Y}(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) \quad (\text{V.B.66})$$

qui leur serait adaptée fournirait le temps de corrélation τ_c défini précédemment. Toutefois l'établissement de la fonction $\ln P_{2Y}(t)$ (fig. V.50) montre que ce temps de corrélation n'est pas stabilisé, sauf dans le cas de la simulation $N=33$, et plus particulièrement, pour les molécules appartenant au canal principal. Ceci serait de nouveau dû à un effet collectif comme proposé par Pfeifer *et al.* [V.43] pour l'eau adsorbée au sein de structures de type NaX, NaY, NaA, entre 110 et 160°C, qui explique une mobilité anormalement élevée de l'eau. Les temps de corrélation sont en fait définis par la relation (V.B.66). L'intégration sous la courbe de 0 à 5 ps avec extrapolation à l'infini par une exponentielle décroissante fournit les résultats suivants:

intégration	N=23	N=33	N=41
8T			
de 0 à 5 ps:	3.1	3.3	3.5
de 5 ps à l' ∞	13.2	17.8	$9.6 \cdot 10^{-5}$
avec A:	0.67	0.71	0.73
τ_c :	24.29 (2.0-5.0)	29.61 (2.5-4.5)	65.62 (1.75-5.0)
total (ps):	16.3	21.1	3.6

intégration	N=23	N=33	N=41
10T			
de 0 à 5 ps:	3.1	3.3	3.2
de 5 ps à l' ∞	11.5	5.6	16.1
avec A:	0.64	0.81	0.68
τ :	22.41 (4.5-6.2)	10.87 (0.75-4.0)	28.15 (1.5-5.0)
total (ps):	14.6	8.9	19.3
TOTAL			
de 0 à 5 ps:	3.1	3.3	3.4
de 5 ps à l' ∞	8.7	8.7	26.2
avec A:	0.72	0.75	0.72
τ :	16.42 (3.5-4.75)	15.90 (2.5-4.25)	40.98 (1.75-5.0)
total (ps):	11.8	12.0	29.6

Dans le cas de l'eau liquide, Jonas *et al.* [III.113] déduisent le temps de corrélation τ_c intramoléculaire au départ de la vitesse de relaxation totale expérimentale $1/T_1$, après en avoir déduit numériquement la vitesse de relaxation intermoléculaire. La valeur de 2.07 ps est obtenue pour une température de 30°C et une pression de 1 bar. Ils observent également une diminution de τ_c si la pression exercée sur le fluide augmente. Les observations sont effectuées pour des pressions évoluant entre 1 et 9000 bar. Ce comportement signifie qu'aux pressions élevées, les molécules commencent à se réorienter plus vite. Cela peut se comprendre en visualisant l'évolution du réseau de liaisons par ponts hydrogène. La compression détruit ces liaisons qui maintiennent une structure ouverte et définissent un ordre tétraédrique local. La rotation des molécules est donc facilitée puisqu'elle nécessite la rupture et reformation des liaisons, rupture (réduction des forces directionnelles) induite par une augmentation de pression. Les valeurs, recalculées par Sposito [V.44] pour diverses températures à 1 atmosphère, présentent la même tendance: $\tau_{298\text{ K}} = 2.7\text{-}2.85$, $\tau_{303\text{ K}} = 2.4\text{-}2.54$, $\tau_{308\text{ K}} = 2.01\text{-}2.27$, $\tau_{313\text{ K}} = 1.9\text{-}2.03$, $\tau_{318\text{ K}} = 1.7\text{-}1.86$ ps. L'effet de l'adsorption n'est donc pas similaire à l'effet d'une augmentation de pression comme on aurait pu s'y attendre suite à la destruction des liaisons par pont hydrogène intermoléculaires; l'effet contraignant du réseau est largement présent. Toutefois, ce dernier est moins prononcé pour les molécules appartenant aux canaux principaux de la simulation N=33 (fig. V.50). Pour l'eau adsorbée dans une structure zéolithique 13X, la valeur de 600 ps à 30°C est présentée par Kärger [V.28]. Mais l'auteur ne précise pas quels mécanismes de relaxation conduisent à une telle valeur.

Vue l'hétérogénéité des temps de relaxation, la décroissance strictement exponentielle n'est pas observée. Ce phénomène apparaît expérimentalement comme reporté par Lechert et Basler [V.45].

e) Spectroscopie de diffusion incohérente quasi élastique et inélastique de neutrons

La spectroscopie par diffusion de neutrons est très sensible aux mouvements impliquant des atomes d'hydrogène car ceux-ci sont caractérisés par une section efficace très élevée (annexe 11). Le

développement théorique présenté dans l'annexe 11 montre que la réponse associée à la diffusion de neutrons dépend de la fonction d'autocorrélation:

$$\langle \exp(-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_a(0)) \exp(i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_a(t)) \rangle \quad (\text{V.B.67})$$

où \mathbf{K} est un vecteur du réseau réciproque représentant le transfert d'impulsion du neutron et \mathbf{R}_a , la position du noyau a . On définit habituellement [V.46-V.49] la fonction intermédiaire de diffusion incohérente $I_i(\mathbf{K},t)$ telle que:

$$I_i(\mathbf{K},t) = \frac{1}{N} \sum_{a=1}^N \langle \exp(-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_a(0)) \exp(i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_a(t)) \rangle \quad (\text{V.B.68})$$

où N est le nombre de noyaux diffuseurs dans le système. La transformée de Fourier de la relation (V.B.68) est définie par:

$$S_i(\mathbf{K},\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} I_i(\mathbf{K},t) \exp(-i\omega t) dt \quad (\text{V.B.69})$$

où $S_i(\mathbf{K},\omega)$ est appelée fonction de diffusion incohérente du système.

Considérons la théorie classique du mouvement de particules dans un liquide pour lequel chacune d'entre elles possède une vitesse et une position connues à chaque instant. Nous montrons à l'annexe 11 que la diffusion inélastique incohérente de neutrons est reliée à la fonction d'autocorrélation des vitesses des centres diffuseurs.

Soit le spectre de fréquence $J(\omega)$ calculé par TF de la fonction d'autocorrélation des vitesses adoptées par les atomes d'hydrogène:

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle v(0)\cdot v(t) \rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (\text{V.B.70})$$

Le but désiré consiste à établir une relation entre la fonction de diffusion $S_i(\mathbf{K},\omega)$ et le spectre $J(\omega)$. Celle-ci est établie à l'annexe 11:

$$J(\omega) = \frac{2m\hbar}{4\pi kT} \omega^2 \lim_{K \rightarrow 0} \frac{S_i^C(\mathbf{K},\omega)}{K^2} \quad (\text{V.B.71})$$

où $S_i^C(\mathbf{K},\omega)$ est la fonction de diffusion incohérente classique du système. Cette fonction peut être obtenue analytiquement sur base de l'approximation Gaussienne. En effet, si l'on considère la relation:

$$I_i^C(\mathbf{K}, t) = \exp\left(-\frac{K^2 \sigma^2(t)}{2}\right) \quad (\text{V.B.72})$$

la fonction $S_i^C(\mathbf{K}, \omega)$ obtenue par transformation de Fourier de $I_i^C(\mathbf{K}, t)$ s'exprime sous le formalisme bien connu d'une courbe Lorentzienne:

$$S_i^C(\mathbf{K}, \omega) = \frac{1}{\pi \hbar} \frac{K^2 D}{(K^2 D)^2 + \omega^2} \quad (\text{V.B.73})$$

après avoir effectué la substitution: $\sigma^2(t) = 2Dt$. Cette fonction a déjà été obtenue par transformation de Fourier de la fonction d'autocorrélation des vitesses linéaires caractérisant un fluide Brownien (V.B.35). Ceci illustre dès lors la relation (V.B.71) qui relie les fluctuations des vitesses associées aux centres diffuseurs au spectre de fréquence de diffusion de neutrons. L'étude graphique de cette courbe permet de montrer que:

$$S_i^C(\mathbf{K}, 0) = \frac{1}{\pi \hbar K^2 D} \quad (\text{V.B.74})$$

et que l'élargissement à mi-hauteur de la fonction $S_i^C(\mathbf{K}, \omega)$ correspond à la fréquence $\omega = K^2 D$.

$$S_i^C(\mathbf{K}, K^2 D) = \frac{1}{2} S_i^C(\mathbf{K}, 0) \quad (\text{V.B.75})$$

En spectroscopie de neutrons, la mesure du coefficient de diffusion translationnelle est effectuée au départ de l'élargissement du pic élastique. L'expression "diffusion quasi élastique de neutrons" est alors employée.

Spectre de diffusion inélastique incohérente de neutrons

La relation (V.B.71) nous montre que la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation des vitesses des atomes d'hydrogène est sondée par la spectroscopie de diffusion incohérente de neutrons. Ces vitesses sont en fait composées des deux contributions que sont la vitesse linéaire associée au centre de masse de la molécule, \mathbf{v} , et la vitesse issue de la rotation de cette molécule, ω :

$$\mathbf{v}_H = \mathbf{v} + (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_H) \quad (\text{V.B.76})$$

où \mathbf{r}_H est le vecteur position de l'atome d'hydrogène par rapport au centre de masse de la molécule. La relation précédente met donc en évidence que le spectre simulé présentera à la fois des informations sur le comportement de translation, mais aussi sur les mouvements de rotation des molécules d'eau.

La décomposition de la fonction d'autocorrélation:

$$\langle \mathbf{v}_H(0) \cdot \mathbf{v}_H(t) \rangle = \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle + \langle \mathbf{v}(0) \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_H)_t \rangle + \langle (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_H)_0 \cdot \mathbf{v}(t) \rangle + \langle (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_H)_0 \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_H)_t \rangle \quad (\text{V.B.77})$$

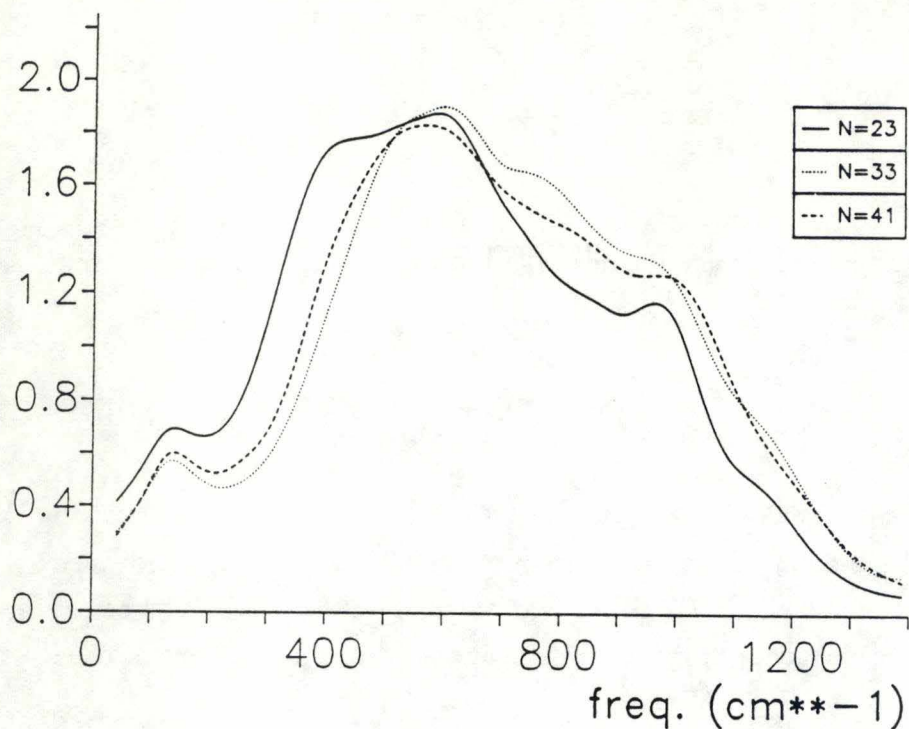


Fig. V.51 Spectres de diffusion inélastique incohérente de neutrons simulés par TF des fonctions d'autocorrélation normalisées des vitesses v_H , calculées sur les trajectoires DM de 26.25 ps.

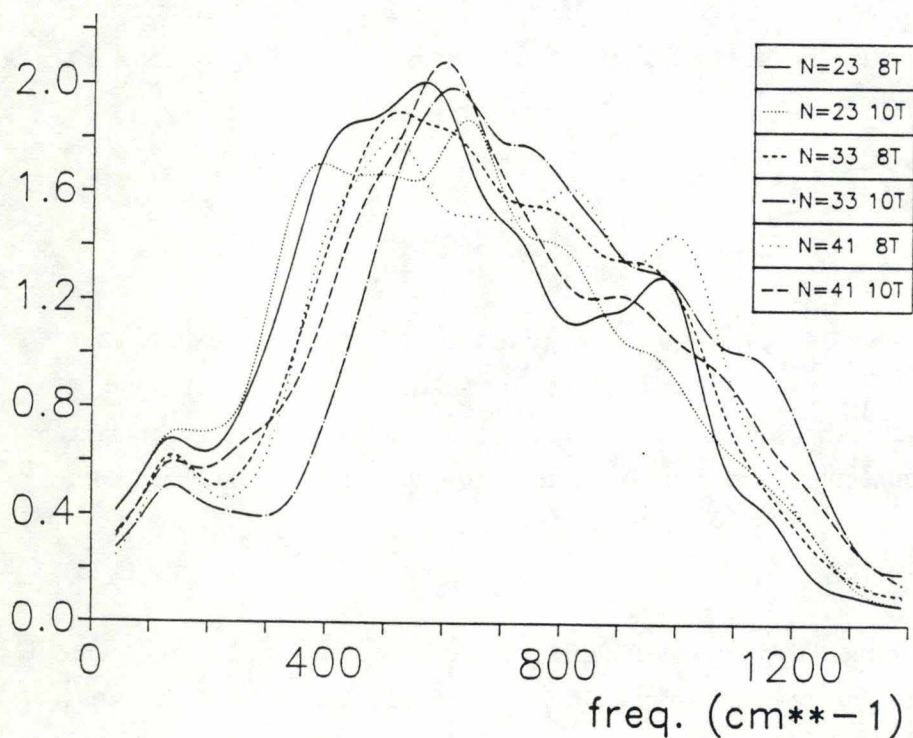


Fig. V.52 Décomposition des spectres de diffusion inélastique incohérente de neutrons simulés par TF des fonctions d'autocorrélation normalisées des vitesses v_H , calculées sur les trajectoires DM de 26.25 ps pour les trois simulations $N=23$, $N=33$, $N=41$, en fonction de la localisation des molécules d'eau (N) dans le réseau de la ferriérite.

montre qu'il existe également un terme de couplage translation-rotation $\langle \mathbf{v}(0) \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_H)_t \rangle$.

Les spectres obtenus par TF de la fonction d'autocorrélation normalisée de \mathbf{v}_H sont présentés à la figure V.51 pour les trois simulations. Le pic apparaissant aux environs de 120 cm^{-1} trouve son origine dans les mouvements de vibration des centres de masse (fig. V.28). Les larges bandes plus énergétiques appartenant à la gamme de fréquences de 200 à 1400 cm^{-1} sont attribuées aux librations. Selon Boutin *et al.* [V.50], l'élargissement de cette gamme de fréquences par rapport au cas de l'eau liquide (exp.: $\approx 900 \text{ cm}^{-1}$) est directement relié à l'accroissement du nombre de sites de nature différente que peuvent occuper les molécules. En effet, la décomposition de celui-ci en fonction de la position des molécules dans le réseau, les canaux 8T ou 10T (fig. V.52), met en évidence un spectre s'étalant vers des fréquences plus élevées pour les molécules occupant les grands canaux. Les molécules des petits canaux 8T conduisent quant à elles une intensification de la bande de libration aux hautes fréquences, $\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$, excepté pour les molécules des canaux 8T de la simulation N=33 dont le spectre reste dominé par les molécules des canaux 10T. Ceci est associé aux mouvements individuels de libration contrainte due aux nombreuses interactions (effet collectif). Dans une étude par spectroscopie de neutrons de diverses structures zéolithiques hydratées, à 295 K , Fuess *et al.* [V.51] observent une gamme de fréquences des mouvements de libration entre 480 and 810 cm^{-1} qui varie selon l'axe d'inertie de la molécule et selon le nombre de sites disponibles pour l'adsorption (fig. V.53). Les caractéristiques mises en évidence théoriquement apparaissent en fait sur les spectres expérimentaux: un léger pic à basse fréquence associé à la translation en plus de la large bande de libration.

Pour estimer la contribution du couplage translation-rotation, nous avons employé la procédure suivante. Le spectre:

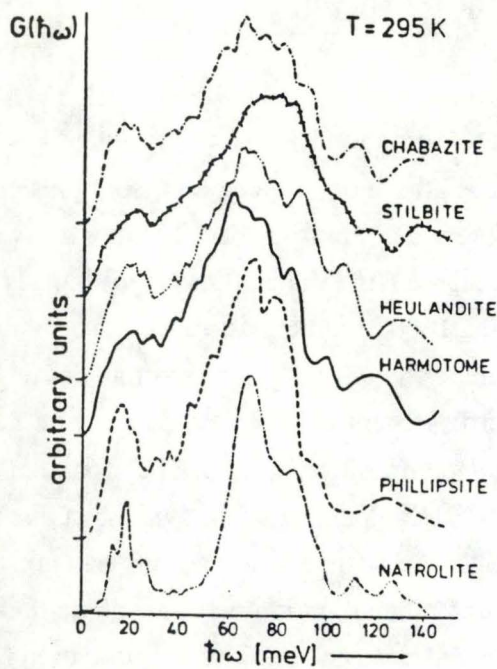
$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\langle \mathbf{v}_H(0) \cdot \mathbf{v}_H(t) \rangle}{\langle \mathbf{v}_H(0) \cdot \mathbf{v}_H(0) \rangle} \exp(-i\omega t) dt \quad (\text{V.B.78})$$

est décomposé en ses trois contributions (fig. V.54) décrites ci-dessous:

$$J(\omega)_{\text{coupl.}} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\langle \mathbf{v}_H(0) \cdot \mathbf{v}_H(t) \rangle - \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle - \langle (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r})_0 \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r})_t \rangle}{\langle \mathbf{v}_H(0) \cdot \mathbf{v}_H(0) \rangle} \exp(-i\omega t) dt \quad (\text{V.B.79})$$

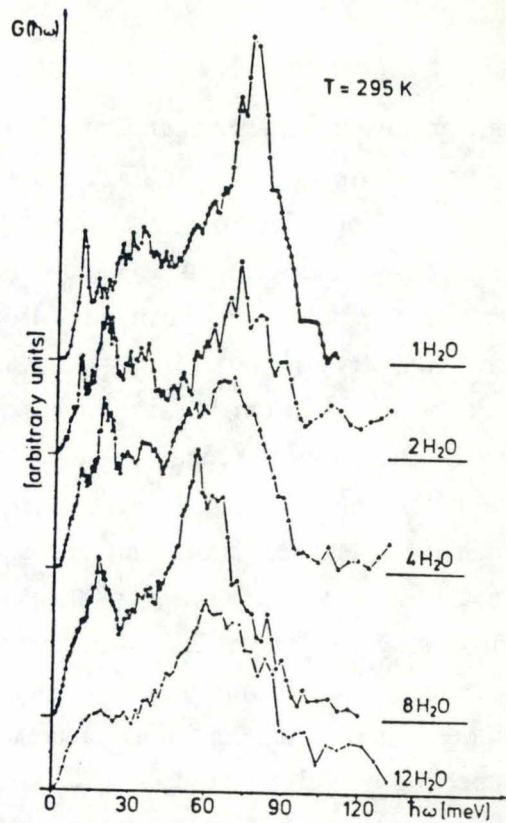
$$J(\omega)_{\text{rot.}} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\langle (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r})_0 \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r})_t \rangle}{\langle \mathbf{v}_H(0) \cdot \mathbf{v}_H(0) \rangle} \exp(-i\omega t) dt \quad (\text{V.B.80})$$

$$J(\omega)_{\text{transl.}} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle}{\langle \mathbf{v}_H(0) \cdot \mathbf{v}_H(0) \rangle} \exp(-i\omega t) dt \quad (\text{V.B.81})$$



Generalized phonon density of states $G(\hbar\omega)$ of the natural zeolites natrolite, phillipsite, harmotome, heulandite, stilbite and chabazite, $T = 295 \text{ K}$

Fig. V.53 Spectres expérimentaux de diffusion inélastique incohérente de neutrons de diverses zéolithes hydratées, à température ambiante [V.51].



Generalized phonon density of states $G(\hbar\omega)$ of the natural zeolite harmotome in different dehydration states, $T = 295 \text{ K}$

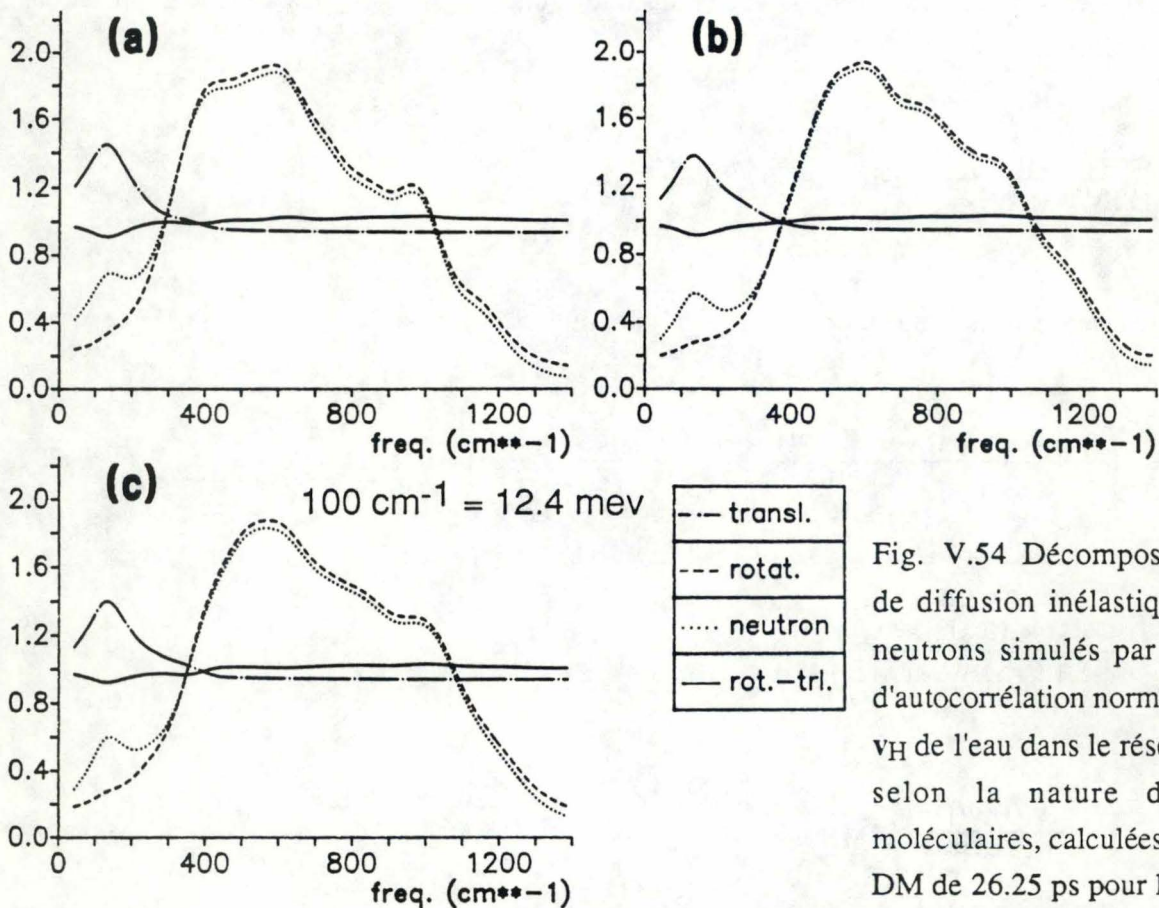


Fig. V.54 Décomposition des spectre de diffusion inélastique incohérente de neutrons simulés par TF des fonction d'autocorrélation normalisées des vitesse v_H de l'eau dans le réseau de la ferriérite selon la nature des mouvement moléculaires, calculées sur les trajectoire DM de 26.25 ps pour les simulations: (a) $N=23$, (b) $N=33$, (c) $N=41$.

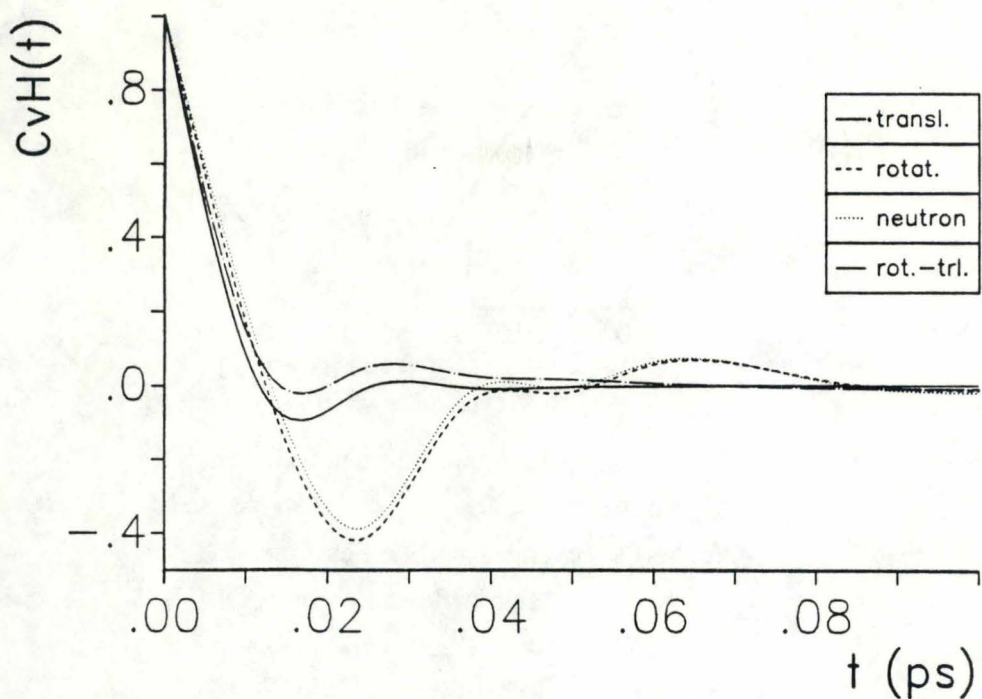


Fig. V.55 Fonctions d'autocorrélation de translation ($\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle / \langle \mathbf{v}_H(0) \cdot \mathbf{v}_H(0) \rangle$), de rotation ($\langle (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r})_0 \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r})_t \rangle / \langle \mathbf{v}_H(0) \cdot \mathbf{v}_H(0) \rangle$) et de couplage ($\langle \mathbf{v}_H(0) \cdot \mathbf{v}_H(t) \rangle - \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle - \langle (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r})_0 \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r})_t \rangle / \langle \mathbf{v}_H(0) \cdot \mathbf{v}_H(0) \rangle$), de l'eau dans le réseau de la ferriérite, calculées sur les trajectoires DM de 26.25 ps pour la simulation (N=33).

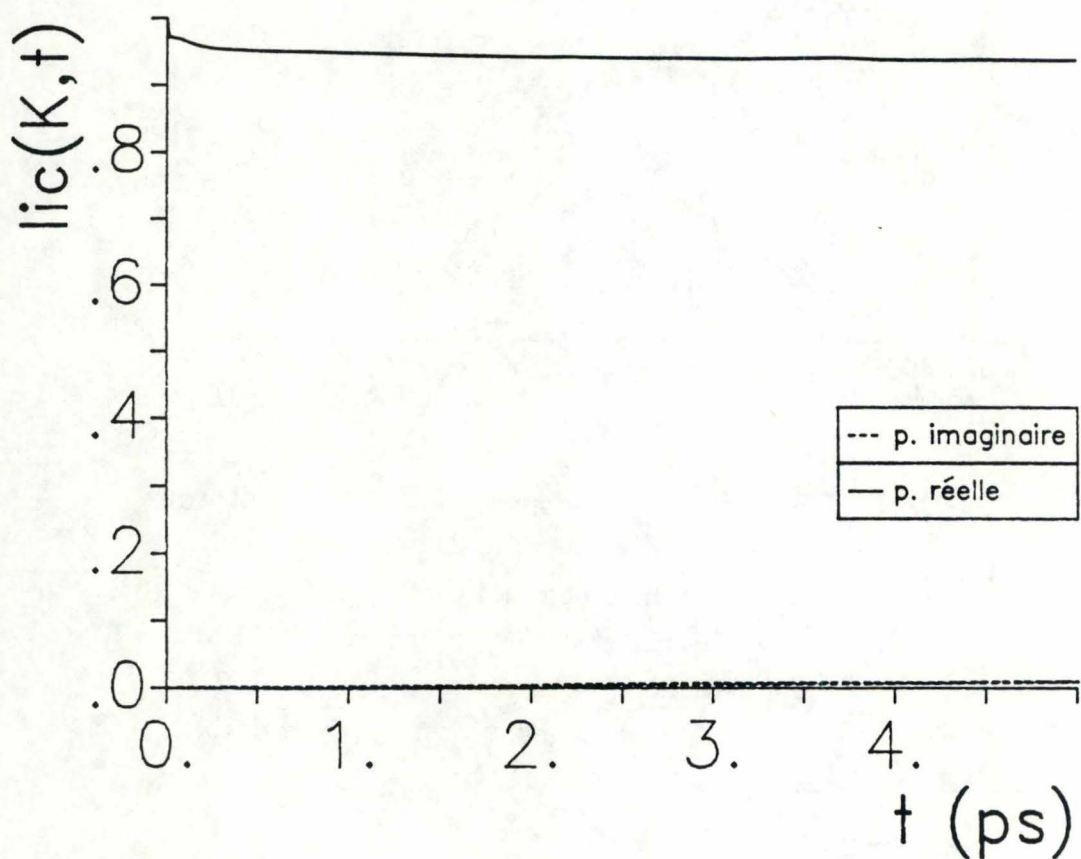


Fig. V.56 Fonction intermédiaire $I_1^C(\mathbf{K}, t)$ de l'eau dans le réseau de la ferriérite, calculée sur les trajectoires DM de 26.25 ps pour la simulation (N=23) avec $(k_x, k_y, k_z) = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{b}, \frac{\pi}{c})$.

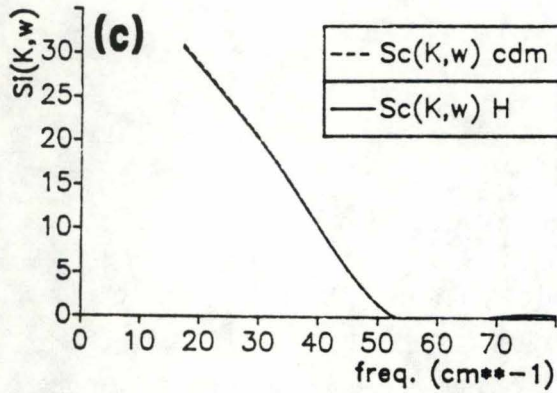
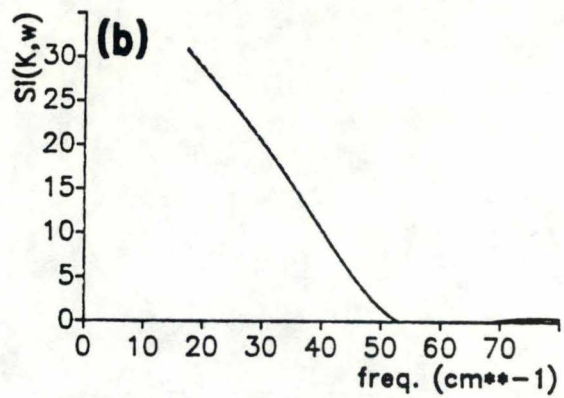
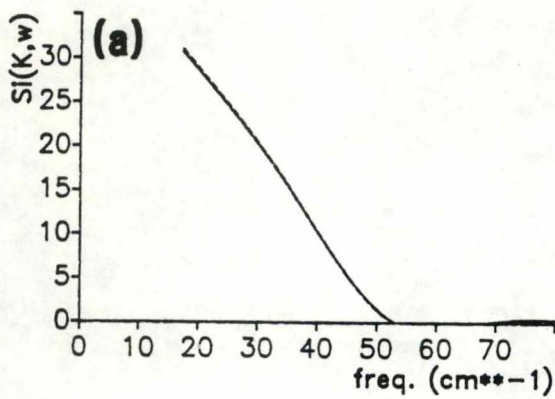


Fig. V.57 Représentation des fonctions $S_i^C(\mathbf{K}, \omega)$ de l'eau dans le réseau de la ferriérite, obtenues par TF des fonctions $I_i^C(\mathbf{K}, t)$ calculées sur les trajectoires DM de 26.25 ps avec $(l, m, n) = (1, 1, 1)$, pour les simulations: (a) $N=23$, (b) $N=33$, (c) $N=41$.

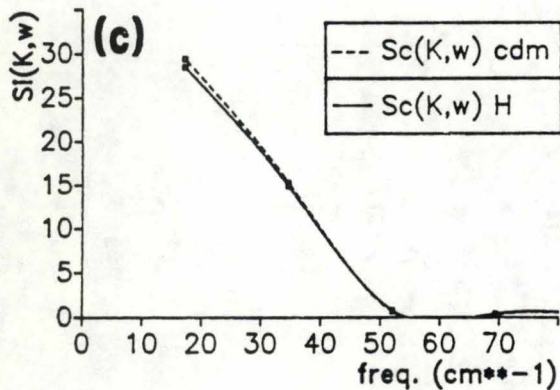
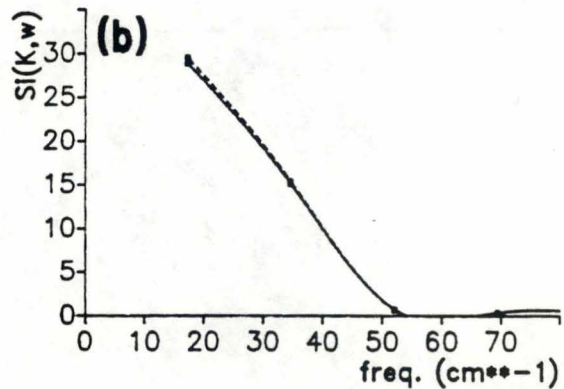
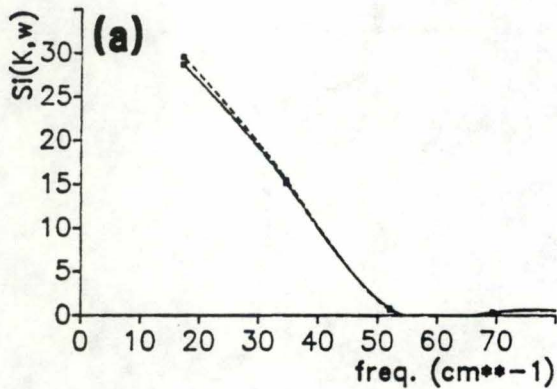


Fig. V.58 Représentation des fonctions $S_i^C(\mathbf{K}, \omega)$ de l'eau dans le réseau de la ferriérite, obtenues par TF des fonctions $I_i^C(\mathbf{K}, t)$ calculées sur les trajectoires DM de 26.25 ps avec $(l, m, n) = (2, 2, 2)$, pour les simulations: (a) $N=23$, (b) $N=33$, (c) $N=41$.

où l'on remarque, sans aucun doute possible, que le pic à basse fréquence est issu des mouvements de translation, et que la bande de fréquence entre 200 et 1400 cm^{-1} est due aux mouvements de rotation. Le spectre de fréquence attribué au couplage translation-rotation présente quant à lui les mêmes caractéristiques que celui de l'eau liquide [III.119], à savoir une contribution quasi nulle. Ce phénomène est également observé par Trouw *et al.* [V.52] pour le méthane dans la silicalite. On notera en effet la perte rapide de mémoire de la fonction:

$$\frac{[\langle v_H(0) \cdot v_H(t) \rangle - \langle v(0) \cdot v(t) \rangle - \langle \omega_{xr}(0) \cdot \omega_{xr}(t) \rangle]}{[\langle v_H(0) \cdot v_H(0) \rangle]} \quad (\text{V.B.82})$$

et sa stabilité dans le temps lorsqu'elle a atteint la valeur 0 (fig. V.55).

Spectre de diffusion quasi élastique de neutrons: fluctuations de densité

L'utilisation d'un modèle de taille limitée et de conditions de périodicité fait que l'on est limité à l'étude de vecteurs d'onde de la forme $\mathbf{k} = (\frac{2\pi}{2a}l, \frac{2\pi}{2b}m, \frac{2\pi}{2c}n)$, où l, m, et n sont des nombres entiers.

La fonction intermédiaire $I_i^C(\mathbf{K}, t)$ est représentée à la figure V.56 pour la simulation $N=23$, dont le vecteur \mathbf{k} est défini par $(l, m, n) = (1, 1, 1)$. Les fonctions $S_i^C(\mathbf{K}, \omega)$ obtenues par transformation de Fourier des fonctions intermédiaires $I_i^C(\mathbf{K}, t)$ sont présentées aux figures V.57a-c pour le vecteur $(l, m, n)=(1, 1, 1)$, aux figures V.58a-c pour le vecteur $(l, m, n)=(2, 2, 2)$, et aux figures V.59a-c pour le vecteur $(l, m, n)=(4, 4, 4)$.

Les TF des fonctions:

$$\langle \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\text{cdm}}(0)) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\text{cdm}}(t)) \rangle \quad (\text{V.B.83})$$

sont superposées aux fonctions $S_i^C(\mathbf{K}, \omega)$ dans le but d'établir la contribution de translation dans le spectre total $S_i^C(\mathbf{K}, \omega)$ (figs. V.57-V.59). On peut noter que la distinction entre le spectre global et le spectre caractéristique de la translation ne devient significative qu'aux valeurs \mathbf{K} élevées [V.53], c'est-à-dire que seule la translation contribue significativement aux faibles transferts d'impulsion. Les valeurs des fonctions $S_i^C(\mathbf{K}, \omega)$ à mi-hauteur doivent fournir des informations sur la diffusion des molécules. Le traitement de la rotation est plus complexe. Il est effectué expérimentalement pour le méthanol et le benzène adsorbé dans la H-ZSM-5 [V.54], pour l'éthylène dans la zéolite Na-13X [V.55], et pour l'acétylène interagissant avec les structures de types Na-13X et Ag-13X [V.56]. A notre connaissance, la seule analyse des spectres de diffusion de neutrons appliquée aux trajectoires DM est effectuée par Cohen de Lara *et al.* [V.10]. Les coefficients de diffusion sont évalués d'après les fonctions représentées aux figures V.57-59 en appliquant la relation (V.B.75): la fréquence à mi-hauteur est égale au produit K^2D . Le maximum de la fonction $S_i^C(\mathbf{K}, \omega)$ caractérisant la translation, n'étant pas calculé lors de la transformation de Fourier, ne peut être estimé qu'approximativement. On obtient:

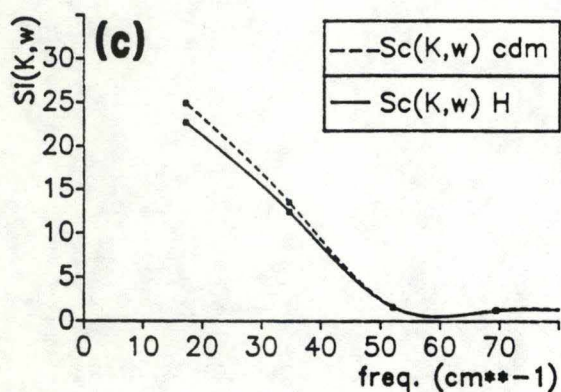
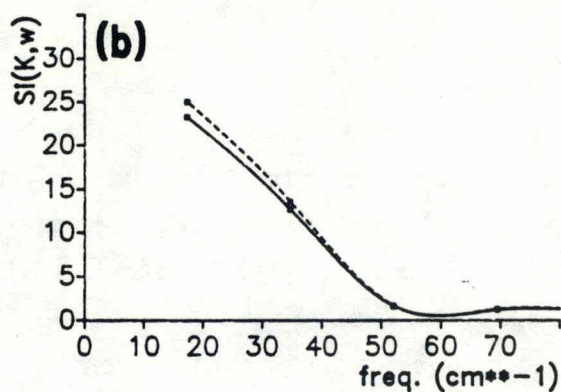
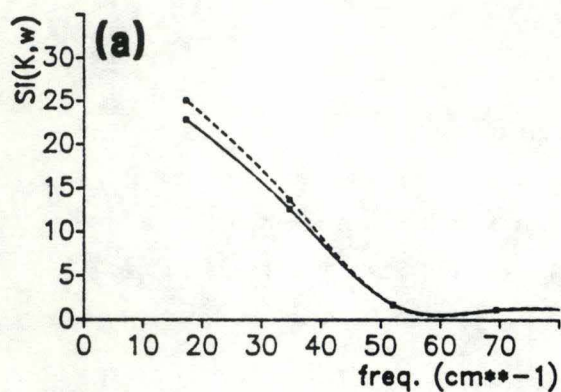


Fig. V.59 Représentation des fonctions $S_i^C(\mathbf{K}, \omega)$ de l'eau dans le réseau de la ferriérite, obtenues par TF des fonctions $I_i^C(\mathbf{K}, t)$ calculées sur les trajectoires DM de 26.25 ps avec $(l, m, n) = (4, 4, 4)$, pour les simulations: (a) $N=23$, (b) $N=33$, (c) $N=41$.

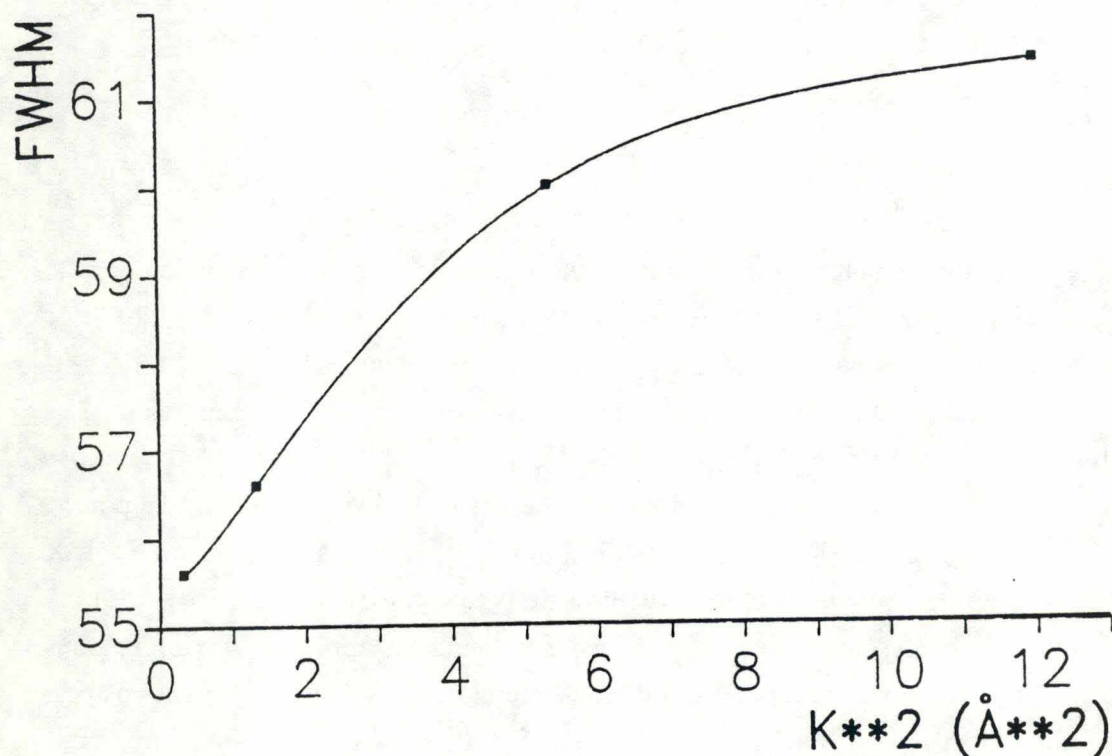


Fig. V.60 Largeur totale à mi-hauteur des pics de diffusion quasi élastique de neutrons en fonction de K^2 .

K: (1, 1, 1)		K: (4, 4, 4)	
$S_i^C(\mathbf{K}, 0)$	≈ 44.4	$S_i^C(\mathbf{K}, 0)$	≈ 33.6
ω (cm ⁻¹)	≈ 27.8	ω (cm ⁻¹)	≈ 30
D (cm ² s ⁻¹)	$\approx 2.7 \cdot 10^{-4}$	D (cm ² s ⁻¹)	$\approx 1.8 \cdot 10^{-5}$
K: (2, 2, 2)		K: (6, 6, 6)	
$S_i^C(\mathbf{K}, 0)$	≈ 41.5	$S_i^C(\mathbf{K}, 0)$	≈ 27.3
ω (cm ⁻¹)	≈ 28.3	ω (cm ⁻¹)	≈ 30.7
D (cm ² s ⁻¹)	$\approx 6.7 \cdot 10^{-5}$	D (cm ² s ⁻¹)	$\approx 7.7 \cdot 10^{-6}$

En fait les fonctions $S_i^C(\mathbf{K}, \omega)$ sont difficilement exploitables dans notre cas. On remarque que le nombre de points qui les définissent est réellement très faible, ce qui complique l'adaptation d'une fonction analytique. Pour acquérir plus de points, balayant une gamme de fréquences de basses amplitudes (de 0 à 100 cm⁻¹), il serait nécessaire de connaître un grand nombre de points de l'espace de phases séparés par des intervalles de temps élevés. Pratiquement, cela revient à ne prendre que quelques points d'une trajectoire très longue. Il semble donc ici que les simulations de 26.25 ps ne soient pas suffisamment développées que pour établir une analyse fiable des fonctions de corrélations rendant compte des fluctuations de densité.

Lors d'une étude expérimentale des pics de diffusion quasi élastique de l'eau dans diverses zéolithes, Stuckenschmidt *et al.* [V.30] montrent que les atomes d'hydrogène oscillent autour d'une position d'équilibre et, après un temps de résidence t_0 , sautent vers un site adjacent. t_0 varie entre 2.9 et 5.5 ps, et est évalué en établissant la largeur totale à mi-hauteur FWHM(K) en fonction de K:

$$\text{FWHM}(\mathbf{K}) [\text{cm}^{-1}] * c [\text{cm/s}] = \frac{2 K^2 D}{1 + K^2 D t_0} \quad (\text{V.B.84})$$

Cette fonction évolue de $2K^2D$ aux faibles valeurs de K (limitées par la taille du volume de simulation) et tend vers $2/t_0$ aux transferts d'impulsion élevés, ce qui permet de calculer t_0 . Dans notre cas, l'élargissement estimé approximativement à $\approx 61 \text{ cm}^{-1}$ pour le vecteur (6, 6, 6) fournit une valeur de 1.1 ps qui, malgré son caractère très imprécis, est du même ordre de grandeur que celui reproduit par Stuckenschmidt *et al.* [V.30]. Les divers élargissements à mi-hauteur sont répertoriés dans le tableau suivant (fig. V.60):

FWHM(K) (cm ⁻¹)	K^2 (Å ²)
2*27.8	0.334
2*28.3	1.336
2*30	5.344
2*30.7	12.025

Dans le but d'inclure les mouvements de rotation des atomes d'hydrogène, les auteurs [V.30] tentent d'adapter l'intensité de pic quasi élastique en fonction de K par une forme analytique. Les résultats, insatisfaisants selon eux, seraient dus à la complexité du système.

V.C. Conclusions

Les résultats thermodynamiques et dynamiques obtenus montrent que la méthode de la dynamique moléculaire peut être utilisée pour caractériser le comportement de molécules interagissant avec un réseau zéolithique, à condition de disposer de potentiels d'interactions adéquats. Selon les diverses analyses effectuées dans ce travail, il est possible de sonder le caractère diffusionnel et rotationnel des molécules d'eau dans le réseau de la ferriérite. Puisque les molécules sont rigides, les mouvements de vibrations sont inexistantes ou, en première approximation, considérés comme non perturbés par le phénomène d'adsorption. Un avantage certain des méthodes de simulation, telle la dynamique moléculaire, par rapport aux méthodes expérimentales réside dans le fait que ces dernières sondent un comportement global alors que les trajectoires de la dynamique moléculaire peuvent être analysées séparément pour fournir des informations sur l'influence des divers sites d'interaction sur la dynamique de l'eau dans le réseau. Par conséquent, les valeurs énergétiques et spectres simulés détaillent séparément les diverses composantes des observables macroscopiques, ce qui permet de confirmer l'attribution de mouvements spécifiques (translation, rotation, libration) aux spectres de fréquence expérimentaux. Les valeurs calculées sont confirmées par l'expérience. En effet, nous avons montré d'une part que d'un point de vue translationnel, les molécules n'adoptent pas un réel caractère diffusif sur l'échelle de temps étudiée, mais plutôt un mouvement oscillant des centres de masse en des positions bien définies dans le réseau: de part et d'autre des protons dans les petits canaux 8T, et si la densité augmente, près du centre des fenêtres 6T. Dans les canaux principaux 10T, les molécules évitent le centre du canal, comme prédit par l'établissement des cartes d'isocontours de l'énergie potentielle. Dans ce cas, l'influence réduite du réseau laisse émerger un effet collectif accru entre molécules. L'eau présente donc un caractère de type "solide" toutefois défini par des paramètres numériques qui se rapprochent de l'état liquide. En effet, le coefficient de diffusion calculé est intermédiaire entre celui de la glace et celui de l'eau liquide, en étant toutefois plus proche de ce dernier. Il serait intéressant de prolonger les simulations dans le but de fournir aux molécules une probabilité plus grande de présenter un comportement diffusionnel. D'autre part, les mouvements de rotation présentent un caractère librationnel accru, c'est-à-dire qu'ils apparaissent à une fréquence plus élevée que dans le cas de l'eau liquide. Ces librations, caractérisées par des arcs de cercle réduits par rapport à l'eau liquide, se maintiennent également plus longtemps dans le temps et la destruction de la structure intermoléculaire est caractérisée par un temps de corrélation plus élevé. On observe par conséquent dans la littérature, la qualification de l'eau zéolithique en tant que fluide de viscosité apparente accrue par rapport à l'état liquide [V.27].

Références bibliographiques

V.1 D. W. R. Gruen, S. Marcelja, B. A. Pailthorpe, *Chem. Phys. Lett.* **82**, 315 (1981)

- V.2 P. Demontis, E. S. Fois, A. Gamba, B. Manunza, G. B. Suffritti, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 93, 245 (1983)
- V.3 a-D. J. Mulla, P. F. Low, J. H. Cushman, D. J. Diestler, *J. Coll. Interf. Sci.* 100, 576 (1984)
b- D. J. Mulla, J. H. Cushman, P. F. Low, *Water Resources Research* 20, 619 (1984)
- V.4 P. Demontis, G. B. Suffritti, A. Alberti, S. Quartieri, E. S. Fois, A. Gamba, *Gazz. Chim. Ital.* 116, 459 (1986)
- V.5 W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* 76, 637 (1982)
- V.6 P. Demontis, G. B. Suffritti, S. Quartieri, E. S. Fois, A. Gamba, *Zeolites* 7, 522 (1987)
- V.7 P. Demontis, G. B. Suffritti, S. Quartieri, E. S. Fois, A. Gamba, dans: *Dynamics of Molecular Crystals*, Ed. J. Lascombe, Elsevier, Amsterdam 1987, p. 699.
- V.8 P. Demontis, G. B. Suffritti, S. Quartieri, E. S. Fois, A. Gamba, *J. Phys. Chem.* 92, 867 (1988)
- V.9 J. M. Shin, K. T. No, M. S. Jhon, *J. Phys. Chem.* 92, 4533 (1988)
- V.10 a- E. Cohen de Lara, R. Kahn, A. M. Goulay, *J. Chem. Phys.* 90, 7482 (1989)
b- E. Cohen de Lara, R. Kahn, A. M. Goulay, dans: *Zeolites: Facts, Figures, Future*, Eds. P. A. Jacob, R. A. van Santen, Elsevier, Amsterdam 1989, p. 753.
- V.11 S. Yashonath, P. Demontis, M. L. Klein, *Chem. Phys. Lett.* 153, 551 (1988)
- V.12 P. Demontis, S. Yashonath, M. L. Klein, *J. Phys. Chem.* 93, 5016 (1989)
- V.13 a- E. S. Severin, D. J. Tildesley, *Mol. Phys.* 41, 1401 (1980)
b- J. Talbot, D. J. Tildesley, W. A. Steele, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 80, 91 (1985)
c- V. R. Bhethanabotla, W. A. Steele, *Langmuir* 3, 581 (1987)
d- F. R. Trouw, J. W. White, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 84, 813 (1988)
e- A. L. Cheng, W. A. Steele, *Langmuir* 5, 600 (1989)
f- W. A. Steele, M. J. Bojan, *Pure & Appl. Chem.* 61, 1927 (1989)
g- M. A. Moller, M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* 90, 1960 (1989)
h- Y. J. Nikas, C. Ebner, *J. Phys. Condens. Matter* 1, 2709 (1989)
- V.14 a- M. J. Bojan, W. A. Steele, *Surf. Sci.* 199, L395 (1988)
b- M. J. Bojan, W. A. Steele, *Langmuir* 5, 625 (1989)
- V.15 G. Cardini, S. F. O'Shea, M. L. Klein, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 80, 227 (1985)
- V.16 M. A. Kozhushner, A. S. Prostnev, M. O. Rozovskii, B. R. Shub, *Phys. Stat. Sol. (b)* 136, 557 (1986)
- V.17 J. H. Thurtell, G. W. Thurtell, *J. Chem. Phys.* 88, 6641 (1988)
- V.18 J. Koplick, J. R. Banavar, J. E. Williamsen, *Phys. Fluids A* 1, 781 (1989)
- V.19 M. Schoen, J. H. Cushman, D. J. Diestler, C. L. Rhykerd Jr, *J. Chem. Phys.* 88, 1394 (1988)
- V.20 R. Larsson, *Catalysis Today* 3, 387 (1988)
- V.21 I. Bitsanis, J. J. Magda, M. Tirrell, H. T. Davis, *J. Chem. Phys.* 87, 1733 (1987)
- V.22 W. T. Ashurt, W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* 11, 658 (1975)

- V.23 a- G. Subramanian, H. T. Davis, *Mol. Phys.* 38, 1061 (1979)
b- S. H. Suh, J. M. D. McElroy, *Mol. Phys.* 58, 445 (1986)
c- J. M. D. McElroy, S. H. Suh, *Mol. Phys.* 60, 475 (1987)
- V.24 a- Z. Tan, F. Van Swol, K. E. Gubbins, *Mol. Phys.* 62, 1213 (1987)
b- G. S. Heffelfinger, F. Van Swol, K. E. Gubbins, *Mol. Phys.* 61, 1381 (1987)
c- G. J. Tjatjopoulos, D. L. Feke, J. A. Mann Jr, *J. Phys. Chem.* 92, 4006 (1988)
- V.25 R. Nossal, *J. Chem. Phys.* 45, 1097 (1966)
- V.26 R. M. Barrer, dans: *Zeolites: Sciences and Technology*, Eds. F. R. Ribeiro, L. D. Rollman, C. Naccache, NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences n°80, Martinus Nijhoff Publishers 1984, p. 261.
- V.27 H. A. Resing, J. S. Murday, dans: *Molecular Sieves*, Eds. W. M. Meier, J. B. Uytterhoeven, *Adv. in Chemistry Series 121*, Amer. Chem. Soc., Washington 1973, p. 414.
- V.28 J. Kärger, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 248, 27 (1971)
- V.29 J. Caro, S. Hocevar, J. Kärger, L. Riekert, *Zeolites* 6, 213 (1986)
- V.30 E. Stuckenschmidt, H. Fuess, R. Stockmeyer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 92, 1083 (1988)
- V.31 J. Kärger, H. Pfeifer, *Zeolites* 7, 90 (1987)
- V.32 W. Soppe, *Structure and Dynamics of Borate Glasses*, Thèse de doctorat, Rijksuniversiteit Groningen, 1989.
- V.33 M. G. Sceats, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* 72, 3236 (1980)
- V.34 K. Heinzinger, P. Bopp, G. Jancso, *Acta Chimica Hungarica* 121, 27 (1986)
- V.35 W. A. Steele, W. B. Street, *Mol. Phys.* 39, 279 (1980)
- V.36 R. G. Gordon, *J. Chem. Phys.* 43, 1307 (1965)
- V.37 P. H. Berens, K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* 74, 4872 (1981)
- V.38 J. S. Tse, M. L. Klein, *Chem. Phys. Lett.* 142, 175 (1987)
- V.39 A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press (6^{ième} ed.), Oxford, 1978 .
- V.40 R. G. Gordon, *J. Chem. Phys.* 42, 3658 (1965)
- V.41 R. Woods, G. Henderson, *J. Chem. Educ.* 64, 921 (1987)
- V.42 R. Gerschel, *J. Chim. Phys.* 86, 1857 (1989)
- V.43 H. Pfeifer, D. Gutsze, S. P. Zhdanov, *J. Coll. Int. Sci.* 64, 412 (1978)
- V.44 G. Sposito, *J. Chem. Phys.* 74, 6943 (1981)
- V.45 H. Lechert, W. D. Basler, *J. Phys. Chem. Solids* 50, 497 (1989)
- V.46 a- W. C. Hamilton, *Hydrogen Binding in Solids: Methods of Molecular Structure Determination*, W. A. Benjamin, Inc., New York 1968, p. 135.
b- G. L. Squires, *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*, Cambridge University Press, Cambridge 1978, p. 1.
- V.47 G. H. Vineyard, *Phys. Rev.* 110, 999 (1958)
- V.48 L. Van Hove, *Phys. Rev.* 95, 249 (1954)

- V.49 P. Schofield, *Phys. Rev. Lett.* 4, 239 (1960)
- V.50 H. Boutin, G.J. Safford, H.R. Danners, *J. Chem. Phys.* 40, 2670 (1964)
- V.51 H. Fuess, E. Stuckenschmidt, B.P. Schweiss, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 90, 417 (1986)
- V.52 F. R. Trouw, J. Nicholas, A. J. Hopfinger, L. E. Iton, dans: "Zeolites for the Nineties", Recent Research Report présenté durant la "8th International Zeolite Conference", Eds. J. C. Jansen, L. Moscou, M. F. M. Post, Amsterdam 1989, p. 309.
- V.53 A. N. Brown, M. Newbery, R. K. Thomas, J. W. White, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 84, 17 (1988)
- V.54 a- H. Jobic, A. Renouprez, F. Vigné-Maeder, M. Bée, C. Poinsignon, dans: *Dynamics of Molecular Crystals*, Ed. J. Lascombe, Elsevier, Amsterdam 1987, p. 573.
b- H. Jobic, M. Bée, A. J. Dianoux, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 85, 2525 (1989)
- V.55 C. J. Wright, C. Riekel, *Mol. Phys.* 36, 69 (1978)
- V.56 J. Howard, T. C. Waddington, *Surf. Sci.* 68, 86 (1977)

DISCUSSIONS

Les premiers calculs réalisés dans ce travail furent les simulations Monte Carlo. La réalisation ultérieure des travaux DM montrent que les résultats MC sont acceptables puisque nous obtenons des énergies totales configurationnelles et des distributions moléculaires semblables dans les deux cas. On peut alors se poser la question de savoir pourquoi les calculs MC, réalisés par un échantillonnage de systèmes dans l'ensemble canonique (N, V, T) mènent aux mêmes résultats que la méthode DM, travaillant dans le cadre de l'ensemble microcanonique.

A. Equivalence des simulations Monte Carlo et de dynamique moléculaire

Deux arguments peuvent être développés dans le but de montrer cette équivalence. Le premier fait référence à la notion d'équilibre. Comme défini dans la partie II de ce travail, la probabilité d'observer un résultat lors d'une expérience est indépendante du temps. Par conséquent, il n'est pas nécessaire de connaître les équations qui gouvernent le système. Ceci est tout à notre avantage puisque la méthode MC fait totalement abstraction de la notion de temps et ne travaille que sur la probabilité d'occurrence d'un état configurationnel. L'échantillonnage MC est donc considéré comme l'observation à un temps t quelconque d'un ensemble de systèmes, le nombre de ceux-ci étant égal au nombre de points de la chaîne de Markov. Par contre, nous considérons les trajectoires DM comme l'observation d'un seul et unique système à divers temps t_i ; le nombre d'observations est égal au nombre de points dans l'espace de phases. Nous profitons ici du concept et de l'hypothèse d'ergodicité. La seconde justification requiert la validité de l'hypothèse d'équivalence des ensembles microcanonique et canonique. Considérons qu'à température constante, l'énergie totale du système est elle aussi constante. On a donc *a priori* $(N, V, T) = (N, V, E)$. Il faut toutefois considérer que dans l'ensemble canonique, la température est maintenue constante par échange de chaleur entre les systèmes qui le constituent. L'énergie n'est donc pas unique mais distribuée autour d'une valeur moyenne. Toutefois, la distribution des énergies des différents systèmes autour de la valeur moyenne est très étroite: sa déviation standard, inversement proportionnelle à la racine carrée du nombre de particules N , est de l'ordre de 10^{-11} , pour un nombre d'Avogadro de particules. Selon Hill [II.1, p. 38], les ensembles sont équivalents pour le calcul des quantités thermodynamiques, mais les fluctuations de ces quantités diffèrent. Dans ce sens alors, on ne peut supposer l'équivalence. Une étude plus détaillée montre en fait que l'ensemble microcanonique est un ensemble canonique dégénéré pour lequel tous les systèmes ont la même énergie. Considérons les fonctions de partition:

$$Z(N, V, T) = \sum_i e^{-E_i/kT} \quad (1)$$

$$Z(N, V, E) = \sum_i \delta(E-E_i) \quad (2)$$

$$\text{Alors, } \ln Z(N, V, T) = \ln \left[\sum_i e^{-E_i/kT} \right] \quad (3)$$

$$= \ln \left[\sum_i \sum_j \delta(E_i-E_j) e^{-E_i/kT} \right] = \ln \left[\sum_i t_i \right] \quad (4)$$

On peut, *a priori* sans trop d'erreur, remplacer $\ln \left[\sum_i t_i \right]$ par $\ln [t_i]$ où t_i est le terme le plus grand. Sa détermination est alors obtenue par:

$$\frac{\partial \ln t_i}{\partial E_i} = 0 \quad (5)$$

$$\text{Par conséquent, } \frac{\partial \ln Z(N, V, E_i)}{\partial E_i} - \frac{1}{kT} = 0 \quad (6)$$

Considérons E^* , la valeur de l'énergie qui satisfait cette égalité; d'après les relations exposées dans la partie II:

$$-\frac{F}{kT} = \ln Z(N, V, T) = \ln Z(N, V, E^*) - \frac{E^*}{kT} \quad (7)$$

$$S = k \ln Z(N, V, T) + \frac{U}{T} = k \ln Z(N, V, E^*) \quad (8)$$

Ces expressions sont caractéristiques de l'ensemble microcanonique.

On peut également montrer que la fonction de partition canonique est la transformée de Laplace de la fonction de partition microcanonique par rapport à E , où $1/kT$ est la variable de la transformée de Laplace [III.64].

B. Validité de l'approche classique

L'approche des systèmes zéolithiques dans ce travail est purement classique. La validité de cette démarche se justifie notamment par le fait que seuls les mouvements de translation et rotation

sont étudiés, sans recherche concernant les effets du réseau sur les degrés de liberté intramoléculaires. Le principal critère de validité, d'un point de vue translationnel, réside dans le fait que la distance de séparation entre les molécules est supérieure à la longueur d'onde thermique de de Broglie [1]. Cette dernière, pour une molécule d'eau à 298 K, est de:

$$\Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{1/2} = 0.24 \text{ \AA} \quad (9)$$

Les effets quantiques deviendraient significatifs pour les mouvements de libration, puisque ceux-ci atteignent des fréquences de l'ordre de 1000 cm^{-1} ; c'est-à-dire des énergies plus élevées que l'énergie thermique kT . Si l'étude des liaisons chimiques devenait nécessaire, l'approche quantique serait alors inévitable.

Certaines corrections sont apportées aux valeurs statiques telles l'énergie et la chaleur spécifique. Owicki et Scheraga [III.28a], lors du traitement de l'eau liquide, considèrent que l'existence d'effets quantiques sur les propriétés thermodynamiques de l'eau sont issues principalement de la faible masse des atomes d'hydrogène qui induit de larges mouvements de libration et de vibration intra- et intermoléculaires. Deux contributions distinctes apparaissent. Dans un premier temps, le passage de la phase vapeur à la phase liquide induit une diminution des fréquences de vibration et par conséquent la valeur de l'énergie au point zéro (ZPE). La variation de cette énergie entre les deux phases est estimée à $-0.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Puisque le potentiel MCY est adapté à un traitement de molécules rigides, il ne peut faire apparaître cette variation. Deuxièmement, les mouvements de rotation empêchée forment deux bandes IR aux alentours de 200 et 700 cm^{-1} , valeurs qui correspondent à des températures de l'ordre de ≈ 300 et 1000 K . Les mouvements de librations possèdent donc un caractère quantique qui ne peut être reproduit par les simulations classiques. Dans ce cas, les énergies kT de vibration doivent être déduites de l'énergie totale et remplacées par leur valeur fournie selon l'expression quantique. Par exemple, Berens *et al.* [2] effectuent les substitutions suivantes: l'énergie classique d'un oscillateur harmonique kT est remplacée par sa contre-partie quantique $h\nu/2$; la chaleur spécifique à volume constant k est simplement déduite de la valeur calculée puisque les degrés de liberté de vibration ne participent pas significativement à C_V ; cette correction est donc négative.

Une méthode intermédiaire entre l'approche classique (hypothèse de validité des équations classiques du mouvement) et l'introduction des effets quantiques consiste à calculer, pour chaque itération du procédé DM classique, les énergies et forces à l'aide des relations de la mécanique quantique; ceci est effectué par Fredkin *et al.* [3] pour l'eau. Une autre possibilité consiste à suivre la méthodologie proposée par Clementi [III.86] et Beveridge [III.138] qui utilisent une forme analytique du potentiel d'interaction adaptée au départ de résultats *ab initio*.

Une seconde réflexion porte non pas sur la validité des propriétés "statiques" mais sur le principe même de la dynamique moléculaire conventionnelle. En effet, l'applicabilité des équations classiques du mouvement pour créer les trajectoires peut être remise en question [1] puisque

l'évolution dans le temps d'un système quantifié ne peut être décrite en termes classiques [4, p. 27]. Le problème réside en effet dans ce que la mécanique quantique, qui régit fondamentalement le comportement du système, est caractérisée par le principe d'incertitude d'Heisenberg:

$$\Delta p \Delta q \geq \frac{h}{2\pi} \quad (10)$$

Effectuons dans le cadre de cette discussion un calcul très approximatif. Considérons l'intervalle de temps employé dans notre travail: $\Delta t = 0.75 \cdot 10^{-15}$ s, et la vitesse moyenne (à 1D) d'une molécule d'eau à 298 K: $v = 371$ m.s⁻¹. L'impulsion correspondante est égale à mv , où m est la masse de la particule; c'est-à-dire $1.11 \cdot 10^{-23}$ kg.m.s⁻¹. Durant l'espace de temps précité, le déplacement moyen effectué par la molécule est évalué à:

$$\Delta q = v \Delta t = 2.8 \cdot 10^{-13} \text{ m} \quad (11)$$

Par conséquent, $\Delta p \geq (h/(2\pi\Delta q) = 3.8 \cdot 10^{-22}$ kg.m.s⁻¹), valeur supérieure à l'impulsion moyenne elle-même. Pour éviter ce phénomène, il faudrait accroître Δq en augmentant la valeur de l'intervalle de temps. Par conséquent, en supposant que la simulation puisse être équilibrée dans ces conditions, elle ne permettrait que l'étude des mouvements de basse fréquence. Toutefois, le raisonnement que nous venons d'effectuer n'est réalisé que pour une seule particule, alors que la relation qui nous intéresse est celle qui définit la qualité de l'approximation classique d'un ensemble de systèmes constitués chacun de plusieurs particules par rapport à la description quantique. L'approche classique n'est valable que dans ce cas [5] puisqu'elle satisfait l'approche des systèmes macroscopiques, au niveau desquels la valeur de la constante de Planck, h , est très petite.

C. Détermination de l'énergie libre et de l'entropie

Certaines propriétés thermodynamiques ne sont pas abordées dans ce travail. En effet, les méthodes de simulation conventionnelles MC et DM évitent systématiquement le calcul de la fonction de partition intervenant dans l'estimation de ces propriétés. Par conséquent, les calculs de l'entropie et de l'énergie libre sont malaisés [6, 7] et demandent un grand investissement en temps de calcul pour contourner cette lacune présentée par les méthodes conventionnelles de simulation.

La méthodologie la plus directe, et la plus simple théoriquement, consiste à estimer l'intégrale de configuration (ou fonction de partition configurationnelle) par une moyenne canonique, *a priori* facilement calculable par la méthode MC:

$$Z_c = \frac{V^N}{\langle e^{U/kT} \rangle} \quad (12)$$

Sarkisov *et al.* [III.197] appliquent cette méthode à l'étude de l'eau liquide et obtiennent des résultats comparables à l'expérience. Toutefois, un problème se pose en pratique. En effet, la méthode Metropolis-Monte Carlo n'échantillonne que des configurations de basse énergie alors que les contributions les plus importantes au terme $\langle e^{U/kT} \rangle$ sont celles de haute énergie. Owicki et Scheraga [III.28a] estiment donc que les résultats de Sarkisov *et al.* ne peuvent être que fortuits.

Parmi les processus disponibles les plus utilisés actuellement [8], deux d'entre eux font appel à la théorie des perturbations de l'état liquide [9]. Ces méthodes permettent l'estimation de la *variation* d'énergie libre entre deux états, l'un de référence noté 0, l'autre noté 1. La théorie des perturbations permet d'amener le système de l'état 0 à l'état 1 en modifiant le(s) potentiel(s) d'interaction.

C.1. Principe de la méthode des perturbations [10]

Le principe de cette méthode réside dans l'expression de l'énergie libre de configuration:

$$F_1 = -kT \ln Z_c(N, V, T) \quad (13)$$

$$= -kT \ln \int \dots \int e^{-U_1/kT} dq^N \quad (14)$$

L'énergie libre du système de référence s'exprime de la même façon en fonction de U_0 . Par conséquent:

$$\Delta F = F_1 - F_0 = -kT \ln \frac{\int \dots \int e^{-E_1/kT} dq^N}{\int \dots \int e^{-E_0/kT} dq^N} = -kT \ln \langle e^{-(E_1-E_0)/kT} \rangle_0 \quad (15)$$

où $\langle \rangle_0$ signifie que la moyenne d'ensemble est échantillonnée sur la distribution $\exp(-U_0/kT)$. Les deux systèmes 0 et 1 ne doivent pas être des configurations énergétiquement trop différentes sous peine de participer peu significativement à la moyenne d'ensemble. Dans le cas contraire, un paramètre de couplage λ est utilisé. Celui-ci définit un chemin qui relie les deux états, créant des états intermédiaires suffisamment proches les uns des autres que pour calculer ΔF par la relation:

$$\Delta F = \sum_{\lambda_i} \Delta F_i \quad (16)$$

$$= \sum_{\lambda_i} -kT \ln \langle e^{- (U_{\lambda_{i+1}} - U_{\lambda_i}) / kT} \rangle_{\lambda_i} \quad (17)$$

$$\text{où } U_{\lambda} = \lambda U_1 + (1-\lambda) U_0 \quad (18)$$

Cette méthode peut être utilisée lors d'un processus MC ou DM, appliquant pour chaque valeur de λ , une étape d'équilibrage et une étape de production. Considérons, pour illustrer cette méthode, l'hydratation d'une molécule de méthane et d'un ion chlorure [11]. Une particule, CH_4 ou Cl^- , évoluant parmi quelques centaines de molécules d'eau, est progressivement mutée en une molécule d'eau, via la modification des paramètres du potentiel d'interaction eau-particule. Généralement, les calculs sont effectués dans l'ensemble isotherme-isobare (N, P, T) qui permet un réajustement du volume lors de la transformation, ce qui n'est pas permis par l'ensemble canonique (N, V, T). La méthode des perturbations a notamment été employée pour le calcul de l'énergie libre correspondant à la formation de cavités dans l'eau [12] où l'introduction de solutés dans ces cavités est traitée comme une perturbation de l'état de référence qu'est la cavité vide, à la solubilisation de gaz rares en phase aqueuse [13], à l'hydratation d'ions halogénures et alcalins [14-17], aux systèmes d'alcanes simples et d'alcools [18], à la conformation du butane en phase aqueuse [19]. Bash *et al.* [20] ont associé les calculs quantiques et la méthode des perturbations pour caractériser la réaction SN_2 : $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{ClCH}_3 + \text{Cl}^-$. La méthode peut également être adaptée pour deux systèmes 0 et 1 caractérisés par la même forme de potentiel d'interaction mais séparés dans l'espace des configurations. Tobias et Brooks [21] l'ont appliquée à l'argon liquide en recherchant la variation d'énergie libre associée au rapprochement de deux atomes d'argon, de même que Jorgensen *et al.* [22] pour le calcul de la variation d'énergie libre du dimère $(\text{CH}_4)_2$ en phase aqueuse en fonction de la distance de séparation $\text{CH}_4\text{-CH}_4$. Il faut toutefois préciser que seuls les termes configurationnels sont calculés. Dans l'ensemble canonique, la variation d'énergie libre sera ce que nous appelons l'énergie libre de Helmholtz ΔF , alors que dans l'ensemble isotherme-isobare (N, P, T), elle fournit l'énergie libre de Gibbs ΔG .

Cette méthode de travail, qui implique une étape d'équilibrage et une étape de production à chaque modification de la valeur λ , s'appelle le "windowing". Une autre méthode utilisée en DM consiste à faire varier λ en fonction du temps, $\lambda=f(t)$ [23, 24], et est connue sous le nom de "time-dependant perturbation" ou "slow growth".

Durant la mutation d'une molécule, il peut être nécessaire de réinitialiser, à chaque étape intermédiaire, ses coordonnées puisque ces dernières varient entre l'état final et l'état initial. Les coordonnées entre les deux états sont couplées également selon [25]:

$$r_{\lambda} = \lambda r_1 + (1-\lambda) r_0 \quad (19)$$

La modification, non plus d'une particule au sein d'un fluide constitué de plusieurs autres molécules, mais d'un ou deux atomes appartenant à une même molécule, est possible. Merz et

Kollman [26] étudie l'influence des groupements NH, O, ou CH₂, dans une molécule d'un inhibiteur biologique.

En conclusion, les modifications introduites concernent toujours un très petit nombre de particules par rapport à l'ensemble du système. En effet, ces modifications ne peuvent être trop brutales pour éviter un ralentissement de convergence des simulations. Les résultats présentent des analogies avec les valeurs expérimentales, ou peuvent tout aussi bien s'en écarter et présenter une tendance inverse. Ces simulations requièrent en fait une analyse préalable précise [27] car une dépendance avec l'amplitude de l'intervalle de temps Δt peut apparaître. Le processus "slow growth" semble le plus ambigu car il suppose qu'à tout instant le système est à l'équilibre, alors que Pearlman et Kollman [27] observent qu'il peut mettre un certain temps (0.6 à 0.8 ps) avant de réagir à la perturbation introduite.

C.2. Principe de l'intégration thermodynamique

Le calcul de la variation de l'énergie libre selon cette méthode nécessite les concepts suivants:

1) Si l'énergie libre n'est pas estimable directement, sa dérivée l'est. Puisque F est une variable d'état, la différence d'énergie libre entre deux états du système ne dépend pas du chemin parcouru lors de l'intégration:

$$\Delta F = \int_0^1 \frac{\partial F}{\partial \lambda} d\lambda \quad (20)$$

Le système dans son état de référence correspond à la valeur λ égale à 0, et dans l'état étudié, à λ égale 1. En remplaçant F par son expression thermodynamique, on obtient:

$$\Delta F = \int_0^1 \frac{\partial(-kT \ln Z_c)}{\partial \lambda} d\lambda \quad (21)$$

2) L'introduction du paramètre $0 \leq \lambda \leq 1$ pour satisfaire les conditions suivantes: $Z_c(\lambda=1)=Z_{c1}$, $Z_c(\lambda=0)=Z_{c0}$, est réalisée en redéfinissant l'énergie potentielle d'interaction comme l'a proposé Kirkwood [9]:

$$U(\lambda) = \lambda \cdot (U_1 - U_0) + U_0 \quad (22)$$

Le paramètre λ module l'énergie potentielle d'interaction et amène progressivement le système de son état de référence à l'état étudié; il correspond ainsi à la création d'interactions entre les

molécules du système. Si l'état de référence correspond au gaz parfait, l'énergie d'interaction U_0 est nulle et la relation précédente devient:

$$U(\lambda) = \lambda \cdot U_1 \quad (23)$$

En remplaçant l'intégrale de configuration Z_c par son expression, on obtient:

$$F = -kT \int_0^1 \frac{\partial \ln \int \exp(-U(\lambda)/kT) dq^N}{\partial \lambda} d\lambda = -kT \int_0^1 \langle U_1 \rangle_\lambda d\lambda \quad (24)$$

Pour chaque valeur de λ , la moyenne de l'énergie interne de configuration est évaluée dans l'ensemble canonique suivant une distribution de probabilité proportionnelle à $\exp(-U(\lambda)/kT)$, par la méthode proposée par Metropolis. En pratique, ce n'est plus le facteur $\exp(\Delta U/kT)$ qui sera comparé à un nombre aléatoire mais $\exp(\lambda \Delta U/kT)$, ΔU étant la différence d'énergie potentielle d'interaction entre deux configurations. On s'attend alors à ce que pour des valeurs λ proches de zéro, des problèmes de convergence se posent. Effectivement, la convergence est d'autant moins bonne que le nombre de configurations accessibles par le système augmente. Si la valeur de λ diminue, $\exp(\lambda \Delta U/kT)$ tend vers 1. Un autre problème pratique réside dans le fait que le calcul pour $\lambda=0$ ne peut être effectué [28]; il faut donc s'approcher d'aussi près que possible de ce point pour effectuer l'intégration numériquement. L'application à l'eau liquide a été effectuée par Mezei *et al.* [29] en considérant le potentiel MCY. Nous avons reproduit leurs calculs et obtenons le résultat suivant pour l'entropie de configuration: $S_c = (\langle U \rangle - F)/T = -13.89 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (obs.: -14.33 [III.197]).

Dans le cas de la dynamique moléculaire, λ est modifié à chaque itération de la simulation (processus "slow growth"), sans étape d'équilibrage ultérieure. La précision de ΔF est fonction de la vitesse de variation de λ entre 0 et 1 pendant la simulation. Comme précédemment, les deux états ne doivent pas être trop différents. Straatsma *et al.* [30] ont appliqué cette méthode à l'introduction de gaz nobles dans des cavités définies au sein d'une phase aqueuse, et à l'hydratation de divers ions [31]. Certains travaux ont également été réalisés par Berendsen et Kollman dans le cas de biomolécules [7, 24].

Références bibliographiques

- 1 C. A. Chatzidimitriou-Dreismann, *J. Mol. Liq.* **39**, 53 (1988)
- 2 P. H. Berens, D. H. J. Mackay, G. M. White, K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **79**, 2375 (1983)
- 3 D. R. Fredkin, A. Konowicki, S. R. White, K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **78**, 7077 (1983)

- 4 A. Messiah, Quantum Mechanics, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1961.
- 5 Présentation de G. B. Suffritti: Molecular Dynamics of Zeolites, Specialist Discussion Meeting: Theory, 8th International Zeolite Conference, Amsterdam 1989.
- 6 J. P. Valleau, G. M. Torrie, dans: Statistical Mechanics Part A: Equilibrium Techniques, Ed. B. J. Berne, Plenum Press 1977, p. 169.
- 7 H. J. C. Berendsen, Comput. Phys. Commun. 44, 233 (1987)
- 8 a- B. J. Yoon, H. A. Scheraga, J. Mol. Struct. THEOCHEM 199, 33 (1989)
b- Computer Simulations of Biomolecular Systems: Theoretical Experimental Applications, Eds. F. van Gunsteren, P. K. Weiner, ESCOM, Leiden 1989.
c- C. L. Brooks III, Int. J. Quantum Chem., Quantum Biology Symposium 15, 221 (1988)
- 9 J. G. Kirkwood, Theory of Liquids, Ed. B. J. Alder, Gordon & Breach, New York 1968, p. 10.
- 10 R. W. Zwanzig, J. Chem. Phys. 22, 1420 (1954)
- 11 W. L. Jorgensen, J. F. Blake, J. K. Buckner, Chem. Phys. 129, 193 (1989)
- 12 J. P. M. Postma, H. J. C. Berendsen, J. R. Haak, Faraday Symp. Chem. Soc. 17, 55 (1982)
- 13 W. C. Swope, H. C. Andersen, J. Phys. Chem. 88, 6548 (1984)
- 14 T. L. Lybrand, I. Ghosh, J. A. McCammon, J. Amer. Chem. Soc. 107, 7793 (1985)
- 15 C. L. Brooks III, J. Phys. Chem. 90, 6680 (1986)
- 16 P. Cieplak, T. P. Lybrand, P. A. Kollman, J. Chem. Phys. 86, 6393 (1987)
- 17 a- M. Migliore, G. Corongiu, E. Clementi, G. C. Lie, J. Chem. Phys. 88, 7766 (1988)
b- G. Corongiu, M. Migliore, E. Clementi, J. Chem. Phys. 90, 4629 (1989)
- 18 W. L. Jorgensen, C. Ravimohan, J. Chem. Phys. 83, 3050 (1985)
- 19 W. L. Jorgensen, J. K. Buckner, J. Phys. Chem. 91, 6083 (1987)
- 20 P. A. Bash, M. J. Field, M. Karplus, J. Amer. Chem. Soc. 109, 8092 (1987)
- 21 D. J. Tobias, C. L. Brooks III, Chem. Phys. Lett. 142, 472 (1987)
- 22 W. L. Jorgensen, J. K. Buckner, S. Boudon, J. Tirado-Rives, J. Chem. Phys. 89, 3742 (1988)
- 23 U. C. Singh, F. K. Brown, P. A. Bash, P. A. Kollman, J. Amer. Chem. Soc. 109, 1607 (1987)
- 24 P. A. Bash, U. C. Singh, R. Langridge, P. A. Kollman, Science 236, 564 (1987)
- 25 B. G. Rao, U. C. Singh, J. Amer. Chem. Soc. 111, 3125 (1989)
- 26 K. M. Merz, P. A. Kollman, J. Amer. Chem. Soc. 111, 5649 (1989)
- 27 D. A. Pearlman, P. A. Kollman, J. Chem. Phys. 91, 7831 (1989)
- 28 M. R. Mruzik, F. F. Abraham, D. E. Schreider, G. M. Pound, J. Chem. Phys. 64, 481 (1976)
- 29 M. Mezei, S. Swaminathan, D. L. Beveridge, J. Amer. Chem. Soc. 100, 3255 (1978)
- 30 T. P. Straatsma, H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, J. Chem. Phys. 85, 6720 (1986)
- 31 T. P. Straatsma, H. J. C. Berendsen, J. Chem. Phys. 89, 5876 (1988)

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Il est évident, d'après les résultats obtenus lors de ce travail, que les méthodes de simulation permettent de sonder concrètement le comportement de molécules incluses dans un réseau zéolithique. Ceci n'est toutefois pas direct. En effet, nous avons montré qu'une description détaillée des potentiels d'interaction disponibles est avant tout nécessaire pour mettre en évidence les conditions de mise en oeuvre de telles simulations. Elles définissent l'influence de la nature physique et chimique des réseaux périodiques zéolithiques qui nécessitent autant d'approximations dans le but de simplifier les calculs (potentiels empiriques, interactions entre paires d'atomes, ...) que de sophistications (description chimique, effets à longue portée, taille du système, nature des degrés de liberté, ...). Cette dualité dans le choix des conditions de travail est issue du fait que l'on doit sélectionner les effets à reproduire dans le but de les inclure dans les calculs, en simplifiant par conséquent drastiquement les contributions considérées comme peu prédominantes; la contrainte majeure étant évidemment d'aboutir à des temps de calcul raisonnables (suivant les systèmes informatiques à disposition) pour des résultats qui le sont également.

Ce travail met en évidence qu'une analyse approfondie des potentiels d'interaction en termes de cartes de potentiel est particulièrement utile pour tester leur validité dans la représentation de systèmes aussi complexes que les zéolithes. Cette analyse montre que le potentiel d'interaction eau-ferriérite nécessite, si l'on veut simuler les effets de l'environnement, l'inclusion des termes électrostatiques à longue portée. Ceux-ci sont évalués par la technique des sommes d'Ewald et induisent un très bon accord entre les chaleurs d'adsorption théoriques et expérimentales.

Un pas supplémentaire dans la modélisation de ces interactions a été réalisé par l'inclusion des effets de la température et des interactions eau-eau, ceci dans le cadre des simulations Monte Carlo. D'un point de vue structural, les simulations fournissent une représentation statique de la physisorption dans les systèmes tels que les zéolithes mais permettent toutefois une analyse de l'évolution de la chaleur d'adsorption en fonction de l'occupation des sites d'interaction. On peut affirmer que le réseau environnant crée un réel effet orientationnel qui peut avoir toute son importance dans la description de l'approche de l'adsorbat par rapport au site réactionnel. Les analyses Monte Carlo ont confirmé que les molécules n'adoptent pas de position centrale dans le canal principal du modèle.

L'ultime étape de la dynamique moléculaire a permis d'entreprendre l'étude de l'évolution des molécules adsorbées dans le réseau de la ferriérite en fonction du temps. Les propriétés dynamiques tels les coefficients d'autodiffusion et les temps de relaxation de réorientation ont été détaillés en fonction de la position des molécules dans le réseau et en fonction de leur taux de recouvrement. La description du comportement des molécules dans le temps permet son analyse en terme de spectres de

fréquences directement comparables aux spectres expérimentaux de diffusion de neutrons et infrarouge lointain. L'analyse des trajectoires en dynamique moléculaire est capable de détailler ces spectres et de les décomposer en fonction de la position des molécules dans le réseau et/ou de la nature de leur mouvement (translation, rotation, libration). Ceci est dès lors très intéressant pour assigner les pics d'un spectre compliqué à divers types de comportement. Toutefois, on peut noter que la qualité des spectres simulés décroît aux hautes fréquences. Les effets quantiques devraient être considérés et il est possible que la rigidité des molécules en soit également la cause.

Une prolongation directe de ces travaux consisterait à accroître le temps de simulation, en réduisant le pas d'intégration Δt pour mieux stabiliser les températures. Cela permettrait une estimation des propriétés dépendant des fluctuations statistiques de l'énergie, comme la chaleur spécifique à volume constant. Les trajectoires ainsi créées fourniraient aux molécules le loisir d'adopter à long terme un comportement diffusif et impliqueraient une meilleure détermination des coefficients d'autodiffusion.

Une approche importante à réaliser dans le domaine des simulations de systèmes zéolithiques serait d'introduire la vibration des molécules. Bien que ce traitement demande un effort de calcul tout particulier, il permettrait de tenir compte de l'effet du champ électrostatique très important qui existe au sein du réseau zéolithique. L'étude de la déformation des molécules au voisinage des sites actifs serait dès lors possible en tant que premier pas dans l'interprétation de la réactivité chimique, avant d'aborder ultérieurement les méthodes quantiques de simulation. Un point important dans la modélisation du réseau sera d'introduire des cations mobiles ainsi que la vibration des groupements O-H de Brönsted dans le but de coupler ces mouvements au comportement du substrat. Il devrait dès lors être possible de modéliser l'effet des mouvements du réseau sur l'activation des molécules.

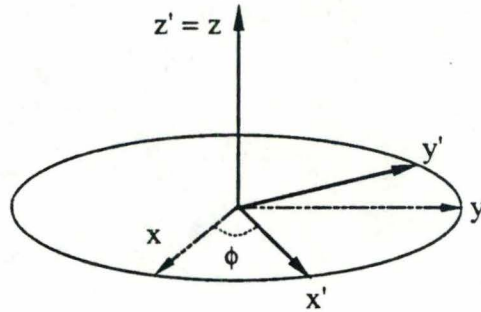
On peut aussi imaginer que ce traitement puisse être appliqué au cas du méthane, puis à des molécules de plus en plus grosses pour tendre finalement vers la simulation d'un phénomène catalytique incluant divers types de molécules organiques.

Enfin, certains aspects des systèmes zéolithiques qu'il serait intéressant d'étudier sont les phénomènes de surface. En effet, en simulant un réseau semi infini, il serait possible de différencier le comportement de molécules au voisinage de la surface du comportement de molécules adsorbées sur la surface et au sein du réseau. Nous avons annoncé que les effets du réseau seraient très différents suivant les cas; mais il faut encore le montrer.

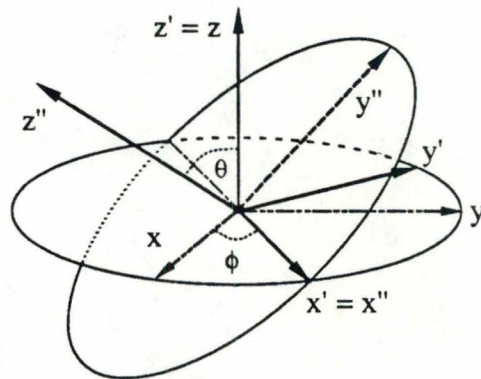
Annexe 1. Définition des angles d'Euler et matrice de rotation associée [III.51]

Considérons la transformation d'un système de coordonnées vers un autre au moyen de trois rotations successives réalisées dans un ordre spécifié. Les angles d'Euler sont définis comme étant les trois angles successifs de rotation ϕ , θ , et ψ .

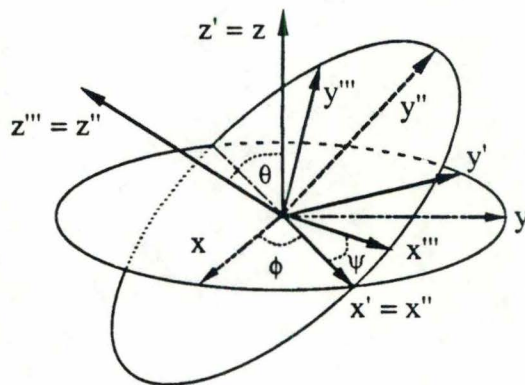
(1) rotation R1 du référentiel xyz d'un angle ϕ dans le sens inverse des aiguilles d'une montre par rapport à l'axe z pour créer le référentiel $x'y'z'$.



(2) rotation R2 des axes $x'y'z'$ d'un angle θ par rapport à l'axe x' dans le sens inverse des aiguilles d'une montre pour créer le référentiel $x''y''z''$.



(3) rotation R3 des axes $x''y''z''$ d'un angle ψ par rapport à l'axe z'' dans le sens inverse des aiguilles d'une montre. Le référentiel résultant est noté $x'''y'''z'''$.



Les éléments de la matrice de rotation \mathbf{R} d'une quantité définie dans le référentiel xyz vers son correspondant défini dans le référentiel $x'''y'''z'''$ sont:

$$R = R_3 R_2 R_1$$

$$R = \begin{vmatrix} \cos\psi & \sin\psi & 0 \\ -\sin\psi & \cos\psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & \sin\theta \\ 0 & -\sin\theta & \cos\theta \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \cos\phi & \sin\phi & 0 \\ -\sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$R = \begin{vmatrix} \cos\psi \cos\phi - \cos\phi \sin\phi \sin\psi & \cos\psi \sin\phi + \cos\theta \cos\phi \sin\psi & \sin\psi \sin\theta \\ -\sin\psi \cos\phi - \cos\theta \sin\phi \cos\psi & -\sin\psi \sin\phi + \cos\theta \cos\phi \cos\psi & \cos\psi \sin\theta \\ \sin\theta \sin\phi & -\sin\theta \cos\phi & \cos\theta \end{vmatrix}$$

Annexe 2. Définition de divers potentiels d'interaction H₂O-H₂O

a) Potentiel de Rowlinson [III.89]

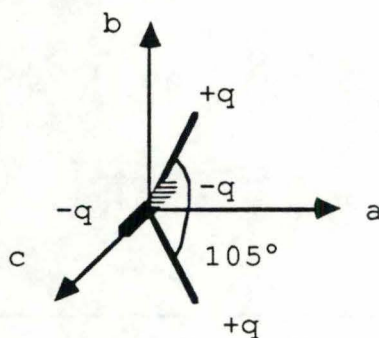
Chaque molécule est représentée par 4 charges ponctuelles et un centre symbolisant l'atome d'oxygène. L'interaction entre deux molécules consiste en une somme d'un terme de type Lennard-Jones entre les deux oxygènes et de 16 contributions électrostatiques entre les charges:

$$U_{ab} = 4\epsilon \left[- \left(\frac{\sigma}{r_{OO}} \right)^6 + \left(\frac{\sigma}{r_{OO}} \right)^{12} \right] + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

avec les paramètres suivants:

ϵ	0.707 kcal.mol ⁻¹	q	0.3278 e ⁻ en 0.5844 a ± 0.7616 b (Å)
σ	2.725 Å		-0.3278 e ⁻ en ±0.2539 c (Å)
		$r_{(+q)-O}$	0.960 Å

a, **b**, et **c** sont des vecteurs unitaires orthogonaux d'un référentiel fixé à la molécule et centré sur l'atome d'oxygène. Le barycentre est fixé à 0.2922 **a** (Å). L'énergie minimale calculée pour un tel modèle est de -5.404 kcal.mol⁻¹.



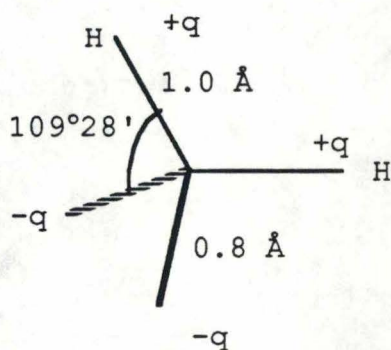
b) Potentiel de Ben-Naïm et Stillinger [III.38a, b]

Ce potentiel est du même type que le précédent et ne diffère de celui-ci que par les valeurs de ses paramètres:

ϵ	0.0721 kcal.mol ⁻¹	q	0.19 e ⁻ en 0.5774 a ± 0.8165 b (Å)
σ	2.82 Å		-0.19 e ⁻ en -0.5774 a ± 0.8165 c (Å)

Pour éviter les problèmes de recouvrement de deux charges de signe opposé, les interactions de Coulomb entre les charges i de la molécule a et les charges j de la molécule b sont multipliées par une fonction de "switching" $U_{ijE} \cdot S(r_{ij})$ telle que:

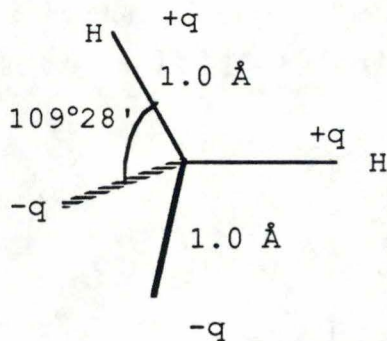
$$S(r_{ij}) \begin{cases} = 0 & 0 < r_{ij} < R_1 \\ = \frac{(r_{ij} - R_1)^2 (3R_2 - R_1 - 2r_{ij})}{(R_2 - R_1)^3} & R_1 < r_{ij} < R_2 \\ = 1 & R_2 < r_{ij} \end{cases}$$



avec $R_1 = 2.0379 \text{ \AA}$ et $R_2 = 3.1877 \text{ \AA}$. Ce modèle est caractérisé par une énergie minimale de $-6.50 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

c) Potentiel ST2 [III.38c, d]

Ce potentiel, du même type que le précédent, modélise une molécule rigide constituée de 4 charges ponctuelles disposées selon:



avec les paramètres:

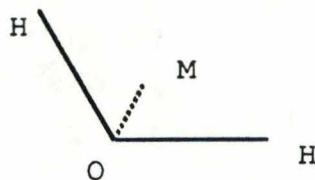
ϵ	$7.5750 \cdot 10^{-2} \text{ kcal.mol}^{-1}$	q	$0.2357 e^-$
σ	3.10 \AA		

Les constantes de la fonction de "switching" sont: $R_1 = 2.0160 \text{ \AA}$ et $R_2 = 3.1287 \text{ \AA}$. L'énergie minimale d'un tel dimère est de $-6.839 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

d) Potentiel TIP4P [III.107]

Comme pour le potentiel MCY, l'oxygène ne porte pas de charge négative, celle-ci se trouve sur la bissectrice de l'angle H-O-H au point M. La fonction potentielle est du type:

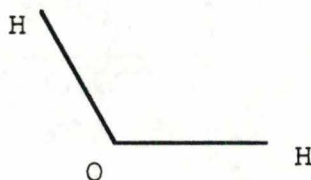
$$U_{ij} = \frac{A}{r_{OO}^{12}} - \frac{C}{r_{OO}^6} + \sum_{a=1}^3 \sum_{b=1}^3 \frac{q_a q_b}{r_{ab}}$$



r_{O-H}	0.9572 Å	r_{O-M}	0.15 Å
$\angle H-O-H$	104.52°	q_H	0.52 e ⁻
$A \cdot 10^{-3}$	600.0 kcal.Å ¹² mol ⁻¹	q_M	-1.04 e ⁻
C	610.0 kcal.Å ⁶ mol ⁻¹	q_O	0.0 e ⁻

e) Potentiel SPC [III.107]

De même formalisme que le précédent, il présente une molécule d'eau parfaitement tétraédrique caractérisée par une énergie minimale de -6.59 kcal.mol⁻¹ et par les paramètres suivants:



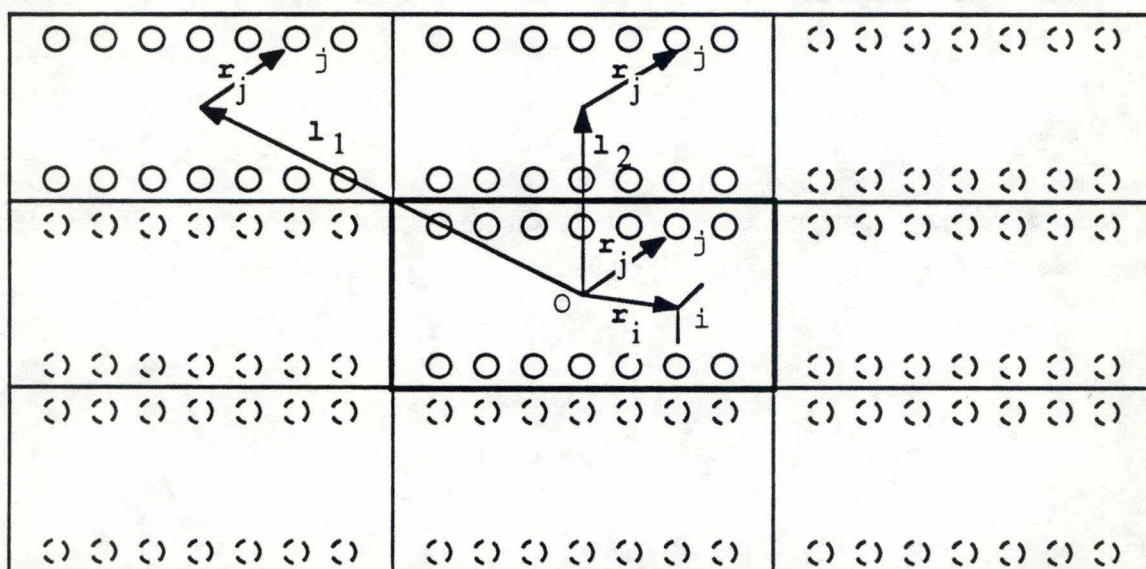
r_{O-H}	1.0 Å	q_H	0.41 e ⁻
$\angle H-O-H$	109° 28'	q_O	-0.82 e ⁻
$A \cdot 10^{-3}$	629.4 kcal.Å ¹² mol ⁻¹		
C	625.46 kcal.Å ⁶ mol ⁻¹		

Annexe 3. Méthode des sommes d'Ewald [III.195]

Cette méthode permet d'exprimer le développement lentement convergent:

$$\sum_i \sum_j \sum_l \frac{q_i q_j}{|r_i - (l+r_j)|} \quad (\text{A3.1})$$

en une somme de deux séries convergent plus rapidement, l'une développée dans l'espace direct, l'autre dans l'espace réciproque. Les vecteurs sont définis par la figure suivante.



0: origine du volume de simulation

j: atome du réseau

i: atome de la molécule d'eau

trait gras: volume de simulation

l: vecteur position d'une cellule

où 0 est l'origine du volume de simulation délimité par un trait gras, l est le vecteur position d'une cellule voisine, r_i et r_j sont respectivement les vecteurs position d'un atome de la molécule d'eau et d'un atome du réseau.

L'expression (A3.1) va être modifiée en tenant compte du fait que:

$$\sum_i \sum_j \sum_l \frac{q_i q_j}{|l-r|} = \sum_i \sum_j \sum_l 2 \frac{q_i q_j}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \exp(-|l-r|^2 \rho^2) d\rho \quad (\text{A3.2})$$

relation pour laquelle $r_i - r_j$ est remplacé par r .

L'intégration est portée sur deux domaines, l'un évoluant de 0 à α et l'autre de α à ∞ :

$$\sum_{i,j,l} \frac{q_i q_j}{|l-r|} = \sum_{i,j,l} 2 \frac{q_i q_j}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\alpha} \exp(-|l-r|^2 \rho^2) d\rho + \sum_{i,j,l} 2 \frac{q_i q_j}{\sqrt{\pi}} \int_{\alpha}^{\infty} \exp(-|l-r|^2 \rho^2) d\rho \quad (\text{A3.3})$$

Ces deux sommes deviennent:

$$\sum_{i,j,l} \frac{q_i q_j}{|l-r|} = \frac{4\pi}{v_{uc}} \sum_{i,j,k=-\infty}^{+\infty} q_i q_j e^{ik \cdot r} \frac{\exp\left(\frac{-|k|^2}{4\alpha^2}\right)}{|k|^2} + \sum_{i,j,l} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha \cdot |l-r|)}{|l-r|} \quad (\text{A3.4})$$

$$\text{avec } \text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-z^2} dz$$

qui peut être approchée numériquement par la relation:

$$\text{erfc}(x) = (a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + a_4 t^4 + a_5 t^5) e^{-x^2} ; \quad t = \frac{1}{1+px} \quad (\text{A3.6})$$

$$\begin{aligned} \text{où } p &= 0.3275911 & a_1 &= 0.254829592 \\ a_2 &= -0.284496736 & a_3 &= 1.421413741 \\ a_4 &= -1.453152027 & a_5 &= 1.061405429 \end{aligned}$$

[M. Abramowitz, I. A Stegun, Handbook of Mathematical functions, Dover, New York 1972, p. 299]

Le paramètre α est choisi pour optimiser à la fois la convergence du premier et du second terme de la relation (A3.4). Pratiquement, nous ne travaillons dans l'espace direct que dans le volume de simulation lui-même ($l=0$) et choisissons α suffisamment grand de telle sorte que la seconde série ait convergé c'est-à-dire que les termes qui la composent soient nuls au-delà des limites du volume de simulation. Il suffit alors d'assurer la convergence de la première série en sommant sur les vecteurs k du réseau réciproque. Il est à noter que lorsque l est nul, le problème d'auto interaction posé si r est nul également ne se présente pas dans notre cas puisque ce dernier vecteur (différence entre les vecteurs position d'un atome du réseau et d'un atome de la molécule d'eau) ne s'annule jamais. L'énergie électrostatique devient:

$$\sum_i^{3N} \sum_j^{\text{NAT}} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 |r|} = \frac{1}{\epsilon_0 v_{uc}} \sum_i^{3N} q_i \sum_j^{\text{NAT}} q_j \sum_{k=-\infty}^{+\infty} e^{ik \cdot r} \frac{\exp\left(\frac{-|k|^2}{4\alpha^2}\right)}{|k|^2} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^{3N} q_i \sum_j^{\text{NAT}} q_j \frac{\text{erfc}(\alpha \cdot |r|)}{|r|} \quad (\text{A3.7})$$

En développant l'exponentielle d'un nombre complexe sous sa forme trigonométrique, la somme peut être ramenée sur les vecteurs k positifs uniquement et devient réelle:

$$= \frac{2}{\epsilon_0 v_{uc}} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{-|k|^2}{4\alpha^2}\right)}{|k|^2} \left[\sum_i^{3N} q_i \cos k_i \cdot r_i \sum_j^{\text{NAT}} q_j \cos k_j \cdot r_j + \sum_i^{3N} q_i \sin k_i \cdot r_i \sum_j^{\text{NAT}} q_j \sin k_j \cdot r_j \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^{3N} \sum_j^{\text{NAT}} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} \quad (\text{A3.8})$$

Le calcul en $k=0$ est évité si l'on s'assure que la densité de charge est nulle:

$$\sum_{j=1}^{\text{NAT}} q_j = 0. \quad (\text{A3.9})$$

Cette méthode est toutefois très coûteuse en temps de calcul. Mais en profitant de la symétrie du réseau qui possède un centre d'inversion, c'est-à-dire que pour tout atome en position r_j , il existe un atome en $-r_j$, on peut dès lors ramener les sommations sur ($j=1, \text{NAT}$) en sommes s'étendant sur la moitié du nombre total d'atomes seulement, et les termes en sinus vont s'annuler. Sachant que $\cos(-a) = \cos a$ et que $\sin(-a) = -\sin a$, alors:

$$\sum_{j=1}^{\text{NAT}} q_j \cos k \cdot r_j = 2 \sum_{j=1}^{\text{NAT}/2} q_j \cos k \cdot r_j \quad (\text{A3.10})$$

Cette relation montre qu'il suffit de doubler la charge nette de la moitié des atomes pour tenir compte du nombre total de ceux-ci.

$$\sum_{j=1}^{\text{NAT}} q_j \sin k \cdot r_j = 0 \quad (\text{A3.11})$$

La relation (A3.8) devient donc:

$$\sum_i^{3N} \sum_j^{\text{NAT}} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 |r|} = \frac{2}{\epsilon_0 v_{uc}} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{-|k|^2}{4\alpha^2}\right)}{|k|^2} \left[\sum_i^{3N} q_i \cos k_i \cdot r_i \sum_j^{\text{NAT}/2} 2q_j \cos k_j \cdot r_j \right]$$

+ terme dans l'espace direct

(A3.12)

Annexe 4. Intégration du potentiel LJ sur la surface d'un cylindre

Soit le potentiel LJ:

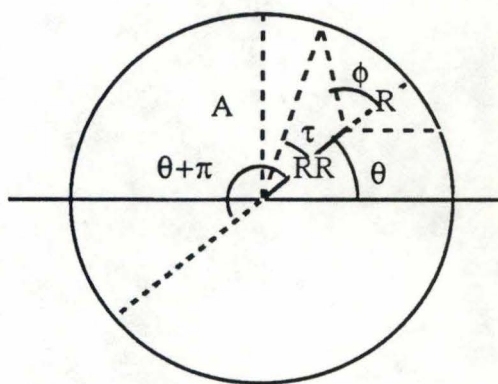
$$U(r) = 4 \epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (\text{A4.1})$$

où r est la distance entre la particule considérée (un des atomes de la molécule d'eau) et un point de la surface du cylindre.

L'énergie potentielle intégrée sur le contour d'un cercle perpendiculaire à l'axe du canal contenant la position de la particule devient:

$$U_{\text{cercle}} = 2 \int_{\theta}^{\pi+\theta} U(\phi) d\phi \quad (\text{A4.2a})$$

$$F_{\text{cercle}} = \int_{\theta}^{2\pi+\theta} F(\phi) d\phi \quad (\text{A4.2b})$$

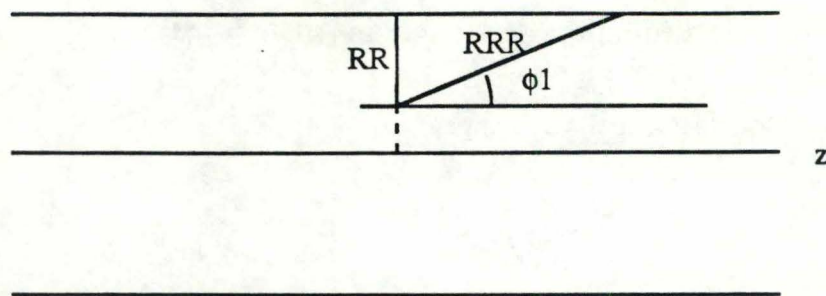


Une seconde intégration est effectuée le long de l'axe du cylindre par le biais de la variable ϕ_1 :

$$U_{\text{cylindre}} = 2 \int_{\theta}^{\pi+\theta} d\phi \quad 2 \int_0^{\pi/2} d\phi_1 U(\phi, \phi_1) \quad (\text{A4.3a})$$

$$F_{x,y\text{cylindre}} = \int_{\theta}^{2\pi+\theta} d\phi \quad 2 \int_0^{\pi/2} d\phi_1 F_{x,y}(\phi, \phi_1) \quad (\text{A4.3b})$$

$$F_{z\text{cylindre}} = 0 \quad (\text{A4.3c})$$



$$\text{où } U(\phi, \phi_1) = 4 \epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{RRR} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{RRR} \right)^6 \right) \tag{A4.4}$$

$$\text{et } RRR = \frac{A \sin \tau / \sin(\pi - \alpha)}{\sin(\phi_1)} \tag{A4.5}$$

$$\text{où } \alpha = \phi - \theta \text{ et } \tau = \alpha - \arcsin\left(\frac{RR}{A} \sin(\phi - \theta)\right)$$

Ces intégrations sont effectuées numériquement par les méthode de Newton-Cotes sur 11 points [M. Abramowitz, I. A Stegun, Handbook of Mathematical functions, Dover, New York 1972, p. 886].

Annexe 5. Resolution de l'équation de Langevin [III.70, p. 452]

Considérons l'équation différentielle de Langevin:

$$m \frac{dv}{dt} = -\gamma' v + F'(t) \quad (\text{A5.1})$$

où γ' et F' sont respectivement le coefficient de friction et la force stochastique. Cette équation peut être résolue en deux étapes. La première fait appel à un traitement sans second membre:

$$m \frac{dv}{dt} + \gamma' v = 0 \quad (\text{A5.2})$$

qui implique la solution:

$$v(t) = \text{Cste} \exp(-\gamma t) \quad (\gamma = \gamma'/m) \quad (\text{A5.3})$$

Ensuite, la méthode des variations des constantes est appliquée et permet d'assigner une expression à la constante de la relation (A5.3):

$$\text{Cste}(t) = \frac{1}{m} \int_0^t \exp(\gamma t') F'(t') dt' + \text{Cste}(0) \quad (\text{A5.4})$$

avec comme conditions aux limites:

$$v(0) = v_0 \quad (\text{A5.5})$$

Par conséquent, $\text{Cste}(0) = v_0$. L'expression de la vitesse d'une particule Brownienne en fonction du temps devient donc:

$$v(t) = v_0 \exp(-\gamma t) + \frac{1}{m} \exp(-\gamma t) \int_0^t \exp(\gamma t') F'(t') dt' \quad (\text{A5.6})$$

Annexe 6. Développement en série d'une fonction d'autocorrélation [III.70, p. 502; III.72b]

En écrivant le développement en série de Taylor de la fonction $C_p(t)$, on obtient l'expression:

$$\langle v(0).v(t) \rangle = \langle v(0). (v(0) + t \frac{d}{dt} v(t)]_{t=0} + \frac{t^2}{2!} \frac{d^2}{dt^2} v(t)]_{t=0} + \dots \rangle \quad (\text{A6.1})$$

$$= \langle v(0).v(0) \rangle + t \langle v(0). \frac{d}{dt} v(t)]_{t=0} \rangle + \frac{t^2}{2!} \langle v(0). \frac{d^2}{dt^2} v(t)]_{t=0} \rangle + \dots$$

avec $\langle v(0). \frac{d^2}{dt^2} v(t) \rangle = \frac{d^2}{dt^2} \langle v(0).v(t) \rangle = \frac{d^2}{dt^2} - \langle v(0).v(-t) \rangle$ par renversement dans le temps

$$= - \frac{d}{dt} \langle v(0). \frac{d}{dt} v(-t) \rangle = - \frac{d}{dt} \langle v(t). \frac{d}{dt} v(0) \rangle$$
 par déplacement de l'origine du

temps

$$= - \langle \frac{d}{dt} v(t). \frac{d}{dt} v(0) \rangle \quad (\text{A6.2})$$

De plus:

$$\langle v(0). \frac{d}{dt} v(t) \rangle]_{t=0} = \frac{1}{2} \langle 2 v(0). \frac{d}{dt} v(t) \rangle]_{t=0} = \frac{1}{2} \langle \frac{d}{dt} v^2(t) \rangle]_{t=0} = 0 \quad (\text{A6.3})$$

puisque l'énergie cinétique est constante à l'équilibre. Par conséquent:

$$\langle v(0).v(t) \rangle = \langle v(0).v(0) \rangle - \frac{t^2}{2!} \langle \frac{d}{dt} v(t). \frac{d}{dt} v(t) \rangle]_{t=0} + \dots \quad (\text{A6.4})$$

Puisque la force s'exprime en fonction de l'accélération:

$$F = m a = m \frac{dv}{dt} \quad (\text{A6.5})$$

la relation (A6.4) devient:

$$\langle v(t).v(0) \rangle = \langle v(0).v(0) \rangle - \frac{t^2}{2!} \frac{\langle F(t).F(t) \rangle}{m^2} + \dots \quad (\text{A6.6})$$

La fonction normalisée $C_p(t)$ s'écrit finalement:

$$C_p(t) = 1 - \frac{t^2}{2!} \frac{\langle F(0).F(0) \rangle}{m^2 \langle |v|^2 \rangle} + \dots = 1 - \frac{t^2}{2!} \frac{\langle |F|^2 \rangle}{m 3kT} \quad (\text{A6.7})$$

Pour traiter la fonction d'autocorrélation des vitesses angulaires, on utilise le même processus:

$$\langle \omega_\alpha(0) \cdot \omega_\alpha(t) \rangle = \langle \omega_\alpha(0) \cdot \omega_\alpha(0) \rangle - \frac{t^2}{2!} \left\langle \frac{d}{dt} \omega_\alpha(0) \cdot \frac{d}{dt} \omega_\alpha(t) \right\rangle + \dots \quad (\text{A6.8})$$

où la dérivée première de la vitesse angulaire par rapport au temps est donnée par le rapport $\Gamma_\alpha/I_{\alpha\alpha}$ et $I_{\alpha\alpha}^2 \langle \omega_\alpha^2 \rangle = I_{\alpha\alpha} kT$:

$$\frac{\langle \omega_\alpha(0) \omega_\alpha(t) \rangle}{\langle \omega_\alpha(0) \omega_\alpha(0) \rangle} = 1 - \frac{t^2}{2!} \frac{\langle \Gamma_\alpha^2 \rangle}{I_{\alpha\alpha} kT} + \dots \quad (\text{A6.9})$$

Le développement des fonctions de corrélation de réorientation est effectué au départ de leur expression en terme de $\theta(t)$, l'angle entre deux orientations adoptées par le vecteur \mathbf{u} , initialement et après un temps t :

$$P_{1\alpha}(t) = \langle \cos \theta_\alpha(t) \rangle \quad (\text{A6.10a})$$

$$P_{2\alpha}(t) = \left\langle \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_\alpha(t) - 1) \right\rangle \quad (\text{A6.10b})$$

$$P_{1\alpha}(t) = \left\langle 1 + \frac{t^2}{2!} \frac{d^2}{dt^2} \cos \theta_\alpha(t) \right\rangle_{t=0} + \dots \quad (\text{A6.11a})$$

$$P_{2\alpha}(t) = \left\langle 1 + \frac{t^2}{2!} \frac{d^2}{dt^2} \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_\alpha(t) - 1) \right] \right\rangle_{t=0} + \dots \quad (\text{A6.11b})$$

$$P_{1\alpha}(t) = 1 - \frac{t^2}{2!} \left\langle \cos \theta_\alpha(0) \frac{d}{dt} \theta_\alpha(t) \frac{d}{dt} \theta_\alpha(t) + \sin \theta_\alpha(0) \frac{d^2}{dt^2} \theta_\alpha(t) \right\rangle_{t=0} + \dots \quad (\text{A6.12a})$$

$$P_{2\alpha}(t) = 1 - \frac{t^2}{2!} \frac{1}{2} \cdot 3 \cdot 2 \cdot \left\langle \cos^2 \theta_\alpha(0) \frac{d}{dt} \theta_\alpha(0) \frac{d}{dt} \theta_\alpha(0) \right\rangle + \dots \quad (\text{A6.12b})$$

$$P_{1\alpha}(t) = 1 - \frac{t^2}{2!} \left\langle \frac{d}{dt} \theta_\alpha(t) \frac{d}{dt} \theta_\alpha(t) \right\rangle_{t=0} + \dots \quad (\text{A6.13})$$

$$P_{1\alpha}(t) = 1 - \frac{t^2}{2!} \langle \omega_\alpha \omega_\alpha \rangle + \dots = 1 - \frac{t^2}{2!} \frac{\langle J_\alpha^2 \rangle}{I_{\alpha\alpha}^2} + \dots \quad (\text{A6.14a})$$

$$P_{2\alpha}(t) = 1 - \frac{3t^2}{2!} \langle \omega_\alpha \omega_\alpha \rangle + \dots = 1 - \frac{3t^2}{2!} \frac{\langle J_\alpha^2 \rangle}{I_{\alpha\alpha}^2} + \dots \quad (\text{A6.14b})$$

Annexe 7. Théorie cinétique des gaz: distributions des vitesses de Maxwell-Boltzmann [III.66, p. 647].

La probabilité qu'une particule possède une vitesse linéaire ou angulaire v ou ω de composantes comprises dans les intervalles respectifs v_x+dv_x , v_y+dv_y , et v_z+dv_z (ou $\omega_x+d\omega_x$, $\omega_y+d\omega_y$, et $\omega_z+d\omega_z$) est le produit des probabilités individuelles si l'on considère que ces trois événements sont indépendants:

$$F(v) dv_x dv_y dv_z = f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z \quad (\text{A7.1a})$$

$$F(\omega) d\omega_x d\omega_y d\omega_z = f(\omega_x) f(\omega_y) f(\omega_z) d\omega_x d\omega_y d\omega_z \quad (\text{A7.1b})$$

Une forme exponentielle de la fonction $f(v_x)$ pour la translation, ou $f(\omega_x)$ pour la rotation, peut satisfaire une telle équation. Le produit des trois fonctions est alors aussi une exponentielle:

$$f(v_x) dv_x = A_v \exp(-\beta_v v_x^2) dv_x \quad (\text{A7.2a})$$

$$f(\omega_x) d\omega_x = A_\omega \exp(-\beta_\omega \omega_x^2) d\omega_x \quad (\text{A7.2b})$$

Puisque les particules sont toujours affectées d'une vitesse, la probabilité que celle-ci soit comprise entre $-\infty$ et $+\infty$ est unitaire:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) dv_x = 1 \quad (\text{A7.3a})$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega_x) d\omega_x = 1 \quad (\text{A7.3b})$$

La substitution des fonctions f apparaissant dans les relations (A7.3) par leur expression donnée dans les relations (A7.2) permet d'obtenir les paramètres A :

$$A_v = \left(\frac{\beta_v}{\pi}\right)^{1/2} \quad (\text{A7.4a})$$

$$A_\omega = \left(\frac{\beta_\omega}{\pi}\right)^{1/2} \quad (\text{A7.4b})$$

Les énergies cinétiques moyennes sont calculées par les intégrations suivantes:

$$E_{\text{transl.x}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} m v_x^2 f(v_x) dv_x \quad (\text{A7.5a})$$

$$E_{\text{rot.X}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} I_{XX} \omega_X^2 f(\omega_X) d\omega_X \quad (\text{A7.5b})$$

qui, après avoir considéré que $E_{\text{transl.x}} = E_{\text{rot.X}} = \frac{1}{2} kT$, fournissent la valeur du facteur β :

$$\beta_v = \frac{m}{2kT} \quad (\text{A7.6a})$$

$$\beta_\omega = \frac{I_{XX}}{2kT} \quad (\text{A7.6b})$$

Par conséquent, les relations (A7.2) deviennent:

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp(-mv_x^2/2kT) \quad (\text{A7.7a})$$

$$f(\omega_X) = \left(\frac{I_{XX}}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp(-I_{XX}\omega_X^2/2kT) \quad (\text{A7.7b})$$

Les calculs des vitesses moyennes et vitesses quadratiques moyennes fournissent alors les résultats suivants:

$$\langle |v| \rangle = \left(\frac{2kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (\text{A7.8a})$$

$$\langle |\omega_X| \rangle = \left(\frac{2kT}{\pi I_{XX}} \right)^{1/2} \quad (\text{A7.8b})$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{kT}{m} \quad (\text{A7.9a})$$

$$\langle \omega_X^2 \rangle = \frac{kT}{I_{XX}} \quad (\text{A7.9b})$$

Finalement:

$$F(v) dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp(-mv^2/2kT) dv_x dv_y dv_z \quad (\text{A7.10a})$$

$$F(\omega) d\omega_X d\omega_Y d\omega_Z = \left(\frac{1}{2\pi kT}\right)^{3/2} (I_{XX} I_{YY} I_{ZZ})^{1/2} \exp(-I_{XX}\omega_X^2 + I_{YY}\omega_Y^2 + I_{ZZ}\omega_Z^2)/2kT) d\omega_X d\omega_Y d\omega_Z \quad (\text{A7.10b})$$

La probabilité $F(v) dv$ que la particule possède une vitesse dans l'intervalle v à $v+dv$ est la somme des probabilités qu'elle appartienne à un élément de volume $dv_x dv_y dv_z$ d'une couche sphérique de rayon v . La somme des éléments de volume est donc le volume de cette couche sphérique, c'est-à-dire $4\pi v^2 dv$. Donc:

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp(-mv^2/2kT) \quad (\text{A7.11a})$$

qui est la distribution des vitesses linéaires de Maxwell-Boltzmann. L'expression associée pour la rotation est:

$$F(\omega) = 4\pi \left(\frac{1}{2\pi kT}\right)^{3/2} (I_{XX} I_{YY} I_{ZZ})^{1/2} \omega^2 \exp(-I_{XX}\omega_X^2 + I_{YY}\omega_Y^2 + I_{ZZ}\omega_Z^2)/2kT) \quad (\text{A7.11b})$$

La résolution de l'ensemble des intégrales présentées dans cette annexe requiert les expressions généralisées suivantes: [Handbook of Chemistry and Physics, Ed. C. Weast, CRC Press, 1982-1983, p. A-73]

$$\int_0^{\infty} x^{2n} \exp(-ax^2) dx = \frac{1.3.5\dots(2n-1)}{2^{n+1} a^n} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n+1} \exp(-ax^2) dx = \frac{n!}{2 a^{n+1}}$$

Annexe 8. Absorption de radiations [III.70, p. 470; V.36]

Considérons un champ électrique oscillant à la fréquence ω :

$$\mathbf{E}(t) = E_0 \mathbf{e} \cos \omega t \quad (\text{A8.1})$$

où E_0 est l'amplitude du champ et \mathbf{e} , un vecteur unitaire le long du champ électrique. L'interaction d'un système caractérisé par un moment dipolaire \mathbf{M} avec ce champ électrique de longueur d'onde largement supérieure à la dimension du système est décrite par l'Hamiltonien:

$$H(t) = - \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}(t) \quad (\text{A8.2})$$

Selon la règle d'or de la théorie des perturbations en mécanique quantique, la probabilité par unité de temps qu'une transition de l'état initial i vers un état final f se réalise, est fournie par l'expression:

$$P_{if}(\omega) = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar^2} |\langle f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{M} | i \rangle|^2 [\delta(\omega_{fi} - \omega) + \delta(\omega_{fi} + \omega)] \quad (\text{A8.3})$$

où $\omega_{fi} = \omega_f - \omega_i$. La fonction *delta* témoigne de la conservation de l'énergie. La perte d'énergie est donnée en multipliant $P_{if}(\omega)$ par le facteur $\hbar \omega_{fi}$. En sommant sur tous les états f , on obtient la perte d'énergie correspondant au passage de l'état i vers n'importe quel état f . En multipliant ensuite par ρ_i , qui est la probabilité que le système occupe l'état i , et en sommant ultérieurement sur ces états i , on obtient la perte d'énergie du système:

$$- \frac{dE_{\text{rad}}}{dt} = \sum_i \rho_i \sum_f \hbar \omega_{fi} P_{if}(\omega) \quad (\text{A8.4a})$$

$$= \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_f \sum_i \omega_{fi} \rho_i |\langle f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{M} | i \rangle|^2 [\delta(\omega_{fi} - \omega) + \delta(\omega_{fi} + \omega)] \quad (\text{A8.4b})$$

$$= \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_f \sum_i \omega_{fi} \rho_i |\langle f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{M} | i \rangle|^2 [\delta(\omega_{fi} - \omega)] - \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_i \sum_f \omega_{fi} \rho_f |\langle i | \mathbf{e} \cdot \mathbf{M} | f \rangle|^2 [\delta(\omega - \omega_{fi})] \quad (\text{A8.4c})$$

avec $\omega_{fi} = -\omega_{if}$. Pour établir ces égalités, les indices i et f ont été inversés puisque les deux sommes portent sur tous les états du système. Comme $\delta(\omega - \omega_{fi}) = \delta(\omega_{fi} - \omega)$, on peut dès lors écrire:

$$= \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_f \sum_i \omega_{fi} \rho_i |\langle f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{M} | i \rangle|^2 [\delta(\omega_{fi} - \omega)] - \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_f \sum_i \omega_{fi} \rho_f |\langle f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{M} | i \rangle|^2 [\delta(\omega_{fi} - \omega)] \quad (\text{A8.4d})$$

$$= \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_f \sum_i \omega_{fi} (\rho_i - \rho_f) |\langle f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{M} | i \rangle|^2 [\delta(\omega_{fi} - \omega)] \quad (\text{A8.4e})$$

Si l'on suppose que le système est initialement à l'équilibre, alors le rapport suivant est respecté:

$$\frac{\rho_i}{\rho_f} = \frac{\exp(-\hbar\omega_i/kT)}{\exp(-\hbar\omega_f/kT)} \quad (\text{A8.5a})$$

Par conséquent,

$$\rho_i - \rho_f = \rho_i (1 - \exp(-\beta\hbar\omega_{fi})) \quad (\text{A8.5b})$$

où $\beta = 1/kT$. La relation (A8.5b) est introduite dans l'expression (A8.4e), ce qui permet d'écrire:

$$-\frac{dE_{\text{rad}}}{dt} = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_f \sum_i \omega_{fi} \rho_i (1 - \exp(-\beta\hbar\omega_{fi})) |\langle f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{M} | i \rangle|^2 [\delta(\omega_{fi} - \omega)] \quad (\text{A8.6})$$

Or, si ω_{fi} diffère de ω , la fonction *delta* s'annule. Les termes dépendant de ω_{fi} peuvent sortir de la sommation en posant $\omega_{fi} = \omega$, et:

$$-\frac{dE_{\text{rad}}}{dt} = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} (1 - \exp(-\beta\hbar\omega)) \omega \sum_i \sum_f \rho_i |\langle f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{M} | i \rangle|^2 [\delta(\omega_{fi} - \omega)] \quad (\text{A8.7a})$$

$$-\frac{dE_{\text{rad}}}{dt} = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} (1 - \exp(-\beta\hbar\omega)) \omega I(\omega) \quad (\text{A8.7b})$$

Cette représentation des transitions en spectroscopie est dite de Schrödinger [V.36] puisque l'équation (A8.3) est issue de la théorie des perturbations au premier ordre pour laquelle les opérateurs sont indépendants du temps, tandis que la fonction d'onde du système varie avec t . Selon la représentation d'Heisenberg, l'évolution du système dans le temps est représentée par les opérateurs, les états du système étant quant à eux indépendants de t . La valeur attendue d'une propriété A dans la représentation de Schrödinger s'exprime selon:

$$\langle A \rangle = \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle \quad (\text{A8.8a})$$

Selon la représentation de Schrödinger, l'évolution de la fonction d'onde du système dans le temps est décrite par la relation:

$$i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H \psi \quad (\text{A8.8b})$$

avec: $\psi(t) = \exp(-i \frac{Ht}{\hbar}) \psi(0)$ où l'opérateur Hamiltonien H est indépendant du temps. (A8.8c)

On écrira:

$$\langle A \rangle = \int [\exp(-i \frac{Ht}{\hbar}) \psi(0)]^* A \exp(-i \frac{Ht}{\hbar}) \psi(0) dv \quad (\text{A8.8d})$$

$$\langle A \rangle = \int \psi(0)^* \exp(i \frac{Ht}{\hbar}) A \exp(-i \frac{Ht}{\hbar}) \psi(0) dv \quad (\text{A8.8e})$$

$$\langle A \rangle = \int \psi(0)^* U^*(t) A(0) U(t) \psi(0) dv \quad (\text{A8.8f})$$

où $U^*(t) = \exp(iHt/\hbar)$.

On définit A(t) l'opérateur dépendant du temps:

$$A(t) = U^*(t) A(0) U(t) \quad (\text{A8.8g})$$

$$A(t) = \exp(iHt/\hbar) A(0) \exp(-iHt/\hbar) \quad (\text{A8.8h})$$

Cette expression décrit la représentation d'Heisenberg d'un opérateur. Cette représentation possède certains avantages. Elle mène à l'expression de $I(\omega)$ (v. relation A8.7b) en terme d'une fonction d'autocorrélation en établissant par conséquent une relation plus claire entre la mécanique classique et la spectroscopie.

Sachant que la fonction *delta* apparaissant dans la relation (A8.7a) peut s'écrire:

$$\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} dt \quad (\text{A8.9})$$

alors la substitution de $\hbar\omega$ par E permet d'écrire $I(\omega)$ selon:

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \sum_i \sum_f \rho_i \langle i | \mathbf{e} \cdot \mathbf{M} | f \rangle \langle f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{M} | i \rangle \int_{-\infty}^{+\infty} e^{+i(E_f - E_i)t/\hbar} e^{-i\omega t} dt \quad (\text{A8.10a})$$

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_i \sum_f \rho_i \langle i | \mathbf{e} \cdot \mathbf{M} | f \rangle \langle f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{M} | i \rangle e^{+iE_f t/\hbar} e^{-iE_i t/\hbar} e^{-i\omega t} dt \quad (\text{A8.10b})$$

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} dt \sum_i \sum_f \rho_i \langle i | \mathbf{e} \cdot \mathbf{M} | f \rangle \langle f | e^{iH_0 t/\hbar} \mathbf{e} \cdot \mathbf{M} e^{-iH_0 t/\hbar} | i \rangle \quad (\text{A8.10c})$$

puisque les états $|i\rangle$ et $|f\rangle$ sont des états propres du système non perturbé, c'est-à-dire que l'on peut écrire (annexe 9):

$$\exp(-E_i t/\hbar) |i\rangle = \exp(-iH_0 t/\hbar) |i\rangle \quad \text{et} \quad \langle f | \exp(E_f t/\hbar) = \langle f | \exp(iH_0 t/\hbar) \quad (\text{A8.10d})$$

Finalement:

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} dt \sum_i \sum_f \rho_i \langle i | \mathbf{e} \cdot \mathbf{M} | f \rangle \langle f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{M}(t) | i \rangle \quad (\text{A8.10e})$$

$$\text{avec } \mathbf{M}(t) = e^{iH_0 t/\hbar} \mathbf{M} e^{-iH_0 t/\hbar} \quad (\text{A8.10f})$$

$$\text{Or } \sum_f |f\rangle \langle f| = 1 \quad (\text{A8.10g})$$

par conséquent:

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} dt \sum_i \rho_i \langle i | \mathbf{e} \cdot \mathbf{M}(0) \mathbf{e} \cdot \mathbf{M}(t) | i \rangle \quad (\text{A8.10h})$$

où la somme de l'expression (A8.10h) peut être considérée comme une moyenne d'ensemble de l'expression $\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}(0) \mathbf{e} \cdot \mathbf{M}(t)$ obéissant à la distribution d'équilibre ρ_i :

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} dt \langle \mathbf{e} \cdot \mathbf{M}(0) \mathbf{e} \cdot \mathbf{M}(t) \rangle \quad (\text{A8.10i})$$

Pour un fluide isotrope, et dans un référentiel orthonormé, on moyenne \mathbf{e} sur toutes les directions:

$$\langle \mathbf{e} \cdot \mathbf{M}(0) \mathbf{e} \cdot \mathbf{M}(t) \rangle = \langle (e_x M_{0x} + e_y M_{0y} + e_z M_{0z}) (e_x M_{tx} + e_y M_{ty} + e_z M_{tz}) \rangle \quad (\text{A8.11a})$$

$$= \langle M_{0z} M_{tz} \rangle \text{ en supposant } \mathbf{e} \text{ selon la direction } z \quad (\text{A8.11b})$$

$$= \frac{1}{3} \langle \mathbf{M}(0) \cdot \mathbf{M}(t) \rangle \quad (\text{A8.11c})$$

$$I(\omega) = \frac{1}{3 \cdot 2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} dt \langle \mathbf{M}(0) \cdot \mathbf{M}(t) \rangle \quad (\text{A8.12a})$$

$$I(\omega) = \frac{1}{3 \cdot 2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} dt C_M(t) \quad (\text{A8.12b})$$

où \mathbf{M} est le moment dipolaire total du système constitué de N molécules:

$$\mathbf{M}(t) = \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i(t) \quad (\text{A8.13})$$

Par conséquent la fonction de corrélation dipôle-dipôle sera constituée de termes simples $\langle \boldsymbol{\mu}_i(0) \cdot \boldsymbol{\mu}_i(t) \rangle$ et de termes croisés témoins de l'interférence entre les divers dipôles moléculaires $\langle \boldsymbol{\mu}_i(0) \cdot \boldsymbol{\mu}_j(t) \rangle$. Ces contributions devraient être d'autant plus négligeables que les interactions intermoléculaires sont faibles. Les relations (A8.12a, b) mettent dès lors en évidence que le spectre d'absorption de radiations, par exemple l'absorption de rayonnement dans l'infra-rouge lointain causée par la variation du moment dipolaire total sous l'effet des mouvements moléculaires de libration, peut être simulé par la transformée de Fourier d'une fonction d'autocorrélation rendant compte des fluctuations temporelles de ce moment dipolaire.

La forme des bandes d'absorption se calcule alors au départ de la relation (A8.7a):

$$\alpha(\omega) \approx \frac{\omega (1 - \exp(-\hbar\omega/kT))}{3} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} C_M(t) dt \quad (\text{A8.14a})$$

$$\text{avec } C_M(t) = \langle \mathbf{M}(0) \cdot \mathbf{M}(t) \rangle \quad (\text{A8.14b})$$

Toutefois, lors d'une simulation par la dynamique moléculaire, la fonction de corrélation calculée est classique. Il est donc nécessaire de la convertir ultérieurement en sa contre-partie quantique pour permettre la comparaison avec le spectre expérimental [V.37, V.38]. La relation quantique (A8.14a), notée:

$$\alpha^Q(\omega) \approx \frac{\omega (1 - \exp(-\hbar\omega/kT))}{3} I^Q(\omega) \quad (\text{A8.15})$$

est réécrite en introduisant l'indice supérieur Q qui confère une nature quantique à $\alpha(\omega)$ et $I(\omega)$. Si l'on substitue ω par $-\omega$, que l'on échange les indices i et f dans la relation (A8.7a), et que l'on écrit:

$$|\langle f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{M} | i \rangle|^2 = |\langle i | \mathbf{e} \cdot \mathbf{M} | f \rangle|^2 \quad (\text{A8.16})$$

on trouve alors que:

$$I^Q(-\omega) = \sum_f \sum_i \rho_f |\langle f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{M} | i \rangle|^2 [\delta(\omega - \omega_{fi})] \quad (\text{A8.17})$$

En tenant compte du fait que $\delta(\omega) = \delta(-\omega)$:

$$I^Q(-\omega) = \sum_i \sum_f \rho_f |\langle f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{M} | i \rangle|^2 [\delta(\omega_{fi} - \omega)] \quad (\text{A8.18})$$

Pour un système à l'équilibre:

$$\rho_i = \exp\left(\frac{\hbar\omega_{fi}}{kT}\right) \rho_f \quad (\text{A8.19})$$

ce qui permet d'obtenir l'égalité suivante:

$$\frac{I^Q(\omega)}{I^Q(-\omega)} = \frac{\sum_i \sum_f \rho_i |\langle f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{M} | i \rangle|^2 [\delta(\omega_{fi} - \omega)]}{\sum_i \sum_f \rho_f |\langle f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{M} | i \rangle|^2 [\delta(\omega_{fi} - \omega)]} \quad (\text{A8.20a})$$

$$\frac{I^Q(\omega)}{I^Q(-\omega)} = \frac{\sum_i \sum_f \exp\left(\frac{\hbar\omega_{fi}}{kT}\right) \rho_f |\langle f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{M} | i \rangle|^2 [\delta(\omega_{fi}-\omega)]}{\sum_i \sum_f \rho_f |\langle f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{M} | i \rangle|^2 [\delta(\omega_{fi}-\omega)]} \quad (\text{A8.20b})$$

$$\frac{I^Q(\omega)}{I^Q(-\omega)} = \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \quad (\text{A8.20c})$$

La limite classique sera obtenue en effectuant la manipulation suivante:

$$\frac{I^C(\omega)}{I^C(-\omega)} = \lim_{\hbar \rightarrow 0} \frac{I^Q(\omega)}{I^Q(-\omega)} = 1 \quad (\text{A8.21})$$

qui fournit un résultat unitaire d'après la relation (A8.20c). Par conséquent, sur base des relations (A8.20c) et (A8.21), on a:

$$\frac{I^C(\omega)}{I^C(-\omega)} = \frac{I^Q(\omega)}{I^Q(-\omega)} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \quad (\text{A8.22a})$$

$$\frac{I^Q(\omega)}{I^C(\omega)} = \exp\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \quad (\text{A8.22b})$$

Pour obtenir cette relation, il faut supposer une rapport $I^Q(\omega)/I^C(\omega)$ de type exponentiel, dont l'argument sera trouvé en appliquant la relation (A8.22a). En combinant les équations (A8.15) et (A8.22b), on obtient:

$$\alpha^Q(\omega) \approx \frac{1}{3} \omega \sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) I^C(\omega) \quad (\text{A8.23})$$

En profitant que fait que le $\sinh(x)$ est $\approx x$, si x est petit, alors:

$$\alpha^Q(\omega) \approx \omega^2 I^C(\omega) \quad (\text{A8.24})$$

Annexe 9. Développement dans le temps d'un système quantique

Considérons l'équation de Schrödinger décrivant l'évolution d'un état $\Psi(t)$ du système dans le temps:

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = H \Psi(t) \quad (\text{A9.1})$$

dont la solution est donnée par: $\Psi(t) = \exp(-i H t / \hbar) \Psi(0)$. On notera: $U(t) = \exp(-i H t / \hbar)$

Si l'on développe en série l'opérateur $U(t)$, on écrit:

$$\exp(-i H t / \hbar) = 1 + H t \left(\frac{1}{i \hbar}\right) + H^2 t^2 \left(\frac{1}{i \hbar}\right)^2 + \dots \quad (\text{A9.2})$$

L'action de l'opérateur $U(t)$ sur une fonction d'onde $\Psi(0)$ telle que:

$$H \Psi = E \Psi \quad (\text{A9.3})$$

est donc également décrite par:

$$\exp(-i H t / \hbar) \Psi(0) = 1 + H t \left(\frac{1}{i \hbar}\right) \Psi(0) + H^2 t^2 \left(\frac{1}{i \hbar}\right)^2 \Psi(0) + \dots \quad (\text{A9.4})$$

$$\exp(-i H t / \hbar) \Psi(0) = 1 + E t \left(\frac{1}{i \hbar}\right) \Psi(0) + E^2 t^2 \left(\frac{1}{i \hbar}\right)^2 \Psi(0) + \dots \quad (\text{A9.5})$$

$$\exp(-i H t / \hbar) \Psi(0) = \exp(-i E t / \hbar) \Psi(0) \quad (\text{A9.6})$$

Un raisonnement identique pour l'expression $\Psi(0) \exp(i H t / \hbar)$, permet d'établir l'égalité:

$$\Psi(0) \exp(i H t / \hbar) = \Psi(0) \exp(i E t / \hbar) \quad (\text{A9.7})$$

Annexe 10. Mécanismes de relaxation en Résonance Magnétique Nucléaire et mouvements moléculaires

L'application d'un champ magnétique statique \mathbf{B}_0 à un système de spins nucléaires caractérisés chacun par un moment magnétique μ permet la quantification du système de spins selon l'axe z du champ magnétique. L'application momentanée d'un champ magnétique oscillant \mathbf{B}_1 perpendiculairement à \mathbf{B}_0 induit des transitions entre les deux niveaux énergétiques du proton (cas traité dans ce travail) pour une fréquence de Larmor ω_0 correspondant à l'énergie nécessaire $\Delta E = \hbar \omega_0$ pour passer de l'état spin "up" à l'état spin "down". En l'absence de \mathbf{B}_1 , les moments magnétiques de spin précessionnent autour de \mathbf{B}_0 et créent ainsi une magnétisation résultante M_0 selon z . En présence de \mathbf{B}_1 , les moments dipolaires magnétiques des protons précessionnent autour de la direction de la variable $\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1$, qui égale \mathbf{B}_1 au moment de la résonance. La magnétisation devient donc périodiquement parallèle puis antiparallèle à \mathbf{B}_0 . Suite à l'application perturbatrice de \mathbf{B}_1 , le système de spins retourne à l'équilibre. L'évolution de la magnétisation en fonction du temps durant ce phénomène de relaxation peut être visualisé de deux manières différentes. La réapparition de la magnétisation longitudinale (le long de \mathbf{B}_0) est caractérisée par une constante de temps T_1 , appelée temps de relaxation longitudinale ou de relaxation spin-réseau, tandis que la relaxation transversale (T_2) ou relaxation spin-spin, fait disparaître l'aimantation transversale. Ce dernier mécanisme déphase dans le plan xy les moments magnétiques de spin que l'impulsion \mathbf{B}_1 de 90° avait focalisés. L'évolution dans le temps des magnétisations longitudinale M_z et transversales M_x et M_y est donnée par:

$$\frac{M_0 - M_z}{M_0} = \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \quad (\text{A10.1a})$$

$$\frac{M_x}{M_0} = \cos(-\omega_0 t) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (\text{A10.1b})$$

$$\frac{M_y}{M_0} = \sin(-\omega_0 t) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (\text{A10.1c})$$

Expérimentalement, on mesure la disparition du signal dans le plan xy en fonction du temps qui, après transformation de Fourier, fournit un spectre de fréquence. Les temps de relaxation sont étroitement liés aux mouvements des molécules contenant les noyaux étudiés. En effet, chaque noyau, caractérisé par un moment magnétique de spin, induit un champ magnétique local affectant les noyaux voisins. Ce champ magnétique local fluctue lors des mouvements de rotation et translation moléculaires. Les interactions dipôle-dipôle entre un moment magnétique et le champ local induit par un second moment magnétique voisin sont une cause principale de relaxation nucléaire. L'opérateur d'interaction H_{DD} entre deux moments magnétiques de spin identique $\mu = \gamma \hbar S$ est donnée par la relation:

$$H_{DD} = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r^3} (\mathbf{S} \cdot \mathbf{S}' - 3 \frac{(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S}' \cdot \mathbf{r})}{r^2}) \quad (\text{A10.2})$$

qui, après développement, fait apparaître 6 contributions [V.39, p. 103, 268, 289] caractérisées chacune par une fonction F_k décrivant la position relative des deux spins et un opérateur A_k agissant sur les variables de spin:

$$H_{DD} = \sum_{k=0}^2 (F_k A_k + F_k^* A_k^*) \quad (\text{A10.3})$$

$$\begin{aligned} \text{avec:} \quad F_0 &= \frac{1-3\cos^2\theta}{r^3} & A_0 &= \frac{-3\gamma^2 \hbar}{2} \left[\frac{-2}{3} s_z s_z' + \frac{1}{6} (s_+ s_- + s_- s_+) \right] \\ F_1 &= \frac{\sin\theta \cos\theta \exp(-i\phi)}{r^3} & A_1 &= \frac{-3\gamma^2 \hbar}{2} [s_z s_+ + s_+ s_z'] \\ F_2 &= \frac{\sin^2\theta \exp(-2i\phi)}{r^3} & A_2 &= \frac{-3\gamma^2 \hbar}{2} \left[\frac{1}{2} s_+ s_+ \right] \end{aligned} \quad (\text{A10.4})$$

où r est la distance entre les deux noyaux auxquels correspondent les deux moments magnétiques, θ est l'angle que fait le vecteur \mathbf{r} et le vecteur champ magnétique \mathbf{B}_0 (dirigé conventionnellement selon z), et ϕ est la seconde coordonnée polaire décrivant l'orientation du vecteur \mathbf{r} dans le référentiel (x, y, z) . Ce développement est obtenu après avoir effectué la manipulation suivante: $s_+ = s_x + i s_y$, $s_- = s_x - i s_y$. Si l'on introduit ici la notion de fonction d'autocorrélation:

$$C_k(t) = \langle F_k^*(0) \cdot F_k(t+t') \rangle \quad (\text{A10.5})$$

qui correspond aux fluctuations moyennes des termes décrivant la réorientation du vecteur \mathbf{r} , ainsi que la densité spectrale correspondante $J_k(\omega)$ [V.39, p. 278], alors les vitesses de relaxation sont données par [V.39, p.289]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 S(S+1) [J_1(\omega) + J_2(2\omega)] \quad (\text{A10.6})$$

$$\frac{1}{T_2} = \gamma^4 \hbar^2 S(S+1) \left[\frac{3}{8} J_0(0) + \frac{15}{4} J_1(\omega) + \frac{3}{8} J_2(2\omega) \right] \quad (\text{A10.7})$$

Par conséquent, en associant une décroissance exponentielle à la fonction F_k , on obtient l'expression de $1/T_i$ après calcul des densités spectrales correspondantes:

$$C_k(t) = \langle |F_k(0)|^2 \rangle \exp(-t/\tau_c) \quad (\text{A10.8})$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 S(S+1) \left[\langle F_1^2 \rangle \frac{2\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} + \langle F_2^2 \rangle \frac{2\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2} \right] \quad (\text{A10.9a})$$

$$\frac{1}{T_2} = \gamma^4 \hbar^2 S(S+1) \left[\frac{3}{8} \langle F_0^2 \rangle 2\tau_c + \frac{15}{4} \langle F_1^2 \rangle \frac{2\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} + \frac{3}{8} \langle F_2^2 \rangle \frac{2\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2} \right] \quad (\text{A10.9b})$$

où τ_c est appelé temps de corrélation. Si $\omega^2\tau_c^2 \gg 1$, alors tous les termes sont directement proportionnels à τ_c , comme l'est $J_0(0)$. Le temps de relaxation transversale est donc notamment régi par les fluctuations de la fonction $F_0(t)$, pour laquelle le retour à l'état initial $F_0(\infty)=0$ est caractérisé par le temps de corrélation τ_c . Celui-ci est obtenu par intégration sous la courbe $F_0(t)$ de 0 à l'infini:

$$\int_0^{\infty} F_0(t) dt = \int_0^{\infty} A \exp(-t/\tau_c) dt = A\tau_c \quad (\text{A10.11})$$

On distinguera les mouvements de rotation qui modulent le champ intramoléculaire, des mouvements de translation qui influencent le champ extramoléculaire. Dans le cadre de ce chapitre, nous sommes concernés par le premier type de ces mouvements. Pour une paire de noyaux identiques dans une même molécule, la vitesse de relaxation transversale $1/T_2$ est donc proportionnelle à l'intégration portée sous la courbe $P_{2\alpha}(t)$, où α est un vecteur rejoignant les deux atomes considérés [V.39, p. 289; V.40].

Annexe 11. Spectroscopie de diffusion des neutrons [III.70, p.544; V.46]

Considérons un faisceau de neutrons thermiques (5-100 meV) de même énergie E envoyés sur une cible (système diffuseur). Un compteur détecte et mesure le nombre de neutrons diffusés dans une direction donnée en fonction de leur énergie E_s . La section efficace différentielle partielle $d^2\sigma/d\Omega dE_s$ est définie par le nombre de neutrons diffusés par seconde dans un angle solide $d\Omega$ de direction (θ, ϕ) et d'énergie comprise entre E_s et $E_s + dE_s$, divisé par $\Phi d\Omega dE_s$. Φ est le flux de neutrons incidents. Soit un neutron incident de vecteur d'onde \mathbf{k} envoyé sur un système caractérisé à l'état initial par la fonction d'onde χ_i . Après diffusion, le neutron est décrit par la fonction d'onde $\Psi_{\mathbf{k}'}$ et le système par χ_f . L'application de la règle d'or permet d'écrire la section efficace différentielle correspondant à la transition du système de l'état initial i vers l'état final f :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_s} \Big|_{ij} = \rho_i \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 | \langle \Psi_{\mathbf{k}'} \chi_f | V | \Psi_{\mathbf{k}} \chi_i \rangle |^2 \delta(E_i - E_f + E_0 - E_s) \quad (\text{A11.1})$$

où E_0 est l'énergie du neutron incident et E_s , l'énergie du neutron diffusé.

Le potentiel que ressent le neutron de par la présence du noyau a est de la forme $V_a(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)$ où \mathbf{r} représente les coordonnées du neutron et \mathbf{R}_a , les coordonnées du noyau a . Par conséquent, le potentiel total ressenti par le neutron incident est:

$$\sum_a V_a(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a) = V \quad (\text{A11.2})$$

Si le neutron est représenté par une onde plane $\Psi_{\mathbf{k}} = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$, alors:

$$\langle \Psi_{\mathbf{k}'} \chi_f | V | \Psi_{\mathbf{k}} \chi_i \rangle = \sum_a \int \chi_f^* \exp(-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}) V_a(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a) \chi_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{R}_a d\mathbf{r} \quad (\text{A11.3})$$

En effectuant le changement de variable $\mathbf{x}_a = \mathbf{r} - \mathbf{R}_a$, on écrit:

$$\langle \Psi_{\mathbf{k}'} \chi_f | V | \Psi_{\mathbf{k}} \chi_i \rangle = \sum_a \int \chi_f^* \exp(-i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{x}_a + \mathbf{R}_a)) V_a(\mathbf{x}_a) \chi_i \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x}_a + \mathbf{R}_a)) d\mathbf{R}_a d\mathbf{x}_a \quad (\text{A11.4})$$

$$= \sum_a \int \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_a) V_a(\mathbf{x}_a) d\mathbf{x}_a \int \chi_f^* \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_a) \chi_i d\mathbf{R}_a \quad (\text{A11.5})$$

$$= \sum_a V_a(\mathbf{K}) \langle \chi_f | \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_a) | \chi_i \rangle \quad (\text{A11.6})$$

avec $\mathbf{K}=\mathbf{k}-\mathbf{k}'$, et $V_a(\mathbf{K})$, la transformée de Fourier spatiale du potentiel $V_a(\mathbf{x}_a)$.

Finalement, en remplaçant dans l'expression (A11.1), on obtient:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_s}]_{ij} = \rho_i \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left| \sum_a V_a(\mathbf{K}) \langle \chi_f | \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_a) | \chi_i \rangle \right|^2 \delta(E_i - E_j + E_0 - E_s) \quad (\text{A11.7})$$

En exprimant la fonction *delta* sous sa forme intégrale et en considérant que $\hbar\omega=E_0-E_s$, alors:

$$\delta(E_i - E_f + E_0 - E_s) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i(E_f - E_i)t/\hbar) \exp(i\omega t) dt \quad (\text{A11.8})$$

Les égalités suivantes (annexe 9):

$$\exp(-iHt/\hbar) | \chi_i \rangle = \exp(-iEt/\hbar) | \chi_i \rangle \quad (\text{A11.9})$$

$$\langle \chi_f | \exp(-iHt/\hbar) = \langle \chi_f | \exp(-iEt/\hbar) \quad (\text{A11.10})$$

permettent d'exprimer l'intégrand selon la représentation d'Heisenberg, après avoir exprimé le potentiel $V_a(\mathbf{K})$ en terme de b_a , paramètre appelé longueur de diffusion:

$$V_a(\mathbf{K}) = b_a \frac{2\pi\hbar^2}{m} \quad (\text{A11.11})$$

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_s}]_{ij} = \rho_i \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_a \sum_{a'} b_a b_{a'} \langle \chi_i | \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_{a'}) | \chi_f \rangle \langle \chi_f | \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_a) | \chi_i \rangle \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i(E_f - E_i)t/\hbar) \exp(-i\omega t) dt \quad (\text{A11.12})$$

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_s}]_{ij} = \rho_i \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_a \sum_{a'} b_a b_{a'} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \chi_i | \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_{a'}) | \chi_f \rangle \langle \chi_f | \exp(iHt/\hbar) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_a) \exp(-iHt/\hbar) | \chi_i \rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (\text{A11.13})$$

La somme de cette dernière relation effectuée sur tous les états i pondérés et tous les états f :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_s} = \sum_i \rho_i \sum_f \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}]_{ij} \quad (\text{A11.14})$$

permet, en considérant l'égalité $\sum_f |f\rangle\langle f| = 1$, d'écrire:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_s}]_{ij} &= \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_a \sum_{a'} b_a b_{a'} \\ &\int_{-\infty}^{+\infty} \sum_i \rho_i \langle \chi_i | \exp(-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_{a'}) \exp(iHt/\hbar) \exp(i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_a) \exp(-iHt/\hbar) | \chi_i \rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (\text{A11.14}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_s} &= \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_a \sum_{a'} b_a b_{a'} \\ &\int_{-\infty}^{+\infty} \sum_i \rho_i \langle \chi_i | \exp(-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_{a'}(0)) \exp(i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_a(t)) | \chi_i \rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (\text{A11.15}) \end{aligned}$$

Cette dernière étape applique la représentation d'Heisenberg. La sommation pondérée sur tous les états i du terme entre crochets est en fait sa valeur moyenne:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_s} = \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_a \sum_{a'} b_a b_{a'} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \exp(-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_{a'}(0)) \exp(i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_a(t)) \rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (\text{A11.16})$$

Si l'on considère b , la valeur moyenne de b_a sur tous les isotopes et états de spin obtenue expérimentalement pour un élément donné, on peut simplifier le terme de droite de l'égalité précédente (A11.16):

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_s} &= \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} b^2 \sum_a \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \exp(-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_a(0)) \exp(i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_a(t)) \rangle \exp(-i\omega t) dt \\ &+ \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} (b)^2 \sum_a \sum_{a' \neq a} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \exp(-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_{a'}(0)) \exp(i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_a(t)) \rangle \exp(-i\omega t) dt \\ &+ \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} (b)^2 \sum_a \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \exp(-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_a(0)) \exp(i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_a(t)) \rangle \exp(-i\omega t) dt \end{aligned}$$

$$-\frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} (b)^2 \sum_a \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \exp(-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_a(0)) \exp(i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_a(t)) \rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (\text{A11.17})$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_s} &= \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} [b^2 - (b)^2] \sum_a \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \exp(-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_a(0)) \exp(i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_a(t)) \rangle \exp(-i\omega t) dt \\ &+ \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} (b)^2 \sum_a \sum_{a'} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \exp(-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_{a'}(0)) \exp(i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_a(t)) \rangle \exp(-i\omega t) dt \end{aligned} \quad (\text{A11.18})$$

où $\sigma_{\text{inc}} = 4\pi [b^2 - (b)^2]$ et $\sigma_{\text{coh}} = 4\pi (b)^2$.

Le premier terme de la somme est appelé section efficace de diffusion incohérente et dépend seulement de la corrélation entre les positions d'un même noyau en fonction du temps. Le second terme, appelé section efficace de diffusion cohérente, dépend de la corrélation entre les positions de mêmes noyaux en fonction du temps mais aussi de la corrélation entre les positions de différents noyaux en fonction du temps. Quelques valeurs de σ sont reproduites dans le tableau suivant:

nuclide	σ_{coh} (barn) ^a	σ_{inc} (barn)
¹ H	1.8	80.2
² H	5.6	2.0
¹⁶ O	4.2	0.0

^a1barn = 10⁻²⁴ cm².

L'analyse par diffusion de neutrons est donc très sensible aux mouvements impliquant des atomes d'hydrogène, puisque ceux-ci sont caractérisés par une valeur élevée de σ_{inc} .

L'expression (A11.18) nous montre que la section efficace associée à la diffusion de neutrons est du type:

$$\langle \exp(-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_{a'}(0)) \exp(i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_a(t)) \rangle \quad (\text{A11.19})$$

On définit habituellement [V.46b-V.48] la fonction intermédiaire de diffusion incohérente $I_i(\mathbf{K},t)$ telle que:

$$I_i(\mathbf{K},t) = \frac{1}{N} \sum_{a=1}^N \langle \exp(-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_a(0)) \exp(i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_a(t)) \rangle \quad (\text{A11.20})$$

où N est le nombre de noyaux diffuseurs dans le système, ainsi que les transformées spatiales et temporelles:

$$G_i(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} I_i(\mathbf{K}, t) \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{K} \quad (\text{A11.21})$$

$$S_i(\mathbf{K}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} I_i(\mathbf{K}, t) \exp(-i\omega t) dt \quad (\text{A11.22})$$

$S_i(\mathbf{K}, \omega)$ est appelée fonction de diffusion incohérente du système et $G_i(\mathbf{r}, t)$ est appelée fonction de corrélation de paires dépendante du temps, ou fonction de corrélation de Van Hove [V.48]. Cette fonction décrit la corrélation entre la présence d'un noyau à la position $\mathbf{r}' + \mathbf{r}$ au temps $t' + t$ et la présence de ce noyau à la position \mathbf{r}' au temps t' , moyennée sur \mathbf{r}' . Les neutrons sont donc utilisés pour sonder à la fois le comportement temporel et spatial d'un système:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_s} \Big|_{\text{inc}} = \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{\sigma_{\text{inc}}}{4\pi} N S_i(\mathbf{K}, \omega) \quad (\text{A11.23})$$

De même que pour le traitement de la spectroscopie IR, l'établissement de la fonction $S_i(\mathbf{K}, -\omega)$ [V.46b, p. 65; V.47-V.49]:

$$S_i^Q(\mathbf{K}, -\omega) = \exp(-\hbar\omega\beta) S_i^Q(\mathbf{K}, \omega) \quad (\text{A11.24})$$

permet d'établir la correction quantique à appliquer à la valeur classique $S_i^C(\mathbf{K}, \omega)$:

$$S_i^Q(\mathbf{K}, \omega) = \exp(\hbar\omega\beta/2) S_i^C(\mathbf{K}, \omega) \quad (\text{A11.25})$$

Considérons la théorie classique du mouvement de particules dans un liquide pour lequel chacune d'entre elles possède une vitesse et une position connues à chaque instant. Nous allons voir que la diffusion inélastique incohérente des neutrons est reliée à la fonction d'autocorrélation des vitesses des centres diffuseurs.

Soit le spectre de fréquences $J(\omega)$ calculé par TF de la fonction d'autocorrélation $C_{pH}(t)$ des vitesses adoptées par les atomes d'hydrogène:

$$J(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} C_{pH}(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (\text{A11.26a})$$

$$J(\omega) = \frac{m}{2 \cdot 3\pi kT} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (\text{A11.26b})$$

Si l'on considère l'approximation Gaussienne classique pour la fonction de distribution $G_i^C(r,t)$:

$$G_i^C(r,t) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2(t))^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2(t)}\right) \quad (\text{A11.27})$$

alors, la fonction intermédiaire va se calculer selon la relation:

$$I_i^C(K,t) = \int_0^{+\infty} \frac{1}{(2\pi\sigma^2(t))^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2(t)}\right) \exp(iK.r) dr \quad (\text{A11.28a})$$

$$I_i^C(K,t) = \int_0^{+\infty} 4\pi r^2 \frac{1}{(2\pi\sigma^2(t))^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2(t)}\right) dr \int_0^\pi \sin\theta \exp(iK.r.\cos\theta) d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \quad (\text{A11.28b})$$

en tenant compte lors de la résolution de l'égalité: $\int_0^\infty x e^{-a^2x^2} \sin(mx) dx = \frac{m\pi^{1/2}}{4a^3} e^{-m^2/4a^2}$ ($a>0$):

$$I_i^C(K,t) = \exp\left(-\frac{K^2 \sigma^2(t)}{2}\right) \quad (\text{A11.28c})$$

Le déplacement quadratique moyen des noyaux est quant à lui donné par l'égalité:

$$\langle r^2(t) \rangle = 4\pi \int_0^\infty r^4 G_i^C(r,t) dr = 2 \cdot 3 \sigma^2(t) \quad (\text{A11.29})$$

D'après la relation (V.B.33f):

$$\langle r^2(t) \rangle = 2 \int_0^t \langle v(0) \cdot v(t') \rangle (t-t') dt' \quad (\text{A11.30a})$$

$$\langle r^2(t) \rangle = 2t \int_0^t C_p(t') dt' - 2 \int_0^t C_p(t') t' dt' \quad (\text{A11.30b})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle r^2(t) \rangle = 2 \int_0^t C_p(t') dt' + 2t C_p(t) - 2 C_p(t) t \quad (\text{A11.30c})$$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \langle r^2(t) \rangle = 2 C_p(t) \quad (\text{A11.30d})$$

Le but que l'on désire atteindre consiste à établir une relation entre la fonction de diffusion $S_i^C(\mathbf{K}, \omega)$ et le spectre $J(\omega)$. Le développement en série de l'exponentielle apparaissant dans la relation (A11.28c) permet d'écrire:

$$I_i^C(\mathbf{K}, t) = 1 - \frac{1}{2} K^2 \sigma^2(t) + \dots \quad (\text{A11.31a})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} I_i^C(\mathbf{K}, t) = -\frac{1}{2} K^2 \frac{\partial}{\partial t} \sigma^2(t) \quad (\text{A11.31b})$$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} I_i^C(\mathbf{K}, t) = -\frac{1}{2} K^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \sigma^2(t) \quad (\text{A11.31c})$$

$$\begin{aligned} \lim_{K \rightarrow 0} -\frac{2}{K^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} I_i^C(\mathbf{K}, t) &= \frac{\partial}{\partial t^2} \sigma^2(t) \\ &= \frac{1}{6} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \langle r^2(t) \rangle && \text{d'après (A11.29)} \\ &= \frac{1}{3} \langle v(0) \cdot v(t) \rangle && \text{d'après (A11.30d)} \\ &= \frac{kT}{m} \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) \exp(i\omega t) d\omega && \text{d'après (A11.26b)} \end{aligned} \quad (\text{A11.31d})$$

Or, en conséquence de la relation (A11.22), la fonction intermédiaire I est la transformée de Fourier inverse de S :

$$I_i^C(\mathbf{K}, t) = \bar{h} \int_{-\infty}^{+\infty} S_i^C(\mathbf{K}, \omega) \exp(i\omega t) d\omega \quad (\text{A11.32})$$

En dérivant cette équation par rapport au temps, on écrit:

$$\frac{\partial}{\partial t} I_i^C(\mathbf{K}, t) = \bar{h} \int_{-\infty}^{+\infty} S_i^C(\mathbf{K}, \omega) i\omega \exp(i\omega t) d\omega \quad (\text{A11.33a})$$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} I_i^C(\mathbf{K}, t) = -\bar{h} \int_{-\infty}^{+\infty} S_i^C(\mathbf{K}, \omega) \omega^2 \exp(i\omega t) d\omega \quad (\text{A11.33b})$$

La limite de l'expression précédente prise pour K tendant vers 0 permet, après comparaison avec la relation (A11.31d), d'établir l'égalité suivante:

$$J(\omega) = \frac{2m\hbar}{kT} \omega^2 \lim_{K \rightarrow 0} \frac{S_i^C(K, \omega)}{K^2} \quad (\text{A11.34})$$

Par conséquent, la mesure de la section efficace incohérente en fonction de la valeur K pour une fréquence fixée ω permet théoriquement d'obtenir, après extrapolation en $S_i^C(K, \omega)/K^2 = 0$, le spectre de fréquence $J(\omega)$.

La fonction de diffusion incohérente $S_i^C(K, \omega)$ peut être obtenue analytiquement sur base de l'approximation Gaussienne. En effet, si l'on considère la relation (A11.28c), la fonction $S_i^C(K, \omega)$ obtenue par transformation de Fourier de $I_i^C(K, t)$ est exprimée sous le formalisme bien connu d'une courbe Lorentzienne:

$$S_i^C(K, \omega) = \frac{1}{\pi\hbar} \frac{K^2 D}{(K^2 D)^2 + \omega^2} \quad (\text{A11.35})$$

après avoir effectué la substitution: $\sigma^2(t) = 2Dt$.

Abréviations

A	Zéolithe A
BET	Brunauer-Emmett-Teller (physisorption de plusieurs couches)
BI	Bond Increment
BNS	Potentiel d'interaction H ₂ O-H ₂ O (annexe 2)
cdm	Centre de masse
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap
C _F (t)	Fonction d'autocorrélation des forces
C _J (t)	Fonction d'autocorrélation des moments angulaires
C _M (t)	Fonction d'autocorrélation des moments dipolaires totaux
C _p (t)	Fonction d'autocorrélation des vitesses linéaires ou impulsions
C _Γ (t)	Fonction d'autocorrélation des moments de force
CC	Potentiel d'interaction H ₂ O-H ₂ O à 3 corps (Clementi-Corongiu)
CI	Interaction de configuration
CLI	Clinoptilolite
CPU	Central Processing Unit
C _v	Chaleur spécifique à volume constant
DCC	Potentiel d'interaction H ₂ O-H ₂ O à 4 corps (Dietrich-Clementi-Corongiu)
DM	Dynamique moléculaire
EISF	Fonction intermédiaire de diffusion élastique
EPEN	Empirical Potentials based on interactions of Electrons and Nuclei
FAU	Faujasite (Si/Al = 2.3)
FDR	Fonction de distribution radiale
FER	Ferrière
FFT	Fast Fourier Transform
FIR	Infra-rouge lointain (Far Infra-Red)
HF	Hartree-Fock
IR	Infra-rouge
IM	Convention de l'image minimale
KM	Kirkwood-Müller
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LF	Algorithme d'intégration Leap-Frog
LJ	Potentiel de Lennard-Jones
LJD	Potentiel de Lennard-Jones et Devonshire
MC	Monte Carlo
MCY	Potentiel d'interaction H ₂ O-H ₂ O (Matsuoka-Clementi-Yoshimine)
MCYL	Potentiel d'interaction H ₂ O-H ₂ O (Matsuoka-Clementi-Yoshimine-Lie)
MNDO	Modified Neglect of Differential Overlap
MO	Molecular Orbitals

MOR	Mordénite
MSD	Déplacement quadratique moyen (Mean Square Displacement)
N	Nombre de molécules d'eau
NAT	Nombre d'atomes constituant le modèle zéolithique
P	Espace de phases
PBC	Conditions de périodicité aux limites (Periodic Boundary Conditions)
PC	Algorithme d'intégration prédicteur-correcteur
PS	Echantillonnage préférentiel en simulation MC (Preferential Sampling)
$P_1(t)$	Fonction de corrélation du polynome de Legendre au premier ordre du produit scalaire de deux vecteurs unitaires $\mathbf{u}(t)$.
$P_2(t)$	Fonction de corrélation du polynome de Legendre au second ordre du produit scalaire de deux vecteurs unitaires $\mathbf{u}(t)$.
Q2PC	Algorithme d'intégration des quaternions au second ordre et algorithme prédicteur correcteur
QPEN	Quantum mechanical Potentials based on interactions of Electrons and Nuclei
R	Potentiel d'interaction H ₂ O-H ₂ O (annexe 2)
RF	Méthode du champ réactionnel (Reaction Field)
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SCF	Self-Consistent Field
SE	Sommes d'Ewald
SMC	Méthode d'échantillonnage Smart Monte Carlo
SPC	Potentiel d'interaction H ₂ O-H ₂ O (annexe 2)
ST2	Potentiel d'interaction H ₂ O-H ₂ O (annexe 2)
TF	Transformée de Fourier
TIP..	Transferable Interaction Potential
TIP(4P)	Potentiel d'interaction H ₂ O-H ₂ O (annexe 2)
u. a.	Unité atomique
U_c	Energie potentielle d'interaction ou de configuration
US-Ex	Ultra Stable - Exchanged (zéolithe Y désaluminée)
W/W	Energie d'interaction eau-eau
W/Z	Energie d'interaction eau-zéolithe
X	Zéolithe de type faujasite de rapport Si/Al = 1-1.5
Y	Zéolithe de type faujasite de rapport Si/Al = 1.5-3
Z	Fonction de partition
Z_c	Intégrale de configuration
ZPE	Zero Point Energy
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil p. 5
1D, 2D, 3D	Une, deux ou trois dimensions
8T, 10T	Symbole caractérisant tout ce qui relatif aux canaux zéolithiques dont le diamètre est délimité par 8 ou 10 sites tétraédriques

Publications relatives à cette thèse

1. L. Leherte, D. P. Vercauteren, E. G. Derouane, J.-M. André,
Monte Carlo Simulations of Water Interaction with a Ferrierite Type Zeolite Structure, dans:
Innovation in Zeolite Materials Science, Eds. P. J. Grobet *et al.*, Elsevier, Amsterdam 1988,
p.293.
2. L. Leherte, G. C. Lie, K. N. Swamy, E. Clementi, E. G. Derouane, J.-M. André,
Determination of the Self-Diffusion Coefficient of water in Ferrierite by Molecular
Dynamics,
Chem. Phys. Lett. 145, 237 (1988).
3. L. Leherte, J.-M. André, D. P. Vercauteren, E. G. Derouane,
Effects of long-Range Interactions in Zeolite-like Systems: Interaction Energies and Self-
Diffusion Coefficient of Water in Ferrierite from Molecular Dynamics Simulation, J. Mol.
Catal. 54, 426 (1989).
4. L. Leherte, D. P. Vercauteren, E. G. Derouane, G. C. Lie, E. Clementi, J.-M. André,
Effects of long-Range Interactions in Zeolite-like Systems: Dynamical Behavior of Water in
Ferrierite from Molecular Dynamics Simulation, dans: Zeolites: Facts, Figures, Future, Eds.
P. A. Jacobs, R. A. van Santen, Elsevier, Amsterdam 1989, p.773.
5. E. G. Derouane, L. Leherte, D. P. Vercauteren, A. A. Lucas, J.-M. André,
On the Origin of an External Surface Barrier to Sorption in Microporous Solids: Reply to F.
Vigné-Maeder, J. Catal. 119, 266 (1989).
6. E. G. Derouane, J.-M. André, L. Leherte, P. J. Galet, D. Vanderveken, D. P. Vercauteren,
J. G. Fripiat,
A Theoretical View and Approach to the Physics and Chemistry of Zeolites and Molecular
Sieves, dans: Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis, Ed. J. B. Moffat, Van
Nostrand Reinhold, New York, sous presse.
7. L. Leherte, J.-M. André, E. G. Derouane, D. P. Vercauteren,
Study of the Water Behavior into a Ferrierite Zeolite by Molecular Dynamics Simulations,
Computers & Chemistry, (1990), sous presse.

Table de conversion et constantes physiques

Rayon de Bohr	a_0	$0.529177 \cdot 10^{-10} \text{ m}$		
Vitesse de la lumière dans le vide	c	$299792458 \text{ m.s}^{-1}$		
Permittivité du vide	ϵ_0	$8.854187817 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$		
Charge de l'électron	e	$1.60217733 \cdot 10^{-19} \text{ Cb}$		
Hartree (énergie)	E_H	$4.3597482 \cdot 10^{-18} \text{ J}$		
Constante de Planck	h	$6.6260755 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$		
Constante de Boltzmann	k	$1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$		
Masse de l'électron au repos	m_e	$9.1093897 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$		
Nombre d'Avogadro	N	$6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$		
<table border="1"> <tbody> <tr> <td> <p>Energie</p> <p>1 calorie = 4.184 J</p> <p>1 eV = 1.60217733 J</p> <p>1 u. a. = $4.360 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 627.5 \text{ kcal. mol}^{-1}$</p> <p>Longueur</p> <p>1 u. a. = $0.529177 \cdot 10^{-10} \text{ m}$</p> </td> <td> <p>Temps</p> <p>1 ps = 10^{-12} s</p> <p>1 fs = 10^{-15} s</p> <p>Surface</p> <p>1 barn = 10^{-24} cm^2</p> </td> </tr> </tbody> </table>			<p>Energie</p> <p>1 calorie = 4.184 J</p> <p>1 eV = 1.60217733 J</p> <p>1 u. a. = $4.360 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 627.5 \text{ kcal. mol}^{-1}$</p> <p>Longueur</p> <p>1 u. a. = $0.529177 \cdot 10^{-10} \text{ m}$</p>	<p>Temps</p> <p>1 ps = 10^{-12} s</p> <p>1 fs = 10^{-15} s</p> <p>Surface</p> <p>1 barn = 10^{-24} cm^2</p>
<p>Energie</p> <p>1 calorie = 4.184 J</p> <p>1 eV = 1.60217733 J</p> <p>1 u. a. = $4.360 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 627.5 \text{ kcal. mol}^{-1}$</p> <p>Longueur</p> <p>1 u. a. = $0.529177 \cdot 10^{-10} \text{ m}$</p>	<p>Temps</p> <p>1 ps = 10^{-12} s</p> <p>1 fs = 10^{-15} s</p> <p>Surface</p> <p>1 barn = 10^{-24} cm^2</p>			