



**HAL**  
open science

# Modélisation théorique et expérimentale du mécanisme de conduction protonique dans un clathrate hydrate ionique

Laura Bedouret

► **To cite this version:**

Laura Bedouret. Modélisation théorique et expérimentale du mécanisme de conduction protonique dans un clathrate hydrate ionique. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013. Français. NNT : 2013BOR14752 . tel-00821882

**HAL Id: tel-00821882**

**<https://theses.hal.science/tel-00821882>**

Submitted on 13 May 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Laura, BEDOURET

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : CHIMIE PHYSIQUE

## **MODELISATION THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DU MECANISME DE CONDUCTION PROTONIQUE DANS UN CLATHRATE HYDRATE IONIQUE**

Directeur de recherche : A. Desmedt

Soutenue le : 25/01/2013

Devant la commission d'examen formée de :

M. BORGIS, Daniel	ENS, Paris	Directeur de recherche CNRS	Rapporteur
Mme.LYONNARD, Sandrine	INAC, Grenoble	Chercheur CEA	Rapporteur
M. JUDEINSTEIN, Patrick	LLB, Saclay	Directeur de recherche CNRS	Président du jury
M. OLLIVIER, Jacques	ILL, Grenoble	Chercheur	
<u>M. GUILLAUME, François</u>	ISM, Talence	Directeur de recherche	
M. DESMEDT, Arnaud	ISM, Talence	Chargé de recherche CNRS	



## Résumé

Les clathrates hydrates sont des solides cristallins constitués d'un réseau de molécules d'eau reliées tétraédriquement par liaisons hydrogène et ménageant des cavités où sont encagées des molécules dites invitées. Dans le cas de molécules invitées acides ou basiques, ces composés présentent d'importantes propriétés de conductivité, qui ont été attribuées à la délocalisation de l'excès ou du défaut de protons le long du réseau hôte aqueux. L'objet de cette thèse a consisté en l'étude du mécanisme à l'origine de cette délocalisation à travers l'exemple du clathrate hydrate d'acide hexafluorophosphorique adoptant une structure s-VII. Selon le modèle de Grotthuss, la diffusion à longue distance de protons résulte de leur transfert d'un oxygène à l'autre, assisté par la réorientation des molécules d'eau voisines. Ces différents processus dynamiques impliquent une large gamme d'échelle de temps allant de la nanoseconde à la picoseconde. Une méthodologie combinant une approche expérimentale (diffusion quasiélastique des neutrons et résonance magnétique nucléaire) et des simulations de dynamique moléculaire « ab initio » (approximation DFT) a donc été mise en œuvre. Par ailleurs, la propriété de conduction protonique de clathrates hydrates d'acide hexafluorophosphorique dépendant de leur teneur en eau, ces différentes étapes ont été étudiées dans le cas de plusieurs concentrations différentes.

Des expériences de  $^1\text{H}$ -PFG RMN ont permis de caractériser la diffusion à longue distance des protons de clathrates hydrates  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HPF}_6\text{-}6.5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  par des coefficients de diffusion respectifs de  $2,68.10^{-8}\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ,  $3,72.10^{-6}\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$  et  $3,85.10^{-6}\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$  à 275K et une énergie d'activation de  $0,13\pm 0,2\text{eV}$  pour le premier et  $0,19\pm 0,04\text{eV}$  pour les deux autres. Les expériences de diffusion quasiélastique des neutrons (QENS) ont mis en évidence des coefficients de diffusion des protons en accord avec ceux déduits d'après les expériences de RMN. De plus, les mécanismes microscopiques de cette diffusion à longue distance des protons ont été modélisés par un modèle de saut entre plusieurs sites (Chudley-Elliot) distants d'environ  $2.75\text{\AA}$ , c'est-à-dire de l'ordre de la distance entre deux oxygènes d'un réseau aqueux adoptant une structure s-VII. Enfin, des simulations de MD-DFT d'une maille de clathrate  $\text{HPF}_6\text{-}6\text{H}_2\text{O}$  de structure s-VII ont été effectuées pendant 500ps dans l'ensemble NVT à 230K, 255K et 300K. Des coefficients de diffusion de l'ordre de  $10^{-7}\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ , i.e en accord avec ceux obtenus expérimentalement, ont été déduits des trajectoires atomiques.

La combinaison de l'analyse des simulations de MD-DFT et des expériences QENS a conduit à une description des processus élémentaires impliqués dans la diffusion à longue distance des protons. Deux mouvements localisés des protons ont été identifiés : les réorientations des molécules d'eau et celles des ions hydroniums. D'après les simulations de dynamique moléculaire, les réorientations de ces deux types de molécules correspondent à un modèle décrivant des sauts de protons entre quatre sites tétraédriques respectivement distants de  $1,47\text{\AA}$  et  $1,6\text{\AA}$  pour les molécules d'eau et les ions hydroniums. A  $300\text{K}$ , les temps de résidence des protons sur chacun de ces sites ont été obtenus de l'ordre de  $47,2\text{ps}$  pour les molécules d'eau et  $14,2\text{ps}$  pour les ions hydroniums. Les résultats expérimentaux indiquent également la réorientation des ions hydroniums suivant un modèle de saut entre quatre sites tétraédriques distants de  $1,66\text{\AA}$  et sur lesquels les protons résident en moyenne  $0,98\text{ps}$  à  $230\text{K}$  et  $0,82\text{ps}$  à  $255\text{K}$ . Les réorientations des molécules d'eau correspondent quant à elles à un modèle de saut entre deux sites distants de  $1,6\text{\AA}$  et impliquent des temps de résidence moyens variant de  $20,3\text{ps}$  à  $230\text{K}$  à  $3,3\text{ps}$  à  $280\text{K}$ . Enfin, d'après les trajectoires de MD-DFT, le transfert de proton d'un oxygène à l'autre implique des temps inférieurs à plusieurs centaines de femtosecondes, c'est-à-dire plus courts que ceux des réorientations moléculaires. L'ensemble de ces observations tendent à valider l'hypothèse selon laquelle les réorientations des molécules d'eau constituent le pas limitant du processus à l'origine de la diffusion à longue distance des protons dans des solides aqueux ioniques.

# Theoretical and experimental modeling of the protonic conduction in an ionic clathrate hydrate

## Abstract

Clathrate hydrates are crystals formed by a framework of H-bonded water molecules containing inclusion cavities within which guest molecules are located. The confinement of acidic or basic guest molecules within correspondingly cationic or anionic water substructure leads to an important delocalization of the proton excess or defect, which induces a high conductivity. The aim of this work was to study of the elementary mechanism driving the proton delocalization in the s-VII host substructure of hexafluorophosphoric acid clathrate hydrate. According to the Grotthuss mechanism, long range proton diffusion results of events of proton transfers from an oxygen atom to another, which is assisted by molecular reorientations of surrounding water molecules. These dynamical processes involve a broad time scale ranging from nanosecond to picosecond. A methodology combining experiments (neutron scattering and nuclear magnetic resonance) and “ab initio” molecular dynamics simulations (DFT approximation) was so employed in order to develop a model describing this mechanism and also to quantitatively characterize each elementary step. Besides, as the protonic conduction of hexafluorophosphoric acid clathrate hydrates depends on the water concentration, chemical composition issue has been explored.

Long-range proton diffusion coefficients of  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HPF}_6\text{-}6.5\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  clathrate hydrate samples were measured by means of  $^1\text{H}$ -PFG NMR experiments at 275K as  $2.68 \cdot 10^{-8} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $3.72 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  and  $3.85 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  respectively, as activation energy was determined about  $0.13 \pm 0.2 \text{eV}$  for the former and  $0.19 \pm 0.04 \text{eV}$  for the two last ones. Quasi-elastic neutron scattering (QENS) experiments have provided diffusion coefficients in good agreement with those obtained from NMR. Moreover, the microscopic mechanism of this long range proton diffusion has been modeled with a Chudley-Elliot jump diffusion model with a 2.75Å jump characteristic distance (which is about the oxygen-oxygen distance in a structure s-VII aqueous framework). Finally, DFT molecular dynamic simulations (MD-DFT) have been performed in the NVT ensemble on one unit cell of  $\text{HPF}_6\text{-}6\text{H}_2\text{O}$  s-VII structure at 230K, 255K and 300K during 500ps. Proton diffusion coefficients of

$ca.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ , in good agreement with experimental results, were deduced from the atomic trajectories.

The combination of MD-DFT simulations and of the QENS experiments analysis yields the description of the elementary dynamical processes involved in the long-range proton diffusion. Two different localized proton motions have been identified: water molecules reorientations and hydronium ions reorientations. According to the simulations, both reorientations match with a four tetrahedral sites jump model with characteristic jump distances of 1.47Å for water molecules and of 1.6Å for the hydronium ions. The characteristic reorientational times at 300K are 47,2ps for water molecules and 14,2ps for hydronium ions. Experimental results also indicate that hydronium ions follow a four tetrahedral sites jump model, with characteristic distances of 1.66Å and characteristic times ranging from 0.98ps at 230K to 0.82ps at 255K. Moreover, water reorientations match with a two sites jump model with characteristic times ranging from 20,3ps at 230K to 3,3ps at 280K and characteristic distance of 1.6Å. Finally, from the MD-DFT trajectories, proton transfer between oxygen atoms involve a timescale lower than 500fs, i.e. shorter than molecular reorientations. Thus, numerical simulations and neutron scattering experiments converge towards the same result: water reorientations is the limiting step of the process driving the long range proton diffusion in ionic clathrate hydrates, which is in good agreement with the literature hypothesis only build on the basis of theoretical investigations.

### **Mots clés :**

Clathrate, Hydrate, acide hexafluorophosphorique, Grotthuss, Résonance magnétique nucléaire,  $^1\text{H}$  PFG RMN, Diffusion des neutrons, QENS, dynamique moléculaire, DFT, réorientation moléculaire, transfert de proton.

### **Key notes :**

Clathrate, Hydrate, hexafluorophosphoric acid, Grotthuss, Nuclear magnetic resonance,  $^1\text{H}$  PFG NMR, neutron scattering, QENS, molecular dynamics, DFT, molecular reorientation, proton transfer.

Cette thèse a été préparée en collaboration entre :

Le groupe de spectroscopie moléculaire, Institut des sciences moléculaires, UMR5255 CNRS-  
Université Bordeaux I, 351 cours de la Libération, F-33405 Talence, France

et

The High Resolution Time Of Flight group, Institut Laué Langevin, BP 156, 6rue Jules  
Horowitz, 38042 Grenoble Cedex 9, France



# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les directeurs de l'institut Laué Langevin, MM A. Harrisson et J. L. Martinez, ainsi que MM H. Schober et H. Mutka, directeurs successifs du groupe temps de vol de l'ILL, pour m'avoir accueilli au sein leur institution. De la même manière, mes remerciements vont également à M. P. Garrigues, directeur de l'institut des sciences moléculaires, sans oublier F. Guillaume et V. Rodriguez, dont l'acuité des remarques, en particulier dans le cadre de la préparation de la soutenance de thèse, m'a été très utile.

J'aimerais par ailleurs exprimer ma gratitude à Arnaud Desmedt pour toute son aide, tant sur le plan scientifique que moral. Merci de m'avoir fait confiance, encouragé et conseillé tout au long de ces trois années, et merci pour les discussions scientifiques ayant enflammé nombres d'après midi. Je remercie également Jacques Ollivier pour son encadrement lors de mon séjour à l'ill et la liberté qu'il m'a accordée dans l'orientation de mes recherches. Par ailleurs, je tiens à exprimer ma reconnaissance à Patrick Judeinstein pour son enseignement très complet, aussi bien théorique que pratique, du fonctionnement d'expériences de RMN. J'adresse enfin mes remerciements à M. A. Gonzalez, E. Pellegrini et D. Richard pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté concernant l'utilisation des différents logiciels (nMoldyn, LAMP ...) nécessaires à l'interprétation et au traitement de mes données, ainsi qu'à M. Daniel Borgis et Mme Sandrine Lyonnard d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse et de faire partie du jury.

D'un point de vue plus personnel, je tiens pour finir à remercier tout particulièrement ma famille (dont Joelle Begoule fait évidemment partie) ainsi qu'Anne Lavalette, Nathalie Groulard, Mickael Rouzic, Anne Létondor, Ingrid Lajus, Damien Freson, Ronan Becheler, Anne-Laure Pailloux, Etienne et Estelle Kargol, et tous les autres pour m'avoir supporté (dans les deux sens du terme) tout au long de cette thèse. Merci de m'avoir remonté le moral (ou les bretelles, parfois) lorsque j'en avais besoin et merci de m'avoir changé les idées et sorti le nez des clathrates pour respirer de temps en temps.

# Table des matières

Introduction.....	1
<b>I. <u>Présentation du sujet d'étude : contexte et enjeux</u>.....</b>	<b>5</b>
<b>1-1 Les Clathrates Hydrates</b> .....	<b>7</b>
1-1-1 Présentation générale.....	8
1-1-2 Principales problématiques scientifiques et applications industrielles.....	13
1-1-3 Cas des clathrates hydrates ioniques .....	16
<b>1-2 Conduction protonique dans les clathrates hydrates ioniques</b> .....	<b>19</b>
1-2-1 Mécanismes à l'origine de la diffusion des protons de systèmes aqueux .....	19
1-2-2 Facteurs influençant la diffusion des protons dans les clathrates hydrates .....	24
1-2-3 Echelles de temps impliquées dans la diffusion des protons.....	29
<b>1-3 Problématique</b> .....	<b>33</b>
1-3-1 Choix et description des systèmes étudiés .....	34
1-3-2 Méthodologie.....	36
<b>II. <u>Techniques expérimentales et méthodes de simulation</u> .....</b>	<b>39</b>
<b>2-1 Résonance magnétique nucléaire (RMN)</b> .....	<b>42</b>
2-1-1 Aspects théoriques de la résonance magnétique nucléaire.....	42
2-1-2 Notions d'interprétation d'un spectre RMN.....	47
2-1-3 Aspects expérimentaux de l'acquisition d'un signal RMN.....	52
2-1-4 Détails des expériences réalisées.....	57
<b>2-2 Diffusion quasiélastique des neutrons</b> .....	<b>58</b>
2-2-1 Principe et rappels théoriques.....	58
2-2-2 Séparation des différentes composantes de la loi de diffusion incohérente.....	62
2-2-3 Facteur de structure incohérent élastique et résolution énergétique.....	63
2-2-4 Expression de la loi de diffusion incohérente .....	65
<b>2-3 Simulations de dynamique moléculaires</b> .....	<b>67</b>
2-3-1 Simulation de dynamique moléculaire classique .....	67
2-3-2 Simulations utilisant la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) .....	74
2-3-3 Ensemble thermodynamique et outils de contrôle des paramètres.....	78

III.	<u>Caractérisation des échantillons étudiés expérimentalement et des systèmes simulés</u> .....	<b>83</b>
	<b>3-1 Préparation et contrôle des échantillons</b> .....	<b>86</b>
	3-1-1 Préparation des échantillons.....	86
	3-1-2 Contrôle de la composition des échantillons à l'état liquide.....	86
	3-1-3 Cristallisation et considérations structurales.....	91
	<b>3-2 Transitions structurales et dynamiques</b> .....	<b>96</b>
	3-2-1 Evolution en température des spectres de RMN du proton.....	96
	3-2-2 Scan élastique de diffusion des neutrons.....	99
	<b>3-3 Intégrité des clathrates simulés</b> .....	<b>103</b>
	3-3-1 Construction des systèmes initiaux.....	104
	3-3-2 Simulations de dynamique moléculaire classiques.....	105
	3-3-3 Simulations de dynamique moléculaire quantiques utilisant la DFT.....	112
IV.	<u>Mouvements diffusifs à longue distance</u> .....	<b>117</b>
	<b>4-1 RMN en gradient de champ pulsé et coefficients de diffusion</b> .....	<b>120</b>
	4-1-1 Caractérisation des mouvements à longue distance des protons.....	120
	4-1-2 Comparaison aux valeurs de la littérature et discussion.....	126
	<b>4-2 Diffusion quasiélastique des neutrons</b> .....	<b>129</b>
	4-2-1 Sélection des résolutions instrumentales étudiées.....	129
	4-2-2 Etude de l'échantillon HPF <sub>6</sub> -4.7H <sub>2</sub> O.....	131
	4-2-3 Etude de l'échantillon HPF <sub>6</sub> -7.67H <sub>2</sub> O.....	133
	<b>4-3 Simulations DFT HPF<sub>6</sub>-6H<sub>2</sub>O</b> .....	<b>137</b>
	4-3-1 Déplacements carrés moyens des atomes et coefficients d'autodiffusion.....	137
	4-3-2 Lois de diffusion translationnelles.....	139
V.	<u>Mouvements diffusifs localisés</u> .....	<b>145</b>
	<b>5-1 Observations préliminaires</b> .....	<b>148</b>
	5-1-1 Lois de diffusion relative aux mouvements localisés des protons.....	148
	5-1-2 Etude phénoménologique des spectres QENS.....	151
	<b>5-2 Adaptation de modèles aux spectres QENS</b> .....	<b>155</b>
	5-2-1 Sélection des modèles les plus plausibles.....	155

5-2-2	Ajustement des taux de saut des protons.....	158
5-2-3	Ajustement des distances de saut des protons .....	162
<b>5-3</b>	<b>Etude des simulations DFT .....</b>	<b>165</b>
5-3-1	Analyse des trajectoires.....	165
5-3-2	Calcul des lois de diffusion intermédiaires .....	166
	<b>Conclusion.....</b>	<b>173</b>
	<b>Annexes.....</b>	<b>177</b>
	<b>Annexe A</b> : Récapitulatif des conditions expérimentales et de simulation.....	179
	<b>Annexe B</b> : Coefficients de diffusion des protons déduits des mesures de $^1\text{H}$ PFG RMN en adaptant une unique fonction exponentielle à l'évolution de l'intensité détectée en fonction du gradient de champ pulsé .....	182
	<b>Annexe C</b> : Coefficients de diffusion $D_a$ et $D_b$ et proportions $p_a$ et $p_b$ de protons concernés obtenus en supposant la détection de deux types de mouvements diffusifs distincts lors des mesures de $^1\text{H}$ PFG RM .....	183
	<b>Bibliographie.....</b>	<b>185</b>



# Introduction

Selon la définition donnée par H. M. Powell en 1948, les clathrates sont des composés d'inclusion au sein desquels plusieurs jeux de molécules sont associés par le confinement de l'un de ces jeux dans une structure cristalline formée par un autre. La structure particulière de ces composés, présents à l'état naturel dans des environnements aussi bien biologiques que géologiques, ainsi que la diversité de leur composition, leur confèrent de nombreuses propriétés spécifiques offrant la possibilité de multiples applications dans des domaines extrêmement variés. Les clathrates dits hydrates, constitués d'un réseau de molécules d'eau reliés tétraédriquement par liaisons hydrogènes de manière à aménager des cavités dans lesquelles sont insérées des molécules dites invitée, sont en particulier l'objet d'un intérêt croissant à la fois de la part des communautés scientifique et industrielles. Les grandes quantités de clathrates hydrates de gaz mises en évidence sous le pergélisol et les fonds océaniques sont par exemple considérés comme une éventuelle réserve d'énergie inexploitée. Par ailleurs, leur propriété d'encapsulation pourrait également offrir une solution tant pour le stockage et le transport de molécules instables que pour l'enfouissement des gaz à effet de serre dus à l'activité humaine. Néanmoins, quelles que soient les applications envisagées, leur mise en place nécessite un approfondissement des connaissances concernant la formation, la stabilité ou encore les propriétés physico-chimiques intrinsèques de ces matériaux. Parmi leurs propriétés, les clathrates hydrates d'acide ou de base comptent notamment une conductivité protonique élevée jusqu'à de relativement basses températures. D'un point de vue fondamental, ces clathrates ioniques offrent l'opportunité d'explicitier les mécanismes régissant la conductivité protonique à travers l'étude des mouvements moléculaires advenant au sein des clathrate hydrates. L'objectif de la présente thèse a consisté en l'étude tant qualitative que quantitative des mécanismes à l'origine de l'importante propriété de conduction protonique des clathrates hydrates ioniques, à travers l'exemple de clathrates hydrates d'acide hexafluorophosphorique  $\text{HPF}_6\text{-xH}_2\text{O}$ .

Les clathrate hydrates, leurs particularités et les principales problématiques scientifiques et applications actuellement développées seront tout d'abord exposés dans un premier chapitre en approfondissant plus particulièrement le cas des clathrates hydrates ioniques et de leurs spécificités. Ce chapitre présentera l'état des connaissances et la problématique à laquelle nous tenterons de répondre en précisant la méthodologie envisagée et la sélection des systèmes étudiés. Les hypothèses concernant les facteurs influençant leur conductivité et les

mécanismes en étant à l'origine seront également exposées. D'après la littérature, ces mécanismes correspondraient à la délocalisation de protons le long du réseau aqueux des clathrates hydrates ioniques suivant un modèle de type Grotthuss. Ce modèle décrit le transfert de protons d'un oxygène à l'autre le long d'une liaison hydrogène initié par les réorientations de molécules d'eau voisines. L'ensemble du processus implique donc des mouvements répartis sur une large gamme de temps. De manière à accéder aux informations concernant l'ensemble de cette gamme de temps, une méthodologie utilisant à la fois les techniques de diffusion quasiélastique des neutrons et de résonance magnétique nucléaire du proton en gradient de champ pulsé a été utilisée. Des simulations de dynamique moléculaire ont également été mises en place afin d'appuyer l'interprétation des résultats expérimentaux. Les principes régissant les différentes techniques expérimentales et de simulations intervenant dans cette méthodologie et les informations auxquelles ces techniques permettent d'accéder seront décrits dans un deuxième chapitre, qui détaillera également les conditions dans lesquelles les expériences et les simulations ont été effectuées.

Préalablement à toute investigation concernant leur dynamique, les échantillons expérimentaux et systèmes simulés ont tout d'abord été contrôlés, ce qui constituera l'objet du troisième chapitre. D'un point de vue expérimental, outre une analyse de la composition des clathrate hydrates préparés, les transitions de phase structurales ont été comparées avec les résultats de diffraction et de calorimétrie décrits dans la littérature. De plus, aucun exemple de simulations de dynamique moléculaire, classiques ou « *ab-initio* », de clathrates hydrates d'acide n'étant disponible dans la littérature, ce travail constitue donc une première tentative, qu'il convient de valider d'un point de vue structural. Enfin, les deux derniers chapitres seront consacrés à la présentation des résultats obtenus quant à l'étude des différents mécanismes impliqués dans la conduction protonique des clathrates hydrates d'acide hexafluorophosphorique  $\text{HPF}_6\text{-xH}_2\text{O}$  étudiés.

Le quatrième chapitre est consacré à la modélisation de la délocalisation à longue distance des protons le long de la matrice aqueuse cationique des échantillons expérimentaux et des systèmes simulés. La technique de RMN du proton en gradient de champ pulsé permettra tout d'abord la détermination de coefficients d'autodiffusion des protons. En complément de cette description « macroscopique », les mécanismes à l'échelle atomique de cette délocalisation ont été analysés par diffusion neutronique. La comparaison des résultats issus de ces deux techniques permettra ensuite la sélection du modèle de diffusion offrant la meilleure description de la diffusion à longue distance des protons au sein des échantillons expérimentaux, lequel sera confronté à celui observé dans le cas des simulations de

dynamique moléculaire. La description de mouvements diffusifs localisés, mécanismes élémentaires à l'origine de la délocalisation des protons à longue distance, sera l'objet du cinquième chapitre. Après avoir présenté les modèles les plus plausibles, les facteurs de structure attendus dans le cas de chacun de ces modèles seront comparés à ceux mesurés par diffusion neutronique. Cette comparaison permettra d'effectuer une sélection des modèles les plus plausibles qui seront ensuite directement adaptés aux spectres afin de déterminer les paramètres structuraux et temporels caractérisant quantitativement les différents mécanismes élémentaires. Parallèlement, les lois de diffusion intermédiaires du système  $\text{HPF}_6\text{-6H}_2\text{O}$  simulé seront calculées à partir des trajectoires de simulation de dynamique moléculaire afin d'en extraire les facteurs de structure et temps de relaxation des différents mouvements diffusifs localisés, qui seront comparés aux résultats expérimentaux.





# Chapitre 1

## Présentation du sujet : contexte et enjeux



## Introduction

Les clathrates hydrates sont des cristaux constitués d'un réseau de molécules d'eau reliés tétraédriquement par liaisons hydrogènes de manière à aménager des cavités dans lesquelles sont insérées des molécules dites invitées. Ces composés sont présents à l'état naturel dans des systèmes aussi bien biologiques que géologiques. Leur structure particulière et la diversité de leur composition, qui leur confèrent de nombreuses propriétés spécifiques, ont donné lieu à un intérêt croissant pour l'étude de ces matériaux à la fois au sein des communautés scientifiques et industrielles. Ainsi, les grandes quantités de clathrates hydrates de gaz mises en évidence sous le pergélisol et les fonds océaniques sont par exemple considérées comme une éventuelle réserve d'énergie inexploitée [1]. Par ailleurs, leur propriété d'encagement pourrait également offrir une solution tant pour le stockage et le transport de molécules instables que pour l'enfouissement des gaz à effet de serre dus à l'activité humaine [2]. Néanmoins, quelles que soient les applications envisagées, leur mise en place nécessite un approfondissement des connaissances concernant la formation, la stabilité ou encore les propriétés intrinsèques de ces matériaux. En effet, en plus de ces multiples propriétés appliquées, les clathrates hydrates présentent également des propriétés fondamentales spécifiques dont la compréhension pourrait offrir l'opportunité d'explicitier de nombreuses propriétés physico-chimique encore mal connues. Malgré la similitude de leur structure avec celle de la glace, ils possèdent ainsi par exemple une conductivité thermique inférieure, et, dans le cas des clathrates hydrates d'acide ou de base, une conductivité protonique très supérieure, ce qui constitue l'objet de la présente thèse.

Après une présentation générale des composés clathrates et de leurs particularités suivie d'une brève revue des principales problématiques et applications actuellement développées, le cas des clathrates hydrates ioniques et leurs spécificités seront donc plus particulièrement approfondis. Les principaux résultats et hypothèses concernant les facteurs influençant leurs importantes propriétés de conductivité ainsi que les mécanismes supposés en être à l'origine seront ensuite présentés. Puis, enfin, la problématique à laquelle nous tenterons de répondre sera explicitée en précisant la méthodologie envisagée dans ce but et le choix des systèmes étudiés.

### 1-1 Les Clathrates Hydrates

Le terme clathrate est un dérivé du grec « klathron » signifiant clos, ou encore du latin « clathratus » qualifiant l'enfermement [3]. Si ce terme ne fut pour la première fois appliqué

aux composés cristallins qu'il qualifie qu'en 1948 par H. M. Powell [4], l'observation de tels composés a pu être retrouvée évoquée dans la littérature dès 1811 [5]. Cela initia alors la multiplication d'études, principalement à l'équilibre dans un premier temps, puis se focalisant rapidement sur leur formation et leur décomposition, ainsi que leurs propriétés, aussi bien moléculaires que thermodynamiques et cinétiques. Les investigations concernant les propriétés de ces composés se poursuivent depuis, à la mesure du vif intérêt que leur porte à la fois les communautés scientifique et industrielle.

### 1-1-1 Présentation générale

- Historique et définition

Selon la définition donnée par Powell en 1948, le terme clathrate désigne un « *composé d'inclusion dans lequel deux composés ou plus sont associés sans union chimique ordinaire, mais par le confinement d'un jeu de molécules dans une structure l'encerclant formée par un autre* ». Les clathrates peuvent donc être considérés comme des solutions solides d'un soluté volatile, aussi nommé molécule invitée, et d'un solvant défini comme le réseau structural d'encerclement vide, ou réseau hôte.

Si la date de cette définition suggère que leur découverte est récente, la première évocation de ce type de composés remonte quand à elle au début de XIX<sup>ème</sup> siècle et peut être datée de 1823, année où M. Faraday observa qu'un solide pouvait être formé en refroidissant une solution aqueuse de chlore [6], voire de 1811 en tenant compte des observations de Davy [5]. Durant le siècle suivant cette découverte, de nombreuses recherches furent menées afin de déterminer les espèces conduisant à la formation de tels composés, et les conditions de pression et de température nécessaires à son occurrence. Cela a permis l'observation de plus d'une centaine d'exemples différents, parmi lesquels peuvent être cités ceux du « graphite intercalate » en 1841 [7], des clathrates de  $\beta$ -quinol H<sub>2</sub>S en 1849 [8], de phénol [9] en 1935, et de composés de Dianin [10] en 1914, mais aussi ceux des composés d'inclusion de cyclodextrine en 1891 [11], de cyanure d'ammoniac de nickel avec du benzène [12] en 1897, de triphénylméthane [13] en 1906, de tri-o-thymotide de benzène [14] en 1909, d'acide choleique [15] en 1916, d'urée [16] en 1940 et enfin d'amylose [17] en 1946. La nature de ces composés était encore inconnue lors de leur préparation et beaucoup d'auteurs commentèrent le fait qu'ils semblaient être de composition variable. Malgré le développement de la spectroscopie de diffraction des rayons X, aucun de ces auteurs ne fut par ailleurs en mesure d'en proposer une structure avant les travaux initiés par H. M. Powell [18]. Ces travaux se sont tout d'abord concentrés sur les composés ajoutant de l'hydroquinone à certains composés

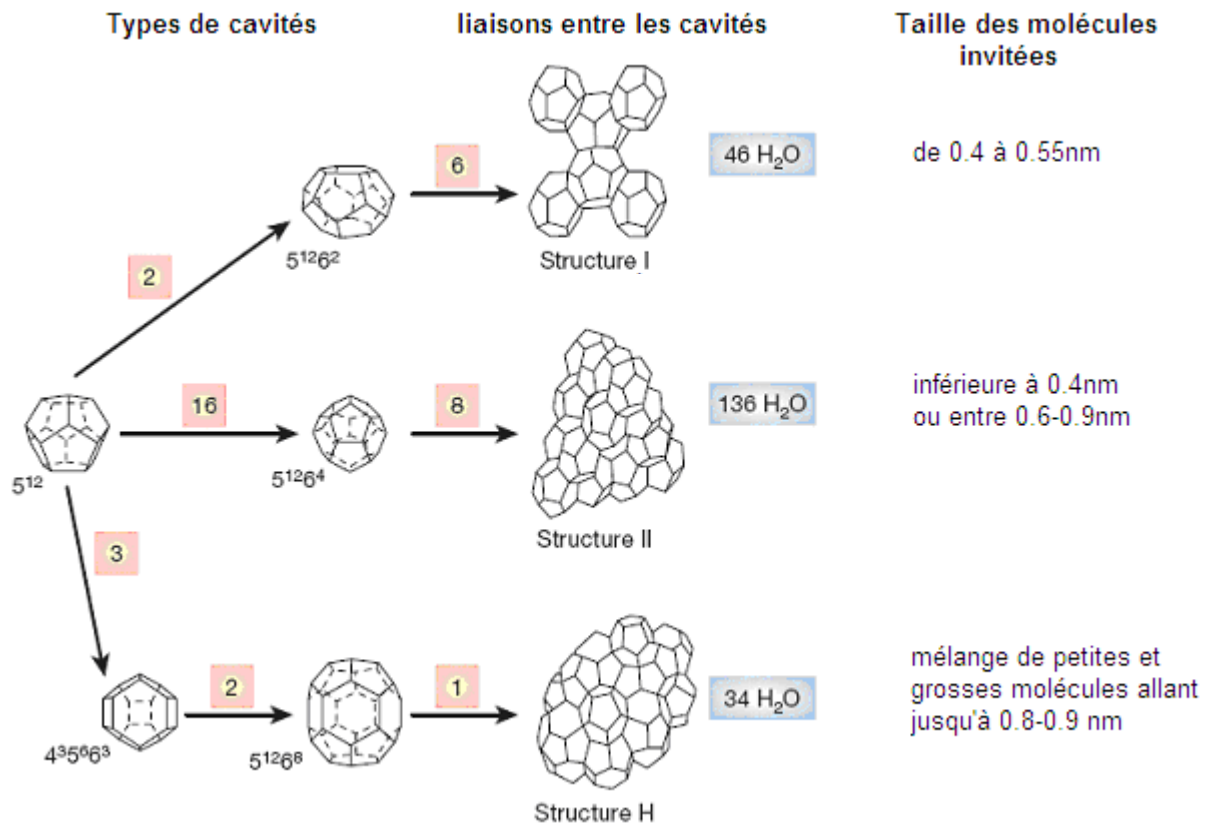
volatiles déjà référencés, tels que ceux de H<sub>2</sub>S [8], SO<sub>2</sub> [19] et de HCO<sub>2</sub>H et HCN découverts par Mylius en 1886 [20]. Le tout premier composé dont fut proposée une structure détaillée montrant comment un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène donne lieu à des cavités dans le réseau cristallin à l'intérieur desquelles des molécules peuvent être accommodées est celui de SO<sub>2</sub> [18, 21]. La stœchiométrie variable de ces composés fut alors simplement expliquée par le nombre de cavités occupées par l'invitée avec un ratio hôte/invité maximum de 3 :1. Le groupe de recherche mené par Powell se livra ensuite à une étude exhaustive des clathrates de quinol, puis résolut les structures de clathrates formés par les hôtes cyanure d'ammonium de nickel, tri-o-thymotide et Dianin. Ce travail permit d'obtenir des informations détaillées sur des systèmes contenant à la fois des invitées monoatomiques et moléculaires et établit ainsi la véritable nature des composés hôte/invité, que Powell qualifia de « clathrate » pour la première fois dans une publication générale discutant de leurs structures en 1948 [4].

Si tout composé offrant la possibilité de former un réseau tétraédrique de liaisons hydrogène est, à priori, susceptible de former un clathrate, les plus couramment rencontrés à l'état naturels sont les Clathrates Hydrates, c'est-à-dire des clathrates dont le réseau hôte est constitué de molécules d'eau. Leurs conditions de formation dépendent principalement de la nature de la molécule invitée. Ainsi, de fortes pressions seront par exemple nécessaires dans le cas de molécules invitées gazeuses par exemple. Les clathrates hydrates aménagent des cavités polyédriques où peuvent être confinées des molécules invitées aussi bien hydrophobes qu'hydrophiles. Dans la plupart des cas, ces molécules stabilisent le réseau, non pas par des forces fortes attractives, mais par des forces de dispersion de van der Waals. Néanmoins, des interactions fortes attractives ou ioniques entre hôte et invités ont parfois été notées dans le cas de certains hydrates (voir ceux des semi-clathrates et clathrates ioniques évoqués ci-après), où les molécules invitées établissant des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau peuvent même ponctuellement prendre leur place dans le réseau hôte [22].

- Structure des Clathrates Hydrates

Au sein des clathrates hydrates, les molécules d'eau, reliées par des liaisons hydrogènes, s'organisent le plus souvent selon une cavité que la diffraction des rayons X a permis d'identifier comme un dodécaèdre pentagonal, c'est-à-dire un polyèdre à douze faces pentagonales noté 5<sup>12</sup>. Ce type de polyèdre ne pouvant pas remplir l'espace sans rupture de liaisons, leurs interstices forment d'autres cavités qui permettent une continuité du réseau en incorporant des faces hexagonales en addition aux douze faces pentagonales de chaque cavité.

Différentes structures cristallines peuvent alors être distinguées selon la manière dont les cavités  $5^{12}$  sont reliées entre elles, et donc selon le nombre de faces hexagonales créées. Les trois structures les plus couramment adoptées selon la taille et la géométrie des molécules invitées sont présentées sur la figure 1.1.



**Figure 1.1 : Composition des trois structures les plus couramment adoptées par les clathrates hydratés: les structures cubiques de type I s-I et de type II s-II et la structure hexagonale s-H. Adapté de [23, 24].**

Au sein de la structure de type I, l'assemblage des cages s'effectue par leurs arêtes. Cela engendre la création d'un motif élémentaire (ou maille) cubique de paramètre environ égal à  $12\text{\AA}$ . Chaque maille comprend 46 molécules d'eau s'organisant de façon à former deux petites cavités  $5^{12}$ , et six larges cavités tétradécaédriques à douze faces pentagonales et deux hexagonales  $5^{12}6^2$ . Ce type de structure est stabilisé par des molécules de petites tailles dont les diamètres sont compris entre  $4,1\text{\AA}$  et  $5,8\text{\AA}$  telles que  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Xe}$ ,  $\text{SO}_2$  et  $\text{CO}_2$ . La structure de type II, quant à elle, résulte de l'assemblage des cavités  $5^{12}$  à travers le partage de leurs faces. Le motif élémentaire conçu est alors également cubique, cependant, il comprend cette fois 136 molécules d'eau s'arrangeant en 24 cavités au total soit seize cavités  $5^{12}$  légèrement plus petites que celles trouvées dans la structure s-I et huit cavités  $5^{12}6^4$  à douze faces pentagonales et quatre faces hexagonales. Le paramètre de maille de cette structure

approche 17,3Å et parmi les molécules permettant de la former se trouvent par exemples celles de SF<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Br et CCl<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>. Certaines molécules, telles que CS<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CCl<sub>3</sub>Br ou encore (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S, peuvent à la fois former un hydrate de structure I ou II selon les cas. En règle générale, les molécules dont le diamètre de van der Waals est inférieur à 3,5Å sont trop petites et ne peuvent stabiliser aucune structure, tandis que celle dont le diamètre dépasse 7,5Å sont trop grandes pour entrer dans n'importe quelle cavité. Par ailleurs, certaines molécules ne peuvent stabiliser que les larges cavités d'une structure. Ainsi, l'éthane par exemple, stabilise les larges cavités de la structure I et l'isobutane celles de la structure II. Les molécules stabilisant les petites cavités d'une structure peuvent toujours entrer dans les larges [25].

La figure 1.1 présente également une troisième structure dite structure H affichant cette fois une maille hexagonale dont les paramètres sont a=12,26Å et c=10,17Å. Cette maille contient 34 molécules d'eau composant trois types de cavités : une grande de types 5<sup>12</sup>6<sup>8</sup>, deux de types 4<sup>3</sup>5<sup>6</sup>6<sup>3</sup> et trois petites 5<sup>12</sup>. L'occurrence de cette structure à l'état naturel est cependant anecdotique et, de plus, contrairement aux deux autres structures décrites, elle ne peut se stabiliser que si deux molécules différentes occupent ses cavités. Ainsi, par exemple, les petites cavités 4<sup>3</sup>5<sup>6</sup>6<sup>3</sup> et 5<sup>12</sup> peuvent être occupées par du méthane tandis que les grandes cavités 5<sup>12</sup>6<sup>8</sup> contiennent des molécules dont le diamètre est supérieur à 7,3A telles que le 2,2-diméthylbutane. Les propriétés de ces trois structures sont récapitulées dans le tableau 1.1.

structure	sI		sII		sH		
type de cavités	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup>	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>8</sup>	4 <sup>3</sup> 5 <sup>6</sup> 6 <sup>3</sup>
rayon moyen de la cavité (Å)	3,91	4,33	3,902	4,683	3,91	4,06	5,71
type de maille	cubique		cubique		hexagonale		
groupe d'espace	Pm3n		Fd3m		P6/mmm		
Paramètre de maille moyen	a=12Å		a=17,3Å		a=12,1Å, c=10,1 Å		
Composition de la maille	2(5 <sup>12</sup> ). 6(5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup> ) 46H <sub>2</sub> O		16(5 <sup>12</sup> ). 8(5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup> ) 136H <sub>2</sub> O		3(5 <sup>12</sup> ). 1(5 <sup>12</sup> 6 <sup>8</sup> ). 2(4 <sup>3</sup> 5 <sup>6</sup> 6 <sup>3</sup> ) 34H <sub>2</sub> O		

**Tableau 1.1 : Propriétés des structures de clathrates hydrates sI, sII et sH [23, 26]**

En plus des structures cubiques s-I et s-II et de la structure hexagonale sH, cinq structures nommées de s-III à s-VII ont été décrites par Jeffrey [27]. Le Brome, ainsi que l'éthanol à 193K (qui peut également adopter une structure s-I) forment une structure s-III de maille tétragonale composée de 172 molécules d'eau constituant des cavités de type 5<sup>12</sup>, 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup> et



$5^{12}6^3$ . Les structures s-IV et s-V n'ont quant à elles pas pu être confirmées expérimentalement et proviennent de l'extrapolation des structures d'hydrates d'alkylamine ou sels d'alkyl ammonium. Elles sont constituées de mailles hexagonales comprenant respectivement 80 molécules d'eau organisées en trois types de cavités ( $5^{12}$ ,  $5^{12}6^2$  et  $5^{12}6^3$ ) et 68 molécules d'eau formant deux types de cages ( $5^{12}$  et  $5^{12}6^4$ ). Enfin, les structures s-VI et s-VII qu'adoptent respectivement les clathrates hydrates de tertio-butylamine et d'acide hexafluorophosphorique présentent des mailles cubiques ne contenant qu'un seul type de cavités. La maille de la structure s-VI est ainsi composée de 156 molécules d'eau formant seize cages  $4^35^96^27^3$  et celle de la structure s-VII de douze molécules d'eau organisées en deux cavités  $4^66^8$ .

- Nombre d'hydratation d'un clathrate hydrate

Puisqu'ils peuvent former des structures stables sans que leurs cavités ne soient nécessairement toutes occupées, les clathrates hydrates sont considérés comme des composés non stœchiométriques [32]. Le facteur régissant cette stœchiométrie est un ratio connu sous le nom de nombre d'hydratation  $\nu$ , défini comme le rapport du nombre de molécules d'eau par celui de molécules invitées. Il s'agit donc d'un paramètre renseignant sur le taux d'occupation des invitées dans les cavités. Comme le montre des exemples de la littérature, ce paramètre peut être déterminé expérimentalement par diffraction de rayon X [28], par RMN [29] ou encore spectroscopie Raman [30-31]. Il est intéressant de noter que lorsque toutes leurs cages sont remplies, les molécules formant des hydrates de structure I et de structure II auraient un nombre d'hydratation respectivement égaux à 5,75 et 5,76. Ces deux types de structures cubiques arborent ainsi une concentration idéale en molécule invitée quasi-identique de 15%, ce qui correspond donc à une composition d'environ 85% en eau.

Les molécules de dimensions trop importantes ne pouvant pas remplir les cavités  $5^{12}$ , il est fréquent de trouver des clathrates hydrates dont seules les grandes cavités interstitielles sont remplies. Les valeurs réelles du nombre d'hydratation sont alors supérieures à celles qu'on obtiendrait par calcul à partir de la formule idéale. Par ailleurs, d'autres phénomènes sont également susceptibles de détourner ce nombre de sa valeur idéale. Ainsi, il arrive parfois que des atomes se substituent à une molécule d'eau du réseau cristallin, ce qui est par exemple le cas au sein de certains clathrates dits semi-hydrate ou hydrates salins identifiés par Fowler en 1940 [33]. Ces composés se forment à partir de sels, principalement ceux d'ammonium quaternaires porteurs de groupements butyle ou isoamyle, constitués d'un cation organique possédant des chaînes hydrocarbonées capables de s'insérer dans des cavités du réseau aqueux (inclusion hydrophobe). Contrairement aux clathrates simples, les semi-

clathrates accueillent également l'anion associé (fluorure, chlorure, bromure, hydroxyde, etc.) au sein de la structure aqueuse, selon un schéma d'inclusion hydrophile. En prenant l'exemple de la maille cristalline élémentaire de l'hydrate de bromure de tetrabutylammonium (TBAB), correspondant à la formule TBAB.38H<sub>2</sub>O, le cation TBA<sup>+</sup> se situe ainsi à l'intersection de quatre grandes cavités (deux cages 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup> et deux cages 5<sup>12</sup>6<sup>3</sup>) où sont insérés les quatre groupements butyles tandis que l'anion Br<sup>-</sup> se substitue à une molécule d'eau dans le réseau cristallin.

### **1-1-2 Principales problématiques scientifiques et applications industrielles**

Les Clathrates hydrates sont depuis leur découverte l'objet d'un vif intérêt de la communauté scientifique, mais également depuis plus récemment de la part de l'industrie. Cette intérêt résulte à la fois de leur abondance à l'état naturel, dans des environnements aussi bien géologique que biologique, et de leurs propriétés et la diversité de leur composition, offrant un large panel de possibilités d'applications. Tout d'abord, la quantité non négligeable de clathrate hydrate de gaz, et plus spécifiquement de méthane, présente à l'état naturel sous le permafrost et les océans profonds, attire l'attention des compagnies liés à l'exploitation des énergies fossiles d'une part en tant que possible réserve d'énergie alternative, que de nombreuses études visent à déterminer comment exploiter, et d'autre part en raison des problèmes d'exploitation que posent leur formation à l'intérieur des tuyaux de forage et des pipes lines à huile et à gaz [36].

Parallèlement, les clathrates sont également envisagés comme un matériau de capture pré-enfouissement de gaz à effet de serre liés à l'activité humaines tels que le dioxyde de carbone. En effet, en prenant ce dernier exemple, plus de 25 millions de tonnes de CO<sub>2</sub> sont rejetées dans l'atmosphère chaque jour. Les enjeux environnementaux liés à la séquestration de ce gaz revêtent donc une importance cruciale. Deux options de séquestration sont envisageables [2]. La séquestration dite géologique nécessite un réservoir sous-terrain suffisamment stable et profond, des appareils de forage, et des pompes opérant à hautes pressions, ce qui implique des coûts et une consommation d'énergie élevés. En revanche, la séquestration dite océanique, sur laquelle les avis restent mitigés en raison des éventuels impacts environnementaux, consiste à trouver le moyen d'introduire le CO<sub>2</sub> dans les profondeurs océaniques sans qu'il ne puisse remonter à la surface. Des procédés de formation de clathrates hydrates de CO<sub>2</sub> à partir d'eau de mer sont en cours d'étude et pourraient avoir le double avantage de stockage du CO<sub>2</sub> tout en produisant une eau dessalée potable [37].

Le dessalement de l'eau de mer constitue un autre exemple d'application possible des hydrates à une problématique cruciale. La sécheresse touchant de nombreux pays et la croissance des populations et des besoins en eau liés aux activités industrielles et agricoles, font en effet de la production d'eau l'un des enjeux majeurs de ce siècle et les procédés conventionnels de dessalement d'eau, tels que la distillation ou encore l'osmose inverse, nécessitent des coûts de maintenance élevés. Le dessalement d'eau de mer par des procédés de formation et dissociation d'hydrates pourraient alors apparaître comme une alternative avantageuse. Ce type de procédés consiste en un changement de phase liquide à solide couplé à un processus physique de séparation du solide formé de la phase liquide restante. L'étude en réacteur de la cinétique de formation de clathrate de différents composés (dont par exemple du CO<sub>2</sub>) dans de l'eau de mer semble pour l'instant avoir conduit à la sélection du propane [38]. La formation de clathrate hydrate de propane semble en effet permettre la conversion de 40% de l'eau salée initiale en eau potable.

Par ailleurs, les clathrates pourraient également être considérés comme une solution au problème du transport/stockage de molécules instables qui pourraient ainsi potentiellement être effectués dans des conditions douces (i.e proche des pressions et température ambiantes) [1,23,32, 39-41]. Le principal objet de recherche et développement de la part des industriels dans ce domaine consiste en le stockage et le transport de gaz naturels sous la forme de ces composés. En effet, un volume de clathrate séquestre environ 164 fois son volume de méthane gazeux. Comme alternative à la liquéfaction du gaz naturel, une équipe japonaise a construit un pilote de production de pastilles d'hydrate de gaz naturel compactées, d'une capacité de 5000 kg/jour, et a réalisé plusieurs simulations de transport par bateau. La comparaison des résultats obtenus avec ceux résultant de l'utilisation de gaz naturel liquéfié a alors montré que les clathrates hydrates de gaz naturels peuvent être transportés sous des températures de l'ordre de -20°C, c'est-à-dire bien supérieures à celles du gaz naturel liquéfié de l'ordre de -162°C. Parallèlement de nombreuses recherches sont également menées sur les clathrates hydrates encageant de l'hydrogène. En effet, l'hydrogène est considéré comme un vecteur d'énergie potentiel pour le futur. Il peut être utilisé pour restituer l'énergie stockée soit par combustion directe, soit par production d'électricité dans une pile à combustible, et cela avec de bons rendements et de manière propre, cependant son stockage demeure encore problématique. Actuellement réalisé sous forme de gaz comprimé à très haute pression ou de liquide cryogénique, il présente d'importants risques et est limité par une densité très faible. Le stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrates se présente alors comme une éventuelle solution. L'hydrogène forme un hydrate de structure s-II dont les cavités sont occupées par

des clusters de 2 à 4 molécules, ce qui assure une densité de stockage raisonnable. Son importante pression de formation, de l'ordre de 220 MPa d'hydrogène à 249K [42-45], peut de plus être fortement réduite par la présence d'additifs stabilisants. Ainsi, l'hydrate mixte de THF-H<sub>2</sub> se forme à une pression de seulement 5 MPa à 280 K et la concentration du THF dans la solution ne modifie en rien le taux de stockage d'H<sub>2</sub> dans l'hydrate [46]. Divers additifs organiques ont été expérimentés et les résultats indiquent une similarité de leurs performances en ce qui concerne le stockage d'hydrogène et l'enthalpie de dissociation avec celles du THF [47]. Le test du potentiel de stockage de l'hydrogène dans les différentes structures connues d'hydrates a révélé que leurs capacités de stockage dépendaient de la fraction d'occupation des larges cavités [48]. Ainsi, si les objectifs établis pour une application en propulsion automobile semblent difficiles à atteindre, le stockage d'hydrogène sous forme d'hydrate pour des applications fixes reste une solution intéressante à explorer.

Enfin, l'importante capacité des clathrate hydrate à emprisonner certains gaz, équivalente à celle d'adsorption des meilleurs charbons actifs et zeolites [49] pourrait également être appliquée à la séparation de gaz issus par exemple des fumées de combustion [50]. La capacité de séparation des composants du gaz naturel avec la structure semi-clathrate du TBAB a ainsi été étudiée [51] et des analyses de composition ont mis en évidence une séparation sélective des petites molécules de méthane et de dioxyde de carbone dans ses cavités. L'avantage des techniques de séparation aux hydrates, qui pourraient par exemple être appliquées à la capture de CO<sub>2</sub> dans l'industrie de l'acier [52], par rapport aux techniques classiques comme l'absorption aux amines ou l'adsorption, est principalement de consommer moins d'énergie et d'être moins coûteuse.

Comme l'illustrent ces quelques exemples, les clathrates hydrates apparaissent comme des matériaux offrant une multitude de possibilités d'applications et cela dans un très large panel de domaines. Si ces applications potentielles semblent prometteuses, leur mise en œuvre effective, leur perfectionnement voire la conception de nouvelles utilisations de ces matériaux requièrent néanmoins un approfondissement des connaissances concernant leurs propriétés. En effet, malgré le nombre d'études leur étant consacré, que ce soit au travers d'approches microscopique ou macroscopique, les propriétés fondamentales spécifiques des clathrates hydrates, qui offriraient de surcroît une opportunité d'explicitation de nombreux mécanismes à l'origine de propriétés physico-chimique mal connues, demeurent peu investiguées. Ainsi, malgré un degré de connectivité des liaisons hydrogène du réseau hôte similaire à celui de la glace, les clathrates hydrates présentent des propriétés différentes, telles que par exemple une conductivité thermique encore inférieure. Les clathrates hydrates ioniques ont en particulier

révélé des caractéristiques physico-chimiques originales [68], objets d'un intérêt croissant notamment dans le cadre de recherches concernant le stockage et relâchement d'hydrogène pour des applications concernant principalement la pile à combustible.

### 1-1-3 Cas des clathrates hydrates ioniques

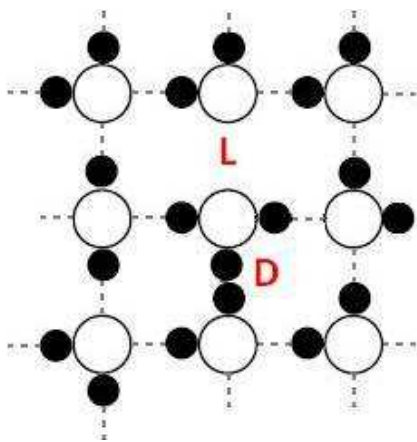
- Présentation et exemples

Comme dans celles de glaces, la structure hôte de clathrates hydrates « classiques », est uniquement composée de molécules d'eau chacune tétraédriquement connectée à quatre autres molécules d'eau par le biais de leurs atomes d'oxygène donnant et acceptant deux liaisons hydrogène chacun. Un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène composé de  $n$  atomes d'oxygène nécessite donc  $2n$  atomes d'hydrogène. En revanche, dans le cas où les molécules invitées sont des bases fortes, le clathrate hydrate formé est constitué d'une structure aqueuse hôte anionique et de molécules invitées cationiques. Un déficit de proton est donc introduit dans le réseau aqueux, ce qui se traduit par la perte d'une liaison hydrogène, et, par conséquent, la présence d'oxygènes connectés à non plus quatre mais seulement trois autres oxygènes. L'étude des premiers exemples de clathrates hydrates de bases fortes [53] reportés, ceux d'hydroxyde de tétraméthylammonium  $\text{TMAOH} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\beta\text{-TMAOH} \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$  et  $\beta\text{-TMAOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\beta$  désignant la phase haute température de ces clathrates en cas de transitions structurales) a mis en évidence un tel déficit de proton au sein de leur réseau aqueux. Cependant, leurs atomes d'oxygène, que ce soit ceux des molécules d'eau ou des ions  $\text{OH}^-$ , sont néanmoins tous apparus quatre fois connectés. Cela a été expliqué par l'existence d'un important désordre dynamique des protons au sein de leur réseau anionique, se traduisant par l'observation de quatre sites protoniques, chacun de probabilité d'occupation de  $\frac{1}{2}$ , autour des atomes d'oxygène.

L'étude par analyse thermique différentielle et diffraction des rayons X des premiers exemples de clathrates hydrates d'acide forts,  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HBF}_4 \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HClO}_4 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ , n'a permis la détermination structurale précise que du premier d'entre eux en raison du désordre protonique régnant au sein de leur réseau hôte [54]. A 111K, ce clathrate adopte une structure de type s-I dont les grandes cavités incluent des anions  $\text{PF}_6^-$  tandis que les petites demeurent vacantes. Sa structure est apparue désordonnée avec des atomes d'hydrogène distribués entre deux positions de probabilité d'occupation  $\frac{1}{2}$ . Similairement aux clathrates hydrates de base, le proton acide de la molécule invitée peut être supposé délocalisé spontanément sur la matrice aqueuse alors cationique, hypothèse appuyée par une étude de la stabilité de clusters  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}$  et  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{28}$  [88]. En effet, la caractérisation des changements

corrélés de leurs spectres de masse et leurs fractions de dissociation, ainsi que des spectres de prédissociation en fonction de la température et les résultats complémentaires de simulations de Monte Carlo et de calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle densité, ont conclu que les structures les plus stables de ces clusters sont respectivement un dodécaèdre pentagonal  $5^{12}$  distordu encageant une molécule d'eau, et une cage  $5^{12}6^3$  distordue incluant deux molécules d'eau neutres [88]. Dans les deux cas, il est donc apparu énergétiquement plus favorable de positionner l'excès de proton à la surface des clusters, ce qui est attribué à la liaison hydrogène ionique entre les molécules d'eau de surface et le cation aqueux de la cavité.

Les clathrates hydrates ioniques apparaissent être des clathrates hydrates de molécules acides ou basiques, ionisées en espèces invitées respectivement anioniques et cationiques encagées dans un réseau hôte alors respectivement cationique ou anionique. L'ionisation du réseau aqueux se traduit par la substitution de certaines de ses molécules d'eau par des ions hydronium  $H_3O^+$  ou hydroxyde  $HO^-$ , ce qui se traduit par l'introduction de défauts dits de Bjerrum illustrés par la figure 1.2 dans le réseau tétraédrique. Un défaut L de Bjerrum correspond à l'absence d'une liaison hydrogène en raison d'un hydrogène manquant tandis qu'un défaut D qualifie deux atomes d'hydrogène se faisant face [55].



**Figure 1.2 :** Représentation schématique d'un réseau de molécules d'eau reliées tétraédriquement entre elles par liaisons hydrogène (pointillés) et présentant des défauts L et D de Bjerrum [55]. Les cercles vides et pleins représentent respectivement les atomes d'oxygènes et d'hydrogène.

- Particularités et propriétés spécifiques

Contrairement aux clathrates hydrates non ioniques stabilisés par les seules interactions de Van der Waals entre molécules invitées et réseau hôte, les clathrates hydrates ioniques sont générés par une interaction ionique entre leurs molécules invitées, cationiques ou anioniques, et le réseau aqueux équilibré par des contre-ions [27]. La plupart d'entre eux sont connus pour former des structures uniques, largement dépendante de la taille et la valence des cations ou anions aussi bien que du nombre d'hydratation. Leur teneur en eau s'est en particulier avérée

jouer un rôle significatif en induisant des transformations structurales et affectant par conséquent leur comportement de phase et propriétés physiques [27].

Les clathrates hydrates ioniques se sont révélés présenter de nombreuses caractéristiques physicochimiques spécifiques et certains comportements originaux ont été observables [27, 53-68]. Ainsi, certains d'entre eux présentent tout d'abord la particularité d'autoriser leur molécule invitée à prendre part au réseau aqueux. Dans les structures cristallines de clathrates hydrates ioniques d'halogénure de tétrabutylammonium (TBA) ou de tétraisoamylammonium (TIA) par exemple, les molécules d'eau et les anions halogènes forment un réseau de molécules d'eau et d'anions liés par liaisons hydrogènes [56]. Les atomes d'azote des cations remplacent en effet les molécules d'eau des sommets communs à quatre cavités voisines. De la même manière, au sein des clathrates hydrates d'acide hexafluorophosphorique, l'hypothèse d'une substitution statistique de molécules d'eau par des molécules d'acide fluoridrique a dû être posée pour rendre compte de sa charge positive [54]. Par ailleurs, des exemples de coexistence de deux phases clathrates adoptant des structures cristallines différentes ont également été relevés. Ainsi, lorsque leur concentration en eau est augmentée, les clathrates hydrates d'hydroxyde de tétraméthylammonium (noté TMAOH) et dihydrogène présentent en parallèle une phase de structure s-I et une phase de structure s-II [57].

De manière générale les clathrates hydrates ioniques présentent une température de fusion en moyenne plus élevée (au delà de la température ambiante) que les clathrates hydrates non ioniques qui peut être attribuée à la force des interactions ioniques en molécules invitées et réseau aqueux. Ils possèdent également d'importantes propriétés de conduction protonique à basses températures relativement à celles d'espèces comparables n'adoptant pas une structure clathrate. Ainsi à titre d'exemple, le clathrate hydrate basique d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH) présente à 200K une conductivité de l'ordre de  $10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$  caractérisée par une énergie d'activation de 0.19 eV contre des valeurs de  $10^{-12} \text{ S/m}$  et 0.70 eV pour des hydrates non clathrates de métaux alcalins [69]. Dans le cas d'une concentration de TMAOH.5H<sub>2</sub>O, la température de fusion de ce clathrate avoisine 341K et sa conductivité varie de moins de  $10^{-7} \text{ S.m}^{-1}$  à 200K jusqu'à  $10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$  à 340K. Le clathrate hydrate d'acide perchlorique, de température de fusion égale à 228K, possède des valeurs de conductivité encore supérieures, comprises entre  $0.1 \text{ S.m}^{-1}$  et  $1 \text{ S.m}^{-1}$  à 220K.

L'ensemble de ces caractéristiques peuvent conduire les clathrates hydrates ioniques à être converti en des matériaux fonctionnels dont les applications sont prometteuses. La conductivité provenant du comportement ionique de la matrice hôte chargée est plus particulièrement l'objet d'une attention soutenue, en relation avec le développement de

conducteurs protoniques. En effet, à la fois les complexes polyatomiques et ions monoatomiques simples incorporés dans les cages du réseau pourraient fonctionner en tant que conducteurs protoniques [57,62-65]. Cependant, même si l'importance des valeurs de conductivité associée à un mouvement assez libre des protons dans la structure d'eau « gelée » a pu être attribuée à la délocalisation de leurs excès ou défauts de protons, les mécanismes régissant cette délocalisation nécessitent d'être élucidés.

## 1-2 Conduction protonique dans les clathrates hydrates ioniques

La diffusion ou conduction des protons relève des phénomènes de transports de matière. De manière générale, ces phénomènes concernent des systèmes hors équilibre, et qualifient le transfert de particules dans des systèmes présentant des hétérogénéités de leur répartition d'une région où elles apparaissent en forte concentration vers une région où elles le sont moins. Une loi traduisant le lien entre le courant volumique de particules (l'effet) et l'inhomogénéité de la concentration de ces particules (la cause) en se limitant à l'approximation linéaire a été établie dès le XIX<sup>ième</sup> siècle par A. Fick. Cette loi phénoménologique, nommée loi de Fick, définit un vecteur densité de flux de particules  $\vec{J}_D$ , produit du nombre de particules  $n$  par leurs vitesses, en fonction du gradient de ces particules et d'un coefficient de diffusion  $D$  selon la formule 1.1.

$$\vec{J}_D = -D \overrightarrow{\text{grad}}(n) \quad [1.1]$$

Le signe négatif de cette expression rend compte du fait que le courant particulaire est dirigé des régions les plus concentrées en particules diffusantes vers les régions les moins concentrées, et le coefficient de diffusion  $D$  est un nombre toujours positif correspondant au carré de la distance parcourue par les particules par unité de temps. Cette description, valable dans les limites d'une échelle mésoscopique, peut résulter de différents mécanismes microscopiques, variables suivant les matériaux considérés, en particulier dans le cas de protons. Les différents modèles de mécanismes diffusifs proposés dans le cas de systèmes aqueux seront donc avant tout explicités avant de tenter d'attribuer les importantes propriétés de conduction protonique des clathrates hydrates ioniques à l'un ou l'autre d'entre eux.

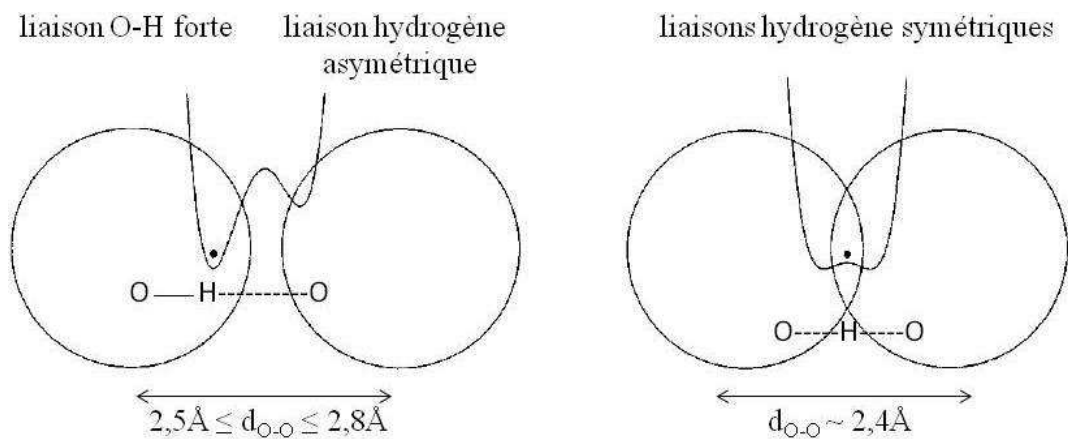
### **1-2-1 Mécanismes à l'origine de la diffusion des protons**

- Remarques préliminaires

Dans les matériaux non métalliques tels que les clathrates hydrates, les protons interagissent fortement avec la densité électronique de l'électron de valence de ses seuls un ou



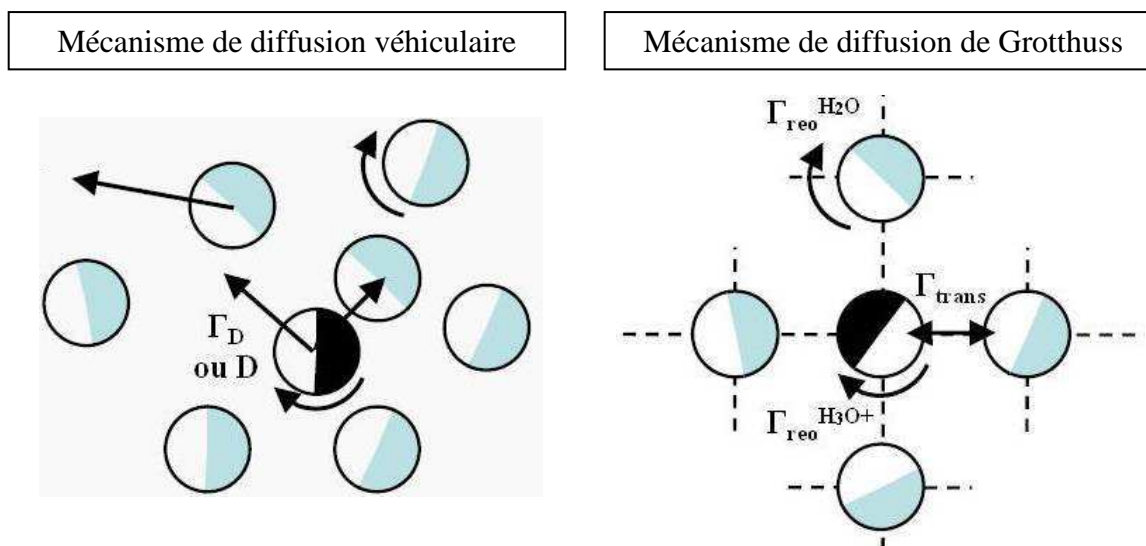
deux plus proches voisins. La formation de liaisons entre des atomes d'oxygène et d'hydrogène n'est en principe possible que pour une distance entre ces deux atomes de l'ordre de 1 Å. Cependant, dans le cas de plusieurs oxygènes séparés par une distance de l'ordre de 2,5-2,8 Å, l'hydrogène peut être impliqué dans deux liaisons : une liaison courte et forte avec un donneur de proton et une liaison longue et faible avec un accepteur de proton [70]. Cela correspond à une liaison hydrogène de caractère directionnel asymétrique O-H...O assez faible, impliquant des énergies d'environ 0,1-0,6 eV soit un ordre de grandeur inférieur à celles des liaisons chimiques typiques. Pour des séparations entre atomes d'oxygène très courtes, (i.e de l'ordre de 2,4 Å) il est également possible de former des liaisons hydrogènes symétriques fortes, i.e où l'hydrogène est impliqué dans deux liaisons équivalentes. Ces deux types de liaisons hydrogène sont illustrés sur la figure 1.3.



**Figure 1.3: Représentation schématique des différentes liaisons protoniques possibles d'un proton situé entre deux atomes d'oxygène. Les potentiels correspondent à la structure électronique des positions du proton. Adapté de [70].**

D'après Paddison, les mécanismes de conduction protonique sont le plus souvent liés à la nature de ces liaisons hydrogène. Lorsque les interactions entre les molécules d'eau formant la sphère de solvation du proton et son environnement direct sont faibles, le proton se déplace par électro osmose en sens inverse de la diffusion de l'eau par un mécanisme d'origine entropique dit véhiculaire. Le modèle véhiculaire décrit l'assistance de la migration des protons par la dynamique translationnelle d'espèces plus grosses [71]. Comme illustré sur la figure 1.4, le proton diffuse avec un véhicule (ex :  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), ce à quoi ce modèle doit son nom, et le taux  $\Gamma_D$  ou le coefficient de diffusion  $D$  permettant d'observer la conductivité sont alors ceux de la diffusion du véhicule. En revanche, dans le cas de liaisons fortes, le proton est transféré d'une sphère de solvation à une autre par rotation, pendant que son environnement se réorganise et crée des chemins continus de déplacement réorientation moléculaire. Ce mécanisme est décrit par un modèle dit de Grotthuss [72], également illustré sur la figure

1.4. D'après ce modèle, les véhicules évoqués dans le modèle précédent montrent des dynamiques locales prononcées mais restent néanmoins localisés dans leurs sites tandis que le proton est transféré de l'un à l'autre au sein d'une liaison hydrogène. Ce transfert a lieu simultanément à une réorganisation additionnelle de l'environnement du proton, comprenant des réorientations des espèces individuelles ou même d'ensembles plus importants. Les taux pertinents pour l'observation d'une telle diffusion sont alors ceux du transfert de proton proprement dit  $\Gamma_{\text{trans}}$  mais aussi de la réorganisation de son environnement  $\Gamma_{\text{reo}}$ , pris en compte malgré le fait qu'il ne soit pas une part physique de la trajectoire de diffusion car il l'accompagne néanmoins. Il est important de préciser qu'un troisième mécanisme combinant les deux premiers a également pu être mis en évidence.



**Figure 1.4 : Illustration des modèles de diffusion protonique véhiculaire et de Grotthuss.**

Lorsque les noyaux entourant les protons mobile sont fixes, d'assez courtes séparations entre les atomes d'oxygène et un certain désordre dans le réseau de liaisons hydrogène plaident pour l'hypothèse d'un mécanisme de Grotthuss [70]. Or, dans le cas des clathrates hydrates ioniques, la conductivité attribuée à la délocalisation de leurs excès ou défauts de protons a été mise en relation avec l'observation de la persistance jusqu'à de très basses températures d'un désordre orientationnel élevé au sein du réseau, malgré le fait que les centres de gravité demeurent dans des sites se répétant périodiquement. Par ailleurs, l'étude des spectres de RMN du deutérium de plusieurs d'entre eux, tels que les clathrates hydrates de TMAOH-5H<sub>2</sub>O, HClO<sub>4</sub>-5.5H<sub>2</sub>O et KOH-4H<sub>2</sub>O deutérés, a permis de constater que leurs atomes de deutérium, très mobiles, effectuent des sauts entre plusieurs molécules d'eau ou entre une molécule d'eau et un ion hydroxyde [73-75]. De plus, une forte similitude a été

observée entre l'énergie d'activation de conduction du clathrate hydrate d'acide perchlorique, et celle du monohydrate d'acide perchlorique, où les mécanismes ont été clairement identifiés comme obéissant à un mécanisme de type Grotthuss [76]. Ce mécanisme de type Grotthuss pourrait alors apparaître particulièrement pertinent pour la description des mécanismes conduisant à la délocalisation du défaut ou de l'excès de proton, lui-même à l'origine des fortes propriétés de conduction constatées dans le cas des clathrates hydrates ioniques.

- Description du mécanisme de diffusion des protons selon le modèle de Grotthuss

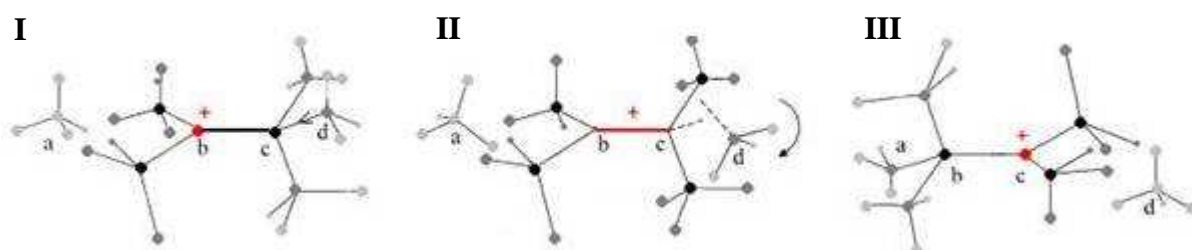
En dépit de nombreuses recherches [77.a], les détails exacts du processus fondamental de diffusion dit de Grotthuss des protons demeurent obscurs. Le modèle original de Grotthuss utilisant une formule empirique de l'eau incorrecte, il a depuis été repris en se basant sur des données expérimentales mais également de simulations [77.b] par N. Agmon [77.c]. Ce modèle décrit les mécanismes de mobilité protonique selon une séquence de réactions de transferts ou sauts de protons entre molécules d'eau impliquant des séries périodiques d'isomérisations entre  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  et  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ . En effet, la meilleure description d'un proton en excès dans un système aqueux est celle le représentant lié à une molécule d'eau formant elle-même trois liaisons hydrogène avec trois molécules d'eau, ce qui forme l'ion d'Eigen  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  illustré sur la figure 1.5. Un mécanisme impliquant la rupture d'une de ces liaisons conduirait à une énergie d'activation supérieure à celle observée pour le mouvement protonique. Il a par conséquent été conclu que cette première sphère de solvation devait demeurer intacte durant l'acte de transfert de proton. Par ailleurs, des calculs quantiques ont montré que le potentiel le long de la coordonnée  $\text{H}_2\text{O}\dots\text{H}^+\dots\text{OH}_2$  ne présente de barrière énergétique que si la distance entre les deux oxygènes excède une distance de  $2,4\text{\AA}$  où le proton réside dans un minimum entre eux. Autrement dit, les mouvements protoniques à l'intérieur d'entités symétriques telles que l'ion de Zundel  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , également illustré sur la figure 1.5, peuvent s'effectuer en l'absence d'énergie d'activation. Il est alors pertinent de supposer que le transfert de proton s'effectue le long d'une liaison hydrogène symétrique.



**Figure 1.5 : Représentation schématique des ions d'Eigen  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  (a) et de Zundel  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  (b)**

Ces observations ont conduit à la construction du modèle de diffusion en trois étapes, représentées sur la figure 1.6. Initialement (I), l'excès de charge est localisé sur l'oxygène b

formant un ion d'Eigen avec ses trois molécules d'eau voisines, dont  $H_2O_c$ , par le biais de liaisons hydrogène fortes ne pouvant être rompues aisément. Chacune de ces molécules d'eau, qui forment la première sphère de solvation du proton en excès, est liée à quatre molécules d'eau (deuxième sphère de solvation) par des liaisons hydrogène plus faibles dont l'une peut présenter un caractère donneur de proton. Considérons par exemple que  $H_2O_c$  est liée par une liaison donneuse de proton à  $H_2O_d$ . Une faible réorientation de  $H_2O_d$  peut alors engendrer la rupture de sa liaison avec  $H_2O_c$  (II). Cette rupture conduit à un réajustement des angles et longueurs de liaisons avec une faible rétractation de la séparation entre les oxygènes  $O_c$  et  $O_b$  concomitante à l'accroissement des distances entre  $O_b$  et les oxygènes restants, ce qui correspond à la formation d'un ion de Zundel  $H_2O_b \dots H^+ \dots O_c H_2$ . Le proton en excès est alors délocalisé entre les oxygènes  $O_c$  et  $O_b$  momentanément stabilisés par des fluctuations rapides des dipôles d'eau environnants. L'une de ses fluctuations peut se coupler à la réorientation d'une molécule d'eau de la troisième sphère de solvation de l'excès de proton qui se lie avec  $O_c$  ou  $O_b$  formant ainsi la quatrième liaison hydrogène de l'oxygène concerné. Cela correspond à une réisomérisation de l'ion de Zundel en ion d'Eigen. Si la molécule d'eau se réorientant est proche de l'oxygène  $O_c$ , par exemple s'il s'agit de  $H_2O_d$ , le proton en excès se relocalise sur l'oxygène  $O_b$  qui le portait initialement. En revanche, s'il s'agit d'une molécule proche de  $O_b$ , par exemple  $H_2O_a$ , le proton se délocalise sur l'oxygène  $O_c$  (III) et l'ensemble du processus correspond alors à un transfert du proton en excès de l'oxygène  $O_b$ , son porteur initial, vers l'oxygène  $O_c$ .



**Figure 1.6 : Transfert d'un proton de l'oxygène  $O_b$  à son oxygène voisin  $O_c$ . Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés. Les oxygènes en rouge, gris foncés et gris clairs représentent respectivement ceux sur lesquels le proton en excès est localisé, et ceux appartenant à la première et la seconde sphère de solvation de ces derniers.**

- Pas limitant du mécanisme de Grotthuss

D'après des expériences de diffraction, la distance entre deux oxygènes formant une liaison  $O-H \cdots O$  est généralement supérieure à  $2,6\text{\AA}$  dans la plupart des conducteurs protoniques, ce qui correspond à la formation de liaisons hydrogène faibles et asymétriques.

Cependant, les barrières d'énergie effectives du transfert de proton y sont généralement abaissées par les fluctuations thermique de la position de celui-ci [70], bien que ces fluctuations puissent être amoindries par la présence d'autres liaisons plus fortes, ioniques ou covalentes. L'observation de polarisations mutuelles des liaisons hydrogène est par ailleurs également susceptible de diminuer l'énergie d'activation nécessaire au transfert de proton. Enfin, en règle générale, l'environnement de la liaison hydrogène influence fortement la symétrie du potentiel de transfert de proton. Lorsque cet environnement est polaire, il stabilise énergétiquement la position du proton en dépit de la compétition entre cette énergie de stabilisation et l'entropie du système global (notamment d'origine vibrationnelle et configurationnelle). Le potentiel de transfert de proton répond alors aux seules fluctuations de son environnement, fluctuations susceptibles d'engendrer des événements de transferts induits par le solvant. Le taux de transfert de proton diminue alors jusqu'à celui de ces fluctuations.

Le temps de transfert de proton au sein d'une liaison hydrogène a été estimé encore inférieur à moins d'une centaine de femtosecondes [76]. Dans les clathrates hydrates, les mécanismes de conduction protonique sont de plus réduits par la restriction des degrés de liberté des molécules d'eau, et, enfin, les énergies d'activation des réorientations moléculaires sont apparues en accord avec celles correspondant à la diffusion des protons. En effet, l'énergie d'activation de la conductivité basse température de plusieurs clathrates hydrates [73-75] correspond à celle de la réorientation des molécules d'eau, obtenue par l'étude  $^1\text{H}$  RMN de leur dépendance en température. D'après l'ensemble de ces remarques, les réorientations des molécules d'eau conduisant à la rupture de la liaison hydrogène peuvent raisonnablement être supposées constituer le pas limitant du phénomène de mobilité protonique. Cette hypothèse semble par ailleurs validée par une étude par spectroscopie RMN du proton et du deutérium de clathrates hydrates d'acide perchlorique respectivement protonés et deutérés ayant permis de déterminer des enthalpies d'élongations de liaisons oxygènes-proton et oxygènes-deutérium respectivement égales à 2.8 kcal/mol et 2.6 kcal/mol, en accord avec l'effet isotopique attendu.

### **1-2-2 Facteurs influençant la diffusion des protons dans les clathrates hydrates**

Le mécanisme pressenti régenter la diffusion protonique à l'origine des fortes conductivités constatées au sein des clathrates hydrates ioniques est celui suivant le modèle de Grotthuss. Les protons sont donc supposés être transférés d'une molécule d'eau du réseau aqueux hôte à une autre le long de la liaison hydrogène les liant, processus assisté par la réorganisation additionnelle de l'environnement de ce proton, comprenant la réorientation des

dipôles d'eau, qui constituerait son pas limitant. Ce transfert de proton de proche en proche le long du réseau aqueux engendrerait alors la formation d'une trajectoire ininterrompue pour la migration du proton, se traduisant par l'observation d'une diffusion à longue distance. Cette diffusion à longue distance a été abondamment caractérisée dans le cas des clathrates hydrates ioniques. En effet, de nombreuses études électrochimiques utilisant majoritairement les techniques de spectroscopie par impédance ou de voltamétrie à balayage électronique ont été effectuées sur plusieurs échelles de températures dans le cas de divers clathrates hydrates ioniques. Leurs résultats ont permis d'une part d'obtenir les valeurs et énergies d'activation de la conductivité des protons au sein de clathrates hydrates d'acide [76,78-80] et de base [74,81-84] qui ont pu être comparées, par exemple, à celles d'hydrates de sels [83-85] et d'autre part de dégager différents facteurs influençant ces valeurs que nous nous proposons de récapituler.

- Influence de la composition du réseau hôte

Les résultats d'études portant sur différents clathrates hydrates d'hydroxyde d'alkylammonium ont tout d'abord été comparés à ceux de mêmes composés présentant un halogénure à la place de la fonction hydroxyde. A une température donnée, la conductivité des composés halogénés est systématiquement apparue inférieure de quelques ordres de grandeur [64]. Ainsi, par exemple, la conductivité du clathrate hydrate de fluorure de tetrabutylammonium (noté TBAF)  $(C_4H_9)_4NF \cdot 32H_2O$  est à 250K environ sept fois inférieure à celle du clathrate hydrate d'hydroxyde de tetrabutylammonium (noté TBAOH)  $(C_4H_9)_4NOH \cdot 30H_2O$  [69]. La conductivité  $\sigma$  dépend de la concentration  $c$  et la mobilité des porteurs de charge exprimée par le coefficient de diffusion  $D$ , ainsi que de la température  $T$  selon l'équation de Nernst-Einstein suivante :

$$\sigma = \frac{Dce^2}{kT} \quad [1. II]$$

Cette constatation aurait alors simplement pu être attribuée à une différence en porteurs de charge de ces différents clathrates. Néanmoins, il a été constaté dans le cas de clathrates hydrates de TMA que l'énergie d'activation de l'espèce fluorée demeure, pour une même température, toujours supérieure à celle de l'espèce hydroxylée correspondante, quelle que soit la concentration en porteurs de charges [85]. Des études structurales précédemment évoquées ont mis en évidence l'incorporation occasionnelle des molécules invitées de certains clathrates à leur réseau hôte par le biais de liaisons fortes entre la fonction hydroxyle ou halogénure de ces invitées et les molécules d'eau du réseau. Cette incorporation pourrait alors expliquer les différences de conductivité constatées entre clathrates hydrates d'hydroxyde et

d'halogénure en supposant une faible contribution des anions halogénures prenant par au réseau aqueux à cette conductivité, contrairement aux fonctions hydroxyles.

La comparaison des valeurs de conductivité obtenues à une même température pour différents clathrates hydrates d'halogénures d'alkylammonium met par ailleurs en évidence une augmentation de leur valeur avec l'augmentation de la taille de l'halogène pour des concentrations en molécules invitées similaires ou égales. Dans le cas de clathrates hydrates d'halogénure de tétrabutylammonium (noté TBA) par exemple, elle passe ainsi de  $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$  à  $1 \cdot 10^{-9} \text{ S.m}^{-1}$  lorsque l'halogène Brome est remplacé par un fluor. Les énergies d'activation, relativement élevées et de l'ordre de grandeur de celle de la glace, indiquent un mécanisme de conduction n'en différent que peu. Hors de toute considération sphérique, ces halogènes semblent donc exercer une influence indirecte sur le processus de conduction, éventuellement par une interaction avec les porteurs de charge dont ils affectent la mobilité [69]. Les valeurs et énergie d'activation de la conductivité de différents clathrates hydrates d'halogénures d'alkylammonium comparés à celles de la Glace sont récapitulés à titre d'exemple dans le tableau 1.2.

Molécules invitées	TBABr-32H <sub>2</sub> O	TBACl-30H <sub>2</sub> O	TBAF-32H <sub>2</sub> O	TEAF-5H <sub>2</sub> O	TMAF-4H <sub>2</sub> O	glace
Température de fusion (K)	285	288	300	298	319	273
Energie d'activation (eV)	0,45±0,03	0,55±0,04	0,52±0,04	0,62±0,1	0,48±0,03	0,55
conductivité (S.m <sup>-1</sup> )	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$3,1 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-11}$

**Tableau 1.2 : Conductivité et énergies d'activation à 250K d'hydrates d'halogénures de tetraalkylammonium [20]**

- Influence de la structure du réseau aqueux

L'étude comparative de la conductivité de clathrates hydrates d'hydroxyde tétraméthylammonium (TMAOH) présentant différentes concentrations en molécules invitées a tout d'abord mis en évidence la recombinaison de ces composés en différentes phases, dont les propriétés de conduction sont variables, selon la température [62,85-86]. Ce phénomène est généralisable à la quasi-totalité des hydrates, et, le plus souvent, sa description se restreint à la distinction d'une phase basse température notée  $\alpha$  et d'une phase haute température notée  $\beta$  existant à des températures proches du point de fusion. Cette dernière présente un saut de conductivité par rapport la phase basse température  $\alpha$  néanmoins associée à une plus forte

énergie d'activation [62,69,85-87]. Ainsi, les énergies d'activation des clathrates hydrates d'hydroxyde de tetraméthylammonium [62,85-86] et de tetrabutylammonium [69], récapitulés à titre d'exemples dans le tableau 1.3, apparaissent plus faibles à basse température qu'à des températures proches de leur point de fusion. L'étude d'autres clathrates hydrates a permis de généraliser ce comportement à l'ensemble des clathrates hydrates d'hydroxyde de tetraalkylammonium [64]. La persistance de fortes propriétés de conduction en réduisant la température (et donc la mobilité des porteurs de charge) peut alors s'expliquer par une réduction de la barrière énergétique d'activation à franchir.

Electrolyte	Ea( $\alpha$ ) eV	Ea( $\beta$ ) eV
TMAOH 5	0.30 $\pm$ 0.02	0.61 $\pm$ 0.03
TMAOH 7.5	0.18 $\pm$ 0.03	0.20 $\pm$ 0.03
TMAOH 10	0.16 $\pm$ 0.03	0.17 $\pm$ 0.03
TBAOH 30	0.18	0.31

**Tableau 1.3 : Energies d'activation des clathrates hydrates de TMAOH [62,85] et de TBAOH30 [69] pour des températures très inférieures ( $\alpha$ ) et proches ( $\beta$ ) de leur point de fusion.**

L'observation de leur phase basse température  $\alpha$  a permis de mettre en évidence une variation de la conductivité de clathrates encageant une même molécule invitée mais dans des concentrations différentes. Ainsi, les énergies d'activation des clathrates hydrates TMAOH-5H<sub>2</sub>O, TMAOH-7,5H<sub>2</sub>O et TMAOH-10H<sub>2</sub>O attribuent par exemple de meilleures propriétés de conduction aux deux derniers qu'au premier de ces composés, malgré leur plus faible concentration en molécules invitées et donc en porteurs de charges c'est-à-dire en défaut de liaisons hydrogènes qui sont supposés être à l'origine de l'exaltation de la diffusion des protons et donc de la conductivité. D'après la relation de Nernst-Einstein de l'équation 1.II, la conductivité à une température donnée est proportionnelle à la concentration en porteur de charge mais également à leur mobilité exprimée par le biais du coefficient de diffusion D. La différence de conductivité de ces trois hydrates pourrait alors s'expliquer par la différence de mobilité des porteurs de charges [59] elle-même attribuable à leur différence structurale. En effet, le coefficient de diffusion D est fonction du nombre ou de la densité de chemins de conduction. Le clathrate hydrate de TMAOH-5H<sub>2</sub>O a été identifié comme un pentahydrate hexagonal composé de polyèdres tous occupés par une molécule invitée [33,87], tandis que les deux autres clathrates hydrates comprennent deux types de polyèdres dont seuls les plus grands enferment des molécules invitées. Les interactions coulombiennes entre le réseau hôte



et les cations engagés de ces deux derniers sont donc plus faibles et affectent moins la mobilité des porteurs de charges que dans le cas de TMAOH-5H<sub>2</sub>O.

L'observation d'autres hydrates stœchiométriques, confirme par ailleurs que la conductivité des hydrates d'hydroxyde de tetraalkylammonium en général, pour lesquels les interactions coulombiennes entre eau et cations tetraalkylammonium sont attendues faibles à cause de leurs charges positives protégées par les groupes méthyl, est plus élevée que celle d'hydrates d'hydroxyde de métaux alcalins où les interactions coulombiennes sont élevées. L'importante conductivité des clathrates hydrates de base à basse températures s'expliquerait donc par une chute de son énergie d'activation, elle-même attribuable à l'adoption d'une structure augmentant le nombre de chemins de conduction des porteurs de charge en diminuant les interactions coulombiennes susceptibles de freiner la conduction. Les résultats d'études récentes portant sur la variation de la conductivité avec l'inclusion de co-invités au sein de clathrates hydrates ioniques purs corroborent également cette hypothèse [59]. En effet, leur interprétation a conclu que l'augmentation de la conductivité observée, pouvant aller jusqu'à 6,5S.m<sup>-1</sup> dans le cas du clathrate hydrate de TMAOH et dihydrogène [57], résulte là aussi des transformations structurales via la distorsion du réseau hôte aqueux engendrées par l'inclusion.

Même si leur conductivité apparaît globalement similaire à celles des clathrates hydrates évoqués jusqu'ici, les clathrates hydrates d'acide forts tels que ceux d'acide perchlorique HClO<sub>4</sub>-5.5H<sub>2</sub>O, hexafluorophosphorique HPF<sub>6</sub>.7.67H<sub>2</sub>O et tetrafluoroborique HBF<sub>4</sub>.5.75H<sub>2</sub>O présentent quant à eux des énergies d'activation comparativement plus élevées [78-79], récapitulées dans le tableau 1.4.

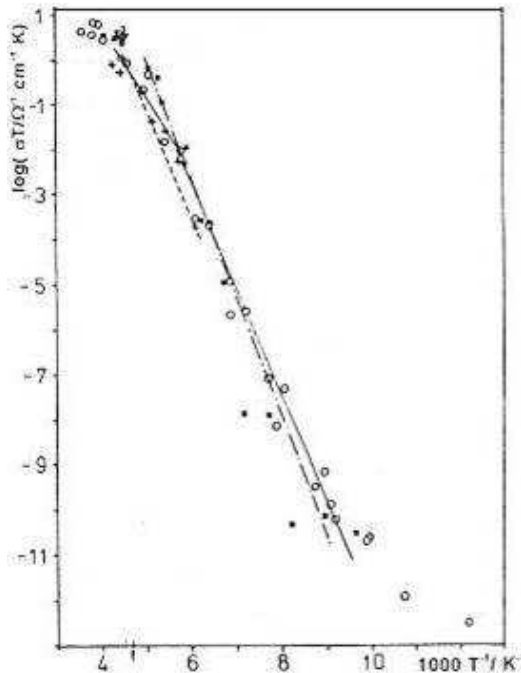
Clathrate hydrate		HClO <sub>4</sub> .5.5H <sub>2</sub> O	HPF <sub>6</sub> .7.67H <sub>2</sub> O	HBF <sub>4</sub> .5.75H <sub>2</sub> O
Température de fusion (K)		228	293	207
Energie d'activation (eV)	état liquide	0,05		0,04
	état solide	T > 160K : 0,35 120 < T < 160 : 0,54	0,67	0,75

**Tableau 1.4 : Energie d'activation de la conduction de clathrates hydrates d'acides forts [76,89].**

D'après des études de diffraction par rayons X, ces trois clathrates hydrates cristallisent selon une structure de maille de type I, à l'intérieur de laquelle les anions sont situés seulement dans les grandes cages pour l'acide hexafluorophosphorique et dans toutes les cages pour les acides perchlorique et tetrafluoroborique [76]. La similarité de leurs valeurs de

conductivité, dont l'évolution en température donnée dans la littérature est reproduite sur la figure 1.7 semble donc indiquer que celle-ci est principalement influencée par la structure clathrate, tandis que le type d'anion et la proportion d'occupation des cages n'a qu'une importance mineure. Aux températures inférieures à 100K, la figure 1.7 met par ailleurs en évidence une déviation à la loi d'Arrhenius donnée par la formule suivante:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad [1.III]$$



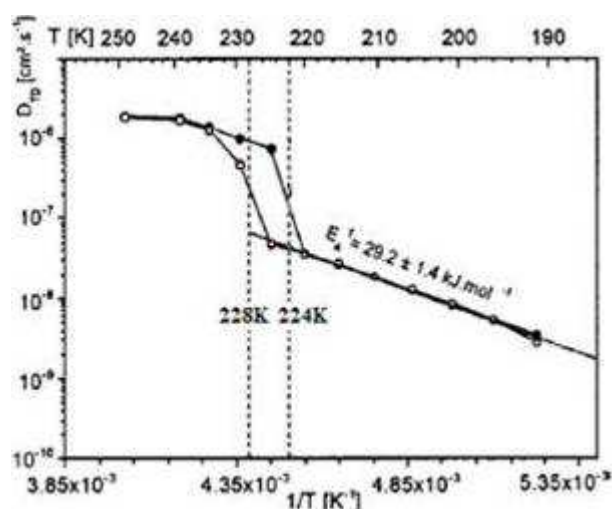
**Figure 1.7 : Evolution de la conductivité des clathrates hydrates d'acide perchlorique  $\text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  (cercles), hexafluorophosphorique  $\text{HPF}_6 \cdot 7.67\text{H}_2\text{O}$  (croix) et tetrafluoroborique  $\text{HBF}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$  (carrés) en fonction de l'inverse de la température [76].**

### 1-2-3 Echelles de temps impliquées dans la diffusion des protons au sein des clathrates hydrates

Si les facteurs influençant les propriétés de conduction protonique des clathrates hydrates ioniques de même que les énergies d'activation de cette conduction ont été abondamment étudiés, les mécanismes en étant à l'origine demeurent relativement peu connus et n'ont pas été clairement explicités. Les études dynamiques concernant le processus de transport de proton se sont majoritairement focalisés sur le transport d'un excès de protons le long du réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène de l'eau. Quelques études expérimentales ont été réalisées sur des clathrates tels que ceux de  $\beta$ -hydroquinone [90] ou d'hydrates de méthylhalogénure [91], cependant une unique étude, portant sur les clathrate hydrates d'acide perchlorique, se focalisant plus particulièrement sur la problématique de transport protonique a pu être recensée [92].

- Mouvements diffusifs à longue distance des protons

Le clathrate hydrate d'acide perchlorique présente une importante conductivité, allant jusqu'à environ  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à proximité du point de cristallisation [76], attribuée à la délocalisation des protons acides, constituant des défauts ioniques, le long de la matrice cristalline aqueuse cationique. Des mesures de RMN du proton en gradient de champ pulsé ont permis la détermination des coefficients de diffusion  $D_H$  correspondant à cette délocalisation des protons à différentes températures. La pente de l'évolution en température de ce coefficient de diffusion, reportée sur la figure 1.8, indique par ailleurs une énergie d'activation de la diffusion macroscopique des protons de l'ordre de  $29,2 \pm 1,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$  soit  $0,3 \pm 0,02 \text{ eV}$ . Connaissant le temps d'observation de la diffusion des protons lors des expériences de RMN en gradient de champ pulsé, la connaissance de ces coefficients de diffusion  $D_H$  permet également l'obtention de la valeur moyenne du carré du déplacement des protons  $\langle r^2 \rangle$  grâce à l'application de la loi d'Einstein [77]. Ainsi, à une température de 220K, le coefficient de diffusion observé dans la structure cristalline est égal à  $3.5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ .



**Figure 1.8:** Evolution du coefficient de diffusion des protons  $D_H$  mesuré lors du refroidissement (cercles pleins) et du réchauffement (cercles vides) d'un clathrate hydrate d'acide perchlorique  $\text{HClO}_4\text{-}5,5\text{H}_2\text{O}$  [92].

L'accord entre les données issues de ces expériences de RMN du proton en gradient de champ pulsé, caractérisant la diffusion des protons à longue distance, et celles d'expériences de diffusion quasiélastique, concernant plutôt l'échelle moléculaire, a semblé valider l'hypothèse selon laquelle cette translation des protons résulterait de leurs sauts d'un oxygène du réseau hôte aqueux à un autre. La mobilité protonique croissant avec l'affaiblissement des liaisons hydrogène [76] et l'arrangement en trois dimensions des molécules d'eau formant le réseau clathrate permettent de poser l'hypothèse d'un processus de sauts incohérent isotrope.

A l'échelle moléculaire, le coefficient d'autodiffusion des protons  $D_H$  peut alors être relié au temps de résidence moyens du proton  $\tau_T$  sur chaque site cristallographique entre deux sauts instantanés consécutifs et à la distance moyenne de saut  $d_T$  selon la formule 1.IV.

$$D_H = \frac{\langle d_H^2 \rangle}{6 \cdot \langle \tau_H \rangle} \quad [1.IV]$$

A 220K par exemple, la distance de saut moyenne des protons a ainsi pu être estimée de l'ordre de 2,8Å ce qui correspond à la distance entre deux oxygènes mesurée dans le cas du clathrate hydrate d'acide perchlorique [54], tandis que le temps de résidence moyen des protons sur chaque site a été déterminé égal à environ 3.7ns. Il est intéressant de remarquer qu'une étude antérieure portant sur un échantillon d'eau métastable à des températures réduites de 311K et 253K avait quant à elle permis d'obtenir une longueur caractéristique de saut moyenne de l'ordre de 1,23Å, pouvant correspondre soit à la rotation d'une molécule d'eau changeant sa liaison hydrogène de l'un à un autre de ses plus proches voisins, soit à un saut de proton le long d'une liaison hydrogène [93]. L'analyse de ces résultats en utilisant un modèle de diffusion par sauts a permis d'extraire un temps de résidence moyen des protons d'environ 5,7ps, c'est-à-dire de l'ordre de celui obtenu dans le cas de l'étude du clathrate hydrate d'acide perchlorique.

- Mouvements diffusifs localisés des protons

Dans l'hypothèse selon laquelle la diffusion à longue distance des protons résulte d'un mécanisme suivant un modèle de Grotthuss, elle implique des mouvements localisés comprenant non seulement le transfert d'un proton d'un oxygène à un autre le long d'une liaison hydrogène, mais également les mouvements des molécules environnant les protons mobiles. En effet, même si ces mouvements ne prennent pas part physiquement à leur trajectoire, ils assistent la diffusion et, comme cela a été développé précédemment, sont de surcroît supposés constituer le pas limitant du processus de diffusion.

Le transfert de proton le long d'une liaison hydrogène a été estimé inférieur à une centaine de femtosecondes. Par ailleurs, des études de relaxation diélectrique ont suggéré que le moment dipolaire de la glace peut se réorienter soit par transfert de proton soit par rotation moléculaire [94]. De plus, Bjerrum a posé l'hypothèse que les molécules d'eau de la glace peuvent se réorienter en effectuant une rotation selon une liaison hydrogène et former un défaut D ou L de Bjerrum [55], dont la diffusion à travers le réseau laisse ensuite les molécules d'eau dans une orientation différente. L'étude des mouvements des molécules environnant les protons mobiles consisterait alors en l'observation de leurs réorientations.

Les réorientations des molécules d'eau dans la glace Ih et des clathrates hydrates non ioniques tels que celui de tétrahydrofurane (THF) ont été observé par spectroscopie RMN du proton [95-101] et du deutérium [99,102-107]. Les résultats obtenus sont apparus explicables par un modèle selon lequel chaque liaison oxygène-hydrogène (ou oxygène-deutérium) saute entre quatre orientations tétraédriques équiprobables. Cependant, si ce modèle coïncide avec les données expérimentales, il n'est pas nécessairement compatible avec les modèles théoriques tels que celui de Bjerrum. D'après une autre étude plus récente, où les protons sont considérés distinguables, douze orientations possibles d'une molécule d'eau dans la glace Ih ont été dénombrées. Chacune de ces orientations équiprobables offre la possibilité de « sauter » vers quatre des autres orientations [108]. Ce modèle apparaît moins valide pour les clathrates hydrates, dont certains oxygènes sont cristallographiquement distincts et certains angles déformés, mais cette étude l'a démontré plausible jusqu'à une température maximale de 210K dans le cas du clathrate hydrate de THF. Les réorientations des molécules d'eau dans ce clathrate sont apparues considérablement plus rapides que dans la glace avec un taux, proposé par extrapolation à 270K, de l'ordre de  $2.10^5 \text{s}^{-1}$ , ce qui est à relier avec leur plus faible énergie d'activation, de l'ordre de 0,32eV quel que soit le modèle utilisé pour les décrire, contre environ 0,57eV dans le cas de la glace [101, 104-105, 108-109].

Dans le cas de ce clathrate, cette infériorité a été attribuée à l'injection de défauts L de Bjerrum au sein du réseau aqueux par le biais de la formation de liaisons hydrogène entre une de ses molécules d'eau constitutives et l'oxygène de la molécule invitée. Des telles liaisons, mises en évidence à la fois par simulation de dynamique moléculaire [110-112,120] et par diffraction des rayons X [113], faciliteraient en effet la réorientation d'une molécule d'eau adjacente en engendrant une liaison hydrogène mal dirigée ce qui créerait un défaut de proton dans le réseau aqueux.

En règle générale, il a été constaté que plus la concentration en défauts ioniques est élevée, plus la barrière énergétique d'activation des réorientations des molécules d'eau est basse [109,114-115]. Ainsi, si celle-ci est comprise entre  $24 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $51 \text{kJ/mol}$  (i.e 0,25-0,53eV) dans le cas des clathrates hydrates non ioniques en général [115], elle apparaît encore inférieure lorsque ceux-ci sont ioniques. Les réorientations des molécules d'eau du réseau aqueux des clathrates hydrates de TMAOH-5H<sub>2</sub>O et d'acide perchlorique ont par exemple pu être estimées de l'ordre de  $11,3 \text{kJ/mol}$  soit 0,12eV pour le premier [73] et  $17,4 \pm 1,5 \text{kJ/mol}^{-1}$  soit  $0,18 \pm 0,02 \text{eV}$  pour le second [92]. Conformément à ce que prévoient la littérature [117], la présence d'ions hydroxyde ou hydronium au sein de leur réseau aqueux semble donc engendrer une plus importante mobilité dans le cas des clathrates hydrates ioniques. Alors que

les réorientations des molécules du réseau aqueux des clathrates hydrates non ioniques sont en général de l'ordre de la microseconde [116], celles de clathrates hydrates ioniques impliquent des échelles de temps dont l'ordre de grandeur est jusqu'à six fois inférieur.

Les mouvements diffusifs localisés des ions hydronium et des molécules d'eau d'un clathrate hydrate d'acide perchlorique ont par exemple été déterminé impliquer deux échelles de temps différentes, respectivement de l'ordre de la picoseconde et de la nanoseconde [92]. Seules les réorientations des molécules d'eau ont pu être observées, et le modèle le plus pertinent a consisté en un modèle de sauts de  $1,45\text{\AA}$  entre deux sites sur lesquels le temps de résidence est évalué à environ  $0.7\pm 0.1$  ns à 220K. L'infériorité de la distance de saut obtenue par rapport à celle attendue, selon la géométrie standard des molécules d'eau, égale à  $1,6\text{\AA}$  dans le cas de la rotation autour des axes de symétrie  $C_2$  suggère que les rotations ont lieu autour d'un axe de symétrie différent. Cela peut également indiquer une légère déformation par rapport à la symétrie tétraédrique parfaite observée par DRX de la distribution autour des atomes d'oxygènes.

### **1-3      Problématique**

Les clathrates hydrates, et notamment ceux, ioniques, encageant des molécules invitées acides ou basiques, offrent l'opportunité de multiples applications et présentent des propriétés fondamentales originales les plaçant au cœur de nombreuses recherches. Ces derniers mettent en particulier en évidence des conductivités relativement élevées jusqu'à basses températures. L'étude de leurs propriétés structurales et électrochimiques a permis d'extraire les principaux paramètres influant sur leur conductivité, c'est à dire la constitution et la structure adoptée par leur réseau aqueux. De plus, une étude portant sur le clathrate hydrate d'acide perchlorique adoptant une structure de type s-I a permis de définir l'échelle de temps des mouvements impliqués dans les mécanismes élémentaires à l'origine de cette importante conductivité. Cependant, ce clathrate hydrate présente des défauts structuraux, des sites oxygène vacants, dont résulte une indétermination quant à la généralisation des résultats obtenus. En effet, ces sites pourraient être occupés par les atomes d'oxygène des molécules d'acide perchlorique invitées, ce qui faciliterait l'inclusion des ions perchlorate à l'intérieur des petites cages  $5^{12}$  et influencerait la dynamique des mécanismes diffusifs élémentaires. Dans le but de tenter de proposer un modèle capable de décrire ces mécanismes tant qualitativement que quantitativement, la présente thèse se propose donc de les étudier dans le cas d'un autre clathrate hydrate ionique.

### 1-3-1 Choix et description des systèmes étudiés

La majorité des études concernant les propriétés de conduction de clathrates hydrates ioniques recensées dans la littérature portent sur ceux, basiques, d'halogénures ou d'hydroxyde d'alkylammonium. Certains de ces clathrates présentent des conductivités élevées jusqu'à de relativement basses températures. Cependant, les atomes d'halogène ou d'oxygène de leurs molécules invitées sont soupçonnés de former des liaisons fortes avec les molécules du réseau aqueux les encageant, ce qui exercerait une influence indirecte sur le processus de conduction. L'étude de ces processus dans le cas de tels clathrates correspondrait donc à celle de cas particuliers. Les clathrates hydrates d'acide perchlorique, tétrafluoroborique et hexafluorophosphorique, ont également été l'objet d'investigations. Les coefficients de diffusion et échelles de temps des différents mouvements localisés des protons ont en particulier pu être estimés dans le cas de celui d'acide perchlorique  $\text{HClO}_4 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ . Cependant, l'indétermination pesant sur la structure de ce clathrate a interdit de pousser plus avant l'étude de la dynamique de son réseau aqueux. Tenant compte de l'ensemble de ces observations, le clathrate hydrate d'acide hexafluorophosphorique dont la structure est, à priori, totalement résolue et présentant de surcroît d'excellentes propriétés de conductivité ainsi que l'une des plus hautes températures de fusion recensée a finalement été sélectionné.

La plupart des clathrates hydrates ioniques sont connus pour former des structures uniques, dépendant principalement de la taille et de la valence des anions ou cations invités. Néanmoins, la teneur en eau est également susceptible de jouer un rôle majeur en induisant des transformations structurales. Dans le cas particulier du clathrate hydrate d'acide hexafluorophosphorique deux types de structures, dont les propriétés physiques, notamment thermodynamiques, différent, ont ainsi été mis en évidence [59].

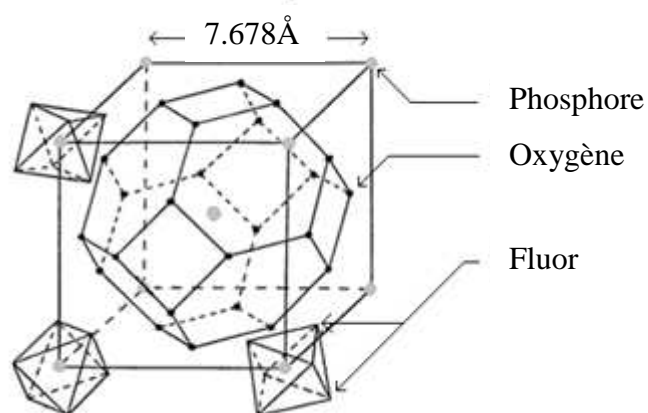
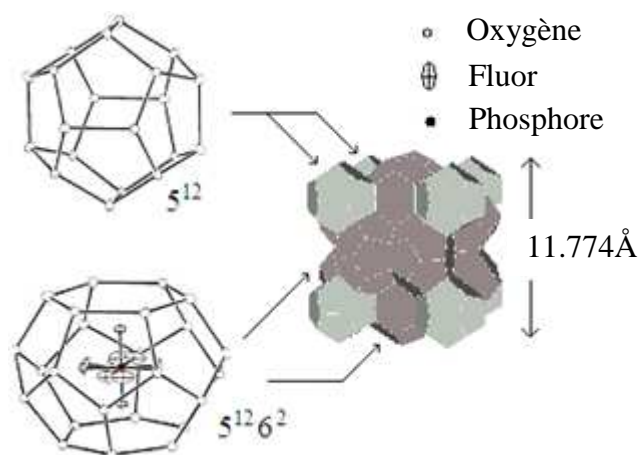


Figure 1.9: Maille élémentaire de la structure VII du clathrate hydrate d'acide hexafluorophosphorique  $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Les atomes d'hydrogènes ne sont pas représentés.

Les clathrates hydrates  $\text{HPF}_6\text{-XH}_2\text{O}$  dont le nombre d'hydratation  $X$  est d'une valeur inférieure à 6 cristallisent selon une structure cubique de type VII à une température d'autant plus élevée que  $X$  est grand. Lorsque leur nombre d'hydratation  $X$  égale ou excède 6, ils cristallisent également suivant une structure s-VII mais leur point de fusion diminue avec la hausse de la valeur de  $X$  et une transition vers une structure cubique de type I est observable à des températures augmentant avec la dilution de l'acide. La structure s-VII a été étudiée par diffraction des rayons X [118-119] dans le cas du clathrate hydrate d'acide hexafluorophosphorique  $\text{HPF}_6\text{-6H}_2\text{O}$ . Sa maille cristalline, représentée sur la figure 1.9, possède un groupe d'espace  $O_h\text{-}I_{m3m}$  et comprend 12 atomes d'oxygène formant des cages cubo-octaédriques  $4^66^8$ , toutes occupées par un anion  $\text{PF}_6^-$ . Chaque maille, dont le paramètre a été déterminé de  $7.678\text{\AA}$ , comprend deux anions, l'un proche de son centre et l'autre sur l'un de ses sommets. La température de fusion de ce clathrate se situe à environ  $305\text{K}$  et une transition vers une structure de type s-I a été mise en évidence vers  $225\text{K}$  par des mesures de calorimétrie différentielle à balayage et de diffraction des rayons X [59].



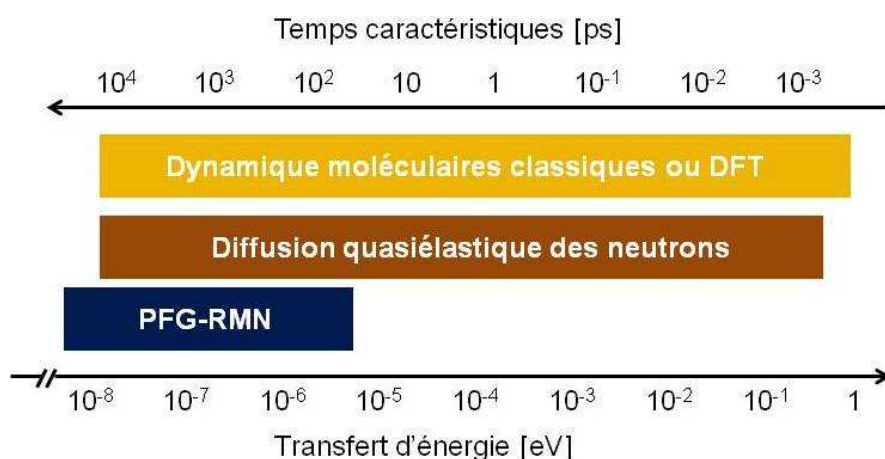
**Figure 1.10 : Cages constitutives et maille élémentaires de la structure cubique de type I adoptée à basses températures par le clathrate hydrate d'acide hexafluorophosphorique  $\text{HPF}_6\text{-7.67H}_2\text{O}$ . Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.**

Cette structure s-I a été caractérisée à  $111\text{K}$  par diffraction des rayons X dans le cas du clathrate hydrate d'acide hexafluorophosphorique  $\text{HPF}_6\text{-7.67H}_2\text{O}$  [54], qui adopte également une structure de type VII entre  $230\text{K}$  et  $290\text{K}$ , sa température de fusion. La structure cubique s-I de ce clathrate présente un groupe d'espace  $\text{Pm}3n$  et une densité égale à  $1.74$  à  $111\text{K}$ . Sa maille élémentaire cubique de  $11.774\text{\AA}$  de côté est représentée sur la figure 1.10. Elle comprend 46 molécules d'eau s'organisant en deux dodécaèdres pentagonaux  $5^{12}$  vacants et six polyèdres  $5^{12}6^2$  occupés par les anions.



### 1-3-2 Méthodologie

La conductivité élevée des clathrates hydrates ioniques a été identifiée comme résultant de la délocalisation de défauts de liaisons hydrogène dus à un excès ou de défauts de protons le long de leur réseau hôte aqueux. Cette délocalisation, activée thermiquement, peut raisonnablement être supposée s'effectuer selon un modèle de diffusion de type Grotthuss impliquant deux phénomènes simultanés : le transfert rapide d'un proton d'un oxygène du réseau hydrate à l'un de ses voisins, et la réorganisation des molécules environnant ce proton, passant notamment par leur réorientation, qui constitue à priori le pas limitant du processus. D'après l'étude du clathrate hydrate d'acide perchlorique, ces deux phénomènes semblent respectivement mettre en jeu des échelles de temps l'ordre de la picoseconde et allant de la nanoseconde à la dizaine de picoseconde. A 220K par exemple, les temps caractéristiques des réorientations des molécules ont été trouvés égaux à 0.7ns pour les molécules d'eau et 41.7ps pour les ions hydroniums ; et celui du transfert protonique rapide au sein des liaisons hydrogènes de la structure hôte de l'ordre de 1.4ps [121]. Les mécanismes élémentaires induisant la diffusion à longue distance des protons impliquent donc des mouvements s'étalant sur une large gamme d'échelle de temps et leur caractérisation nécessite alors l'usage d'une méthodologie basée sur l'utilisation de plusieurs techniques. Au cours de cette thèse, des expériences de spectroscopie de diffusion quasiélastique des neutrons et de RMN en gradient de champ pulsé ainsi que des simulations de dynamiques moléculaires ont été effectuées. Les différentes échelles de temps et d'énergie auxquels ces techniques permettent d'accéder sont récapitulées sur la figure 1.11



**Figure 1.11 : Echelles de temps de d'énergie accessibles par les différentes techniques expérimentales et les simulations effectuées au cours de cette étude.**

La spectroscopie de diffusion quasiélastique des neutrons permet l'observation d'un élargissement quasiélastique global incluant l'ensemble de ceux dus aux différents

mouvements des protons et concernant donc l'ensemble de l'échelle de temps concernée. Cependant, la séparation des différentes composantes de cet élargissement requiert une confrontation aux données issues d'autres techniques. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton en gradient de champ pulsé (notée PFG-<sup>1</sup>H-RMN ci-après) permet d'étudier les mouvements des protons sur des distances de l'ordre du micron et d'extraire leurs coefficients de diffusion à différentes températures. Ces derniers caractérisent la diffusion des protons à l'échelle mésoscopique, diffusion résultant d'un enchainement de pas élémentaires de diffusion définis à l'échelle microscopique. La comparaison du coefficient de diffusion mésoscopique obtenu à une température donnée par PFG-<sup>1</sup>H-RMN à celui déduit à la même température des expériences QENS caractérisant l'échelle moléculaire peut alors tout d'abord permettre de tester différents modèles de propagation des défauts de liaisons hydrogène afin de modéliser l'enchainement des pas élémentaires de diffusion.

L'échelle de temps des différents mouvements protoniques impliqués dans le mécanisme constitutif de ces pas élémentaires de diffusion sont également accessibles par diffusion quasiélastique des neutrons. Cependant, la modélisation de ces mouvements à partir de ces seules données demeure néanmoins très délicate, et pourrait être facilitée par l'apport d'informations issues de simulations dynamiques. La spectroscopie de diffusion quasiélastique des neutrons et la simulation de dynamiques moléculaires conduisent en effet à l'obtention d'observables communes, dont notamment les corrélations des positions atomiques, dans des domaines spatiaux temporels similaires. Une approche combinant ces deux techniques offre l'opportunité d'une confrontation directe des résultats théoriques et expérimentaux à travers la comparaison de lois de diffusion en étant déductibles. Cette comparaison permet, d'une part, de valider les simulations, puis d'autre part, d'utiliser les trajectoires en étant issues comme guide dans l'interprétation des données expérimentales afin de modéliser les processus dynamiques complexes qu'elles sondent.

## Conclusion

Parmi les multiples propriétés spécifiques aux clathrates hydrates, la conductivité élevée des clathrates hydrates ioniques jusqu'à de basses températures a été l'objet de nombreuses investigations. Ces propriétés de conduction ont en effet intensément été étudiées dans le cas de clathrates hydrates d'hydroxyde ou d'halogénure de tetraalkylammonium, mais également d'acides forts tels que d'acide perchlorique, tétrafluoroborique ou hexafluorophosphorique. Elles ont été attribuées à une délocalisation le long du réseau hôte aqueux de ces clathrates de

défauts de liaisons hydrogène résultant d'un excès et d'un défaut de proton respectivement dans le cas de clathrate d'acide et de base. L'étude des facteurs influençant cette délocalisation a mis en évidence l'influence de la composition et la structure du réseau aqueux et semble plaider pour des mécanismes élémentaires suivant un modèle de type Grotthuss. Le processus de diffusion à longue distance des protons est donc présumé résulter de leur transfert d'un oxygène à un autre assisté par la réorganisation de ses molécules voisines qui a été supposé constituer le pas limitant.

La caractérisation expérimentale des mécanismes élémentaires du transport de proton dans les clathrates hydrates ioniques demeure relativement peu développée. Une seule étude concernant la délocalisation d'un excès de protons dans un clathrate hydrate d'acide perchlorique a pu être recensée. Celle-ci a permis de caractériser la diffusion des protons à l'échelle mésoscopique par un coefficient de diffusion égal à  $3,5 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s à 220K correspondant à une distance de saut de l'ordre de la distance entre deux oxygènes, soit environ 2,8Å, et à un temps de résidence moyen des protons sur chaque site de 3,7ns. Par ailleurs, l'échelle de temps des mouvements protonique localisés supposés à l'origine de cette diffusion a pu être estimée respectivement de l'ordre de la picoseconde et de la nanoseconde pour les protons des ions hydronium et des molécules d'eau. Cependant, la poursuite de l'étude des propriétés dynamiques de ce clathrate aurait nécessité l'élaboration d'un modèle reposant sur la confrontation des résultats expérimentaux à ceux attendus théoriquement, usuellement prédits par le biais de simulations de dynamique moléculaire. Or, même si la structure cristalline de cet hydrate a pu être identifiée, l'importance de son désordre dynamique entrave sa résolution complète.

L'objectif de la présente thèse a consisté en la recherche d'informations pouvant renseigner tant qualitativement que quantitativement sur les mécanismes à l'origine de l'importante propriété de conduction protonique des clathrates hydrates ioniques, à travers l'exemple des clathrates hydrates d'acide hexafluorophosphorique HPF<sub>6</sub>-6H<sub>2</sub>O et HPF<sub>6</sub>-7.67H<sub>2</sub>O. En effet, les structures respectivement haute et basse température de ces clathrates ont été totalement résolues par diffraction des rayons X ce qui autorise la mise en place de simulations. Ces mécanismes impliquant des mouvements répartis sur une large gamme de temps, une méthodologie comprenant l'utilisation des techniques de diffusion quasiélastique des neutrons et de résonance magnétique nucléaire du proton en gradient de champ pulsé parallèlement à la mise en place de simulations a été utilisée de manière à pouvoir caractériser tant les mouvements localisés des protons impliqués dans leur transfert proprement dit d'un oxygène à un autre que la diffusion à longue distance que ce transfert occasionne.

## **Chapitre 2**

# Techniques expérimentales et méthodes de simulations



## Introduction :

L'objectif de la présente thèse consiste en l'étude des mécanismes à l'origine de l'importante propriété de conduction protonique des clathrates hydrates ioniques. Cette propriété a été attribuée à la délocalisation de protons le long de leur réseau aqueux, qui a elle-même été présumée résulter du transfert de proton d'un oxygène à l'autre le long d'une liaison hydrogène, transfert initié par les réorientations de molécules d'eau voisines de celle portant l'excès de proton. L'ensemble du processus implique donc des mouvements répartis sur une large gamme de temps, pouvant aller de la picoseconde au dixième de nanosecondes. L'énergie des neutrons, comparable aux énergies mises en jeu dans les mouvements atomiques et moléculaires, et la longueur d'onde leur étant associée, typiquement de l'ordre des distances interatomiques dans les phases condensées, font de la spectroscopie de diffusion des neutrons un outil d'investigation privilégié de la dynamique des molécules de phases condensées, en particulier pour l'étude de leur rotation et la translation de leur centre de masse. Les gammes de temps accessibles grâce à cette technique couvrent celle, présumée, des différents mouvements présentement étudiés. L'interprétation des spectres pouvant cependant s'avérer extrêmement complexe, une méthodologie basée sur l'utilisation de plusieurs techniques a été développée.

La technique de résonance magnétique nucléaire [122] du proton en gradient de champ pulsé ( $^1\text{H}$  PFG-RMN) permet l'obtention de coefficients à longue distance des protons, information également comprise dans les spectres de diffusion des neutrons. Des spectres  $^1\text{H}$  PFG-RMN ont donc été enregistrés parallèlement à ceux de diffusion des neutrons afin de comparer les coefficients de diffusion obtenus dans le cadre de ces deux techniques. Par ailleurs, l'analyse des mouvements localisés (tels que les réorientations moléculaires) impliqués dans la délocalisation protonique nécessite l'élaboration préalable d'un modèle pour la construction duquel l'apport de simulations de dynamique moléculaire semble crucial. Aucune simulation de dynamique moléculaire concernant des clathrates hydrates ioniques n'ayant été recensée dans la littérature, un premier objectif a tout d'abord consisté en la construction et le test d'un champ de force pouvant les représenter correctement dans le cadre de dynamique moléculaire classiques. Offrant l'opportunité de simuler les systèmes nous intéressant pendant des temps pouvant aller au-delà de la nanoseconde, ce type de simulations permettrait l'obtention d'informations quant à certains mouvements localisés des molécules, en particulier les réorientations moléculaires. Le transfert de protons d'un oxygène à un autre

y étant néanmoins interdit, des simulations quantiques utilisant la théorie de la fonctionnelle densité ont donc également été mises en place.

Ce chapitre ambitionne d'introduire les différentes techniques expérimentales et de simulations utilisées dans le cadre de cette thèse par la description des différents principes les régissant et des informations auxquels ils permettent d'accéder. Une première partie sera consacrée à la technique de résonance magnétique nucléaire puis la diffusion quasiélastique incohérente des neutrons sera ensuite développée dans une deuxième partie. Enfin, les principes des simulations de dynamique moléculaires classiques et quantiques ainsi que le choix des potentiels et conditions de simulations utilisés seront explicités dans une troisième partie.

## **2-1 Résonance magnétique nucléaire (RMN)**

Le phénomène de résonance magnétique nucléaire fut mis en évidence pour la première fois par I. I. Rabi en 1938. En 1946, deux groupes de physiciens indépendants menés par F. Bloch d'une part et E. M. Purcell d'autre part réalisèrent ensuite les premières mesures de magnétisme nucléaire par induction magnétique, méthode à l'origine des techniques actuelles de détection RMN.

### **2-1-1 Aspects théoriques de la résonance magnétique nucléaire**

- **Principes de base et condition de résonance**

Le phénomène de résonance magnétique nucléaire dépend d'une propriété quantique du noyau, le moment cinétique de spin nucléaire  $\vec{I}$ , décrivant le comportement du moment magnétique nucléaire  $\vec{\mu}$ , induit par la rotation des charges du noyau d'un atome. En effet, les particules entrant dans la composition d'un noyau possèdent un moment cinétique intrinsèque dont la norme, le nombre quantique de spin  $I$ , est égale à  $\frac{1}{2}$  pour tous les nucléons. Les noyaux atomiques ont un moment cinétique de spin résultant de la composante vectorielle des moments des particules individuelles. Celui-ci, ainsi, par conséquent, que le nombre de spin, sont donc fonctions du nombre de protons et neutrons, c'est-à-dire caractéristique du noyau considéré, et de leurs orientations relatives à l'état fondamental.

Le nombre de spin  $I$  détermine le nombre d'orientations qu'un noyau peut adopter dans un champ magnétique externe  $B_0$ . Pour un noyau possédant un nombre de spin non nul, la composante du champ magnétique nucléaire  $\vec{\mu}$  suivant  $\vec{B}_0$  (usuellement pris comme axe  $z$ ) prend des valeurs discrètes selon l'équation 2.1.I

$$\mu_z = \gamma \hbar m \quad [2.1.I]$$

où  $\gamma$  et  $m$  désignent respectivement le rapport gyromagnétique propre au noyau considéré et le nombre quantique magnétique pouvant prendre des valeurs telles que  $m = I, I - 1, I - 2, \dots, -I$ . Ainsi, dans un champ magnétique statique  $\vec{B}_0$ , un atome de spin  $1/2$ , présentera deux orientations possibles, dites parallèle et antiparallèle par rapport au champ et correspondant aux deux états magnétiques possibles  $m = \pm 1/2$ , données par la formule 2.1.II.

$$\mu_z = \pm \frac{\gamma \hbar}{2} \quad [2.1.II]$$

L'énergie d'interaction du moment nucléaire  $\vec{\mu}$  avec le champ magnétique extérieur  $\vec{B}_0$  dépend de leur orientation relative selon l'équation 2.1.III.

$$E_m = \vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -m \gamma \hbar B_0 = -m h \nu_0 \quad [2.1.III]$$

Ainsi, lors de l'application d'un champ magnétique extérieur, les états magnétiques du noyau, dégénérés son absence, se répartissent sur  $2I+1$  états d'énergie, régulièrement espacées de  $\Delta E = \gamma \hbar B_0$ . Ce phénomène est communément nommé « Effet Zeeman ». L'équation 2.1.III permet alors de déduire la condition de résonance permettant l'absorption et la réémission des ondes électromagnétiques par transition entre niveaux voisins. Celle-ci est obtenue à la fréquence de résonance  $\nu_0$ , directement liée à la valeur du champ magnétique externe  $B_0$  et au rapport gyromagnétique  $\gamma$  du noyau considéré selon la formule 2.1.IV.

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad [2.1.IV]$$

Par ailleurs, en présence du seul champ  $\vec{B}_0$ , le moment magnétique nucléaire  $\vec{\mu}$  suit l'évolution temporelle donnée par la formule 2.1.V.

$$\frac{d\vec{m}}{dt} = \gamma \vec{m} \wedge \vec{B}_0 \quad [2.1.V]$$

Lorsqu'il s'écarte de sa valeur d'équilibre il s'anime d'un mouvement de précession autour de  $\vec{B}_0$ , avec une vitesse angulaire caractéristique, aussi nommée pulsation de Larmor,  $\omega_0$  égale à  $\gamma B_0$ . L'expression de cette pulsation en termes de fréquence de précession, dite fréquence de Larmor, est identique au résultat obtenu lors de la détermination quantique de la condition de résonance  $\nu_0$ . Ainsi, la condition d'absorption autorisant les transitions énergétiques entre deux niveaux voisins ne sera atteinte qu'en présence d'une radiation externe dont la fréquence égale celle de précession du noyau  $\nu_0$ , d'où le nom de *résonance* magnétique nucléaire. L'absorption de cette fréquence engendre une modification de l'angle de précession du noyau,



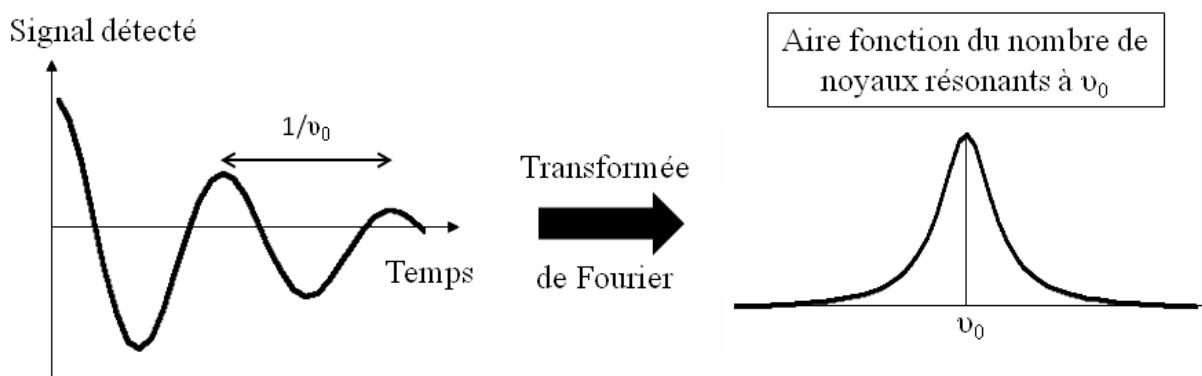
autrement dit, le moment magnétique d'un noyau de spin  $\frac{1}{2}$  changera de direction par rapport au champ magnétique externe  $\vec{B}_0$ .

- Principe de détection et spectres RMN

Un échantillon macroscopique est constitué d'un grand nombre de noyaux coexistant qui peuvent être considérés orientés de manière statistique et animés d'un mouvement aléatoire par l'agitation thermique. Lorsque l'échantillon est placé dans un champ magnétique externe intense  $\vec{B}_0$ , les moments magnétiques nucléaires s'orientent sensiblement soit parallèlement soit antiparallèlement dans la direction de ce champ. Le nombre de noyaux orientés parallèlement étant légèrement supérieur à celui des noyaux orientés antiparallèlement, la somme vectorielle de tous les moments magnétiques nucléaires, l'aimantation  $\vec{M}$  est alors non nulle et dirigée dans la direction du champ  $\vec{B}_0$ . La technique de résonance magnétique nucléaire consiste à mesurer le retour à l'équilibre de cette aimantation, directement proportionnelle au nombre de noyaux, après l'avoir au préalable basculée, par exemple de  $90^\circ$  grâce à l'application transitoire d'un champ magnétique  $\vec{B}_1$  perpendiculaire à l'axe du champ magnétique principal  $\vec{B}_0$ .

En pratique le champ  $\vec{B}_1$  est la composante magnétique d'une onde électromagnétique dont la fréquence doit être égale à la fréquence de résonance  $\nu_0$  des noyaux, c'est-à-dire compte tenu des valeurs de  $B_0$  utilisées, dans la gamme des ondes radio (quelques centaines de MHz). L'irradiation d'un ensemble de spins  $\frac{1}{2}$  à leur fréquence de résonance  $\nu_0$  permet le passage de leur état fondamental à leur état excité, ce qui modifie les populations des différents niveaux d'énergie du système. Après l'application du champ  $\vec{B}_1$ , les populations des deux états sont identiques, ce qui se traduit par la disparition d'une aimantation suivant l'axe du champ  $\vec{B}_0$ , puis, lorsque cesse l'irradiation, le système retourne vers son état d'équilibre, parallèle à  $\vec{B}_0$ .

La mesure de l'aimantation  $\vec{M}$  est alors effectuée grâce à une bobine conductrice placée perpendiculairement à l'un des axes du plan perpendiculaire à  $\vec{B}_0$ . Du fait de la rotation de  $\vec{M}$ , le flux magnétique, proportionnel à sa composante dans ce plan, varie périodiquement à travers la bobine. Il y induit un signal électrique de fréquence  $\nu_0$  et dont l'amplitude est directement proportionnelle à  $M$ . Ce signal, dit de précession libre ou FID, décroît dans le temps comme schématisé sur la figure 2.1 avec le retour progressif de l'aimantation vers sa position d'équilibre. La transformation de Fourier du signal RMN de fréquence  $\nu_0$  ainsi détecté produit alors un pic centré sur cette fréquence et dont l'aire est proportionnelle au nombre de noyaux résonnant à cette fréquence.



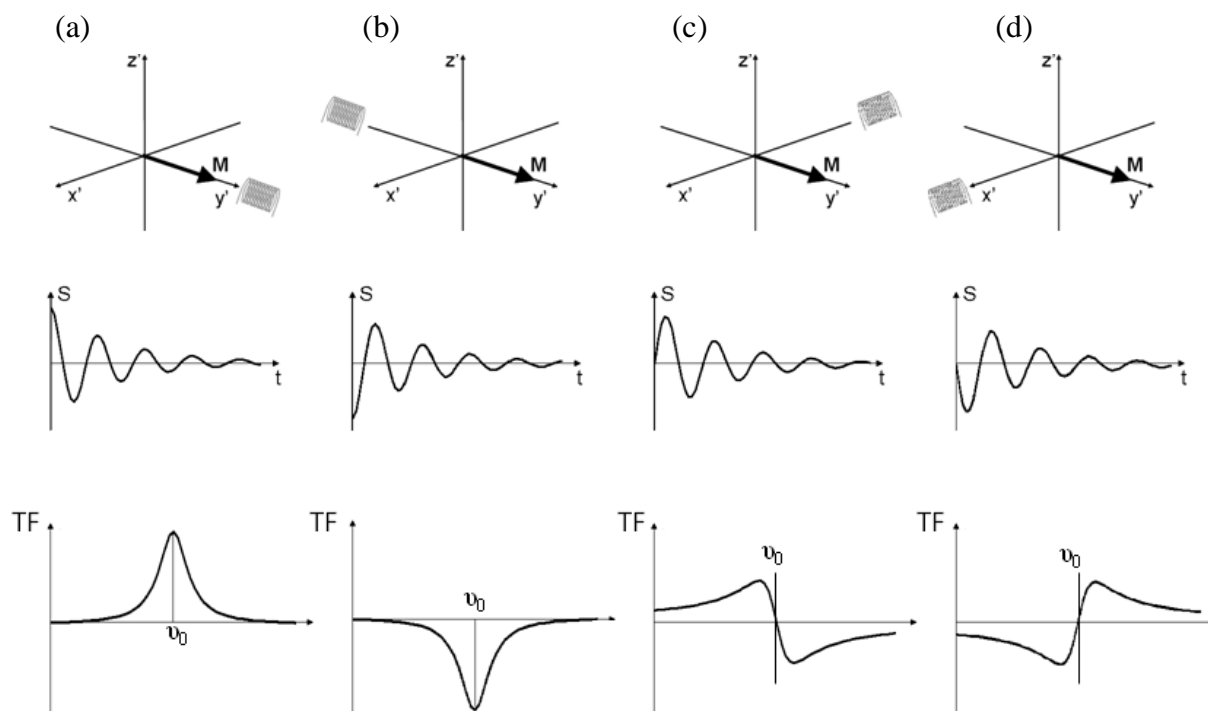
**Figure 2.1 : Décroissance du FID et allure d'une raie RMN post transformée de Fourier**

- Phasage des spectres RMN

Par convention, l'évolution d'un système de spins est décrit dans un référentiel orthogonal (x, y, z) où l'axe z est défini parallèle à  $\vec{B}_0$ , et les axes x et y tournent autour de l'axe z à la même vitesse angulaire que le champ radiofréquence  $\vec{B}_1$ , qui est donc immobile dans le référentiel. A un instant quelconque, l'aimantation présente alors une composante parallèle à  $\vec{B}_0$ , dite aimantation longitudinale  $M_z$ , et une composante perpendiculaire à  $\vec{B}_0$ , dite aimantation transversale  $M_{xy}$ . La transformée de Fourier de l'aimantation peut s'écrire en fonction de l'angle  $\varphi_0$  que fait la projection de l'aimantation dans le plan transversal avec un des axes du référentiel tournant au temps de détection initial selon la formule 2.1.VI.

$$TF[M(t)] = Ae^{\varphi_0} + iDe^{\varphi_0} \quad [2.1.VI]$$

En l'absence de déphasage initial entre l'aimantation et le référentiel tournant, ce qui est le cas dans l'exemple de la figure 2.1, la partie imaginaire de l'expression de la transformée de Fourier de l'aimantation correspond à un spectre de dispersion et sa partie réelle au spectre d'absorption. Ce dernier est celui préférentiellement tracé lors de la caractérisation d'échantillons par RMN. En revanche, lorsque le déphasage initial n'est pas nul, les parties réelles et imaginaires de la transformée de Fourier correspondent toutes deux à un mélange des spectres d'absorption et de dispersion comme illustré sur la figure 2.2. Dans ce cas, un spectre dit d'absorption pure peut être obtenu en recombinaison des parties réelles et imaginaires de la transformée de Fourier. En pratique, cela nécessite le plus souvent l'introduction d'un facteur correctif de l'angle de phase entre les parties réelles et imaginaires. Cette opération est nommée « phasage » et peut conduire, dans le cas de larges raies, à une déformation de la ligne de base des spectres



**Figure 2.2 :** Signal de FID détecté et transformée de Fourier correspondante en cas de déphasage  $\varphi_0 = 0$  (a),  $\varphi_0 = 180$  (b),  $\varphi_0 = 90$  (c) et  $\varphi_0 = 270$  (d)

- Modes de relaxation d'un système de spins

L'évolution des composantes transversale et longitudinale de l'aimantation définissent deux modes de relaxation de l'aimantation lors de son retour à l'équilibre. Le mode de relaxation longitudinal, ou relaxation spin-réseau est lié aux fluctuations des champs magnétiques locaux. En effet, inclus un ensemble d'atomes ou de molécules constituant l'échantillon, chacun des noyaux subit une multitude de mouvements de rotation et de vibration qui créent autour de lui un champ complexe composé d'une infinité de composantes magnétiques. Les modes vibrationnels et rotationnels dont la fréquence est exactement celle du mouvement de précession du noyau peuvent convertir le noyau en état de haute énergie vers son état plus faiblement énergétique en transmettant cette énergie au réseau. La relaxation spin-réseau est caractérisée par un temps caractéristique  $T_1$ , mesurant le temps de vie moyen d'un noyau dans son état excité. Ce temps de vie dépend du rapport gyromagnétique et du champ magnétique  $\vec{B}_0$ , et est fortement influencé par la présence d'espèces chimiques paramagnétiques ou d'éléments ayant des électrons non appariés en raison des fluctuations magnétiques qu'ils engendrent.

Le mode de relaxation transversal, ou relaxation spin-spin, traduit quant à lui une défocalisation des spins au niveau microscopique, sans transfert d'énergie mais avec hausse de l'entropie. Les interactions avec les dipôles magnétiques de spins voisins génèrent en effet

au niveau de chaque spin un champ magnétique local susceptible de fluctuer dans le temps, par exemple suite au déplacement ou au changement d'état quantique desdits spins voisins. Il en résulte alors des fluctuations dans les fréquences de résonance des spins individuels, ce qui réduit la cohérence de phase de leur précession. Dans ce mode, le noyau à l'état excité transmet son énergie à un autre noyau qui est à l'état fondamental. Il y a échange d'état, ce qui n'affecte pas les populations mais diminue le temps de vie des états excités, alors caractérisé par un temps caractéristique  $T_2$  inférieur ou égal à  $T_1$  et a pour conséquence d'élargir les raies des spectres RMN. Une mesure approximative de ce temps  $T_2$  peut être obtenue via la largeur à mi-hauteur des raies de résonance d'un spectre en déplacement chimique en appliquant la relation  $\Delta\nu \pi T_2 = 1$ . Ainsi, le passage d'une phase liquide à une phase solide peut par exemple être observable par RMN par le biais de élargissement des raies de résonance.

Le mode de relaxation transversal a généralement une seconde origine liée à l'inhomogénéité du champ magnétique statique sur le volume observé, ce qui cause également une dispersion des fréquences de résonance. La fréquence de précession varie sensiblement d'un point à l'autre de l'échantillon et un déphasage apparaît entre les moments magnétiques tournant dans le plan transversal selon des directions de plus en plus différentes. Les plus rapides prennent de l'avance sur les plus lents ce qui réduit l'aimantation globale. Par analogie avec le temps de relaxation  $T_2$ , un temps de relaxation  $T_2^*$ , décrit par la formule 2.1.VII, est introduit afin de décrire la vitesse de décroissance du signal nucléaire en présence d'inhomogénéités du champ magnétique  $B_0$ , caractérisées par  $\Delta B_0$ .

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma \frac{\Delta B_0}{2} \quad [2.1.VII]$$

## 2-1-2 Notions d'interprétation d'un spectre RMN

- Le déplacement chimique

Si l'on en réfère aux formules 2.1.III et 2.1.IV, des noyaux identiques, par exemple des protons, placés dans des environnements chimiques équivalents résonneront tous à une même fréquence de Larmor  $\nu_0$  en présence d'un champ  $\vec{B}_0$  uniforme. En revanche, lorsque ces noyaux possèdent un environnement différent, le mouvement des électrons voisins engendre localement des champs magnétiques induits faisant écran au champ  $B_0$ . Le champ effectivement ressenti par les spins  $B_{\text{eff}}$  s'exprime alors selon la formule 2.1.VIII, où  $\sigma$  désigne la constante d'écran induite par les nuages électroniques voisins du spin.

$$B_{\text{eff}} = B_0 (1 - \sigma) \quad [2.1.VIII]$$

La constante d'écran étant difficilement mesurable, il est d'usage de définir un déplacement chimique  $\delta$  de la fréquence de résonance par rapport à celle d'un noyau de référence. Le déplacement chimique est indépendant du champ magnétique extérieur utilisé et s'exprime en partie par millions (ppm) par rapport à la fréquence du spectromètre grâce à l'introduction du facteur  $10^6$  dans la formule 2.1.IX.

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \cdot 10^6 \quad [2.1. IX]$$

Cette expression peut également être réécrite en fonction de la constante d'écran suivant la formule 2.1.X, ce qui permet de mettre en évidence qu'un accroissement de cette constante d'écran implique une diminution du déplacement chimique, le spin étudié est alors dit blindé. Inversement, une diminution de la constante d'écran engendre une augmentation du déplacement chimique et le spin est dit déblindé.

$$\delta = \frac{\sigma_{ref} - \sigma}{1 - \sigma_{ref}} \cdot 10^6 \quad [2.1. X]$$

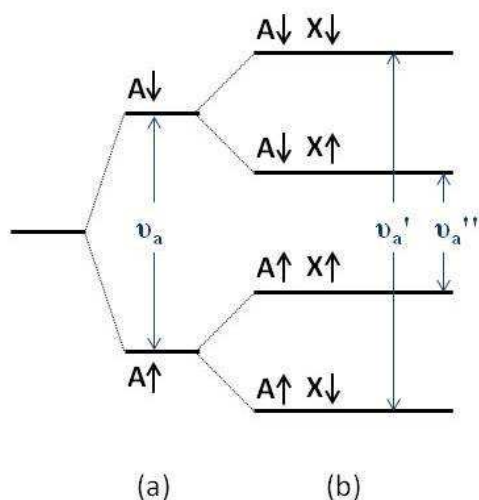
Plusieurs facteurs sont susceptibles d'influencer la constante d'écran, et donc le déplacement chimique, d'un noyau. Tout d'abord, la répartition de la couche électronique de ce noyau peut être modifiée sous l'influence d'effets inductifs ou mésomères des atomes voisins. Un environnement électronégatif, par exemple, diminue la densité électronique entourant le noyau par l'attraction de ses électrons, réduisant de ce fait la constante d'écran associée. Les noyaux présentent alors un déplacement chimique plus important, ils sont plus déblindés. Le déplacement chimique apparaît donc directement lié à la densité électronique du noyau considéré, ce qui est également observable pour des espèces mésomères ou des ions. En effet, une charge positive correspondant à un déficit électronique, elle implique une plus faible constante d'écran, et, attire de surcroît les électrons des noyaux voisins (par effet inductif attracteur ou effet mésomère). Les déplacements chimiques de noyaux chargés positivement sont donc plus élevés et inversement pour les noyaux chargés négativement. Par ailleurs, des effets complémentaires, tels que l'influence des dipôles magnétiques d'atomes ou de groupes d'atomes voisins, peuvent également fortement jouer sur la valeur du déplacement chimique. Tenant compte des échantillons étudiés au cours de cette thèse, il est important de noter que des liaisons hydrogènes intermoléculaires ont tendance à déblinder et que le déplacement chimique est également affecté par les champs électriques locaux provenant de groupes chargés ou polaires polarisant les distributions locales des électrons. Les charges

positives et négatives ont ainsi respectivement tendance à déblinder et blinder les noyaux voisins.

- Couplage spin-spin ou couplage scalaire

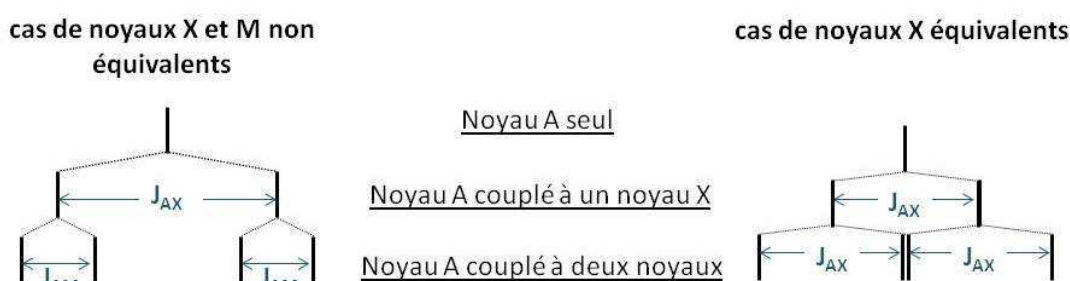
Le couplage dit spin-spin, ou encore couplage scalaire, est dû aux interactions des noyaux avec ceux leur étant directement voisins et correspond à une levée de dégénérescence supplémentaire des niveaux d'énergie de chaque noyau ce qui se traduit par un éclatement des raies sur les spectres RMN. Il peut être hétéronucléaire ou homonucléaire (entre noyaux identiques mais d'environnements chimiques non équivalents) et son effet diminue le long des liaisons pour devenir quasiment nul au delà de quatre liaisons.

Prenons l'exemple de deux noyaux non équivalents A et X séparés par moins de quatre liaisons et tout deux de spin  $\frac{1}{2}$ . Chacun de ces noyaux possède deux états de spin distincts, et donc, en l'absence de couplage, une unique fréquence de résonance  $\nu_a$  et  $\nu_x$  correspondant au passage du niveau d'énergie d'un état de spin à celui de l'autre. Les spectres RMN de A et de X présenteront alors un seul pic de déplacement chimique  $\delta_a$  pour l'un et  $\delta_x$  pour l'autre. En revanche, en cas de couplage scalaire, la fréquence de résonance de chacun des deux noyaux dépend de l'état de spin de l'autre noyau. Ainsi, comme illustré sur la figure 2.3, le noyau A possède quatre niveaux d'énergie selon l'état du spin du noyau X, ce qui se traduit par deux fréquences de résonance  $\nu_a'$  et  $\nu_a''$  distinctes de  $\nu_a$ . De même, selon l'état du spin du noyau A, le noyau X présente deux fréquences de résonances  $\nu_x'$  et  $\nu_x''$  distinctes de  $\nu_x$ . Les spectres RMN des noyaux A (et de la même manière de X) arboreront alors un doublet c'est-à-dire deux pics dont les déplacements chimiques  $\delta_a'$  et  $\delta_a''$  égalent respectivement celui obtenu en l'absence de couplage  $\delta_a$  plus ou moins une valeur  $\delta_c$  due au couplage. Ce double pic est caractérisé par une constante de couplage  $J_{AX}$ , indépendante du champ extérieur  $B_0$ , exprimant en Hertz la différence entre les fréquences de résonance  $\nu_a'$  et  $\nu_a''$  et  $\nu_x'$  et  $\nu_x''$ .



**Figure 2.3 : Niveaux d'énergie du noyau A de spin  $\frac{1}{2}$  en l'absence de couplage (a) et en présence de couplage scalaire avec le noyau X (b)**

De manière analogue, lorsque le noyau A est de surcroît couplé à un noyau M de spin  $\frac{1}{2}$  non équivalent au noyau X, les deux états de spin de M engendrent l'éclatement de chacun des niveaux d'énergie du système AX en deux niveaux distincts. Dans le système AXM, le noyau A possède alors huit niveaux d'énergie et quatre fréquences de résonance soit quatre déplacements chimiques distincts sur son spectre RMN. Ceux-ci correspondent aux dédoublements, sous l'influence du couplage avec le noyau M, de chacun des deux pics issus du couplage entre les noyaux A et X. Si le noyau X est plus fortement couplé au noyau A que le noyau M, le spectre RMN résultant comprendra donc deux doublets. Comme l'illustre la figure 2.4, l'écart entre ces doublets sera caractérisé par la constante de couplage  $J_{AX}$  et les deux pics de chacun des doublets seront séparés d'un même déplacement chimique, caractérisé par une constante de couplage  $J_{AM}$ .



**Figure 2.4 : Illustration du couplage spin-spin d'un noyau A avec deux noyaux équivalents X ou non équivalents X et M**

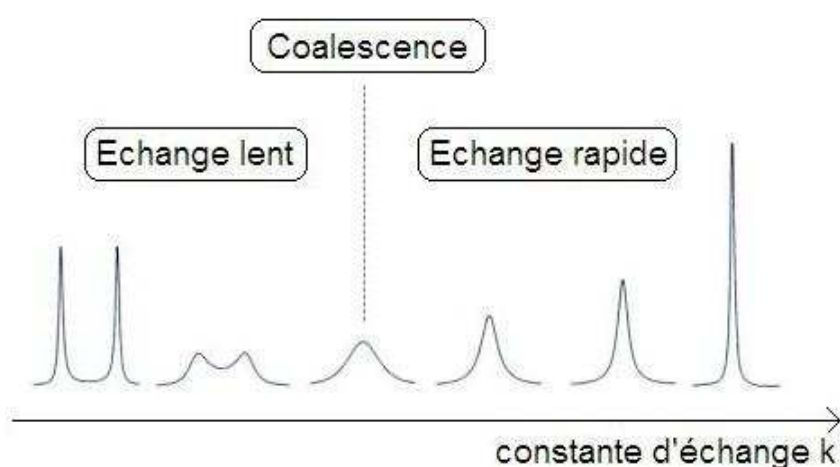
Le cas du couplage à deux noyaux X équivalents est un cas particulier du cas AMX pour lequel  $J_{AX}$  et  $J_{AM}$  sont égaux. Comme le montre la figure 2.4, les deux raies centrales des doublets du spectre RMN du noyau A coïncident, ce qui donne alors un triplet, centré sur le déplacement chimique du noyau A en l'absence de couplage, et dont le pic central présente une intensité deux fois plus importante que les pics extrêmes. Ces exemples pouvant être généralisés, le couplage d'un noyau A à  $n$  spins X équivalents se traduira par un éclatement de sa résonance en  $n+1$  raies et donc  $n+1$  pics espacés régulièrement et d'intensité relatives correspondant à la  $(n+1)^{\text{ième}}$  ligne du triangle de pascal ci-dessous.

$$\begin{array}{c}
 1 \\
 1 \ 1 \\
 1 \ 2 \ 1 \\
 1 \ 3 \ 3 \ 1 \\
 1 \ 4 \ 6 \ 4 \ 1 \\
 1 \ 5 \ 10 \ 10 \ 5 \ 1
 \end{array}$$

Quels que soient les couplages en présence, l'aire du multiplet reste proportionnelle au nombre de noyaux résonnant à chaque fréquence. La RMN est donc susceptible d'autoriser la caractérisation de la composition d'un mélange.

- Influence de la dynamique moléculaire

Certains processus dynamiques, et en particulier les processus d'échanges chimiques, sont susceptibles de modifier la forme des raies d'un spectre RMN. Considérons par exemple un système constitué de deux sites moléculaires, A et B, comprenant un même nombre de spins mais dont les fréquences de résonances  $\nu_A$  et  $\nu_B$  sont différentes. En situation d'échange entre ces deux sites, les spins alternent entre les deux fréquences ce qui induit une variation périodique de la fréquence de résonance des spins passant d'un site à l'autre. Différents régimes d'échanges, représentés sur la figure 2.5, sont distingués selon la valeur de la constante d'échange  $k$  relative aux fréquences de résonance des noyaux en échange.



**Figure 2.5 : Evolution de la forme du doublet en fonction de la vitesse d'échange pour un système à deux sites également peuplés**

Le régime d'échange lent, comme son nom l'indique, est celui pour lequel l'échange chimique est suffisamment lent par rapport au temps d'acquisition de la RMN pour permettre de discerner aux fréquences  $\nu_a$  et  $\nu_b$  les résonances des espèces A et B échangées. En tenant compte du fait que les changements de fréquence ne s'effectuent pas au même instant pour tous les spins, les changements de phase ne seront pas identiques pour tous les spins et la superposition de signaux de phases différentes se traduira par une diminution de l'amplitude résultante. L'amplification de ce phénomène induit une décroissance plus rapide du FID résultant et par conséquent un élargissement des raies RMN qui demeurent néanmoins observables aux fréquences de résonance  $\nu_A$  et  $\nu_B$ . Ainsi, en régime d'échange lent, plus l'échange est rapide, plus les raies sont larges. Avec l'augmentation de la valeur de la constante d'échange  $k$ , les sauts entre les différentes fréquences se rapprochent ce qui se traduit, en plus de leur élargissement, par un rapprochement des raies sur les spectres RMN, jusqu'à ce qu'elles deviennent indiscernables. Ce phénomène est nommé coalescence. Le



régime pour lequel les deux raies ont coalescé en une seule résonnance élargie à une fréquence moyenne est celui dit d'échange rapide. Les spins ne restent alors plus suffisamment longtemps à une fréquence donnée pour qu'un déphasage significatif soit induit et plus la fréquence d'échange augmente, plus les raies sont fines.

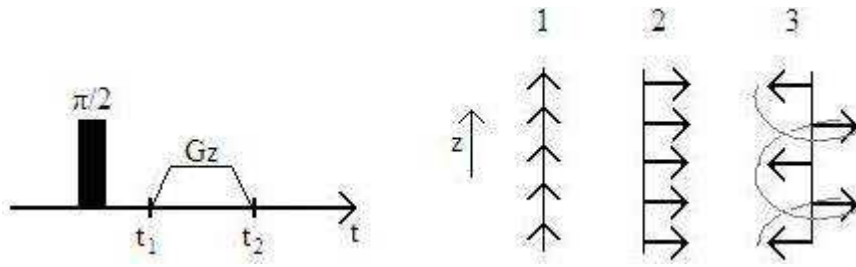
Il est intéressant de noter qu'un échange entre deux sites dont l'un est beaucoup plus abondant peut conduire à une raie centrée sur le déplacement chimique de cette espèce et donc à une disparition apparente de la raie du second site. Par ailleurs, ce type de processus d'échanges chimiques est également susceptible d'influencer l'observation de couplage spin-spin, qui est alors elle aussi déterminée par les temps de vie des différentes espèces en échange par rapport au temps d'acquisition de la RMN. En situation d'échange rapide, les changements d'état de spin du noyau échangé ne sont pas perceptibles par les noyaux voisins et aucun couplage ne sera observé, et inversement en situation d'échange lent.

### **2-1-3 Aspects expérimentaux de l'acquisition d'un signal RMN**

Une sonde RMN est constituée par une antenne radiofréquence qui, lorsqu'elle est parcourue par un courant, crée un champ magnétique  $\vec{B}_1$ , orthogonal à  $\vec{B}_0$  à l'intérieur de l'échantillon près duquel elle est située. Afin de pouvoir créer dans l'échantillon des gradients de la composante verticale du champ magnétique dans chacune des directions de l'espace, plusieurs bobines sont également disposées tout autour. Une expérience RMN est définie par la chronologie des impulsions (ou pulses) radiofréquences et de gradient, réalisées grâce à des combinaisons synchronisées de celles-ci, appelée séquence.

- Séquences de pulses et actions sur le vecteur d'aimantation

Une des séquences les plus usuelles est celle, précédemment décrite dans la partie 2.1.1 lors de l'énoncé des principes de détection d'un signal RMN, consistant simplement à basculer l'aimantation de  $\pi/2$  (c'est-à-dire d'un angle de  $90^\circ$  par rapport au champ magnétique statique  $\vec{B}_0$ ) puis à mesurer le signal, qui demeurera détectable tant que les densités d'aimantation resteront focalisées. Le champ  $B_0$  n'étant jamais rigoureusement homogène, les densités d'aimantation ne précèdent pas toutes exactement à la même vitesse et la FID décroît avec un temps caractéristique  $T_2^*$  jusqu'à disparition du signal en seulement quelques millisecondes, soit avant l'occurrence de relaxation spin-spin notable. La partie réelle de la transformée de Fourier du FID mesuré, nommé spectre 1D, se présente, après une correction de phase, comme un pic positif dont la largeur à mi hauteur peut donner une mesure de  $T_2^*$ .



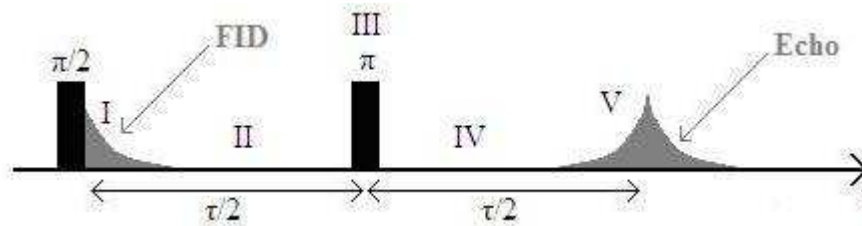
**Figure 2.6 :** Effet sur l'aimantation d'un système de spin initialement orientés selon l'axe longitudinal (1) d'un pulse  $\pi/2$  (2) suivi d'un pulse de gradient (3)

Par ailleurs, un pulse dit de gradient, schématisé sur la figure 2.6, permet quant à lui de défocaliser de manière contrôlée les composantes transversales des densités d'aimantation à travers l'échantillon. Il consiste à superposer pendant un court instant au champ  $B_0$  un champ magnétique inhomogène dont la composante longitudinale de direction  $\vec{G}$  présente un gradient uniforme. Le système de spin perçoit alors un champ magnétique  $(B_0 + \vec{G}\vec{r})\vec{e}_z$  où  $\vec{r}$  est le vecteur d'espace. Pendant le pulse les spins peuvent être considérés en précession libre. Observons par exemple le profil d'aimantation dans le repère tournant de la séquence de la figure 2.6. Initialement au repos (1), l'aimantation est basculée (2) dans le plan transversal par un pulse  $\pi/2$ . Le pulse de gradient en  $z$  modifie ensuite les vitesses de précession des aimantations locales selon leur position en  $z$ , ce qui engendre un profil d'aimantation en hélice (3) de vecteur d'onde  $\vec{q}$  proportionnel à l'aire du gradient selon la formule 2.1.XI.

$$\vec{q} = -\gamma \int_{t_1}^{t_2} \vec{G}(t) dt \quad [2.1. XI]$$

Comme cela a été vu l'orientation préférentielle des aimantations horizontales selon une même direction à travers l'échantillon est nécessaire à la détection d'un signal RMN. En raison des inhomogénéités du champ  $B_0$ , cet état focalisé est très bref, mais l'aimantation peut néanmoins être refocalisée en cours de séquence pour créer un signal, l'écho, dont la durée est de l'ordre de celle de la FID  $T_2^*$ . La séquence d'écho la plus simple est celle dite d'écho de Hahn [123], présentée sur la figure 2.7. Le premier pulse  $\pi/2$  (I) oriente globalement suivant une même direction la composante transversale de l'aimantation, initialement au repos. Du fait des inhomogénéités du champ, celle-ci commence instantanément à se défocaliser et prend de l'avance sur son mouvement de précession en certains points de l'échantillon et du retard en d'autres, ce qui engendre la disparition du signal. Le pulse  $\pi$  (III) transforme alors en tout point de l'échantillon le vecteur d'aimantation en son symétrique par rapport à un axe transversal imposé par le pulse. Les avances deviennent alors des retard et inversement, et la

libre précession dans les inhomogénéités de champ refocalise alors progressivement l'aimantation (IV) pour donner un écho (V), symétrique à la FID initiale par rapport au pulse  $\pi$ .



**Figure 2.7: Séquence d'impulsion de l'écho de Hahn**

Une séquence peut être répétée plusieurs fois en incrémentant régulièrement le temps où le système est soumis à un phénomène mais en conservant celui où il évolue ensuite librement. Une fois phasée, la convoluée par une certaine fonction réelle de la densité de probabilité qu'une molécule ait une certaine vitesse de précession à un instant  $t$  donné et une certaine autre vitesse un instant après porte le nom de spectre 2D de pure phase.

- Mesure d'un propagateur de diffusion : RMN en gradient de champ pulsé

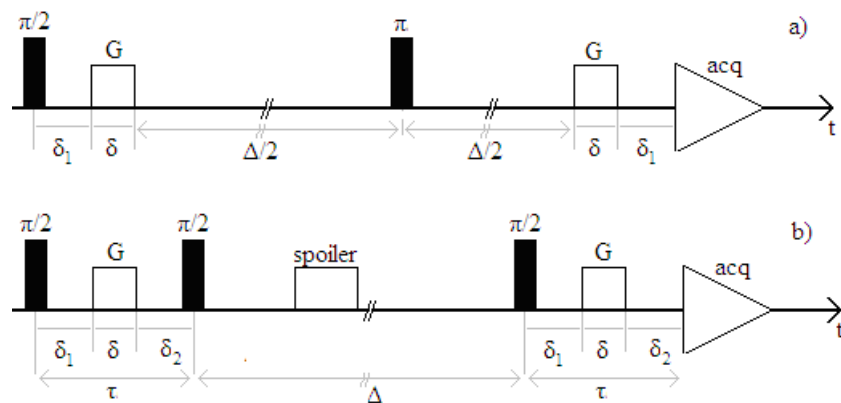
La mesure d'un propagateur de diffusion peut être effectuée grâce à la technique de RMN en gradient de champ pulsé [123] (ou PFG RMN pour « pulse field gradient » RMN). Cette méthode se décompose en trois étapes. Tout d'abord, une sous séquence de codage comprenant une impulsion de gradient donne une phase au signal RMN de l'aimantation des spins diffusants. Cette phase est fonction de leur vecteur position  $\vec{r}_1$  et d'un vecteur d'onde  $\vec{q}$  choisi à l'avance, produit du rapport gyromagnétique  $\gamma$ , du gradient de champ  $\vec{G}$  et de la durée d'application de ce dernier  $\delta$ . Les spins se déplacent ensuite librement pendant un temps  $\Delta$ , puis une sous séquence de décodage (comprenant une impulsion de gradient identique à celui du codage) modifie la phase du signal en fonction de sa position finale  $\vec{r}_2$ . Le rapport de la quantité d'aimantation en  $q$  au temps  $\Delta$  sur celle obtenue en l'absence de pulse de gradient définit alors une intensité  $I(\vec{q}, \Delta)$ , exprimée selon l'équation 2.1.XII comme le produit du propagateur de diffusion et d'une fonction d'atténuation, respectivement dus aux pertes d'aimantation par diffusion pendant les phases de diffusion et pendant les phases de codage-décodage.

$$I(\vec{q}, \Delta) = \frac{M(\vec{q}, \Delta)}{M_0} = e^{-D_0 q^2 \Delta} \times e^{-D_0 A q^2} = e^{-D_0 \gamma^2 G^2 \delta^2 (\Delta - A)} \quad [2.1. XII]$$

$A$  est une constante positive dépendante des intervalles de temps et sous séquence définissant l'expérience. Les valeurs du rapport gyromagnétique  $\gamma$ , du gradient de champ  $\vec{G}$  et de la durée

d'application  $\delta$  de ce dernier dont dépendent  $\vec{q}$  ainsi que celle de  $\Delta$  étant connues, l'enregistrement successif d'expériences en accroissant le pulse de gradient permet alors la détermination directe du coefficient de diffusion  $D_0$  à partir de l'évolution de l'intensité  $I(\vec{q}, \Delta)$  en fonction de la valeur du pulse.

Les deux séquences les plus fréquemment utilisées pour la diffusion des spins  $\frac{1}{2}$  sont les séquences « Pulsed Gradient Spin Echo » et « Pulsed Gradient Stimulated Echo » schématisées sur la figure 2.8 [123,124]. La première, notée PGSE, permet une mesure fiable de coefficients de diffusion d'un ordre de grandeur supérieur ou égal à  $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Cependant, pour de plus faibles valeurs, le temps nécessaire à l'observation de la diffusion  $\Delta$  devient long par rapport au temps de relaxation transversale  $T_2^*$  et la décroissance du signal s'effectue indépendamment de la diffusion par le biais des interactions spin-spin. Dans ce cas, la séquence de « Pulse Gradient Stimulated Echo » est utilisée afin d'éviter les effets de cette relaxation spin-spin caractérisée par  $T_2$  en stockant l'aimantation le long de l'axe z pendant un temps T de sorte que la relaxation dépende majoritairement du temps de relaxation spin-réseau  $T_1$ .



**Figure 2.8: séquences de mesures de propagateur de diffusion PGSE (a) et PGSTE (b)**

Par ailleurs, l'observation des mouvements les plus lents nécessite l'utilisation de longs temps de diffusion. Pour cela, il est important de compenser les courants de Foucault résiduels présents pendant l'acquisition et susceptibles d'engendrer des distorsions de l'amplitude et donc compliquer la mesure de coefficients de diffusion. Une séquence d'encodage-décodage longitudinal nommée « Longitudinal Eddy-current Delay » [126-127] ou LED est alors couramment utilisée. Comme dans le cas de la séquence PGSTE, cette séquence consiste à stocker la magnétisation le long de l'axe z pendant un temps T, cependant une période additionnelle de stockage selon z est incluse avant l'acquisition pour autoriser la décroissance des courants de Foucault résiduels.

- Cas de l'atténuation non classique du signal RMN en gradient de champ pulsé

Il arrive que la décroissance du logarithme de l'intensité  $I(\vec{q}, \Delta)$  en fonction du gradient de champ et des différentes constantes expérimentales ne soit pas linéaire. L'atténuation du signal RMN est alors qualifiée de non classique. Cela peut tout d'abord être dû à la mesure simultanée de plusieurs coefficients de diffusion, par exemple dans le cas où les signaux RMN de plusieurs molécules de coefficients de diffusion distincts se superposent, ou lorsque les coefficients de diffusion de molécules ayant des signaux RMN différents sont suffisamment proches. Dans le cas de  $n$  molécules possédant chacune leur propre coefficient de diffusion, l'atténuation du signal de RMN en gradient de champ pulsé est fonction d'autant d'exponentielles qu'il y a de molécules. L'équation décrivant l'intensité  $I(\vec{q}, \Delta)$  s'exprime alors en fonction des proportions relatives  $p_n$  et des coefficients de diffusion  $D_n$  des différentes molécules selon l'équation 2.1.XIII.

$$I(\vec{q}, \Delta) = \sum_{x=1}^n p_x \cdot \exp(-q^2 D_x (\Delta - A)) \quad [2.1. XIII]$$

Par ailleurs, dans le cas d'échantillons présentant plusieurs phases, l'observation d'une atténuation non classique du signal RMN peut également s'expliquer par le confinement des espèces diffusantes dans un certain espace. En effet, lorsqu'une espèce évolue dans une géométrie restreinte, la distance parcourue par diffusion lors d'une expérience de RMN par gradient de champ pulsé dépend de son coefficient de diffusion  $D_0$  mais aussi de la taille et la forme de l'espace de confinement ainsi que du temps de diffusion  $\Delta$ . En supposant un confinement dans une sphère de rayon  $R$ , une variable sans dimension  $\xi$  caractérisant la restriction de la diffusion peut être définie telle que :  $\xi = D_0 \Delta / R^2$ . Pour de faibles valeurs de  $\Delta$ , correspondant à une variable  $\xi$  strictement inférieure à 1, les particules ne diffusent pas sur une distance assez grande pour que les effets de restriction soient visibles et le coefficient de diffusion mesuré est le coefficient d'autodiffusion. Par contre, à partir d'une valeur de  $\xi$  environ égale à 1, quelques particules subissent les effets de restriction et le coefficient de diffusion mesuré n'est qu'un coefficient de diffusion apparent dépendant de la valeur de  $\Delta$ . Enfin, pour de grandes valeurs de  $\Delta$ , correspondant à une variable  $\xi$  strictement supérieure à 1, toutes les particules subissent les effets de restriction et le coefficient de diffusion dépend du rayon de la sphère de confinement. Dans le cas de l'existence d'espaces de tailles variables, les molécules confinées dans un plus petit volume peuvent subir des effets de restriction tandis que celles situées dans d'autres plus grands ne le sont pas. Il s'ensuit que

l'atténuation du signal de RMN en gradient de champ pulsé peut s'écarter d'une dépendance linéaire aux constantes expérimentales et au gradient de champ.

D'autres causes peuvent être à l'origine d'une atténuation dite non classique du signal RMN. Tout d'abord, et sans pour autant invoquer une diffusion restreinte, la structure des échantillons peut parfois expliquer ce phénomène. En effet, la diffusion d'une molécule est généralement supposée être isotrope. Cependant, certains échantillons peuvent présenter des chemins plus propices que d'autres à la diffusion, chemins parfois globalement alignés dans une direction privilégiée. De même, si un échantillon possède une structure hétérogène à une échelle supérieure à la distance sondée pendant l'expérience, la diffusion d'une molécule sera plus ou moins facilitée selon sa position dans l'échantillon.

#### **2-1-4 Détails des expériences réalisées**

- Instrumentation et aspects techniques

Les expériences RMN ont été réalisées à l'institut de chimie moléculaire et des matériaux d'Orsay sur un spectromètre RMN Bruker Avance 400 de 9,4 Tesla, équipé d'une sonde Bruker à large bande de 5mm munie d'un gradient suivant l'axe z. Les températures ont été contrôlées par un système Bruker BVT3000 avec une régulation de  $\pm 0,5K$  et la calibration de la température a été effectuée avant chaque jeu de mesures selon la procédure standard en utilisant un échantillon référence de méthanol. La fréquence de résonance a été fixée à 400.13 MHz et la longueur des pulses  $\pi/2$  calibrée à 11 $\mu$ s.

Les mesures de coefficients de diffusion ont été réalisées grâce à la méthode précédemment décrite basée sur la combinaison des séquences PFGSE et du processus dit « Longitudinal Eddy-current Delay » (LED) [127] pour laquelle l'intensité est donnée par la formule 2.2.XII avec  $A = \delta/3$ . La magnitude du gradient de champ pulsé a varié entre 0 et 45G.cm<sup>-1</sup> et le temps de diffusion  $\Delta$  entre deux pulses de gradient a été fixé à 100ms tandis que la durée  $\delta$  de ces pulses a été adaptée entre 2ms et 22ms selon le coefficient de diffusion des espèces mobiles aux différentes températures [voir annexe A].

- Procédure d'acquisition des spectres

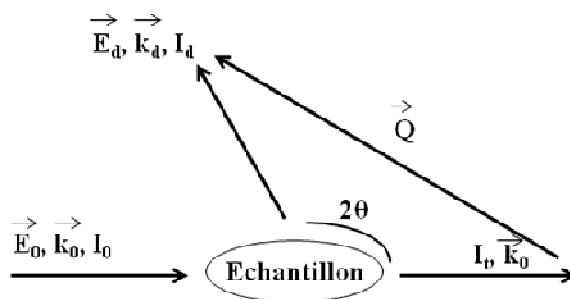
Les deux échantillons, HPF<sub>6</sub>-6H<sub>2</sub>O et HPF<sub>6</sub>-7.67H<sub>2</sub>O, placés dans les tubes en téflon, ont chacun été introduit à l'état liquide dans le cryostat et un spectre témoin de l'état liquide a été acquis. Les spectres RMN du proton en gradient de champ pulsé (<sup>1</sup>H PFG RMN) ont été enregistrés en refroidissant le système jusqu'à 175K puis en le réchauffant, et un spectre sans gradient de champ pulsé a été acquis avant chacune de ces mesures. Afin de tester la

reproductibilité des résultats, deux séries d'expériences ont été réalisées pour l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$ . Par ailleurs, afin de contrôler la composition et la stabilité en température des échantillons, leurs spectres RMN du fluor et du phosphore ( $^{19}\text{F}$  RMN et  $^{31}\text{P}$  RMN) sans gradient de champ pulsé ont également été enregistrés à 230K, 245K, 260K, 275K et 300K.

## 2-2 Diffusion quasiélastique des neutrons

### 2-2-1 Principe et rappels théoriques

La spectroscopie de diffusion neutronique consiste en l'irradiation d'un échantillon par un faisceau de neutrons d'énergie  $E_0$  suivant un certain vecteur d'onde  $\vec{k}_0$ . Comme représenté sur la figure 2.9, après interaction avec l'échantillon, les neutrons diffusent dans la direction  $2\theta$  suivant un vecteur d'onde  $k_d$  et avec une énergie  $E_d$ .



**Figure 2.9 : Cinématique d'une expérience de diffusion des neutrons**

L'application des principes de conservation de l'énergie et de l'impulsion permet alors l'obtention de la différence d'énergie entre les neutrons incidents et diffusés (i.e du transfert d'énergie entre l'échantillon et les neutrons) selon la formule 2.2.I, et du vecteur de diffusion  $\vec{Q}$ , également nommé transfert de moment, suivant la formule 2.2.II, grandeurs dont sont respectivement extractibles des informations temporelles et spatiales.

$$\hbar\omega = E_d - E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k}_d^2 - \vec{k}_0^2) \quad [2.2. I]$$

$$\hbar\vec{Q} = \hbar(\vec{k}_d - \vec{k}_0) \quad [2.2. II]$$

La diffusion des neutrons peut être classée en trois catégories selon l'amplitude du transfert d'énergie. Lorsque sa valeur est nulle, la diffusion est dite élastique. Inversement si les neutrons perdent ou gagnent de l'énergie, leur diffusion est qualifiée d'inélastique. Enfin, la diffusion associée au transfert d'énergie résultant de l'effet Doppler observé lors de l'interaction élastique entre un neutron et une particule en mouvement est dite quasiélastique. Les neutrons peuvent être soumis à deux types d'interactions avec l'échantillon, ils peuvent être diffusés suivant un vecteur de diffusion  $\vec{Q}$ , mais également être absorbés en excitant la

matière. Les parts d'intensités absorbée  $I_a$  ou diffusée  $I_d$  par l'échantillon sont données par le produit de l'intensité initiale  $I_0$  du champ de neutrons incident et d'une section efficace d'absorption  $\sigma_a$  ou de diffusion  $\sigma_d$ , elles-mêmes sommes des sections efficaces d'absorption ou de diffusion caractéristiques de chaque atome constitutifs de l'échantillon. Ces sections efficaces permettent également l'expression de la transmission  $T$ , définie comme le rapport de l'intensité de neutrons transmises  $I_t$  et de celle du flux de neutrons incident  $I_0$  selon la formule 2.2.III, où  $t$  désigne l'épaisseur de l'échantillon et  $N$  le nombre de diffuseurs par unité de volume.

$$T = \frac{I_t}{I_0} = \exp(-Nt(\sigma_a + \sigma_d)) \quad [2.2. III]$$

Expérimentalement, la probabilité qu'un neutron quitte l'échantillon suivant un certain angle solide  $d\Omega$  dans la direction  $\Omega$  en ayant échangé une énergie  $\hbar\omega$  avec l'échantillon correspond à la double dérivée, par rapport à l'angle et au transfert d'énergie, de la section efficace de diffusion de cet échantillon. La diffusion d'un neutrons, isotrope, est caractérisée par sa seule longueur de diffusion  $b_i$ , moyenne des longueurs de diffusion correspondant aux différents états de spin possibles du système {neutron+noyau}, et fonction de l'atome, et l'isotope de cet atome, avec lequel il interagit. Le spin d'un neutron interagit avec le moment magnétique nucléaire d'un atome  $i$  par couplage dipôle-dipôle, interaction nucléaire de portée très inférieure à la longueur d'onde des neutrons (typiquement inférieure à  $0,5\text{\AA}$ ) et qui peut être décrite par le pseudo-potentiel de Fermi de la formule 2.2.IV, où  $m$  et  $\vec{r}$  désignent respectivement la masse et la position du neutron et  $\vec{R}_i(t)$  est la position de l'atome  $i$  au temps  $t$ .

$$V(\vec{r}, t) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b_i \cdot \delta(\vec{r} - \vec{R}_i(t)) \quad [2.2. IV]$$

Considérant un système constitué de  $N$  atomes identiques, la mécanique quantique permet alors d'exprimer la double dérivée de sa section efficace, directement proportionnelle à la loi de diffusion  $S(\vec{Q}, \omega)$ , selon la formule 2.2.V [128], où  $b_i$  et  $b_j$  sont les longueurs de diffusion des  $i^{\text{ième}}$  et  $j^{\text{ième}}$  noyaux,  $\vec{R}_i(0)$  est l'opérateur position du  $i^{\text{ième}}$  noyau au temps zéro,  $\vec{R}_j(t)$  est l'opérateur position du  $j^{\text{ième}}$  noyau au temps  $t$ , et  $\langle \rangle$  indique une moyenne thermique.

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{k}{k_0} \frac{1}{N} S(\vec{Q}, \omega) = \frac{k}{k_0} \frac{1}{2\pi N} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_i \sum_j \langle b_i e^{-i\vec{Q}\vec{R}_i(0)} b_j e^{i\vec{Q}\vec{R}_j(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad [2.2. V]$$



Dans l'hypothèse d'une absence de corrélation entre l'état de spin et la position des noyaux, cette équation peut être reformulée selon l'expression 2.2.VI. La moyenne  $\langle b_i b_j \rangle$  rend compte de la nature aléatoire de la distribution des isotopes et de l'orientation des spins nucléaires. En supposant que les fluctuations de longueur de diffusion des différents atomes ne sont pas corrélées, elle s'exprime comme dans la formule 2.2.VII selon si les atomes  $j$  et  $i$  sont identiques ou différents.

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{k}{k_0} \frac{1}{2\pi N} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_i \sum_j \langle b_i b_j \rangle \langle e^{-i\vec{Q}\vec{R}_i(0)} e^{i\vec{Q}\vec{R}_j(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad [2.2.VI]$$

$$si \ i = j: \langle b_i b_j \rangle = \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \quad si \ i \neq j: \langle b_i b_j \rangle = \langle b^2 \rangle \quad [2.2.VII]$$

La double dérivée de la section efficace se réécrit alors selon l'équation 2.2.VIII comme la somme d'une part cohérente, donnée par la formule 2.2.IX et d'une part incohérente, donnée par la formule 2.2.X, traduisant respectivement les phénomènes collectifs et individuels auxquels participent les noyaux de l'échantillon.

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right)_{coh} + \left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right)_{inc} \quad [2.2.VIII]$$

$$\left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right)_{coh} = \frac{k}{k_0} \frac{\langle b \rangle^2}{2\pi N} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_i \sum_j \langle e^{-i\vec{Q}\vec{R}_i(0)} e^{i\vec{Q}\vec{R}_j(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad [2.2.IX]$$

$$\left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right)_{inc} = \frac{k}{k_0} \frac{\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-i\vec{Q}\vec{R}(0)} e^{i\vec{Q}\vec{R}(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad [2.2.X]$$

Cette scission en une part cohérente et une part incohérente introduit la notion de sections efficaces de diffusion cohérente  $\sigma_{coh}$  et incohérente  $\sigma_{inc}$  dépendant uniquement des atomes et isotopes entrant dans la composition de l'échantillon sondé. La double dérivée de la section efficace globale peut alors être réécrite selon l'équation 2.2.XI en fonction de ces sections efficaces exprimées dans l'équation 2.2.XII, ce qui permet de dégager les lois de diffusion cohérente et incohérente respectivement données par les équations 2.2.XIII et 2.2.XIV.

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{1}{4\pi} \frac{k}{k_0} [\sigma^{coh} S(\vec{Q}, \omega) + \sigma^{inc} S^{inc}(\vec{Q}, \omega)] \quad [2.2.XI]$$

$$\sigma^{coh} = 4\pi \langle b \rangle^2 \quad \sigma^{inc} = 4\pi (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) \quad [2.2.XII]$$

$$S(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_i \sum_j \langle e^{-i\vec{Q}\vec{R}_i(0)} e^{i\vec{Q}\vec{R}_j(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad [2.2.XIII]$$

$$S^{inc}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-i\vec{Q}\vec{R}(0)} e^{i\vec{Q}\vec{R}(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad [2.2.XIV]$$

Or, la loi de diffusion  $S(\vec{Q}, \omega)$  correspond à la transformée de Fourier dans le temps d'une loi de diffusion dite intermédiaire  $I(\vec{Q}, t)$ , elle-même transformée de Fourier dans l'espace d'une fonction de corrélation de paires  $G(\vec{r}, t)$ . La transformée de Fourier inverse dans le temps de la loi de diffusion  $S(\vec{Q}, \omega)$  permet donc de remonter à une loi de diffusion dite intermédiaire  $I(\vec{Q}, t)$  donnée par l'équation 2.2.XV, dont la transformée de Fourier inverse dans l'espace donne la fonction de corrélation de paire  $G(\vec{r}, t)$  décrite par l'équation 2.2.XVI où  $\vec{R}_i(0)$  et  $\vec{R}_j(t)$  désignent les vecteurs positions du noyau  $i$  au temps 0 et du noyau  $j$  au temps  $t$ . Cette fonction exprime la probabilité qu'une particule  $j$  se trouve à la position  $\vec{r}(t)$  au temps  $t$  sachant que la particule  $i$  était la position  $\vec{r} = 0$  à  $t = 0$ .

$$I(\vec{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_i \sum_j \langle e^{-i\vec{Q}\vec{R}_i(0)} e^{i\vec{Q}\vec{R}_j(t)} \rangle \quad [2.2.XV]$$

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \int \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}' + \vec{R}_i(0)) \delta(\vec{r}' - \vec{R}_j(t)) \rangle d\vec{r}' \quad [2.2.XVI]$$

Comme le met en évidence le tableau 2.1 récapitulant les sections efficaces des différents noyaux constituant les échantillons étudiés au cours de cette thèse, la section de diffusion incohérente des protons est largement supérieure à toutes les autres. La loi de diffusion sera donc fortement dominée par la diffusion incohérente des protons, seule la loi de diffusion incohérente des protons sera donc considérée dans les sections suivantes.

éléments	$\sigma_{coh}$ (barns)	$\sigma_{inc}$ (barns)	$\sigma_{abs}$ (barns)
Hydrogène (H)	1,7583	80,27	0,3326
Fluor (F)	4,017	0,0008	0,0096
Phosphore (P)	3,307	0,005	0,172
Oxygène (O)	4,232	0,0008	0,00019

**Tableau 2.1: Sections efficaces d'absorption et de diffusion cohérente et incohérente des atomes constitutifs des échantillons d'acide hexafluorophosphorique**

La loi de diffusion intermédiaire incohérente  $I^{inc}(\vec{Q}, t)$  de  $N$  atomes identiques (ici  $N$  protons) correspond à l'équation 2.2.XV où  $i = j$ . La fonction de corrélation incohérente  $G^{inc}(\vec{r}, t)$  peut alors être réécrite selon l'équation 2.2.XVII exprimant simplement la probabilité de trouver une particule initialement à l'origine à la position  $\vec{r}(t)$  au temps  $t$ .

$$G^{inc}(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_i \int \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}^i + \vec{R}_i(0)) \delta(\vec{r}^i - \vec{R}_i(t)) \rangle d\vec{r}^i \quad [2.2.XVII]$$

### 2-2-2 Séparation des différentes composantes de la loi de diffusion incohérente

La loi de diffusion incohérente donne accès au vecteur position  $\vec{r}(t)$  d'un noyau diffusé qui comprend différentes composantes suivant le type de mouvements qu'il décrit. Il peut ainsi être décomposé en une part reflétant le déplacement  $\vec{u}(t)$  de ce noyau par rapport à sa position d'équilibre dans une molécule, c'est-à-dire les vibrations internes de celle-ci, et une part  $\vec{r}_e(t)$  décrivant la position d'équilibre instantanée au temps  $t$  de cette molécule dans un référentiel externe. Cette seconde part dépend du temps via les mouvements de la molécule dans son ensemble, c'est-à-dire à la fois ses mouvements de rotation autour de son centre de gravité  $\vec{r}_R(t)$  et de translation  $\vec{r}_T(t)$ . Conséquentment :

$$\vec{r}(t) = \vec{u}(t) + \vec{r}_e(t) = \vec{u}(t) + \vec{r}_R(t) + \vec{r}_T(t) \quad [2.2.XVIII]$$

Dans un solide, le terme translationnel est habituellement nul. En effet, les centres de masse moléculaires sont restreints au voisinage de positions d'équilibres bien localisées, autour desquelles l'agitation thermique n'engendre que de petites fluctuations. Cependant, le transfert des protons acides entre les atomes d'oxygène du réseau hôte cationique du clathrate hydrate d'acide hexafluorophosphorique étudié au cours de cette thèse induit une translation à longue distance des protons. La loi de diffusion de ces échantillons étant majoritairement due à la diffusion incohérente des protons, un terme décrivant leur mouvement à longue distance doit donc tout de même être conservé. Par ailleurs, les interactions intermoléculaires limitent l'isotropie de la rotation de la molécule autour de son centre de gravité, qui décrit alors des sauts instantanés entre plusieurs orientations d'équilibre. Le terme rotationnel se décompose alors en la somme d'une orientation d'équilibre instantanée  $\vec{r}_R(t)^e$  et d'un vecteur de déviation  $\vec{u}_R(t)$  par rapport à celle-ci. Par conséquent, la dépendance temporelle des positions d'un noyau diffuseur  $\vec{R}(t)$  s'exprime finalement selon l'équation 2.2.XIX, ce qui conduit à une réexpression de la loi de diffusion incohérente intermédiaire selon l'équation 2.2.XX.

$$\vec{R}(t) = \vec{u}(t) + \vec{r}_R(t)^e + \vec{u}_R(t) + \vec{r}_T(t) \quad [2.2.XIX]$$

$$I^{inc}(\vec{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{\text{noyaux}} \langle e^{-i\vec{Q}(\vec{u}(0) + \vec{r}_R(0)^e + \vec{u}_R(0) + \vec{r}_T(0))} e^{i\vec{Q}(\vec{u}(t) + \vec{r}_R(t)^e + \vec{u}_R(t) + \vec{r}_T(t))} \rangle \quad [2.2.XX]$$

Son calcul exact étant, s'il est faisable, très délicat, usuellement, cette loi de diffusion incohérente intermédiaire est séparée en plusieurs facteurs correspondant à différents

mouvements se produisant sur des échelles de temps distinctes. Ainsi, par exemple, les vibrations intramoléculaires apparaissent beaucoup plus rapides que les mouvements de la molécule globale. Une première hypothèse consiste à présumer que ni les mouvements rotationnels ni les vibrations du réseau n'ont une forte influence sur les vibrations intramoléculaires. De même, il est généralement supposé que le couplage entre les mouvements de translation et les réorientations peut être négligé. La loi de diffusion incohérente intermédiaire  $I^{inc}(\vec{Q}, t)$  peut alors se décomposer selon l'équation 2.2.XXI comme le produit de convolution des lois de diffusion intermédiaires  $I^T(\vec{Q}, t)$ ,  $I^R(\vec{Q}, t)$  et  $I^V(\vec{Q}, t)$  décrivant respectivement les contributions de la translation, des réorientations moléculaires et des vibrations intramoléculaires.

$$I^{inc}(\vec{Q}, t) = I^V(\vec{Q}, t) \times I^T(\vec{Q}, t) \times I^R(\vec{Q}, t) \quad [2.2.XXI]$$

Sa transformée de Fourier dans le temps permet d'obtenir la loi de diffusion incohérente dans l'espace réciproque  $S^{inc}(\vec{Q}, \omega)$  de l'équation 2.2.XXII séparant également ces différents termes. Les vibrations intramoléculaires étant très énergétiques, la composante  $S^V(\vec{Q}, \omega)$  les décrivant peut être séparée formellement en un terme élastique et un terme inélastique selon l'expression 2.2.XXIII où  $\langle u_V^2 \rangle Q^2$  est le facteur de Debye Waller, fonction du déplacement carré moyen des atomes  $\langle u_V^2 \rangle$ . La loi de diffusion  $S^{inc}(\vec{Q}, \omega)$  d'un échantillon présentant une diffusion à longue distance se réécrit alors finalement selon l'expression 2.2.XXIV.

$$S^{inc}(\vec{Q}, \omega) = S^V(\vec{Q}, \omega) \otimes S^T(\vec{Q}, \omega) \otimes S^R(\vec{Q}, \omega) \quad [2.2.XXII]$$

$$S^V(\vec{Q}, \omega) = [\delta(\omega) + S_{inel}^V(\vec{Q}, \omega)] \exp(-\langle u_V^2 \rangle Q^2) \quad [2.2.XXIII]$$

$$S^{inc}(\vec{Q}, \omega) = \exp(-\langle u_V^2 \rangle Q^2) \cdot [S^T(\vec{Q}, \omega) \otimes S^R(\vec{Q}, \omega) + S_{inel}(\vec{Q}, \omega)] \quad [2.2.XXIV]$$

où  $S_{inel}(\vec{Q}, \omega)$  est un terme inélastique résultant de la convolution des parts inélastiques liées aux vibrations, aux translations et aux réorientations. Ce terme impliquant un transfert d'énergie, sa contribution est très faible dans la région quasiélastique et peut en principe être négligée. Les développements ultérieurs se focaliseront sur la seule part quasiélastique de la loi de diffusion, c'est-à-dire celle liée aux translations et aux mouvements diffusifs localisés, principaux objets d'intérêt de la présente étude.

### 2-2-3 Facteur de structure incohérent élastique et résolution énergétique

Considérons l'expression de la fonction d'autocorrélation  $G^{inc}(\vec{r}, t)$  de la formule 2.2.XVII. A la limite où  $t \mapsto \infty$ , cette fonction se formule selon l'équation 2.2.XXV. Sa

transformée de Fourier dans l'espace conduit à une loi de diffusion incohérente intermédiaire indépendante du temps, donnée par l'équation 2.2.XXVI.

$$G^{inc}(\vec{r}, \infty) = \frac{1}{N} \sum_i \int \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}^i + \vec{R}_i(0)) \rangle \langle \delta(\vec{r} - \vec{R}_i(\infty)) \rangle d\vec{r}^i \quad [2.2.XXV]$$

$$I^{inc}(\vec{Q}, \infty) = \frac{1}{N} \sum_i |\langle \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_i) \rangle|^2 \quad [2.2.XXVI]$$

Cette part indépendante du temps peut être isolée d'une part dépendante du temps dans l'expression générale de la loi de diffusion incohérente intermédiaire  $I^{inc}(\vec{Q}, t)$ . La transformée de Fourier dans le temps de cette dernière mène alors à une loi de diffusion dans l'espace réciproque de l'équation 2.2.XXVII, où une part purement élastique  $I^{inc}(\vec{Q}, \infty)\delta(\omega)$  est séparée d'une part quasiélastique dont l'élargissement est fonction de  $\vec{Q}$ .

$$S^{inc}(\vec{Q}, \omega) = I^{inc}(\vec{Q}, \infty)\delta(\omega) + S^{inc}_q(\vec{Q}, \omega) \quad [2.2.XXVII]$$

La largeur de la part quasiélastique fournit des informations sur les temps caractéristiques du mouvement. Le coefficient de la fonction purement élastique  $I^{inc}(\vec{Q}, \infty)$  est la transformée de Fourier dans l'espace de la distribution finale des noyaux diffuseurs, moyennée sur tous les noyaux, et, ceux-ci étant considérés tous équivalents, sur toutes les positions initiales possibles. Il a la dimension d'un facteur de structure et est nommé facteur de structure élastique incohérent ou EISF (pour « elastic incoherent structure factor »). En cas de désordre dynamique translationnel, la fonction de distribution  $G^{inc}(\vec{r}, \infty)$ , et par conséquent la loi de diffusion  $I^{inc}(\vec{Q}, \infty)$ , s'annulent, ce qui se traduit par une absence de pic élastique. L'existence d'une composante élastique dans l'intensité détectée caractérisera donc la présence au sein de l'échantillon de mouvements diffusifs des noyaux essentiellement localisés dans l'espace. L'intégrale de la loi de diffusion  $S^{inc}(\vec{Q}, \omega)$  à  $\vec{Q}$  constant sur le transfert d'énergie égale 1. L'EISF est alors une quantité mesurable décrivant la fraction de l'intensité quasiélastique totale contenue dans le pic purement élastique. Cette fraction  $A_0(\vec{Q})$  est évaluable par l'équation 2.2.XXVIII où  $\varphi^{el}(\vec{Q})$  et  $\varphi^q(\vec{Q})$  désignent respectivement les intensités intégrées correspondant aux parts élastique et quasiélastique du spectre.

$$A_0(\vec{Q}) = \frac{\varphi^{el}(\vec{Q})}{\varphi^{el}(\vec{Q}) + \varphi^q(\vec{Q})} \quad [2.2.XXVIII]$$

Expérimentalement, la loi de diffusion mesurée  $S^{exp}(\vec{Q}, \omega)$  ne correspond pas à la loi de diffusion effective  $S^{inc}(\vec{Q}, \omega)$  représentative de la dynamique de l'échantillon mais à son produit de convolution avec une fonction de résolution instrumentale  $R(\vec{Q}, \omega)$ .

$$S^{exp}(\vec{Q}, \omega) = S^{inc}(\vec{Q}, \omega) \otimes R(\vec{Q}, \omega) \quad [2.2.XXIX]$$

La résolution instrumentale étant finie, le pic élastique de la formule 2.2.XXVII apparaît donc élargi. Il est le plus souvent approximé par une fonction Gaussienne dont la largeur, souvent dépendante de  $\vec{Q}$ , est caractéristique de l'instrument et définit l'échelle de temps des mouvements observables. Des mouvements très lents par rapport à celle-ci engendrent un élargissement quasiélastique négligeable par rapport à celui dû à la résolution énergétique instrumentale et l'intensité diffusée correspondante est alors presque totalement élastique. Inversement, des mouvements beaucoup plus rapides produisent un élargissement extrêmement large et de faible intensité, susceptible d'être noyé dans le bruit de fond. Afin de séparer les mouvements occurrents sur des échelles différentes de temps au sein des échantillons présentement étudiés, plusieurs résolutions couvrant une large gamme de temps caractéristiques allant de la picoseconde au dixième de nanoseconde ont été utilisées. Compte tenu de leurs valeurs présumées d'après la bibliographie du chapitre I, des spectres ont ainsi été enregistrés à l'institut Laué-Langevin sur le spectromètre à rétrodiffusion IN16 dont la résolution énergétique est de  $1\mu\text{eV}$  mais aussi sur le spectromètre à temps de vol IN5 à des résolutions de  $15\mu\text{eV}$ ,  $100\mu\text{eV}$  et  $300\mu\text{eV}$ .

#### 2-2-4 Expression de la loi de diffusion incohérente

L'existence au sein d'un échantillon de mouvements diffusifs localisés dans l'espace se traduit par l'observation d'une composante élastique dans l'intensité détectée. Dans le cadre de réorientations moléculaires, l'orientation des molécules, variable d'un site à l'autre, évolue dans le temps en adoptant un certain nombre de positions d'équilibre distinctes. La loi de diffusion de ce type de mouvements se décompose donc selon la formule 2.2.XXX en une part purement élastique, caractérisée par un facteur de structure élastique  $A_0(\vec{Q})$ , et une somme de plusieurs parts quasiélastiques coefficientées par un facteur de structure quasiélastique  $A_i(\vec{Q})$  dont chacune est décrite par une fonction Lorentzienne de demi-largeur à mi-hauteur (notée HWHM ci après) égale à l'inverse du temps de corrélation  $\tau_i$  du mouvement.

$$S^R(\vec{Q}, \omega) = A_0(\vec{Q})\delta(\omega) + \sum_{i=1}^Y A_i(\vec{Q}) \frac{1}{\pi} \frac{\tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad [2.2.XXX]$$

Même si leur description est en réalité plus compliquée et qu'un modèle propre au système étudié doit souvent être développé, il est dans la plupart des cas possible de caractériser les mouvements de réorientations moléculaires de manière satisfaisante en usant d'un ou plusieurs modèles préexistants. Le modèle de diffusion rotationnelle isotrope, par exemple, décrit des réorientations moléculaires ayant lieu par rotations aléatoires de faible angle.

Les mouvements diffusifs à longue distance sont quant à eux associés aux phénomènes de transport et n'engendrent pas d'intensité élastique. La loi de diffusion  $S^T(\vec{Q}, \omega)$  correspondant à ces mouvements, considérés comme résultant d'un enchainement de déplacements élémentaires, est exprimée par une simple fonction Lorentzienne de demi-largeur à mi-hauteur égale au transfert d'énergie  $\Delta\omega(\vec{Q})$  selon l'équation 2.2.XXXI.

$$S^T(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\omega(\vec{Q})}{[\Delta\omega(\vec{Q})]^2 + \omega^2} \quad [2.2.XXXI]$$

Aux petites valeurs de transfert de moment, c'est-à-dire tant que de longues distances sont considérées, les détails des processus élémentaires ne sont pas observés. Par conséquent, quel que soit le processus de diffusion, la loi de diffusion tend vers celle correspondant à la loi de Fick, pour laquelle l'élargissement  $\Delta\omega(\vec{Q})$  des spectres varie en fonction du coefficient de diffusion  $D_0$  selon  $D_0Q^2$ . En revanche, aux grandes valeurs de  $Q$ , elle est susceptible de considérablement dévier de la loi de Fick selon le modèle de diffusion adopté.

Les échantillons présentement étudiés étant le siège d'un transport à longue distance des protons, selon la formule 2.2.XXIV, leur loi de diffusion quasiélastique sera de la forme de l'équation 2.2.XXXII où  $C$  correspond au facteur de Debye-Waller.

$$S_{quasi}^{inc}(\vec{Q}, \omega) = C \cdot [S^T(\vec{Q}, \omega) \otimes S^R(\vec{Q}, \omega)] \quad [2.2.XXXII]$$

D'après les formule 2.2.XXX et 2.2.XXXI, cette loi de diffusion quasiélastique est supposée ne pas comprendre de pic élastique et s'exprime finalement selon la formule suivante :

$$S_{quasi}^{inc}(\vec{Q}, \omega) = C \cdot \left[ A_0(\vec{Q})L(\Delta^T) + \sum_{i=1}^Y A_i(\vec{Q})L(\Delta^T + \Delta^{R_i}) \right] \quad [2.2.XXXIII]$$

où  $A_0(\vec{Q})$  et  $A_i(\vec{Q})$  désignent respectivement le facteur de structure élastique et les facteurs de structure quasiélastique des différents mouvements diffusifs localisés des protons, et où  $\Delta^T$  et  $\Delta^{R_i}$  sont les élargissements quasiélastiques respectivement dus au transport à longue distance des protons et à leurs différents mouvements diffusifs localisés.

## 2-3 Simulations de dynamique moléculaire

### **2-3-1 Simulation de dynamique moléculaire classique**

La dynamique moléculaire est une technique de modélisation moléculaire permettant de simuler l'évolution temporelle de systèmes allant jusqu'à un milliard d'atomes en interaction pendant des durées maximale de quelques nanosecondes par l'intégration des équations de leur mouvement selon les lois de la mécanique classique. Cette méthode offre donc la possibilité de mimer le comportement dynamique ou thermodynamique des molécules à leurs échelles puis, les outils de thermodynamique statistiques permettent de déduire les propriétés de phase, de transport, de structure ou de réactivité, pour un modèle donné de description des molécules et des interactions. Elle ne nécessite pas la connaissance préalable du phénomène étudié, et les résultats obtenus peuvent servir de modèles structuraux et dynamiques pour la compréhension et la prédiction de résultats expérimentaux.

- Les algorithmes d'intégration temporelle

La simulation numérique de la dynamique moléculaire consiste à faire évoluer au cours du temps un système de molécules, d'atomes ou d'autres entités définies par leur position, leur vitesse et leur accélération en intégrant les équations du mouvement à un instant  $t$  afin d'obtenir la configuration complète à  $t+\Delta t$ . Plusieurs algorithmes d'intégration temporelle, basés sur des méthodes de différence finie où les temps sont discrétisés sur une grille finie, ont été développés, cependant, les plus employés demeurent les algorithmes utilisant la méthode dite du prédicteur-correcteur et ceux de Verlet. L'algorithme le plus courant pour la méthode prédicteur-correcteur est celui de Gear. Il prédit tout d'abord à partir des positions des entités considérées et de leurs dérivées temporelles à  $t$ , les mêmes quantités à  $t+\Delta t$  grâce à un développement de Taylor, puis évalue les forces comme étant le gradient du potentiel aux positions prédites. Un signal d'erreur égal à la différence entre les accélérations résultantes des forces et celles prédites au pas précédent est ensuite calculé, ce qui permet, enfin, de corriger proportionnellement les positions et leurs dérivées à l'aide d'un coefficient calculé pour maximiser la stabilité de l'algorithme.

L'algorithme de Verlet [129] est quant à lui basé sur l'écriture des développements de Taylor au troisième ordre des positions  $\vec{r}(t)$  aux temps  $t-\Delta t$  et à  $t+\Delta t$ , respectivement donnés par les équations 2.3.I et 2.3.II où  $\vec{v}(t)$ ,  $\vec{a}(t)$  et  $\vec{b}(t)$  désignent respectivement les dérivées au premier ordre (i.e les vitesses), au deuxième ordre (i.e les accélérations) et au troisième ordre des positions en fonction du temps  $t$ . La somme de ces deux équations permet d'obtenir une



expression des positions au temps  $t+\Delta t$  en fonction de celles aux deux pas de temps précédents, donnée par l'équation 2.3.III.

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\vec{b}(t)\Delta t^3 + \theta(\Delta t^4) \quad [2.3.I]$$

$$\vec{r}(t - \Delta t) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\vec{b}(t)\Delta t^3 + \theta(\Delta t^4) \quad [2.3.II]$$

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \vec{a}(t)\Delta t^2 + \theta(\Delta t^4) \quad [2.3.III]$$

Ce type de version ne génère pas directement les vitesses dont la connaissance est pourtant nécessaire même si elle n'est pas requise pour le calcul l'évolution temporelle. De plus, ces méthodes obligent à calculer l'énergie cinétique de façon à vérifier la bonne conservation de l'énergie. Pour contourner cette difficulté, quelques variantes générant les mêmes trajectoires ont été développées. L'algorithme des vitesses de Verlet permet par exemple d'obtenir les positions, vitesses et accélérations à  $t+\Delta t$  à partir des mêmes quantités au temps  $t$ . L'algorithme de leapfrog<sup>(2.3.A2)</sup>, basé sur un développement limité du second ordre de Taylor des positions, et déduisant les vitesses à partir de vitesses intermédiaires calculées à chaque demi-pas, est le plus couramment utilisé pour la simulation de clathrates hydrates.

- Limites de la dynamique moléculaire

L'évolution temporelle du système à partir d'un jeu de positions et de vitesses initiales données étant en principe totalement déterminée, la dynamique moléculaire peut être définie comme une méthode de mécanique statistique déterministe. Cependant, en pratique, le fait que le développement de Taylor soit tronqué et les erreurs d'arrondi associées au nombre fini de chiffres utilisés par l'arithmétique computationnelle peuvent éventuellement faire dévier la trajectoire simulée de la véritable trajectoire. Ces deux types d'erreur peuvent être réduits en diminuant le pas d'intégration qui a par conséquent été choisi égal à 1fs pour les simulations effectuées dans la cadre de cette thèse.

Par ailleurs, une des principales limitations de la dynamique moléculaire provient de la taille finie des systèmes étudiés. Afin de diminuer les effets de bord, des conditions périodiques sont le plus souvent utilisées. Cela consiste en la réplique à l'infini par translation rigide toutes les directions cartésiennes de la boîte de volume défini initiale dans laquelle les molécules ont été disposées. Toutes les particules images des différentes boîtes de réplique bougent simultanément à la particule initiale dont elles sont issues et une particule  $i$  de la boîte initiale peut interagir non seulement avec les particules de sa boîte, mais

également avec celles des boites images voisines. Cela permet l'élimination virtuelle des effets de surface puisque une translation de la boite respectant les particules laisse les forces inchangées.

Enfin, les forces agissant sur le système et induisant le mouvement relatif des atomes les uns par rapport aux autres sont générés par leurs interactions interatomiques, elles même dépendantes des positions relatives des atomes. En effet, d'après les lois du mouvement de Newton, l'accélération  $\vec{a}_i(t)$  de la particule  $i$ , respectivement égale aux dérivés première et seconde par rapport au temps de sa vitesse  $\vec{v}_i(t)$  et de sa position  $\vec{r}_i(t)$ , est proportionnelle à la force  $\vec{F}_i(t)$  s'appliquant sur elle selon l'équation 2.3.IV où  $m_i$  est la masse de la particule  $i$ .

$$\vec{F}_i(t) = m_i \cdot \vec{a}_i(t) = m_i \cdot \frac{\partial \vec{v}_i(t)}{\partial t} = m_i \cdot \frac{\partial^2 \vec{r}_i(t)}{\partial t^2} \quad [2.3.IV]$$

Cette force peut également être exprimée comme le gradient par rapport à cette particule de l'énergie potentielle  $U$  du système qui détermine alors la position de l'atome  $i$  selon l'équation 2.3.V.

$$\vec{\nabla}_i U = m_i \cdot \frac{\partial^2 \vec{r}_i(t)}{\partial t^2} \quad [2.3.V]$$

Le réalisme de la simulation est fortement dépendant de la capacité du potentiel choisi à reproduire le comportement du système sous les conditions de la simulation. Autrement dit, une formulation adéquate des potentiels d'interactions entre les différents éléments du système est cruciale. De nombreuses simulations des propriétés de clathrates hydrates utilisant la dynamique moléculaire classique ont pu être recensées dans la littérature, cependant, aucun exemple ne concerne la conduction protonique dans les clathrates hydrates ioniques. Un premier objectif a donc d'une part consisté en la construction et le test d'un champ de force pouvant représenter correctement ce potentiel dans le cadre de simulations classiques de dynamique moléculaire. Celles-ci utilisent la mécanique moléculaire qui calcule l'énergie des atomes, considérés comme des particules sphériques rigides de rayon et charge fixes. Le potentiel d'interaction  $U$  d'un système peut alors s'écrire comme la somme des termes d'interaction intramoléculaire et intermoléculaire.

- Potentiel d'interaction intermoléculaire

Dans un premier temps, de façon à alléger des calculs pouvant être très longs, il est courant de se placer dans une approximation à deux corps, c'est-à-dire une somme d'interactions de paires, chacune considérée une seule fois, et dont l'énergie est fonction de la distance. Les termes du potentiel de courte portée, de type Van der Waals, non affectés par la

périodicité de la structure, peuvent être distingués des termes à longue portée qui doivent en tenir compte. Ces derniers, le plus souvent de type coulombiens, peuvent être négligés dans la plupart des cas car l'effet d'un atome  $j$  sur la force perçue par un atome  $i$  disparaît très rapidement avec l'augmentation de la distance  $r$  séparant ces deux atomes. Cependant, le système présentement étudié étant constitué d'ions, dont l'interaction coulombienne est proportionnelle à  $1/r$ , ainsi que de molécules d'eau polarisées, il y existe des interactions dipôle/dipôle en  $1/r^3$ . Les termes d'interaction à longue portée ne peuvent donc pas être négligés et la méthode de sommation d'Ewald a été utilisée pour en rendre compte. Dans le cas d'ions [131-132], cette méthode consiste à supposer que chacun d'entre eux est entouré par une distribution de charge symétrique sphérique de signe opposé qui le neutralise. Cette distribution, localisée et contenue dans une distance dite de Cutoff, masque efficacement les interactions ions/ions, qui sont traitées par les techniques de courtes distances conventionnelles explicitées ci-après. Pour restaurer le système initial, des interactions de coulomb de distributions de charges similaires, centrées sur les ions mais de même charge qu'eux et donc annulant les premières, sont ensuite considérées, ce qui permet l'obtention des interactions totales du système d'origine, constitué seulement de charges ponctuelles. Conformément à la majorité des études réalisées sur des clathrates hydrates [133-142], cette méthode a été utilisée avec une précision de  $10^{-6}$  et une distance de Cutoff de 15Å.

Concernant les termes de courte portée, une très grande variété de modèles d'interactions ont été développées, plus ou moins efficaces selon la propriété étudiée. Dans un souci d'économie de temps de calcul, l'utilisation du potentiel de Lenard Jones 12-6 demeure souvent une approximation acceptable. Ce potentiel noté  $U_{LJ}$  et exprimé par la formule 2.3.VI, fait intervenir deux paramètres, les profondeurs de puits de potentiel d'interaction  $\epsilon_{ij}$  et la distance au minimum de potentiel  $R_{ij}^{min}$ , respectivement exprimées en kcal.mol<sup>-1</sup> et en Å, dont les valeurs sont choisies en fonction de l'état thermodynamique et de la propriété que l'on veut simuler.

$$U_{LJ} = \sum_{\text{atomes non liés}} \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{R_{ij}^{min}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{R_{ij}^{min}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad [2.3.VI]$$

Ces paramètres peuvent être déduits à partir de données expérimentales ou encore de simulations de Monte Carlo visant à optimiser des données d'équilibre de phase calculées ou les paramètres d'une équation d'état macroscopique afin qu'ils coïncident aux mieux aux résultats obtenus expérimentalement. Néanmoins, les données expérimentales nécessaires étant encore inconnues dans le cas des clathrates hydrates, deux approximations couramment

utilisées lors de simulations de clathrate hydrate trouvées dans la littérature ont été effectuées [133,137-141,143].

. La première consiste en la définition des seuls les paramètres de Van der Waals homonucléaires et en la déduction des hétéronucléaires grâce aux règles de combinaison de Lorentz Berthelot, formulées par les équations 2.3.VII. La seconde réside dans le choix même de paramètres homonucléaires, pris comme étant ceux des molécules à l'état isolé pour les molécules invitées, et sélectionnés parmi ceux utilisés pour simuler les différentes structures de la glace pour les molécules d'eau du réseau clathrate [144].

$$R_{ij}^{min} = \left( \frac{R_{ii}^{min} + R_{jj}^{min}}{2} \right) \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{(\varepsilon_{ii} \cdot \varepsilon_{jj})} \quad [2.3.VII]$$

Le modèle de potentiel SPC/E (extended simple point charge) [145], ayant déjà été testé avec succès lors de nombreuses simulations de clathrates hydrates [133-141,143,146], il a été choisi pour décrire les paramètres des molécules d'eau. Il s'agit d'une adaptation à la description des phases condensées du modèle de potentiel de l'eau tétraédrique SPC par l'ajustement des ses paramètres à la prise en compte de la polarisabilité au-delà du niveau des interactions de paires. Les résultats qu'il permet d'obtenir doivent néanmoins être traités avec précaution. En effet, d'après la littérature, les distributions de fonction radiales qu'il engendre semblent peu en accord celles des systèmes expérimentaux [147]. De plus, une étude comparative, basée sur des considérations structurales en volume, géométriques, et énergétiques, des différents potentiels d'interactions appliqués aux clathrates hydrates [142], affirme explicitement que ses potentiels ne permettent pas une description rigoureuse des propriétés de stabilité des clathrates hydrates. En parallèle à l'utilisation d'un champ de force incluant les paramètres du potentiel intermoléculaire SPC/E, une version légèrement modifiée, que nous noterons SPC/E\*, a également été testée [148] pour la simulation de la structure dite de type I adoptée par les clathrates étudiés. Elle semble améliorer significativement la concordance des paramètres de maille simulé et expérimentaux, et elle a de plus été développée spécifiquement dans le cadre de l'étude de clathrate hydrate de type I incluant des molécules de larges diamètres de Van Der Waals, de l'ordre de celui de l'ion hexafluorophosphate. Enfin, après plusieurs tests, les paramètres des ions hydronium permettant de stabiliser au mieux le système ont semblé être ceux calculés grâce aux règles de combinaisons de Lorentz Berthelot de la formule 2.3.VII à partir des paramètres hétéronucléaires de systèmes aqueux cationiques liquides [149] et des paramètres homonucléaires des modèles SPC/E et SPC/E\* pour les molécules d'eau. Les paramètres de

Van Der Waals et les charges de Mulliken associés aux deux modèles utilisés sont récapitulées dans le tableau 2.2.

atomes	charges partielles	$r_{\min}$ (Å)		$\varepsilon$ (kcal/mol)	
		SPC/E	SPC/E *	SPC/E	SPC/E*
P	1,4	4,0255		0,276	
F	-0,4	3,8778		0,012	
O (H <sub>2</sub> O)	-0,8476	3,5537	3,542	0,155	0,155
H (H <sub>2</sub> O)	0,4238				
O (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	-0,63218	3,5313	3,543	0,149	0,149
H (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	0,54406				

**Tableau 2.2: Paramètres de Van der Waals et charges partielles attribués aux atomes des molécules d'eau [145,148] et des ions hexafluorophosphate [150] et hydroniums [149] constitutifs de notre système.**

- Potentiel d'interaction intramoléculaire

Le potentiel intramoléculaire  $U^{\text{intra}}$  représente les contributions possibles des torsions et des vibrations de valence, liées à l'élongation entre les différents atomes, et de déformation, dues aux déformations angulaires, des différentes molécules constituant le système. Généralement, les expressions des énergies de vibrations de déformations  $E^{\text{angles}}$ , et, pour de faibles énergies, de celles des vibrations de valence  $E^{\text{liaisons}}$ , se limitent au cadre de l'approximation harmonique reliant respectivement les valeurs à l'équilibre de l'angle  $\theta_0$  et de la longueur de la liaison  $r_0$  aux constantes de déformations angulaires  $k_\theta$  et de raideur  $k_r$ . Le potentiel intramoléculaire est alors décrit par l'expression 2.3.AVIII.

$$U^{\text{intra}} = \sum_{\text{liaisons}} \frac{k_r}{2} (r - r_0)^2 + \sum_{\text{angles}} \frac{k_\theta}{2} (\theta - \theta_0)^2 \quad [2.3.VIII]$$

L'influence du potentiel intramoléculaire étant très inférieure à celle du potentiel intermoléculaire (plus ou moins selon l'état thermodynamique du système), les simulations de systèmes clathrates ultérieures ont souvent négligé la contribution des molécules invitées en les considérant comme rigides. Cependant, il a récemment été mis en évidence que les interactions entre les molécules du réseau hôte et ses invitées sont si fortes que la structure locale des cages dépend des formes et mouvements des molécules invitées [151]. Cela étant susceptible d'être d'autant plus vrai pour les systèmes étudiés au cours de cette thèse qui présentent des interactions ioniques, la contribution des anions hexafluorophosphates a été prise en compte en plus de celles des molécules d'eau et des ions hydroniums du réseau qui les encage dans l'expression du potentiel intramoléculaire. Les paramètres utilisés pour ces

anions ont été ceux de l'ion hexafluorophosphate  $\text{PF}_6^-$  à l'état isolé [150], récapitulés dans le tableau 2.3.

Par ailleurs, aucun exemple de simulation de réseau clathrate hydrate cationique n'ayant été recensé dans la littérature, les transférabilités au système clathrate hydrate d'acide hexafluorophosphorique de plusieurs jeux de paramètres décrivant les interactions de systèmes aqueux cationiques liquides [149,152], ou de la glace [153] et d'ions hydronium ont tout d'abord été comparées. La cellule contenant les systèmes clathrate étudiés a ainsi été optimisée avec les paramètres intramoléculaires de ces différents jeux de paramètres afin d'ajuster les coordonnées atomiques et paramètres de maille jusqu'à la minimisation de l'énergie totale de la structure. La densité des cellules obtenue dans chacun des cas a alors été comparée à la valeur expérimentale évaluée à 1,74 à 111K. En supposant que l'infériorité de la densité qu'il permet d'obtenir par rapport à celle attendue est explicable par le fait que l'optimisation de la cellule de simulation a été effectuée à 0K, le jeu de paramètre récapitulé dans le tableau 2.A3 paraît être celui permettant la meilleure reproduction du potentiel intramoléculaire des systèmes étudiés et a donc été sélectionné.

liaison	$k_r$ (kcal.mol <sup>-1</sup> .Å <sup>-2</sup> )	$r_0$ (Å)	angle	$k_\theta$ (kcal.mol <sup>-1</sup> .rad <sup>-2</sup> )	$\theta$ (°)
O-H (H <sub>2</sub> O)	832,485	0,98	H-O-H (H <sub>2</sub> O)	71,4877	107
O-H (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	987,734	0,98	H-O-H (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	44,5	112,5
P-F	590	1,6	F-P-F	230	90/180

**Tableau 2.3: Paramètres intramoléculaires sélectionnés pour la simulation des clathrates hydrates étudiés [149, 152-153]**

La simulation par dynamique moléculaire classique du clathrate hydrate d'acide hexafluorophosphorique a été effectuée avec un potentiel total défini par la formule 2.3.IX, comprenant des paramètres décrivant les termes coulombiens et de Van der Waals, qui incluent implicitement la contribution des liaisons hydrogènes, mais aussi des paramètres intramoléculaires respectivement récapitulés dans les tableaux 2.2 et 2.3.

$$E^{tot} = \sum_{\text{liaisons}} \frac{k_r}{2} (r - r_0) + \sum_{\text{angles}} \frac{k_\theta}{2} (\theta - \theta_0) + \sum_{\substack{\text{atomes} \\ \text{non liés}}} \varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{R_{ij}^{min}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{R_{ij}^{min}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad [2.3.IX]$$

Ce type de simulations offre l'opportunité d'étudier les systèmes nous intéressant pendant des temps pouvant aller jusqu'à de l'ordre de la nanoseconde et a donc visé l'obtention d'informations quant aux mouvements localisés des molécules. Cependant, elle ne permet pas

d'observer le transfert de protons d'un oxygène à un autre. Des simulations utilisant la DFT ont par conséquent d'autre part été mises en place afin de pallier ce manque.

### 2-3-2 Simulations utilisant la théorie de la fonctionnelle densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle densité est un fondement théorique permettant la description de relativement grands systèmes quantiques. Il s'agit d'une méthode de simulation quantique, proposant une résolution de l'équation de Schrödinger alternative à celle des méthodes dites ab initio.

- Principes de base d'un calcul quantique

A la base, les méthodes fondées sur les principes de la mécanique quantique visent la détermination de la fonction d'onde  $\psi$  des systèmes polyélectroniques considérés, atomes ou molécules, en résolvant l'équation de Schrödinger. Cette équation est donnée par la formule 2.3.X où  $E$  désigne l'énergie de l'état stationnaire et  $\hat{H}$  l'opérateur Hamiltonien associé à l'énergie totale du système, décomposable en la somme des opérateurs Hamiltoniens électronique  $\hat{H}_{el}$ , nucléaire  $\hat{H}_{nuc}$  et de couplage  $\hat{H}_{nuc/el}$  entre électrons et noyaux.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \text{où} \quad \hat{H} = \hat{H}_{nuc} + \hat{H}_{el} + \hat{H}_{nuc/el} \quad [2.3.X]$$

D'après l'approximation de Born-Oppenheimer, la fonction d'onde totale  $\psi$  peut être décomposée comme le produit d'une fonction électronique  $\phi_e(\vec{r}, \vec{R})$ , dépendante des coordonnées  $\vec{r}$  des électrons et  $\vec{R}$  des noyaux, et d'une fonction nucléaire  $\phi_n(\vec{R})$ . En effet, la masse des noyaux étant beaucoup plus importante que celle des électrons, il est considéré que pour chaque déplacement des noyaux les électrons peuvent se repositionner très rapidement. L'équation de Schrödinger se scinde alors en deux équations indépendantes données par l'équation 2.3.XI, l'une décrivant les états électroniques dans le champ des noyaux fixes et l'autre, l'équation nucléaire, donnant accès au spectre de vibration-rotation des molécules.

$$\hat{H}_{nuc}\phi_n(\vec{R}) = E_{nuc}\phi_n(\vec{R}) \quad \text{et} \quad \hat{H}_{el}\phi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}\phi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad [2.3.XI]$$

La résolution de l'équation électronique permet l'obtention de l'énergie et de la fonction d'onde du système pour une configuration nucléaire donnée. L'opérateur associé à l'énergie  $E_{el}(Q)$  de chaque état électronique, où  $Q$  décrit la position de tous les noyaux, correspond alors à l'énergie d'interaction électrons-noyaux, et est réinjecté dans l'équation nucléaire. L'Hamiltonien nucléaire se décompose finalement selon la formule 2.3.XII en deux opérateurs  $\hat{L}$  et  $\hat{U}$  décrivant respectivement les énergies cinétique et potentielle.

$$\hat{H}_{nuc} = \hat{L} + \hat{U} = \sum_p \frac{-m_e}{2m_p} \Delta_p + \frac{1}{2} \sum_{p,q} \frac{Z_p Z_q}{r_{pq}} + E_{el}(Q) \quad [2.3. XII]$$

Le problème consiste en la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Plusieurs méthodes ont été développées dans ce but, néanmoins, afin d'être en mesure d'effectuer des simulations les plus longues possibles, seule celle utilisant la théorie de la fonctionnelle densité a été testée au cours de cette thèse. Nous nous limiterons donc à sa seule description.

- Principe de la méthode quantique basée sur la détermination de la densité électronique

Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) utilisent une expression de l'énergie électronique en fonction de la densité électronique, elle-même fonction de la position des électrons, et calculent l'énergie des électrons. Il s'agit donc de déterminer directement la densité électronique  $\rho$  qui détermine elle-même l'Hamiltonien du système et par suite la fonction d'onde et les propriétés électroniques du système. L'idée d'exprimer l'énergie totale d'un système électronique comme une fonctionnelle, c'est-à-dire une application associant un nombre à une fonction (ou une quantité ne dépendant pas d'une certaine variable mais d'une fonction, notée entre crochets et non plus entre parenthèses), a été introduite pour la première fois par L. H. Thomas et E. Fermi. Hohenberg et Kohn démontrèrent ensuite que toutes les propriétés, et en particulier l'énergie de l'état fondamental non dégénéré, d'un système d'électrons sont entièrement déterminés par la densité électronique de ce système [154], ce qui est à la base de la DFT.

Cette théorie s'appuie sur deux théorèmes établis par Hohenberg et Kohn. Le premier affirme que « l'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons interagissant est une fonctionnelle unique de la densité électronique ». Autrement dit, il y a une relation biunivoque entre la densité électronique d'un système et le potentiel extérieur. Dans le cas d'une molécule, le potentiel extérieur est le potentiel d'attraction électron-noyaux qui définit totalement la nature du système polyélectronique. Ce théorème indique donc bien que toute observable moléculaire découle de la connaissance de la densité électronique puisqu'elle détermine l'Hamiltonien électronique  $\hat{H}_e$  du système exprimé par la formule 2.3.XIII.

$$\hat{H}_e = \hat{T} + \hat{U}_{ne} + \hat{U}_{ee} \quad [2.3. XIII]$$

Le second théorème de Hohenberg et Kohn (principe variationnel) indique quant à lui que « l'énergie de l'état fondamental associé à un certain potentiel peut être trouvée en minimisant la fonctionnelle d'énergie par rapport à un changement de densité tout en gardant le nombre



de particules fixe ». Autrement dit, toute densité électronique approchée d'un état fondamental non dégénéré conduit à une borne supérieure  $E[\rho]$  de l'énergie exacte  $E_{exact}$  du système et la densité électronique qui correspond à l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie du système. Il s'agit alors de déterminer l'énergie  $E[\rho]$ , somme d'un terme cinétique  $T[\rho]$  et des potentiels d'interaction électrons-électrons  $U_{ee}[\rho]$  et de répulsion noyau-électron  $U_{ne}[\rho]$  selon la formule 2.3.XIV, ce qui s'avère délicat notamment en raison de la difficulté d'évaluation du terme cinétique.

$$E_{exact} \leq E[\rho] = U_{ne}[\rho] + T[\rho] + U_{ee}[\rho] \quad [2.3.XIV]$$

L'approche de Kohn et Sham consiste alors à considérer un système fictif de  $N$  électrons sans interactions dans un potentiel effectif et dont la densité électronique est égale à celle, exacte, du système réel. La fonction d'onde exacte d'un tel système est un produit antisymétrisé (déterminant de Slater) de spin-orbitales. Par hypothèse, la densité électronique s'exprime alors en fonction des orbitales  $\phi_k(\vec{r})$  selon l'équation 2.3.XV.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N |\phi_k(\vec{r})|^2 \quad [2.3.XV]$$

Dans ces conditions, Kohn et Sham ont montré que l'énergie électronique de l'état fondamental du système réel est la somme de plusieurs termes s'exprimant eux aussi comme des fonctionnelles de la densité mais dont l'expression analytique n'est pas toujours connue. L'expression de cette somme est donnée par la formule 2.3.XVI.

$$E(\rho) = T_s[\rho] + U_{en}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad [2.3.XVI]$$

où  $T_s[\rho]$  désigne l'énergie cinétique  $T[\rho]$  du système fictif calculé en négligeant les interactions entre électrons,  $U_{en}[\rho]$  et  $J[\rho]$  sont respectivement l'énergie d'attraction électrons-noyaux et l'énergie de répulsion coulombienne inter-électronique classique, et  $E_{xc}[\rho]$  correspond à l'énergie d'échange-corrélation regroupant toutes les interactions électroniques non classiques en tenant compte de l'approximation sur l'énergie cinétique. L'énergie de corrélation est la différence entre l'énergie exacte et l'énergie calculée. L'énergie d'échange représente la stabilisation énergétique relativement au modèle classique du fait de la prise en compte du modèle de Pauli. Selon la théorie de Kohn-Sham,  $E_{xc}[\rho]$  s'exprime alors selon l'équation 2.3.XVII comme la somme d'une énergie de corrélation cinétique, définie comme la différence entre l'énergie cinétique des systèmes réel  $T[\rho]$  et

fictif  $T_s[\rho]$ , et d'une énergie d'échange-corrélation, différence entre les énergies de répulsion inter-électronique totale  $U_{ee}[\rho]$  et coulombienne classique  $J[\rho]$ .

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + U_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad [2.3.XVII]$$

Dans la mesure où le potentiel d'échange-corrélation  $U_{xc}[\rho]$ , dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$ , est exact, la résolution des équations de Kohn-Sham données par la formule 2.3.XVIII permet d'obtenir la densité électronique exacte et par suite l'énergie exacte du système.

$$\left( -\frac{1}{2}\Delta + \sum_i \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + U_{xc}[\rho] \right) \phi_k(\vec{r}) = \varepsilon_k \phi_k(\vec{r}) \quad [2.3.XVIII]$$

La résolution de ces équations s'effectue de manière itérative selon un processus auto-consistant (SCF). Il s'agit tout d'abord d'obtenir une densité électronique initiale puis de l'utiliser pour calculer le potentiel effectif à l'aide d'une fonctionnelle préalablement choisie. Ce potentiel est réintroduit dans les équations de Kohn-Sham 2.3.XVIII qui sont alors résolues sur la base choisie pour représenter les fonctions d'onde  $\phi_k(\vec{r})$ . La densité est ensuite recalculée selon la formule 2.3.XV et, si elle est de même valeur que la densité initiale, l'énergie totale, les charges et les forces sont extraites. Si ce n'est pas le cas, elle est mixée avec la densité initiale et le potentiel effectif est recalculé puis réintroduit dans les équations de Kohn-Sham et ainsi de suite (cycle d'autocoherence) jusqu'à obtenir une densité qui soit la même à la fin et au début du cycle.

- Fonctionnelles d'échange corrélation et dynamique moléculaire quantique

Comme cela a été souligné, le choix de la fonctionnelle représentant l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$  est crucial pour simuler convenablement un système selon la DFT. En pratique, plusieurs types de fonctionnelles ont été développés et sont optimisés pour correspondre à des résultats expérimentaux ou des calculs précis de certaines propriétés. Les fonctionnelles dites locales, construites à partir du modèle d'un gaz d'électron, ne dépendent que de la densité électronique et supposent que celle-ci est uniforme. Les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes ou gaussiennes. L'utilisation de ce type de fonctionnelles d'échange corrélation constitue une approximation nommée approximation de la densité locale (ou LDA ci-après). Cette approximation n'étant cependant pas valable pour une majorité de systèmes, une seconde génération de fonctionnelles, dites non locales a donc été développée. Elles dépendent de la densité électronique mais introduisent également un

gradient de cette densité, afin de prendre en compte son inhomogénéité spatiale. Des conditions aux limites sont imposées à ces fonctionnelles alors dénommées GGA pour « Generalized Gradient Approximation ». Enfin, il existe également des fonctionnelles dites hybrides contenant une part de l'échange exact calculable. Dans le cadre de la présente thèse, les simulations ont été effectuées en utilisant la fonctionnelle PAW-PBE à l'Institut Laué-Langevin.

Même si elle néglige l'interaction électrons/électrons dans l'expression de l'énergie cinétique, la DFT intègre la corrélation électronique ce qui permet l'obtention de résultats précis. De plus, cette méthode optimise la seule densité électronique qui ne dépend que de trois variables (ou quatre si le spin est pris en compte) ce qui facilite et accélère les calculs par rapport aux autres méthodes quantiques. Il est par ailleurs possible de combiner l'utilisation de la DFT pour les électrons avec une description des ions par des méthodes de dynamique moléculaire classique. Ce type de méthode dite de dynamique moléculaire quantique, utilisée dans le code VASP avec lequel les simulations ont été effectuées, considère les systèmes étudiés comme composés de cœurs atomiques et de densités électroniques. La formation de molécules ou d'ions n'est donc pas préjugée. La densité électronique est résolue sur une base d'orbitales électroniques dont les occupations sont fixées par la considération des électrons à une température  $T_e$ , tandis que les ions sont traités de manière classique. La moyenne de l'énergie cinétique donne une température  $T_i$  que rien n'empêche de poser en moyenne égale à  $T_e$ . Les coordonnées ioniques (position, vitesse et forces), la densité électronique et les états quantiques correspondants peuvent être connus à tout moment, de même que toutes les informations sur les ions (équations d'état) et sur le système électronique (conductivité).

### **2-3-3 Ensemble thermodynamique et outils de contrôle des paramètres**

Toute simulation dynamique s'effectue dans un ensemble thermodynamique, c'est-à-dire un dispositif mathématique représentant les états qu'un système soumis à certaines contraintes peut occuper. Dans le cas de simulations de dynamique moléculaire classique, l'intégration des équations de Newton génère des états qui appartiennent à l'ensemble microcanonique NVE, dans lequel, pour des durées de simulation suffisamment longues, une propriété macroscopique est considérée égale à la moyenne de ses valeurs microscopiques instantanées. La moyenne d'une quantité physique  $A$  peut donc être obtenue par une simple moyenne temporelle sur la trajectoire. Cependant, en pratique, la conservation de conditions NVE fixes est rarement rigoureuse et d'importantes dérives énergétiques peuvent être observées. Ces dérives se produisent en particulier au cours de simulations de longues durées, comme dans le

cas d'études de dynamiques lentes dans les liquides et les glaces. Par conséquent, les transformations de Legendre sont couramment employées afin de se placer dans d'autres ensembles, tels que l'ensemble canonique NVT, où la température est maintenue constante via l'utilisation d'un thermostat, ou encore l'ensemble NPT où l'ajout d'un barostat permet d'également réguler la pression.

Comme pour la plupart des dynamiques moléculaires classiques de clathrates hydrates trouvées dans la littérature [133-140,142-143,151], les présentes simulations classiques ont été effectuées dans l'ensemble NPT, ce qui permet de se placer dans des conditions similaires à celles des expérimentations où la pression est fixée à 1bar. Notons que de petites fluctuations énergétiques y sont également causées, typiquement, par des erreurs d'intégration, et tolérées jusqu'à un ordre de grandeur de  $10^4$ . Deux types d'approches, ayant déjà été testées avec succès sur des systèmes clathrates hydrates, ont été développées pour adapter les simulations de dynamique moléculaire à l'ensemble NPT. La première, utilisée par les méthodes de Berendsen ou Andersen, consiste en un rééchelonnage des vitesses et garantit seulement une adéquation de l'énergie cinétique moyenne du système avec celle attendue à dans les conditions souhaitées. Quant à la seconde, sur laquelle est par exemple basée la méthode de Nose-Hoover [155], elle exploite les méthodes de Lagrangien étendu et permet de générer la véritable distribution canonique des vitesses.

La comparaison des valeurs théoriques de quelques propriétés physiques simples avec les résultats de simulations employant des thermostats et barostats de couplage de Berendsen et de Nosé Hoover dans l'approximation harmonique et à des températures où celle-ci est justifiée, c'est-à-dire inférieures ou égales à 150K [156] ont montré que malgré l'inexactitude du couplage des températures, les valeurs obtenues avec le premier s'accordent avec les résultats attendus. Celles engendrées par l'usage du second se sont par contre avérées clairement incorrectes, ce qui a été attribuée à un mauvais équilibrage des positions initiales dans l'espace des phases des trajectoires, dont a résulté l'absence de convergence des moyennes temporelles. En effet, quelle que soit la propriété du système étudiée, un équilibre doit être atteint avant de commencer l'enregistrement de mesures sur le système. Cette étape préliminaire est également nommée thermalisation car elle permet notamment l'obtention d'une température précise du système initial. Il semble donc qu'au moins à basse température, les longueurs d'équilibrage soient cruciales pour obtenir un échantillonnage correct de l'espace des phases avec la méthode de Nosé Hoover.

Dans le cas de liquides aqueux à basses températures, celles-ci ont typiquement été identifiées de l'ordre du dixième de nanoseconde. Or, le temps d'équilibrage nécessaire

diminue avec l'augmentation de la température alors qu'il tend à augmenter avec la densité [157]. Les systèmes clathrates étudiés étant de densité supérieure et souhaitant les simuler à des températures supérieures à celles des liquides aqueux évoqués, aucune hypothèse ne peut être posée quant à la valeur de leur temps d'équilibration optimale. Les simulations de dynamiques moléculaires classiques ont donc été effectuées en utilisant la méthode de Berendsen [158], déjà employée avec succès dans le cas de clathrate hydrate avec des temps d'équilibration de l'ordre de plusieurs dizaine de picoseconde [133-136,138-140, 143). Cette méthode permet le contrôle de la température en mimant un échange d'énergie globale entre le système ionique et un bain de chaleur. L'échelonnage proportionnel des vitesses par pas de temps s'effectue dans l'algorithme d'intégration des vitesses avec un facteur d'échelonnage dépendant d'une constante temporelle  $\tau_1$ , dont le choix permet d'augmenter ou de décroître le degré de couplage du bain externe. La pression et le stress auxquels est soumis l'échantillon sont contrôlés de façon analogue, par le couplage du système à un bain de pression dont la force est déterminée par la compressibilité du système et une constante temporelle de relaxation  $\tau_2$  à spécifier. Ainsi, à chaque pas, un facteur altère les coordonnées cartésiennes de chaque atome, mais aussi la taille de la cellule dans des conditions de limites périodiques, c'est-à-dire en modifiant sa taille mais pas sa forme.

La valeur des constantes temporelles correspondent au demi-temps de décroissance des fluctuations énergétiques, c'est-à-dire au temps pris pour effectuer la moitié des fluctuations entre les états initiaux et souhaités. Elles affectent donc le comportement du système ionique et du bain de chaleur. Plus ces constantes sont faibles, plus l'échange d'énergie du système avec les bains augmente, et inversement, lorsqu'elles sont très élevées, le facteur de rééchelonnage tend vers zéro [159]. Après plusieurs tests, elles ont présentement été choisies de 0.5 et 2.0 ps respectivement pour les temps de relaxation du thermostat et du barostat. Les simulations utilisant la DFT ont quant à elles été effectuées dans l'ensemble NVT avec une fréquence de couplage au thermostat de Nosé égale à 2, en raison de l'échec de tests dans l'ensemble NPT qui ont engendré une trop importante expansion volumique des systèmes étudiés.

## Conclusion

Les échantillons de clathrate hydrate d'acide hexafluorophosphorique dont la dynamique est soumise à l'étude dans la présente thèse comprenant un fort taux de proton, leurs spectres de diffusion quasiélastique des neutrons seront principalement représentatifs des mouvements

diffusifs individuels des protons. Dans le but de séparer leurs différents mouvements occurrents sur différentes échelles de temps, plusieurs résolutions couvrant une large gamme de temps caractéristiques allant de la dizaine de picoseconde à la nanoseconde ont été utilisées.

En cas de détection des processus diffusifs des protons à longue distance, la loi de diffusion quasiélastique proportionnelle au signal détecté s'exprime comme la somme de deux Lorentziennes dont les élargissements renseignent sur les temps caractéristiques de la diffusion localisée (réorientations moléculaires) et à longue distance des protons. La modélisation de la diffusion à longue distance des protons permet d'extraire un coefficient de diffusion variable suivant le modèle testé. Sa comparaison à celui extrait des mesures de  $^1\text{H}$ -PFG-RMN, quant à lui représentatif de la diffusion des protons sur des distances de l'ordre du micron et accessible pour des valeurs minimales de l'ordre de  $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ , permettra alors de valider ou non le modèle.

Par ailleurs, les facteurs de structure associés aux Lorentziennes fournissent des informations offrant la possibilité de modéliser les mouvements localisés. En effet, même si leur description est en réalité plus compliquée, il est dans la plupart des cas possible de caractériser ces mouvements de manière satisfaisante en usant d'un ou plusieurs modèles. Néanmoins, devant l'infinité de modèles possible l'apport de simulations de dynamique moléculaire apparait indispensable. En effet, celles-ci ne nécessitent pas la connaissance préalable du phénomène étudié et peuvent en principe permettre d'établir de modèles structuraux et dynamiques aidant à la compréhension et la prédiction de résultats expérimentaux. Aucun exemple de simulation des propriétés de diffusion de clathrate hydrate ionique n'ayant pu être recensé dans la littérature, des simulations de dynamique moléculaire classique, ne tenant pas compte du transfert de proton, mais aussi quantique utilisant la DFT ont été réalisées. Il conviendra tout d'abord de s'assurer de leur stabilité puis de la représentativité des propriétés physiques pouvant en être extraites, avant de les utiliser pour modéliser les mouvements diffusifs localisés des protons et comparer le modèle résultant aux données issues de la diffusion quasiélastique des neutrons.



## Chapitre 3

Caractérisation des échantillons étudiés  
expérimentalement et systèmes simulés





## Introduction

Les clathrates hydrates d'acide hexafluorophosphorique  $\text{HPF}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6\cdot 7.67\text{H}_2\text{O}$  étudiés comptent parmi ceux présentant l'un des points de fusion les plus élevés et les plus importantes propriétés de conductivité ionique. Ils combinent une composition favorisant leur étude par diffusion quasiélastique des neutrons à une totale détermination de leur structure, nécessaire à la mise en place de simulations de dynamique moléculaire. Cependant, la majorité des études recensées font état de l'instabilité de l'acide  $\text{HPF}_6$ , connu pour se décomposer naturellement en plusieurs espèces fluorées. La littérature indique de plus que cet acide peut adopter deux types de structure clathrate de propriétés dynamiques différentes, les structures s-I et s-VII.

La concentration de la solution commerciale à partir de laquelle les échantillons ont été préparés présente une incertitude. Au préalable à toute caractérisation de leur dynamique, il apparaît alors crucial de contrôler leur composition afin de s'assurer que celle-ci offre la possibilité d'une cristallisation sous forme clathrate, puis de vérifier l'observation de cette cristallisation. Par ailleurs, toujours en raison de leur instabilité, les échantillons étudiés ont été préparés avant chaque expérience et n'ont pas été réutilisés. Il convient donc également de confirmer la similarité de ceux sondés par les différentes techniques expérimentales et vérifier que les résultats en étant issus seront comparables. Enfin, aucun exemple concernant un clathrate hydrate d'acide n'ayant été référencé dans la littérature, la possibilité de simuler de tels systèmes et la propension de ces simulations à reproduire leur comportement dynamique doivent en premier lieu être évaluées.

Ce chapitre vise à effectuer l'ensemble de ces vérifications. Une première partie sera consacrée à la description de la préparation et du contrôle des échantillons expérimentaux. Les spectres de RMN du proton, du fluor mais aussi du phosphore de ceux ultérieurement utilisés pour la RMN en gradient de champ pulsé seront tout d'abord examinés afin de contrôler leur composition réelle à l'état liquide puis à l'état solide, et, enfin, la formation effective de structure clathrate. L'observation des phénomènes transitionnels initiés durant les cycles de refroidissement et de réchauffement de ces échantillons permettra ensuite de vérifier la conformité des résultats de RMN avec ceux de la littérature. Ils pourront également être comparés à ceux issus des scans de diffusion des neutrons, ce qui offrira la possibilité de considérer la similitude des échantillons étudiés par RMN et diffusion des neutrons. Enfin, la possibilité et la validité de simulations par dynamiques moléculaires classiques ou utilisant la DFT des deux structures qu'adoptent les échantillons sera testée dans une troisième partie.

### 3-1 Préparation et contrôle des échantillons

#### 3-1-1 Préparation des échantillons

De manière à ce que les résultats qui seront obtenus leur soient directement comparables [22], les échantillons d'acide  $\text{HPF}_6\text{-}6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6\text{-}7\text{.}67\text{H}_2\text{O}$  ont été préparés conformément aux exemples trouvés dans la littérature. Une solution commerciale de concentration massique en acide de l'ordre de 65% a été diluée sous atmosphère inerte suivant des rapports massiques récapitulés pour chaque échantillon dans le tableau 3.1. L'instabilité de cet acide sous sa forme isolée [160] ainsi que l'incertitude quant à la concentration de la solution commerciale (65% +/- 5%) pouvant fausser le ratio acide/eau effectif, une procédure de caractérisation de celui-ci a tout d'abord été mise en place.

		Masses introduites (g)	
		solution commerciale	eau distillée
$\text{HPF}_6\text{-}6\text{H}_2\text{O}$	QENS	10	1,3132
	RMN	5	0,6553
$\text{HPF}_6\text{-}7\text{.}67\text{H}_2\text{O}$	QENS	12,28/10	2,06/2,6530
	RMN	5,1654	1,3697

**Tableau 3.1 : quantités de dilution introduites lors de la préparation des échantillons**

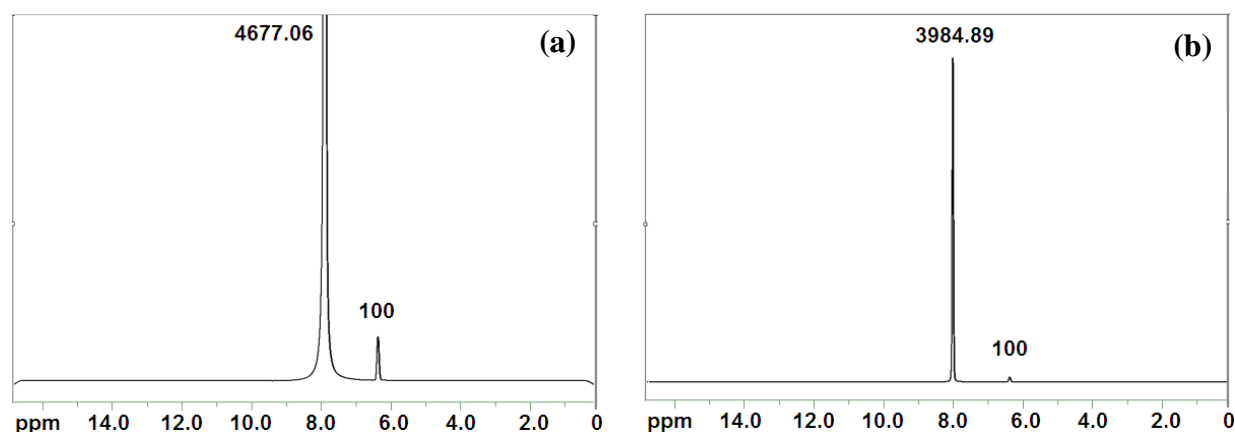
#### 3-1-2 Contrôle de la composition des échantillons à l'état liquide

Les échantillons ont été introduits à l'état liquide dans des tubes RMN en téflon, eux mêmes placés dans des tubes RMN classiques. Afin d'effectuer un dosage des protons et fluors en présence, un composé à la fois fluoré et hydrogéné, dont la concentration en protons et en fluors est connue, et dont les pics RMN ne se superposent pas à ceux de l'échantillon a été introduit entre ces deux tubes. Un étalon de signal permettant la comparaison directe des proportions de protons et de fluor dans les spectres est ainsi obtenu. Dans le cas présent, une molécule de 1,2,3,5-tetrafluorobenzène (par la suite noté TFB) dont les deux protons peuvent être normalisés versus ses deux fluors équivalents a été utilisée.

Parallèlement au pic du composé de référence, les spectres  $^1\text{H}$  RMN des deux échantillons, reportés sur la figure 3.1, présentent chacun un unique pic lié aux échantillons vers 8ppm, ce qui témoigne de l'équivalence chimique et magnétique de tous leurs protons. En revanche, les spectres  $^{19}\text{F}$  RMN de la figure 3.2 mettent en évidence trois doublets et un singulet, soit quatre espèces fluorées différentes, dont trois au sein desquelles le fluor est

couplé à un noyau de spins  $\frac{1}{2}$  et un quatrième dénué de couplages. La somme de l'intégrale des différents pics du spectre  $^{19}\text{F}$  RMN de  $\text{HPF}_6\text{-}6\text{H}_2\text{O}$  égale 2615,59 contre 4677,06 pour son spectre  $^1\text{H}$  RMN, ce qui correspond à un ratio de 1,79 protons par atome de fluor au lieu des  $2*6+1$  protons pour 6 fluors soit 2,17 protons/fluor attendus. De la même façon, la somme de l'intégrale des différents pics du spectre  $^{19}\text{F}$  RMN de  $\text{HPF}_6\text{-}7,67\text{H}_2\text{O}$  égale 1694,98 contre 3984,89 pour son spectre  $^1\text{H}$  RMN, ce qui correspond à un ratio de 2,35 protons par atome de fluor au lieu des 2,72 protons/fluor attendus.

Cette surestimation de la concentration en fluor pourrait être explicable par la présence, confirmée par les multiples pics des spectres  $^{19}\text{F}$  RMN, d'impuretés issues de la décomposition d'une part importante des molécules d' $\text{HPF}_6$  instables en d'autres composés fluorés au sein de la solution commerciale utilisée. Afin de déterminer la quantité relative de chacune des espèces entrant dans la composition des échantillons, il a tout d'abord été nécessaire de les identifier.



**Figure 3.1: Spectres RMN du proton à 310K des échantillons  $\text{HPF}_6\text{-}6\text{H}_2\text{O}$  (a) et  $\text{HPF}_6\text{-}7,67\text{H}_2\text{O}$  (b) en présence du composé de référence TFB. La valeur de l'intégrale de chaque pic est reportée au dessus de ceux-ci.**

A l'état liquide et en milieu acide, les protons peuvent être supposés subir des échanges chimiques suffisamment rapides devant les temps d'acquisition de la RMN pour que leurs spins ne soient pas « vus » par les autres espèces, et n'engendrent donc aucun couplage. En ce cas, les échantillons n'étant composés, hormis les atomes d'oxygène dont le spin est nul, que d'atomes de fluor et de phosphore, il est possible de présumer que les multiplets observés sur les spectres  $^{19}\text{F}$  RMN résultent des seuls couplages entre ces deux atomes. Les trois doublets et le singulet observables sur les spectres attestent donc respectivement de la présence à l'état liquide de trois composés de type  $\text{XPF}_y$  et d'un de type  $\text{XF}$ , X représentant des atomes de spin nul et/ou des hydrogènes objets d'échanges chimiques rapides.

La littérature [160] faisant état de la présence d'acide fluorhydrique HF dans des solutions d'acide hexafluorophosphorique par un singulet sur leurs spectres  $^{19}\text{F}$  RMN dont le déplacement chimique égale 169,7ppm, celui observable à -171,7ppm sur les présents spectres peut raisonnablement lui être attribué. La caractérisation des trois espèces de type PFX requiert par contre l'apport d'informations contenues dans les spectres de RMN du phosphore des échantillons. Ces spectres, reportés sur les figures 3.3, ont été enregistrés à la même température que ceux du fluor (i.e 300K) mais sans introduction d'un composé de référence entre le tube en téflon et celui en verre dans lequel il est placé.

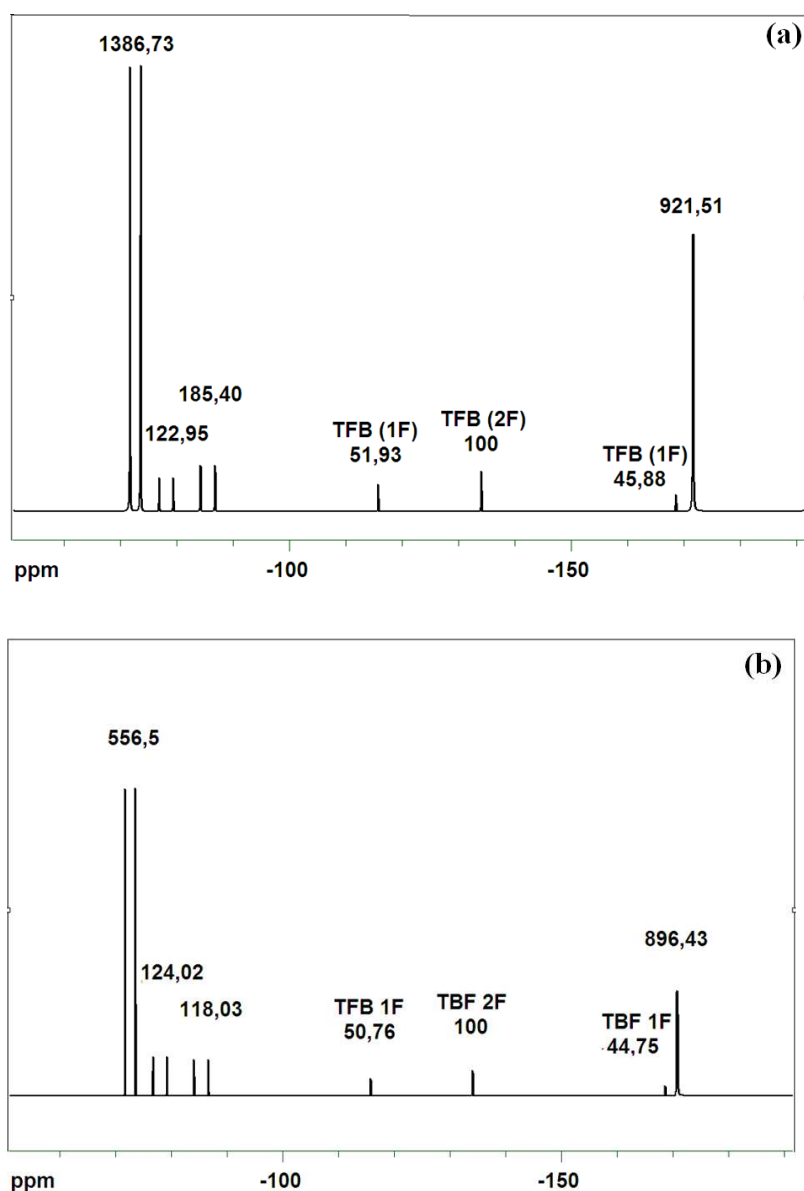
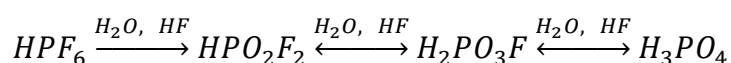
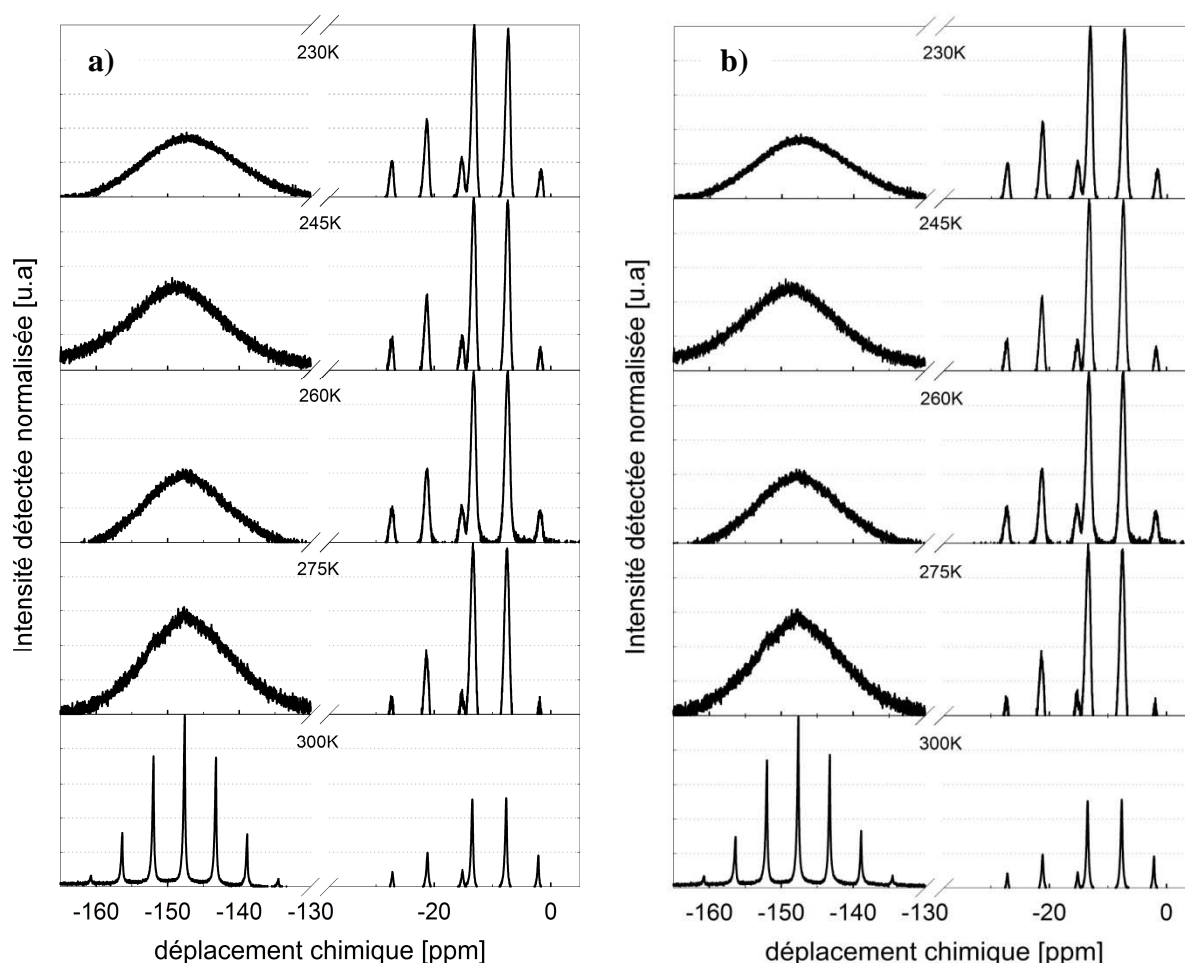


Figure 3.2: Spectres RMN du fluor de  $\text{HPF}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (a) et  $\text{HPF}_6\cdot 7.67\text{H}_2\text{O}$  (b) en présence du composé de référence TFB. La valeur de l'intégrale de chaque pic est reportée au dessus de ceux-ci.

En plus du septuplet correspondant à un noyau de phosphore couplé à six noyaux de spins  $\frac{1}{2}$  confirmant la présence d'un ions  $PF_6^-$ , les spectres de RMN du phosphore mettent en évidence un singulet, un doublet et un triplet, respectivement témoins de la présence d'atomes de phosphore non couplés, couplés à un noyau de spin  $\frac{1}{2}$  et couplés à deux noyaux équivalents de spins  $\frac{1}{2}$ . En supposant, comme pour les spectres de RMN du fluor, que les couplages n'ont lieu qu'entre les atomes de fluors et de phosphores, ces multiplets indiquent donc la présence d'espèces de types  $PX$ ,  $PFX$ , et  $PF_2X$ , où  $X$  peut désigner des atomes de spins nuls et des protons connaissant des échanges chimiques rapides. Selon la littérature [161-162], l'acide hexafluorophosphorique se décompose suivant la chaîne de réaction :



Il est alors plausible que les acides  $HPO_2F_2$ ,  $H_2PO_3F$  et  $H_3PO_4$  soient respectivement à l'origine du triplet, du doublet et du singulet apparaissant sur les spectres  $^{31}P$  RMN de la figure 3.3.



**Figure 3.3: Spectres RMN du phosphore des échantillons  $HPF_6-6H_2O$  (a) et  $HPF_6-7.67H_2O$  (b) à 230K, 245K, 260, 275K et 300K.**

Sur les spectres RMN du fluor, ces acides engendreraient deux doublets, un troisième étant dû à la présence des  $\text{HPF}_6$ , ce qui est en accord avec les spectres obtenus et corrobore cette attribution. Une étude antérieure [163] estime respectivement à 0.18gauss, 0.24gauss et 0.245 gauss la séparation des doublets de  $\text{HPF}_6$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$  et  $\text{HPO}_2\text{F}_2$  sur leurs spectres  $^{19}\text{F}$  RMN. Tenant compte de la fréquence de résonance égale à 400,13MHz du spectromètre utilisé, cela correspondrait respectivement à des séparations de l'ordre de 1.8ppm, 2.38ppm et 2.45ppm sur les présents spectres. Or, leurs trois doublets présentent, respectivement de celui dont le déplacement chimique est le moins négatif à celui dont il est le plus négatif, des séparations d'environ 1.88ppm, 2.5ppm et 2.57ppm sur la figure 3.2. Les deux doublets, respectivement à -80ppm et -87,3ppm, peuvent donc respectivement être attribués aux « impuretés »  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$  et  $\text{HPO}_2\text{F}_2$  tandis que celui, -75ppm, étant le plus intense et de déplacement chimique le moins négatif est quant à lui raisonnablement attribuable aux molécules  $\text{HPF}_6$ . Cette dernière hypothèse est confortée par l'attribution à cette espèce sur un spectre  $^{19}\text{F}$ -RMN à 300K de la littérature [160] d'un doublet très intense dont le déplacement chimique et le couplage sont respectivement estimés de 72,3ppm et 710 Hz, en accord avec le couplage de 707.2Hz vers -74.8ppm sur les présents spectres.

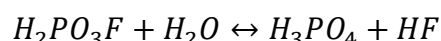
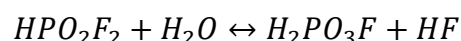
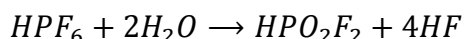
L'ensemble des pics des spectres ayant été assignés, la proportion de chacune des molécules présentes au sein des échantillons a pu être calculée à partir des spectres de la figure 3.2. Même si sa proportion ne peut être précisément quantifiée, l'aire du pic attribué à l'acide  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a été estimée à partir de celle du pic lié à la présence de  $\text{HPO}_2\text{F}_2$  dont il vaut l'exact tiers sur les spectres de RMN du phosphore de la figure 3.3. Par ailleurs, la proportion de molécules d'eau a été déduite du nombre total de protons, auquel ont été soustraits le nombre de protons assigné aux autres molécules en portant. Le pourcentage ainsi obtenu de chaque molécule au sein de chaque échantillon est récapitulé dans le tableau 3.2.

échantillon	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{HPF}_6$	$\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$	$\text{HPO}_2\text{F}_2$	HF	$\text{H}_3\text{PO}_4$ (estimation)
$\text{HPF}_6\text{-}6\text{H}_2\text{O}$	53%	7,76%	4,13%	3,11%	30,96%	1,04%
$\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$	52,82%	3,67%	4,91%	2,36%	35,48%	0,78%

**Tableau 3.2: Composition réelle des échantillons préparés comme  $\text{HPF}_6\text{-}6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$**

En supposant l'absence d'ionisation des molécules en présence, ces résultats correspondent à des ratios respectivement de l'ordre de 6,9 et 14,5 molécules d'eau par molécules d'acide hexafluorophosphorique pour les échantillons préparés comme «  $\text{HPF}_6\text{-}6\text{H}_2\text{O}$  » et «  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  ». Ils mettent donc à priori en évidence un excès d'eau de

respectivement 15% et 89% de la proportion attendue. Cependant, les échantillons ayant été préparés conformément à ceux cristallisant sous la forme de clathrates hydrates dans la littérature, et ceux-ci évoquant également la présence des impuretés susmentionnées [22,160] sans en vérifier la proportion, il serait plus représentatif de remonter à la concentration équivalente des échantillons en l'absence de décomposition de  $\text{HPF}_6$ . Cette décomposition, dont les étapes sont précisées ci-après, est régie par une réaction lente et tend vers un équilibre entre les différentes espèces produites [164].



L'inversion de la chaîne de réaction permet de remonter à une concentration dans les échantillons de «  $\text{HPF}_6\text{-6H}_2\text{O}$  » et «  $\text{HPF}_6\text{-7.67H}_2\text{O}$  » de l'ordre de respectivement 4,66 et 6,38 molécules d'eau par molécules  $\text{HPF}_6$  en négligeant la présence de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ou de 4,7 et 6,54  $\text{H}_2\text{O}/\text{HPF}_6$  en tenant compte de sa proportion estimée. En comparaison aux rapports eau/acide souhaités lors de la préparation des échantillons, cela correspond cette fois à des déficits en eau imputables à l'incertitude quant à la concentration de la solution commerciale initiale.

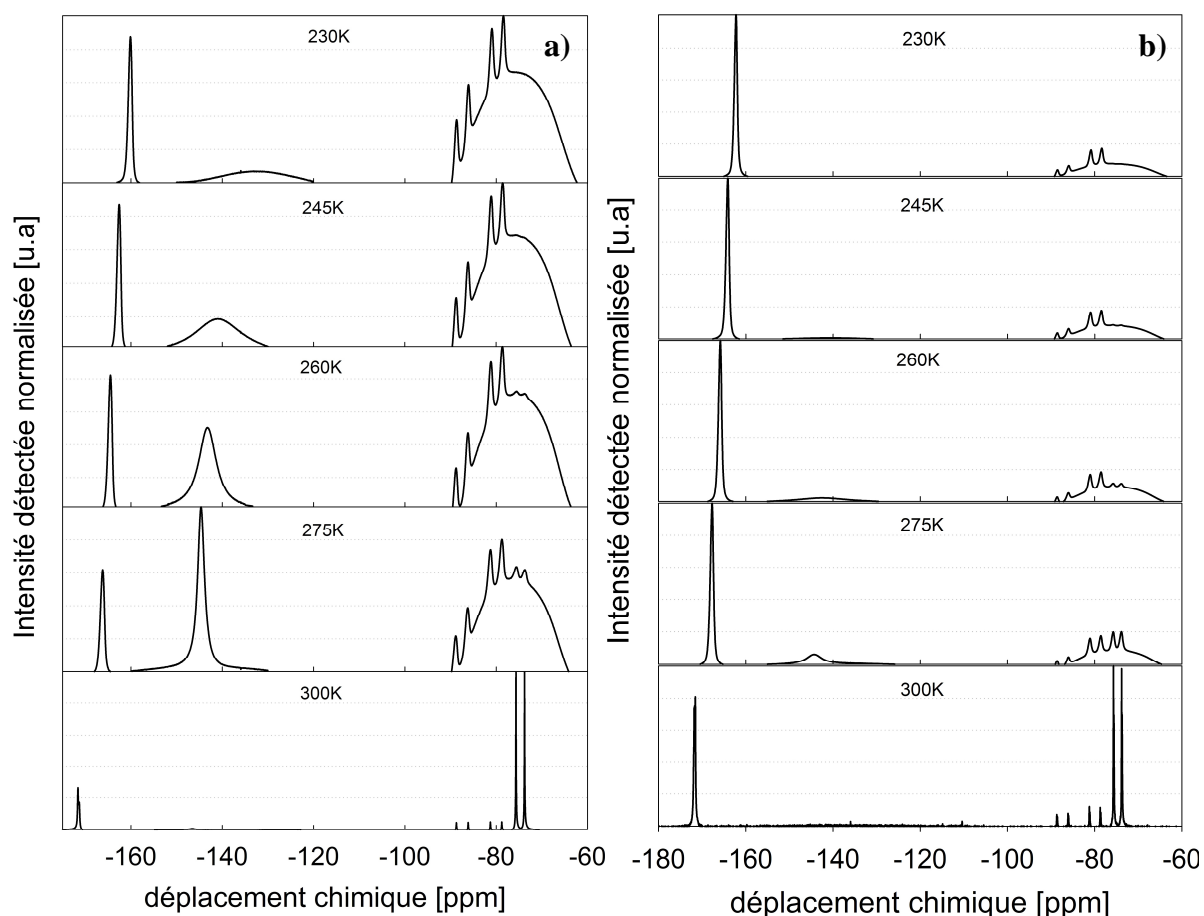
### 3-1-3 Cristallisation et considérations structurales

Les échantillons, introduits dans le cryostat à l'état liquide, ont tout d'abord été refroidis jusqu'à 220K, puis leurs spectres de RMN du fluor et du phosphore ont été enregistrés en réchauffant le système à 230K, 245K, 260K, 275K et 300K. Ces spectres, reportés sur les figures 3.3 et 3.4, indiquent clairement que les échantillons demeurent constitués d'un mélange de plusieurs types d'espèces fluorées et phosphorées hydratées à l'état solide. En effet, les pics à -2.15ppm, 10.6ppm et -21.25ppm liés à la présence respective de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$  et  $\text{HPO}_2\text{F}_2$ , apparaissent sur les spectres de RMN du phosphore de la figure 3.3 quelle que soit la température. De même, les spectres  $^{19}\text{F}$  RMN de la figure 3.4 présentent également à toutes les températures les deux doublets à -80ppm et -87.3ppm précédemment attribués à la présence des acides  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$  et  $\text{HPO}_2\text{F}_2$ . En admettant les modifications de leur intensité comme étant seulement dues à la difficulté de phasage de spectres aussi étendus, ces pics semblent invariants entre 230K et 275K sur l'ensemble des spectres.

En revanche, le doublet et le septuplet respectivement liés à l'acide hexafluorophosphorique sur les spectres de RMN du fluor et du phosphore à l'état liquide



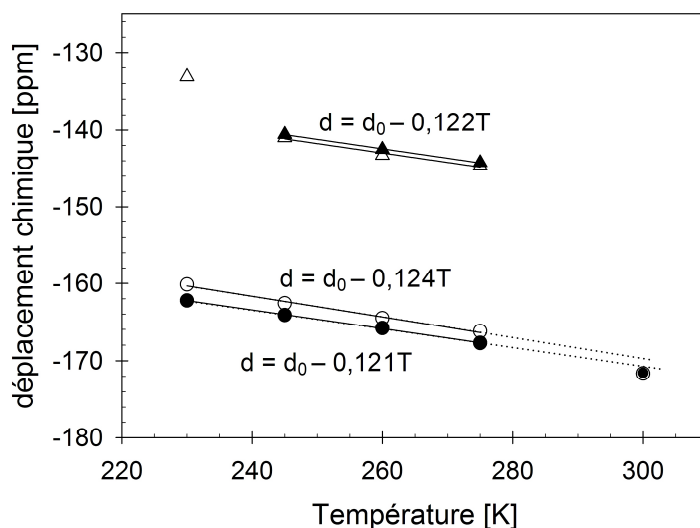
sont quant à eux remplacés à l'état solide par un signal bruité très élargi mais de déplacement chimique inchangé. Cette large raie se situe entre -90 et -64ppm sur les spectres RMN du fluor de la figure 3.4, ce qui s'accorde avec les résultats d'une publication antérieure à nos travaux [160], attribuant à l'acide hexafluorophosphorique d'un clathrate hydrate  $\text{HPF}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  un large signal dont le déplacement chimique à 273K est estimé à 73.5ppm. Cette publication confirmant par diffraction des rayons X la formation d'un clathrate de structure s-VII au sein des échantillons qui y sont étudiés, la similarité de ses spectres de RMN avec ceux obtenus semble un indicateur raisonnable de la formation de clathrate dans les présents échantillons et de l'encagement des molécules d'acide hexafluorophosphorique.



**Figure 3.4 : Spectres de RMN du fluor des échantillons préparés comme  $\text{HPF}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (a) et  $\text{HPF}_6\cdot 7.67\text{H}_2\text{O}$  (b) à 230K, 245K, 260K, 275K et 300K**

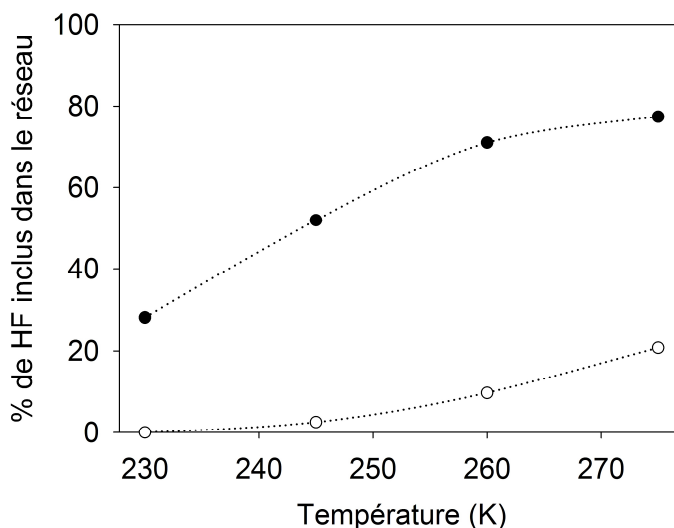
Un doublet à -75ppm de mêmes constante de couplage et déplacement chimique que celui attribué à ces molécules à 300K apparaît néanmoins entre 245K et 275K sur les spectres de la figure 3.4 des deux échantillons. Ce doublet, non observé sur les spectres de la littérature, indique la présence d'un second type de molécules d'acide hexafluorophosphorique dont le comportement dynamique et l'environnement s'apparentent plus à ceux à 300K. Par ailleurs,

à la différence de ceux de la littérature, les spectres  $^{19}\text{F}$  RMN de la figure 3.4 enregistrés entre 230K et 275K présentent tous, à l'exception du spectre de  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  à 230K, non pas un mais deux singulets. Ne correspondant à aucun pic supplémentaire sur les spectres RMN du phosphore, ces deux singulets sont attribuables à des espèces de type FX, où X désigne un proton et/ou un ou plusieurs atomes d'oxygène. La figure 3.5 montre que le déplacement chimique de chacun des pics est superposable pour les deux échantillons, ce qui indique que l'environnement immédiat des noyaux auxquels ils sont attribuables est similaire au sein des deux échantillons. Leur évolution en température est de surcroît analogue, et le prolongement de celle du pic dont le déplacement chimique est le plus négatif tend vers la valeur obtenue pour les molécules HF à 300K. Ces pics pourraient alors être attribués à deux types de molécules HF différant par leur dynamique, leur situation au sein de la structure clathrate et/ou leur ionisation.



**Figure 3.5 : Déplacement chimique des singulets des spectres  $^{19}\text{F}$  RMN de  $\text{HPF}_6\text{-}6\text{H}_2\text{O}$  (symboles vides) et  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  (symboles pleins) en fonction de la température. Une droite (ligne pleine) extrapolée jusqu'à 300K (pointillés) a été adaptée aux données.**

La proportion de molécules HF correspondant à chacun des deux pics a été estimée à partir de leur aire dans le cas des deux échantillons et semble évoluer avec la température. En effet, comme le met en évidence la figure 3.6, le pourcentage du nombre total de molécules HF correspondant au pic dont le déplacement chimique est le plus faible croît avec la température. Ce dernier apparaît par ailleurs largement supérieur au sein de l'échantillon préparé comme  $\text{HPF}_6\text{-}6\text{H}_2\text{O}$  qu'au sein de celui préparé comme  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  où il ne dépasse guère 20% des molécules HF à la plus haute température.

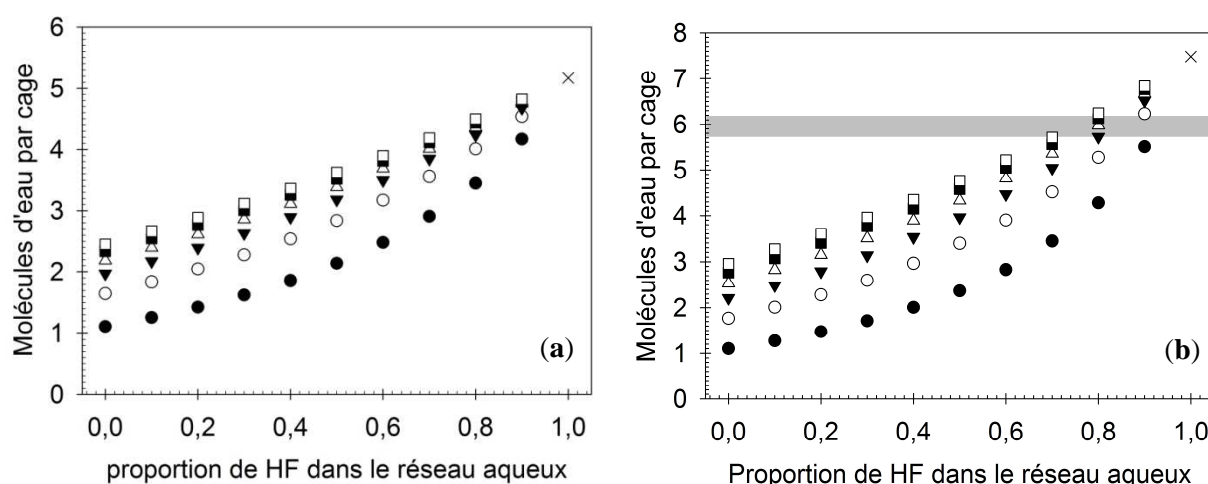


**Figure 3.6 : Estimation aux différentes températures investiguées du pourcentage de molécules HF correspondant au singulet de plus faible déplacement chimique sur les spectres <sup>19</sup>F RMN des échantillons HPF<sub>6</sub>-6H<sub>2</sub>O (cercles pleins) et HPF<sub>6</sub>-7.67H<sub>2</sub>O (cercles vides).**

Enfin, l'importante proportion d'impuretés présentes introduit des interrogations quant à leur position structurale en phase solide. En effet, comme précisé dans la partie 3 du chapitre I, les deux échantillons sont supposés adopter lors de la cristallisation une structure clathrate de type s-VII [59] dont toutes les cages sont occupées, ce qui correspond à un rapport idéal de six molécules d'eau par molécule invitée [118]. Les échantillons préparés comme HPF<sub>6</sub>-6H<sub>2</sub>O et HPF<sub>6</sub>-7.67H<sub>2</sub>O, mais ayant été déterminés correspondant en réalité à des échantillons HPF<sub>6</sub>-4.7H<sub>2</sub>O et HPF<sub>6</sub>-6.5H<sub>2</sub>O, comprennent donc respectivement un déficit d'environ 22% et un excès d'environ 8,3% en eau par rapport à ce ratio idéal en phase solide haute température de six molécules d'eau par molécule invitée. L'hypothèse la plus simple supposerait l'inclusion de l'ensemble des impuretés dans les cages de la structure clathrate à la place des acides HPF<sub>6</sub> décomposés. Or, cette inclusion dans un rapport d'une molécule invitée par cages correspondrait à un ratio de molécules d'eau par molécule engagée largement insuffisant.

L'incorporation d'une partie des molécules HF sur des sites du réseau hôte auparavant attribués à des molécules d'eau, suggérée dans la littérature doit donc être envisagée. La littérature [160] attribue à des molécules HF s'incluant dans le réseau hôte d'un clathrate hydrate HPF<sub>6</sub>-6H<sub>2</sub>O un singulet sur ses spectres du fluor dont le déplacement chimique à 273K égale 141,8ppm. Il apparaît alors plausible d'attribuer le singulet dont le déplacement chimique est vers -140ppm sur les spectres de la figure 3.4 à des molécules HF incorporées au réseau hôte tandis que le second singulet correspondrait à des molécules HF engagées. Le ratio molécules d'eau par molécules engagées obtenu en supposant l'incorporation d'une proportion plus ou moins importante de molécules HF dans le réseau aqueux a été calculé à

partir de la composition des deux échantillons déterminée à l'état liquide donnée dans le tableau 3.2. La figure 3.7 présente ce ratio dans le cas où plusieurs des molécules HF restantes pourrait être incluses dans une même cage. En effet, si les molécules  $\text{HPO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , comme les molécules  $\text{HPF}_6$ , possèdent un large diamètre de Van Der Waals interdisant l'inclusion de plus d'une molécule par cage, l'inclusion d'entre 1 à 6 molécules de HF par cages peut par contre être envisagée.



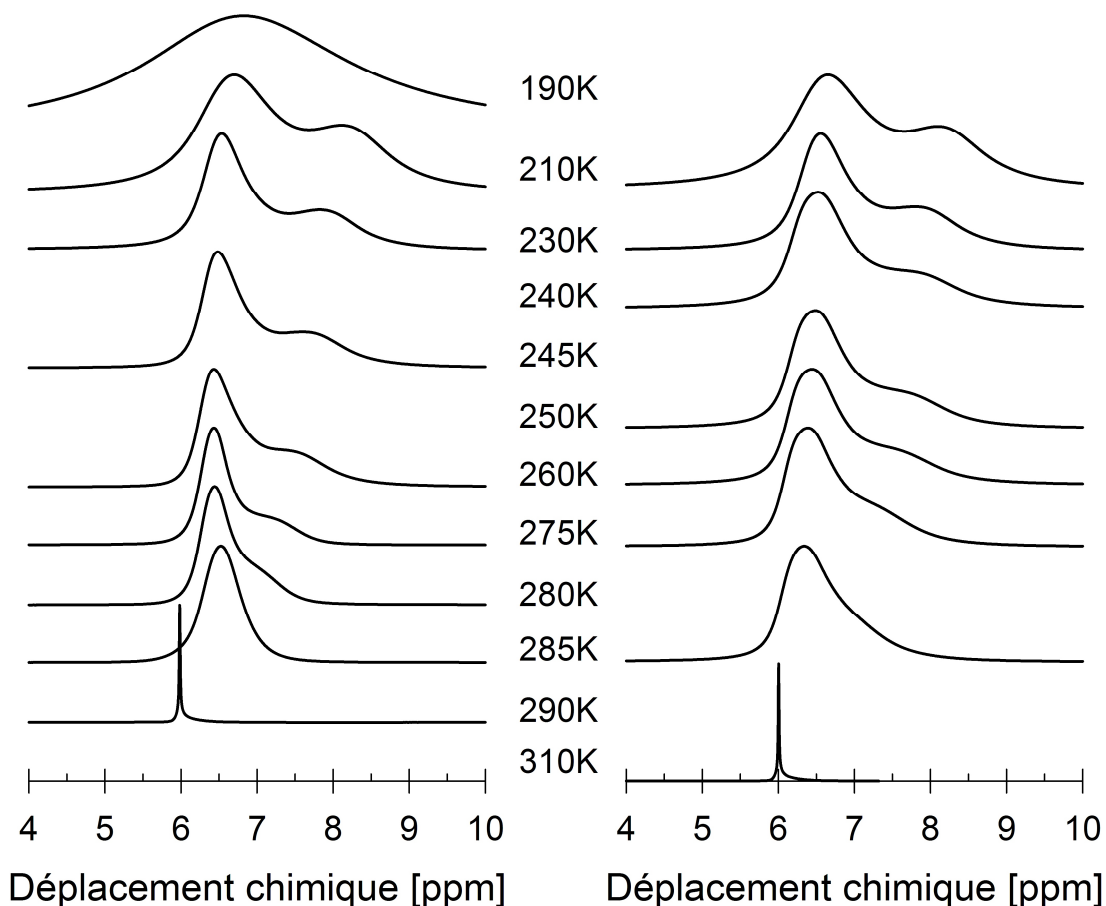
**Figure 3.7 : Nombre de molécules d'eau par cage des échantillons  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$  » (a) et «  $\text{HPF}_6\text{-}6.5\text{H}_2\text{O}$  » (b) lorsque la totalité (croix) ou une part des molécules HF est incorporée dans le réseau du clathrate en supposant l'encagement des HF restants dans un rapport de 1 (ronds pleins), 2 (ronds vides), 3 (triangles pleins), 4 (triangles vides), 5 (carrés pleins) ou 6 (carrés vides) par cage.**

Il apparaît clairement que l'incorporation de molécules HF au réseau hôte et/ou l'inclusion de plusieurs HF par cages au sein des échantillons ne suffisent pas à y restaurer le nombre de molécules d'eau par cages attendu pour former un clathrate de structure s-VII. En effet, aucun cas de figure ne permet l'obtention d'un ratio de six molécules d'eau par cages pour l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$ , et, dans le cas de  $\text{HPF}_6\text{-}6.5\text{H}_2\text{O}$ , l'insertion de plus de 70% des molécules HF au sein du réseau aqueux serait requise, ce qui est loin de correspondre aux estimations de la figure 3.6. D'autres hypothèses telles que l'incorporation, suggérée lors d'études antérieures [22], de la totalité ou d'une partie des impuretés  $\text{HPO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$  et/ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$  parmi le réseau hôte parallèlement ou non aux HF, ou encore la coexistence de deux phases sur l'échelle de température sondée doivent alors être envisagées. Si aucune des informations obtenues jusqu'à présent ne s'oppose à ces hypothèses, aucune preuve de leur concrétisation n'y transparait néanmoins et elles apparaissent pour lors difficilement vérifiables.

## 3-2 Transitions structurales et dynamiques

### 3-2-1 Evolution en température des spectres de RMN du proton

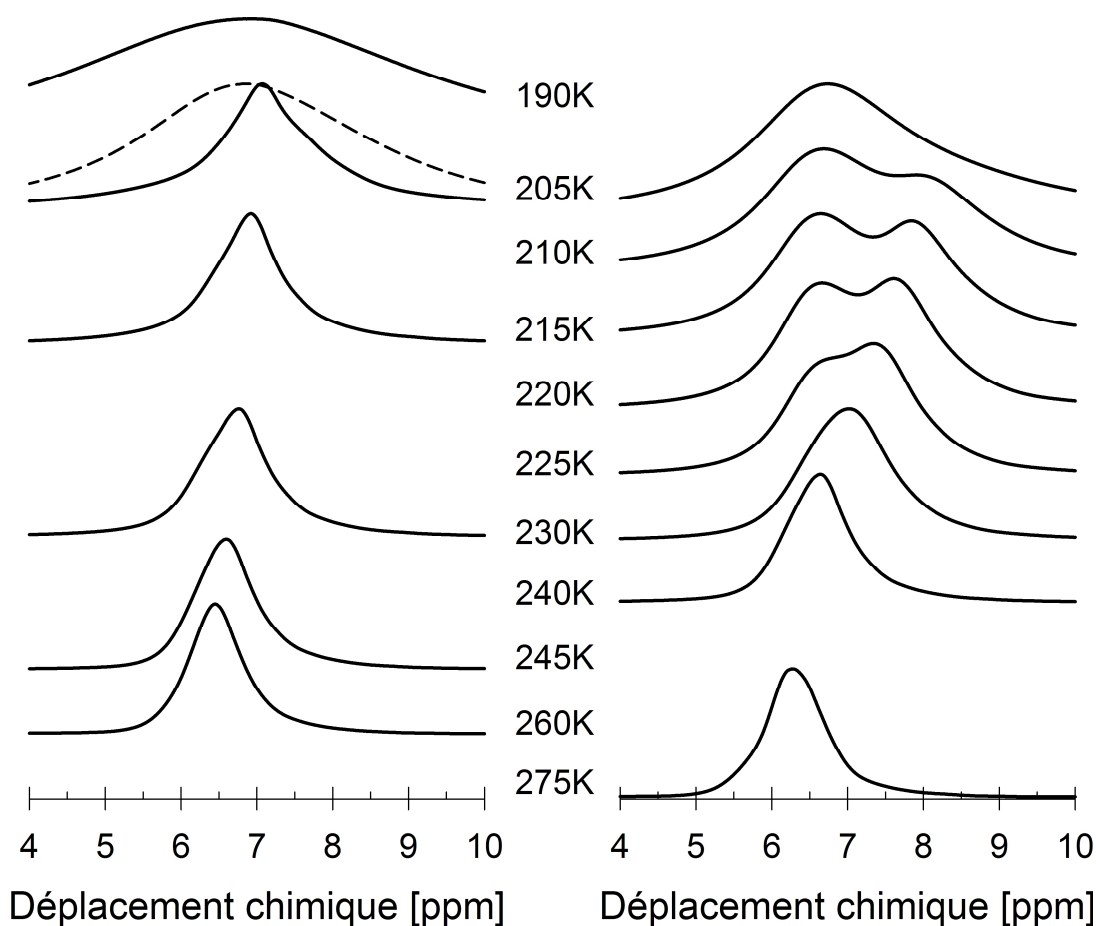
Les échantillons ont été introduits à l'état liquide dans le cryostat initialement à température ambiante. Leurs spectres  $^1\text{H}$  RMN ont été enregistrés à intervalles réguliers, respectivement à partir de 310K pour  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$  et de 275K pour  $\text{HPF}_6\text{-}6.5\text{H}_2\text{O}$ , dans un premier temps en refroidissant le système jusqu'à 175K, puis en le réchauffant jusqu'à 285K.



**Figure 3.8 :** Spectres de RMN du proton normalisés de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$  lors de son refroidissement (gauche) puis de son réchauffement (droite).

Les spectres de l'échantillon préparé comme  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$ , présentés sur la figure 3.8, mettent tout d'abord en évidence une augmentation du déplacement chimique et un élargissement de leur pic, caractéristique de la solidification de l'échantillon, lors de son refroidissement entre 290K à 285K. En réchauffant le système, le phénomène inverse n'est observable qu'entre 300K et 310K, en accord avec l'importante hystérésis attendue pour la transition solide/liquide. Par ailleurs, pour des températures inférieures à 210K, le signal détecté s'élargit significativement et son intensité devient négligeable, ce qui peut être imputable à une transition de phase ou au simple gel de la dynamique des molécules

protonées, mais rend néanmoins toute interprétation des spectres caduque. Enfin, un pic plus déblindé, c'est-à-dire représentatif de protons entourés d'une plus faible densité de spins, est observable dès 280K en refroidissant le système, et jusqu'à 285K, la plus haute température sondée, lors de son réchauffement.

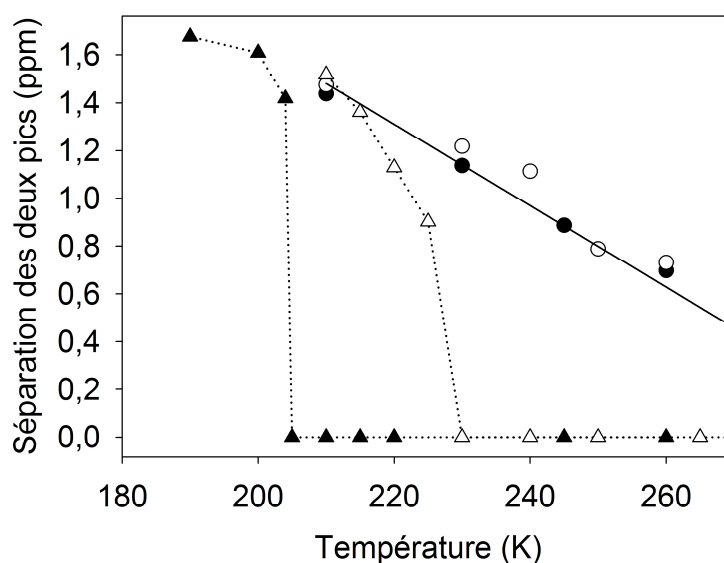


**Figure 3-9 : Spectres  $^1\text{H}$  RMN normalisés à 1 de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}6.5\text{H}_2\text{O}$  enregistrés en refroidissant le système (gauche) et en le réchauffant (droite). La ligne en pointillés représente un second spectre de l'échantillon à 205K enregistré peu de temps après le premier.**

Concernant l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}6.5\text{H}_2\text{O}$ , si le spectre enregistré lors de son introduction dans le cryostat indique un état liquide à 296K, ceux acquis lors de son refroidissement puis son réchauffement correspondent à un échantillon solide jusqu'à la plus haute température sondée soit 285K. Similairement à ce qui a été constaté pour l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$ , les spectres des plus basses températures présentent un pic très large et d'amplitude extrêmement faible interdisant toute interprétation. La transition vers cette allure de spectre a pu être observée à 205K lors du refroidissement de l'échantillon. En effet, un second spectre, tracé en pointillés sur la figure 3.9, a été enregistré à cette température un bref intervalle de temps après le premier et témoigne d'un brutal élargissement du pic à cette température. Cette

transition pourrait correspondre à la transition de phase structurale attendue d'après la littérature [59] et/ou au gel de l'orientation des molécules protonées par rapport au champ  $B_0$ . Par ailleurs, un second pic est également présent sur les spectres enregistrés en réchauffant le système à partir de 210K. Néanmoins, contrairement à ce qui a été observé sur les spectres de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$ , ce pic disparaît dès 230K et il n'est de surcroît décelable que sous la forme d'un épaulement lors de son refroidissement.

Il est toutefois intéressant de noter que dans le cas des deux échantillons, la séparation entre les deux pics, reportée sur la figure 3.10, tend à basse température vers une valeur semblable. De plus, le déplacement chimique du pic le moins déblindé, superposable en cas de refroidissement et de réchauffement du système pour les deux échantillons, apparaît similaire pour  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6\text{-}6.5\text{H}_2\text{O}$  à des températures supérieures à 230K, malgré une sensible différence d'évolution en température. Cela semble plaider pour une attribution de ces deux pics commune aux deux échantillons, bien que le plus déblindé soit observable sur des plages de température distinctes pour chacun d'eux.



**Figure 3.10 :** Evolution en température de la séparation en ppm entre les deux pics des spectres de RMN du proton des échantillons préparés comme  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$  (cercles) et  $\text{HPF}_6\text{-}6.5\text{H}_2\text{O}$  (triangle) lors de leur refroidissement (symboles pleins) et leur réchauffement (symboles vides).

Plusieurs hypothèses sont envisageables. Tout d'abord, les spectres de RMN du fluor et du phosphore des figures 3.3 et 3.4 ne présentant pas de couplage autres que ceux liés à ces deux atomes, l'ensemble des protons liés aux espèces phospho-fluorées a été considéré comme s'échangeant rapidement les uns avec les autres, c'est-à-dire indiscernables, entre 230K et 275K. Or, sur cette échelle de température, deux pics sont observables sur les spectres de RMN du proton des figures 3.8 et 3.9 dans le cas de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$ .

En admettant qu'ils sont associés au même phénomène au sein des deux échantillons, ces deux pics ne peuvent donc pas être dus à l'une ou l'autre des espèces protonées susmentionnées. La présence d'espèces chargées positivement, à savoir les ions hydroniums résultant de la délocalisation des protons des acides encagés, sur le réseau aqueux auraient également pu être à l'origine du pic le plus déblindé. Cependant, considérant que les protons des « impuretés » s'échangent très rapidement par rapport à l'échelle de temps de la RMN, il est peu probable que ce ne soit pas également le cas pour ceux de ces ions. Leur présence ne peut donc à priori pas constituer une explication raisonnable à la présence des deux pics des spectres de  $^1\text{H}$ -RMN.

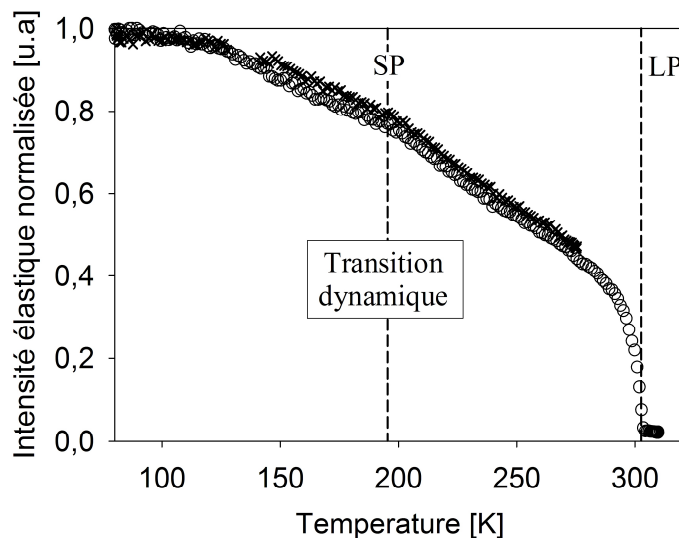
Il serait alors envisageable d'attribuer ces deux pics aux protons de deux phases cristallines distinctes en situation d'échange lent comparativement à l'échelle d'acquisition de la RMN. L'observation des spectres de la figure 3.8 mettrait alors en évidence la coexistence de ces deux phases au sein de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$  sur l'ensemble de l'échelle de température sondée. Les deux pics, clairement distincts à 210K, se rapprochent en haussant la température ce qui peut être imputé à une hausse de la constante d'échange des protons entre les deux phases, ou encore à un affaiblissement des liaisons hydrogènes plus important dans la phase correspondant au pic le moins intense que dans l'autre. En revanche, dans le cas de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}6.5\text{H}_2\text{O}$ , la coexistence de deux phases ne serait observable qu'au cours de son réchauffement, et sur une faible plage de températures strictement inférieures à 230K. Or, une étude par calorimétrie différentielle à balayage (notée DSC ci-après) du réchauffement d'un clathrate hydrate d'acide  $\text{HPF}_6\text{-}6.6\text{H}_2\text{O}$  a mis en évidence un large pic endothermique attribué à une transition de phase structurale achevée à 230K [59]. L'observation de l'évolution des deux pics de la figure 3.9 pourrait alors concorder avec celle de la transition entre les phases structurales basse et haute température. D'après la figure 3.10, cette transition serait par ailleurs caractérisée par une large hystérèse, engendrant un décalage en température de l'ordre d'un peu moins de 30K.

### **3-2-2 Scan élastique de diffusion des neutrons**

Les expériences de diffusion quasiélastique des neutrons ont été réalisées sur des échantillons différents de ceux utilisés pour les expériences de RMN, mais préparés de la même manière, et à partir de la même solution commerciale, selon des rapports de 6 et 7.67  $\text{H}_2\text{O}$  par  $\text{HPF}_6$ . Afin de vérifier la compatibilité des observations issues de ces échantillons avec celles issues des expériences de RMN, dont les échantillons ont été déterminés correspondre en réalité à des concentrations de  $\text{HPF}_6\text{-}4.7 \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6\text{-}6.5\text{H}_2\text{O}$ , mais



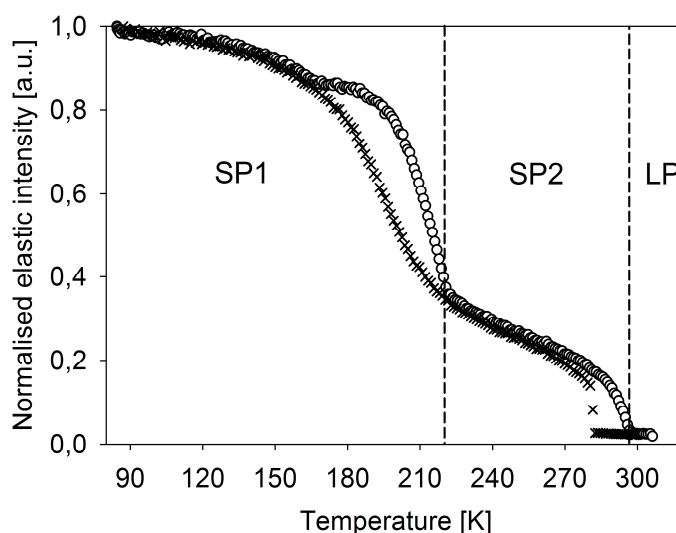
également de sélectionner les températures d'investigations des expériences de diffusion quasiélastique des neutrons, le scan en température de l'intensité élastique (noté FWS, pour « fixed window scan » ci-après) de chaque échantillon a été enregistré sur le spectromètre à rétrodiffusion IN16 de l'Institut Laue Langevin (Grenoble). Tout comme lors des expériences de RMN, les échantillons ont été introduits à l'état liquide dans le cryostat puis le système a d'abord été refroidi avant d'être réchauffé. La moyenne sur tous les angles de diffusion des intensités élastiques détectées au cours des cycles de refroidissement et réchauffement est respectivement présentée sur les figures 3.11 et 3.12 pour les échantillons préparés comme  $\text{HPF}_6\text{-6H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6\text{-7.67H}_2\text{O}$ .



**Figure 3.11 : Scan en température des intensités élastiques détectées au cours du refroidissement (croix) et du réchauffement (cercles) de l'échantillon préparé comme  $\text{HPF}_6\text{-6H}_2\text{O}$ . LP et SP désignent respectivement les phases liquide et solide.**

La faiblesse des intensités détectées aux plus hautes températures, c'est-à-dire à l'état liquide, est attribuable aux mouvements browniens, et en particulier à la diffusion à longue distance des entités moléculaires. Un saut de la valeur de ces intensités, attribué au gel des mouvements translationnels à longue distance des espèces moléculaires, a permis de situer le point de fusion des échantillons préparés comme  $\text{HPF}_6\text{-6H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6\text{-7.67H}_2\text{O}$  respectivement aux alentours de 302K et 297K. Comme attendu pour une telle transition du premier ordre, la transition liquide-solide des deux échantillons présente une hystérèse des intensités du FWS. Les températures de transitions obtenues concordent avec les résultats issus des expériences de RMN, eux même en accord avec les mesures DSC de la littérature effectuées sur des échantillons correspondant à un ratio  $\text{H}_2\text{O} : \text{HPF}_6$  respectivement de l'ordre de 6,6 et 4,7 [59]. Les échantillons étudiés par diffusion quasiélastique des neutrons semblent donc tout deux présenter un même déficit en eau par rapport aux ratios  $\text{H}_2\text{O} : \text{HPF}_6$  souhaités

égaux à 6 et 7.67 que celui observé lors des expériences de RMN, ce qui semble valider la reproductibilité de leur préparation. Par ailleurs, le point de fusion de l'échantillon préparé comme  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  coïncide également avec les résultats de mesures de conductivités [76] et de diffraction des rayons X [54] de la littérature portant sur des échantillons préparés selon le même protocole. Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse demeureront donc à priori comparables à ceux de la littérature.



**Figure 3.12 :** Scan en température des intensités élastiques détectées au cours du refroidissement (croix) et du réchauffement (cercles) de l'échantillon préparé comme  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$ . SP1, SP2 et LP désignent les phases solide basse et haute température et liquide.

Une seconde modification de la pente des intensités en fonction de la température, associée au gel de la dynamique des protons, est également observée à environ 196K pour l'échantillon préparé comme  $\text{HPF}_6\text{-}6\text{H}_2\text{O}$ , et entre 180K et 224K dans le cas de celui préparé comme  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$ . Aux températures inférieures à ces valeurs, l'importante intensité élastique détectée indique que les mouvements dynamiques apparaissent « gelés » par rapport à l'échelle des temps sondés par le spectromètre. La légère croissance de l'intensité élastique en diminuant la température est alors attribuable à la décroissance de l'amplitude des vibrations internes et externes des molécules associée au facteur de Debye-Waller. Il est intéressant de souligner que ces températures coïncident avec celles où ont pu être observés un élargissement significatif des pics de RMN du proton associé à une chute importante de l'intensité détectée.

Si les FWS enregistrés en réchauffant et refroidissant l'échantillon le moins concentré en acide apparaissent quasi-superposables, celles du clathrate préparé comme  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  diffèrent quant à elles nettement entre 180K et 224K. La transition dynamique correspondante peut alors, dans le cas de ce dernier échantillon, être combinée à une transition structurale

attendue d'après des mesures de DSC recensées dans la littérature [59]. En effet, les résultats de RMN ont permis d'estimer son ratio  $\text{H}_2\text{O} : \text{HPF}_6$  en réalité de l'ordre de 6,5. Or, d'après la littérature, le spectre DCS d'un échantillon  $\text{HPF}_6\cdot 6,6\text{H}_2\text{O}$  [59] présente un pic endothermique attribué à une transition structurale entre des phases basse température et haute température sur la même échelle de température que celle observée sur les FWS de la figure 3.12.

La phase haute température a été identifiée comme un clathrate hydrate adoptant une structure cubique de type VII dont toutes les cages sont remplies pour un ratio idéal  $\text{H}_2\text{O} : \text{HPF}_6$  égal à 6. La concentration réelle, correspondant à 6,5 molécules d'eau par  $\text{HPF}_6$ , de l'échantillon préparé comme  $\text{HPF}_6\cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$  implique donc néanmoins un excès d'eau d'environ 8,3% par rapport à ce ratio. Cela suggère la présence concomitante de glace au sein de la phase haute température de cet échantillon ce qui semble confirmé par l'observation d'anomalies thermiques aux alentours de 273K, c'est-à-dire à la température de fusion de l'eau, sur les courbes DSC d'un échantillon de même concentration [59].

Les spectres de diffraction par rayons X de ce même échantillon  $\text{HPF}_6\cdot 6,6\text{H}_2\text{O}$  à 93K, c'est-à-dire dans la phase basse température, indiquent également la présence de cette structure s-VII et de glace [59]. Cependant, ils arborent de surcroît des pics de Bragg liés à une structure cubique de type I (notée s-I). La transition entre les phases solides basse et haute température semble alors consister en la transformation, par le biais de l'inclusion ou l'exclusion de molécules d'eau de la phase clathrate, d'une phase basse température constituée de structure s-I, s-VII et de glace en une phase haute température formant une structure s-VII ainsi que de la glace.

Un clathrate adoptant une structure s-I est, selon des mesures de conductivité réalisées sur des clathrates hydrates d'acide  $\text{HPF}_6$  [59], moins bon conducteur protonique qu'un clathrate de type de structure s-VII. La transition structurale vers la phase basse température correspondrait au gel progressif de certains processus dynamiques des protons par rapport à l'échelle de temps sondée. Une telle transition reconstructive du premier ordre impliquerait donc une large anomalie thermique, compatible avec celles observées entre 180K et 224K sur le FWS de la figure 3.12, et aux températures sondées inférieures à 230K sur les courbes de DSC de la littérature. Il est par ailleurs intéressant de remarquer que cette échelle de températures coïncide également avec celle sur laquelle les spectres de RMN de la figure 3.9 présentent deux pics, ce qui semble appuyer l'attribution de ces pics aux protons de deux phases structurales distinctes. En supposant que les protons de la faible proportion de glace s'échangent avec ceux des deux structures clathrates selon un régime d'échange rapide,

l'apparition du second pic correspondrait alors avec celle de protons inclus dans une structure clathrate de type s-I.

En admettant l'attribution de l'anomalie thermique observée entre 180K et 224K sur le FWS de la figure 3.12 à une transition de phase structurale, l'absence d'une telle anomalie sur le FWS de la figure 3.11 peut être supposé indiquer que l'échantillon préparé comme  $\text{HPF}_6\text{-6H}_2\text{O}$  ne connaît quand à lui pas une telle transition. Plusieurs données de la littérature appuient cette hypothèse. Tout d'abord, le ratio  $\text{H}_2\text{O} : \text{HPF}_6$  réel de cet échantillon a été estimé en réalité de l'ordre de 4,7 et la courbe DSC d'un tel échantillon ne présente pas de pic endothermique à basse température [59]. Celle-ci met de plus en évidence une anomalie thermique vers 273K, ce qui présage la présence de glace à des températures proches du point de fusion, parallèlement au clathrate adoptant une structure s-VII lors de la cristallisation. Les spectres de diffraction par rayon X d'un échantillon  $\text{HPF}_6\text{-4,7H}_2\text{O}$  à 93K présentant des pics de Bragg caractéristiques de cette structure clathrate et des pics de la glace, celui-ci paraît composé de clathrate de structure s-VII et de glace quelle que soit la température. La rupture de pente observée vers 196K sur la figure 3.11 pourrait alors correspondre au simple gel de la dynamique des protons sur l'échelle de temps sondée. Par ailleurs, les deux pics apparaissant sur les spectres de RMN du proton de la figure 3.8 seraient alors attribuables aux protons de la glace pour l'un et à ceux appartenant au clathrate de structure s-VII pour l'autre.

Pour cet échantillon, les deux pics sont observés sur l'ensemble des températures sondées alors que les spectres de l'échantillon préparés selon  $\text{HPF}_6\text{-7,67H}_2\text{O}$ , pourtant également composés à haute température de clathrate de structure s-VII et de glace, ne présente qu'un pic au delà de 230K. Cela semble annoncer une plus importante dynamique des protons au sein de l'échantillon préparé comme  $\text{HPF}_6\text{-7,67H}_2\text{O}$ . Tenant compte de l'ensemble de ces observations, nos investigations par diffusion quasiélastique des neutrons se sont ensuite focalisées entre 230K et 280K, c'est-à-dire sur la dynamique du proton au sein de la phase haute température de ces deux échantillons, composée de clathrate adoptant une structure s-VII et de glace.

### **3-3 Intégrité des systèmes simulés**

Les nombreuses publications relevées dans la littérature indiquent que la simulation de clathrate hydrate, notamment de gaz, est aujourd'hui courante, néanmoins aucun exemple de système à excès de protons en son réseau aqueux n'a été noté. La protonation de la structure hôte, tout en maintenant un réseau tridimensionnel connecté par liaisons hydrogène dans

lequel les oxygènes possèdent quatre sites porteurs d'hydrogène avec chacun une probabilité d'occupation de  $\frac{1}{2}$ , ne peut être accomplie qu'avec quelques ajustements structuraux supplémentaires. Il est tout d'abord envisageable que le mouvement de molécules d'eau crée au moins un espace pour deux protons excédentaires dans la structure hôte, ce qui revient à considérer un système de liaisons tétraédriques déformé. Par ailleurs, la littérature et les résultats expérimentaux antérieurement développés suggèrent le remplacement de molécule d'eau du réseau par des molécules d'acide fluoridrique ou d'autres impuretés oxygénées. Les présents tests constituant un premier pas vers la simulation de clathrates hydrates ioniques, par souci de simplicité, il a été choisi de simuler des systèmes clathrate de structure de types s-I et s-VII idéaux, en l'absence d'impuretés. L'intégration de protons excédentaires au sein du réseau aqueux est donc supposée s'effectuer grâce à la déformation de celui-ci.

### 3-3-1 Construction des systèmes initiaux

Dans le cas de la structure s-I, les molécules ont été positionnées selon les coordonnées fractionnaires fournies par l'étude cristallographique de Mootz & Al [54]. Cependant, les anions  $\text{PF}_6^-$  y présentent un désordre orientationnel selon deux axes F-P-F et les atomes d'hydrogène y sont distribués entre deux positions à moitié occupées sur chaque arête polyédrique. Similairement aux exemples bibliographiques de simulations de clathrate hydrate non ioniques [133-136,139-143,146,151,161], plusieurs configurations des molécules d'eau obéissant aux règles de Bernal-Fowler [165] et des ions  $\text{PF}_6^-$  ont été générées, puis la plus stable d'entre elles selon un critère énergétique a été sélectionnée. Les orientations des différentes molécules ainsi définies, une boîte de simulation cubique de  $11.774\text{\AA}$  de côté a été construite. De la même manière, toutes les configurations du système adoptant une structure s-VII ont été générées d'après les données de diffraction des rayons X de la littérature [118-119], et une boîte cubique de  $7.7\text{\AA}$  a été construite à partir de la plus stable d'entre elles.

Au préalable à toute dynamique moléculaire, plusieurs simulations préparatoires des systèmes doivent être effectuées afin que les propriétés physiques soient représentatives. Il s'agit dans un premier temps de choisir l'état initial des deux systèmes. Les boîtes représentant la maille unitaire de chacune des deux structures ont tout d'abord été optimisées géométriquement avec le champ de force classique utilisant le modèle SPC/E décrit dans le chapitre 2 et, dans le cas de la structure s-I, avec celui utilisant le modèle SPC/E\*. Cela a ainsi permis de définir les positions des atomes dans le réseau suivant la structure la plus stable à 0K. Afin d'optimiser les positions relatives des hydrogènes et des fluors tout en conservant la

structure clathrate, les positions des atomes d'oxygène et de phosphore ont été fixés et une simulation de dynamique moléculaire de 15ps à 350K de chaque système a été effectuée dans l'ensemble NPT à l'aide du thermostat « velocity scale » en autorisant un écart de 10K, et du barostat de Berendsen de constante de couplage de 1ps. Enfin, l'énergie des deux boites de simulation a de nouveau été minimisée.

### **3-3-2 Simulations de dynamique moléculaire classiques**

- Structure cubique de type I

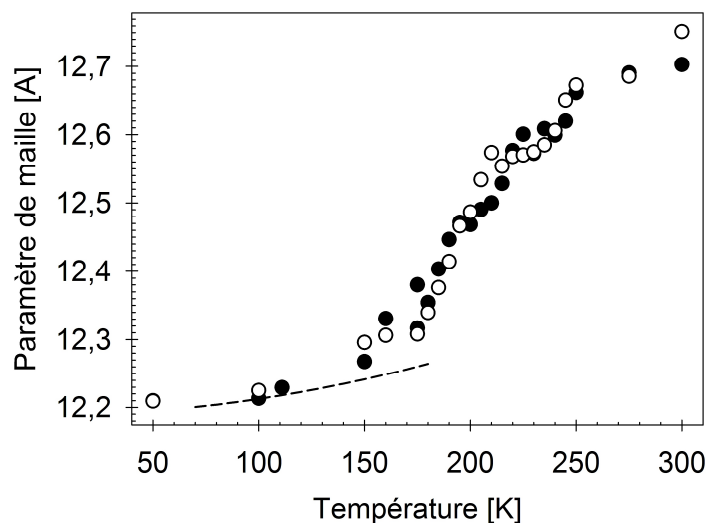
La comparaison du système initial aux systèmes obtenus après la dynamique moléculaire visant l'optimisation des positions des atomes de fluor et d'hydrogène met en évidence dans le cas des deux potentiels, SPC/E et SPC/E\*, la conservation d'une structure identique. Seule une sensible augmentation des distances caractéristiques de la structure, similaire dans le cas des deux potentiels, est observable. De récentes études ont démontré que la valeur de ces distances au sein de réseau clathrate est liée au couplage vibrationnel entre les molécules invitée et du réseau hôte [151]. Leur dilatation peut donc être raisonnablement imputable à l'augmentation des charges partielles des atomes des ions  $\text{PF}_6^-$ , qui seront ultérieurement fixée aux valeurs obtenues, respectivement égale à 1,46e et -0,41e pour les atomes de phosphore et de fluor. Les positions des deux premiers pics des diagrammes de diffraction et de distribution radiale des oxygènes des systèmes finaux pourront donc être utilisées pour attester de la conservation de la structure clathrate du réseau lors des simulations de dynamique moléculaire ultérieures.

Le système de départ et les critères selon lesquels il sera possible d'estimer la conservation de la structure ayant été définis, une dynamique moléculaire classique de 20ps, conformément aux précédentes études de clathrates hydrates [133-136,138-140,143,167], utilisant les potentiels et conditions de simulations précisés dans le chapitre 2 a été effectuée à 50K. Les vitesses initiales des atomes ont été attribuées aléatoirement selon une distribution gaussienne puis rééquilibrées à chaque pas de temps pour que l'énergie cinétique moyenne soit égale à  $3/2 \cdot RT$ . Une série de simulations de dynamique moléculaire NPT de 20ps a ensuite été générée à partir de cette première simulation afin de thermaliser, c'est-à-dire de stabiliser le système, à des températures augmentées progressivement jusqu'à 300K. A chaque température, les positions et vitesses initiales ont été prises comme étant égales à celles finales de la simulation à la température précédente. La comparaison, présentée dans le tableau 3.3, des systèmes obtenus pour les deux potentiels à 111K à ceux déduits de résultats expérimentaux [54] met tout d'abord en évidence une surestimation du volume de la cellule.

système		T (K)	V (Å <sup>3</sup> )	densité
simulé	SPC/E	110,2	14712,84	1,539
	SPC/E*	110,1	14631,90	1,547
expérimental		111,0	13057.56	1.74

**Tableau 3.3 : Propriétés du système déterminées expérimentalement à 111K et par simulation de dynamique moléculaires classique utilisant les potentiels SPC/E et SPC/E\* à 110K.**

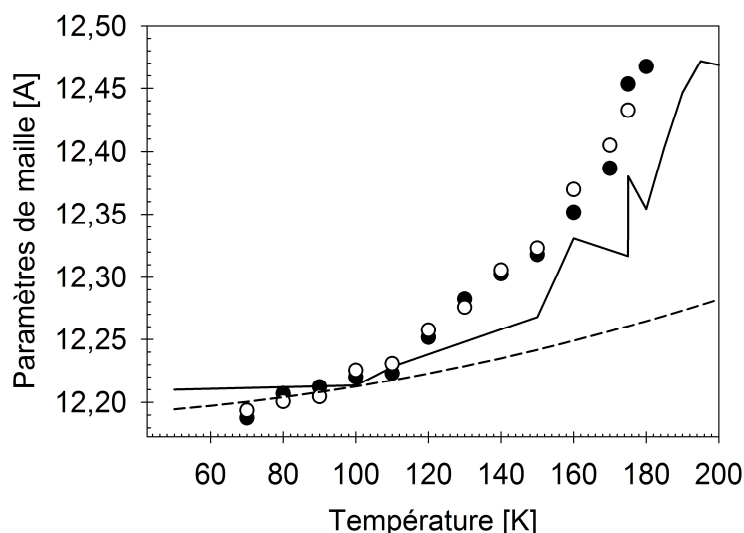
Par ailleurs, si l'évolution en température du paramètre de maille reportée sur la figure 3.13 semble dans le cas des deux potentiels suivre aux plus faibles températures celle, déterminée expérimentalement, du clathrate hydrate d'oxyde d'éthylène de même structure décrit dans la littérature [168], elle s'en écarte à partir de 175K. Cette augmentation du volume des cellules pourrait d'une part être attribuée à un réchauffement trop rapide du système dans la zone de température où les mouvements moléculaires sont initiés. D'autre part, elle coïnciderait avec l'initiation de la transition de phase vers la structure VII, en considérant le décalage en température des propriétés qu'engendre l'utilisation du potentiel SPC/E.



**Figure 3.13 : Evolution en température du paramètre de maille de la structure s-I d'un clathrate HPF<sub>6</sub>-7.67H<sub>2</sub>O simulée par les potentiels utilisant le modèle SPC/E (cercles vides) et le modèle SPC/E\* (cercles pleins) et du clathrate hydrate d'oxyde d'éthylène de même structure, déterminée dans la littérature.**

En effet, les équations d'états dépendent du potentiel choisi et il a déjà été constaté dans les cas de la glace cubique [147] et de systèmes aqueux liquides métastables [157] que le potentiel SPC/E engendre leur déplacement vers des conditions de pression et de température plus basses. Cependant, une nouvelle série de simulations de thermalisation plus longues, de 70ps à chaque température, met en évidence sur la figure 3.14 une croissance du paramètre de

maille avec la température encore supérieure à celle attendue d'après les résultats de la littérature [168] et cela dès de plus basses températures.

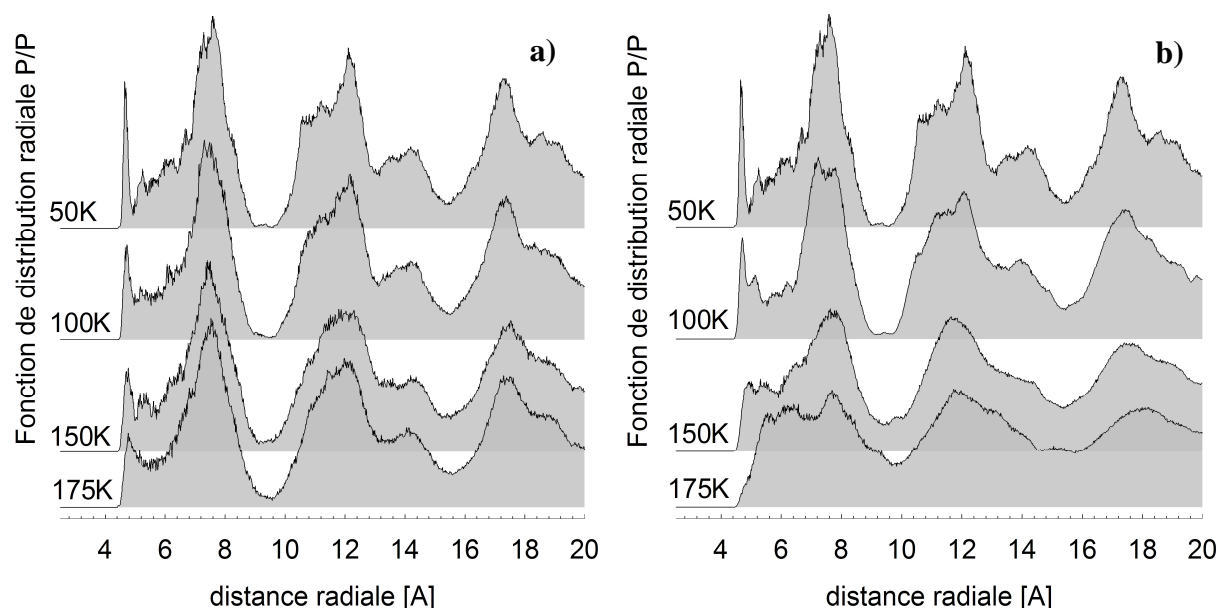


**Figure 3.14 : Evolution en température du paramètre de maille de la structure s-I d'un clathrate  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  obtenu lors de simulations de 20ps (ligne pleine) et de 70ps avec les potentiels utilisant les modèles SPC/E (cercles pleins) et SPC/E\* (cercles vides), et du clathrate hydrate d'oxyde d'éthylène de même structure, déterminée dans la littérature (tirets).**

Aucune différence significative n'ayant été relevée dans les propriétés des systèmes simulés en utilisant le modèle SPC/E et le modèle SPC/E\*, seules celles résultant de l'usage du premier, le plus couramment utilisé, seront représentés ci-après. Quel que soit le potentiel, l'importante hausse du paramètre de maille des boîtes simulées s'est avérée concomitante à une perte de la structure clathrate, observable sur les fonctions de distributions radiales des atomes de phosphore de la figure 3.15, à partir d'une température d'autant plus basse que le temps de simulation s'allonge. En effet, l'atténuation de l'intensité du pic de plus courte distance à  $4,77\text{\AA}$  mis à part, les simulations de 20ps conservent globalement la même distribution des distances entre leurs atomes de phosphore jusqu'à 175K sur les fonctions de distribution de la figure 3.15.a. En revanche, la figure 3.15.b met en évidence un élargissement global des pics traduisant le glissement des atomes de phosphore les uns par rapport aux autres et donc la déstabilisation des cages clathrates les enserrant. Cette accentuation de la perte de structure avec la hausse du temps de simulation semble indiquer l'instabilité du système simulé quelles que soient les conditions de stimulation, ce qui pourrait être expliqué par l'interdiction de transferts de proton entre deux oxygènes. Il est intéressant de préciser que des simulations dans l'ensemble NVT et/ou utilisant d'autres méthodes de conservation des conditions de température et/ou pression ont également été testé sans succès.



De même, la stabilisation directe du système à une température supérieure à 100K est demeurée infructueuse.



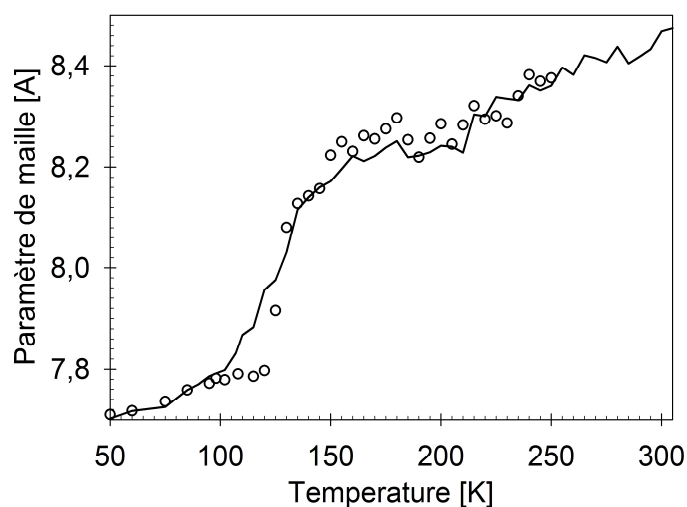
**Figure 3.15 : Fonction de distribution radiale des atomes de phosphore obtenue lors des séries de simulations de 20ps (a) et 70ps (b) de la structure s-I du clathrate  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$**

- Structure cubique de type VII

La structure cubique de type s-VII possédant un nombre de molécules par maille très inférieur à la structure s-I, sa boîte de simulation a été doublée dans les trois directions de l'espace puis son énergie a à nouveau été minimisée avant d'effectuer une dynamique moléculaire d'optimisation des positions de protons et fluors. Une série de dynamiques moléculaires de thermalisation de 70ps dans l'ensemble NPT utilisant le champ de force SPC/E et les mêmes conditions de simulations que dans le cas de la structure s-I, a été effectuée en augmentant la température par pas de 5K entre 50K et 300K. De manière à observer l'influence du temps de simulation, une seconde série de simulations ajoutant 100ps en plus des 70ps précédentes au système pour s'équilibrer à chaque température a également été acquise. Enfin, les temps de calcul apparaissant raisonnable, des simulations ont été testées sur un système de mailles triplées dans les trois directions de l'espace (obtenu selon un protocole identique), en augmentant plus ou moins vite la température.

L'évolution du paramètre de maille avec la température de la boîte comprenant une maille cristalline de structure s-VII doublée dans les trois directions de l'espace (huit mailles donc) lors des séries de simulations de 70ps et 170ps est représentée sur la figure 3.16. Similairement à ce qui a été observé dans le cas de la structure s-I, la dilatation du système

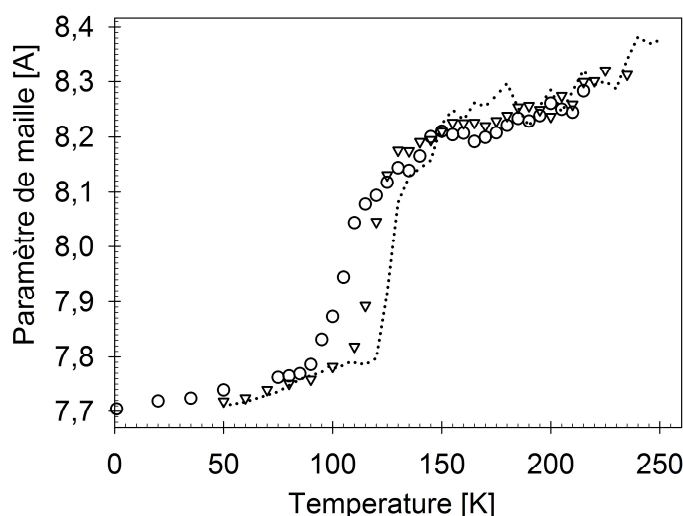
simulé, demeure comparable à celle attendue pour un clathrate hydrate d'après la littérature aux plus faibles températures puis augmente brutalement, dès 90K lors de la série de simulations de 70ps, et dès 140K lors de celle de 170ps.



**Figure 3.16 : Evolution en température du paramètre de maille d'un système de huit mailles cristalline de la structure s-VII du clathrate hydrate d'acide hexafluorophosphorique simulés pendant 70ps (ligne pleine) et 170ps (cercles).**

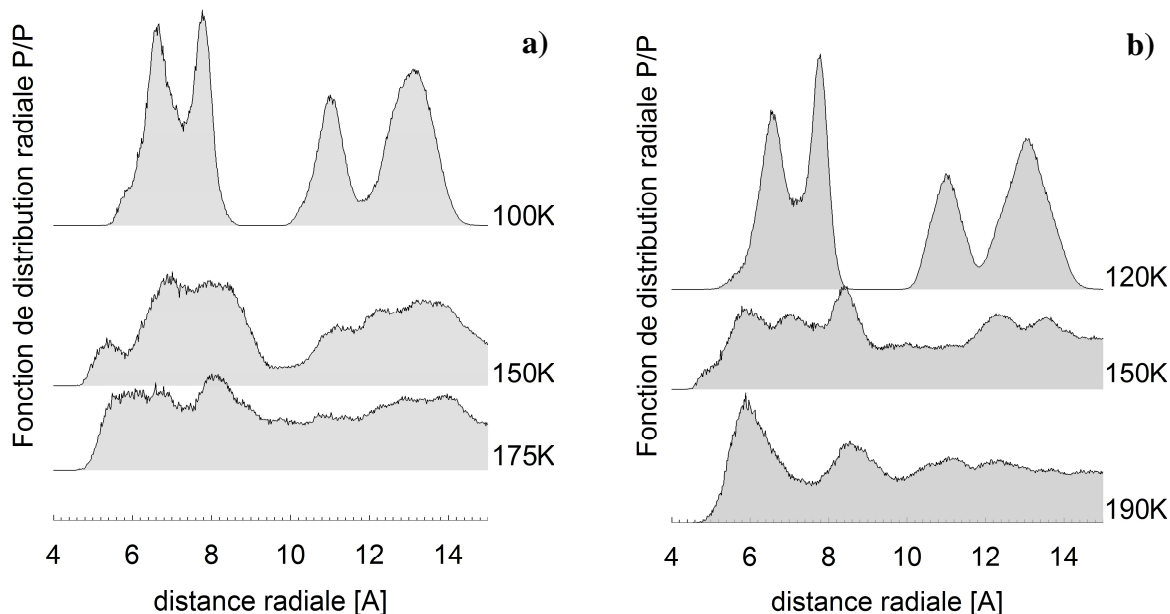
Contrairement au cas de la structure s-I, le système semble être stabilisé par l'augmentation du temps de simulation, ce qui a également été observé dans le cas des séries de simulations de thermalisation effectuées sur une boîte constituée cette fois d'une maille cristalline triplée dans les trois directions de l'espace (soit 27 mailles cristallines). La figure 3.17 montre en effet une initiation de l'augmentation de la croissance du paramètre de maille vers 90K dans le cas de la série de simulations de 70ps contre 110K dans le cas de celle de 170ps. Il est intéressant de noter que l'augmentation de la taille de système simulé ne semble pas engendrer de différence notable. L'effet de la polarisabilité des molécules invitées a également été testé par une série de simulations en tous points semblables à la première excepté les charges partielles des atomes de fluor et de phosphore de valeurs absolues  $\delta_P$  et  $\delta_F$  égales à 1,4e et -0,4e au lieu de 1.46e et -0.41e. Par ailleurs, une série de simulations du système de maille triplées a été réalisée avec un rayon des sphères de Cutoff définies pour le calcul des liaisons hydrogènes et des interactions de Van der Walls plus important. Ces deux paramètres sont apparus n'avoir aucune influence sur l'évolution en température du paramètre de maille. En effet, quelles que soient les conditions de simulations, trois zones de températures peuvent être distinguées. En dessous de 100K, la maille cristalline connaît une dilatation d'environ  $10^{-3} \text{Å} \cdot \text{K}^{-1}$ , soit de l'ordre de celles obtenues expérimentalement dans le cas de clathrate hydrate de structure différentes. Entre une température variable entre 90K et

120K, selon les conditions de simulations, et environ 140K-150K, la valeur du paramètre de maille connaît un brusque saut d'environ 7% de sa valeur initiale, puis au delà de cette zone de température, retrouve une évolution en température d'environ  $10^{-3} \text{ \AA} \cdot \text{K}^{-1}$ .



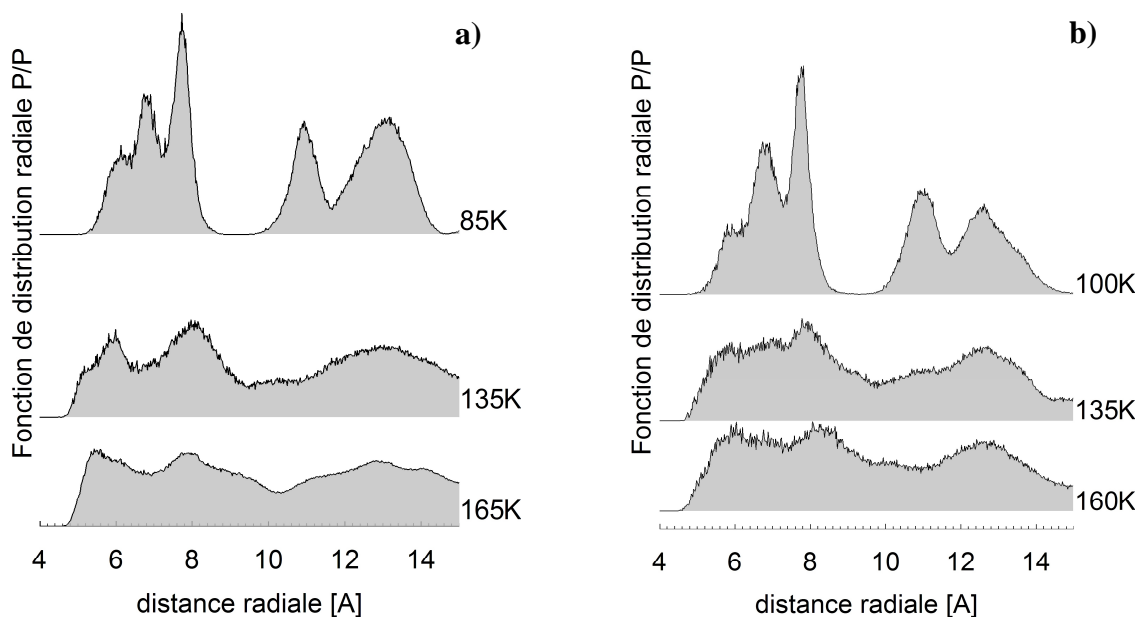
**Figure 3.17 : Evolution en température du paramètre de maille d'un système de 27 mailles de la structure VII du clathrate hydrate d'acide HPF<sub>6</sub> simulés pendant 70ps (cercles) et 170ps (triangle). La ligne pointillée représente le paramètre de maille obtenu à chaque température pendant la série de simulations de 170ps d'un système de deux mailles cristallines.**

Comme dans le cas des simulations de la structure s-I, au brusque saut de la valeur du paramètre de maille est associée une apparente perte de la structure clathrate mise en évidence par l'évolution de la fonction de distribution radiale de phosphore en température des figures 3.18 et 3.19. En effet, la figure 3.18 met en évidence lors de la série de simulations de thermalisation de 70ps un élargissement des pics ainsi qu'un raccourcissement de la distance minimale entre deux atomes de phosphore entre 100K et 150K. Même si cela semble permettre une conservation de la structure jusqu'à une température de 120K et non plus 100K, ces effets apparaissent accentués à 150K par l'ajout d'un temps de stabilisation de 100ps. L'effet du temps de stabilisation est le même pour la simulation d'un système constitué d'une maille cristalline non plus doublée mais triplée dans les trois directions de l'espace. En effet, les fonctions de distribution de la figure 3.19 montrent que l'ajout d'un temps de stabilisation permet de conserver une structure clathrate jusqu'à de plus hautes températures mais accélère la déstabilisation du système une fois celle-ci initiée.



**Figure 3.18 : Evolution en température de la fonction de distribution radiale des atomes de phosphore d'un système constitué de huit mailles de la structure s-VII d'un clathrate hydrate d'acide HPF<sub>6</sub> lors des séries de simulations de thermalisation de 70ps (a) et 170ps (b).**

L'augmentation de la taille du système simulé semble par ailleurs déplacer la déstabilisation de la structure clathrate à de plus basses températures, celle-ci étant alors clairement observable dès 135K. Ainsi, tout comme dans le cas de la structure s-I, il s'est avéré impossible de stabiliser un système clathrate hydrate d'acide hexafluorophosphorique adoptant une structure s-VII à l'aide d'un potentiel de simulation classique tel que décrit dans le chapitre 2 et cela quelles que soient les conditions de simulation.



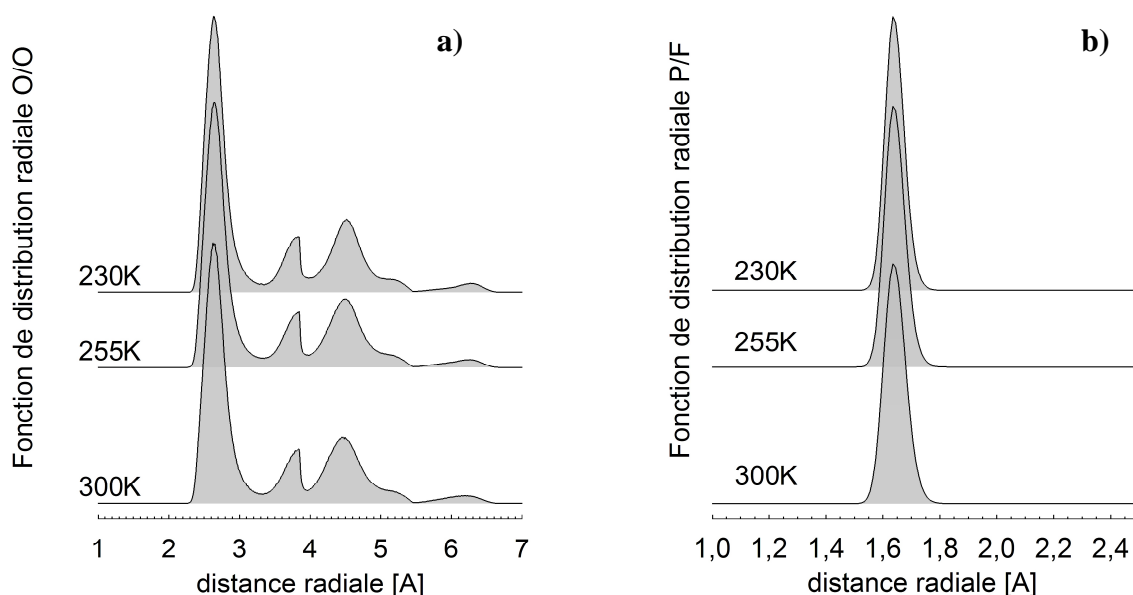
**Figure 3.19 : Evolution en température de la fonction de distribution radiale des atomes de phosphore d'un système constitué de 27 mailles de la structure s-VII d'un clathrate hydrate d'acide HPF<sub>6</sub> lors des séries de simulations de thermalisation de 70ps (a) et 170ps (b).**

### 3-3-3 Simulations de dynamique moléculaire quantiques utilisant la DFT

La méthode de simulation utilisant la DFT requiert plus de temps de calcul que les méthodes classiques. De manière à pouvoir effectuer des simulations les plus longues possibles, seule la structure s-VII du clathrate hydrate d'acide HPF<sub>6</sub> dont la maille cristalline ne comprend que 52 atomes, et qui, de plus, correspond à la structure adoptée par les systèmes expérimentaux dans la zone de température où les mouvements diffusifs des atomes sont détectables expérimentalement a été simulée.

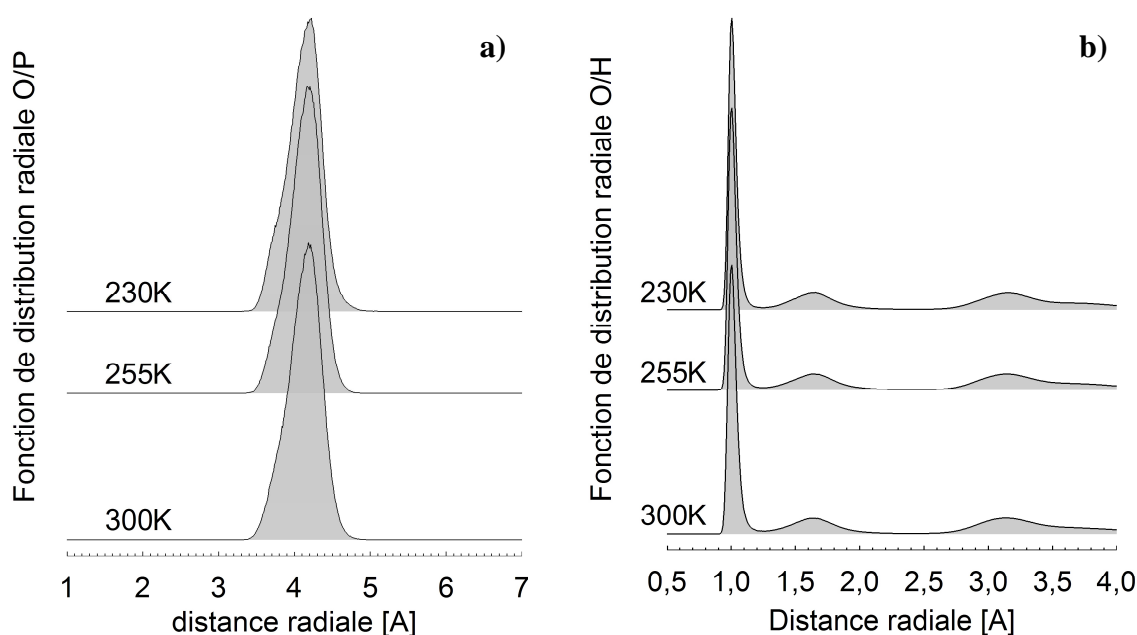
Des thermalisations de 50ps dans l'ensemble NVT ont tout d'abord été lancées à 230K, 255K et 300K à partir des systèmes optimisés préalablement aux simulations de dynamique moléculaires classiques. Ces thermalisations apparaissant stables selon les mêmes critères que ceux utilisés lors des simulations classiques, des dynamiques moléculaires DFT de 500ps ont été effectuées à partir des positions et vitesses finales des atomes aux trois températures énoncées ci-dessus. Aucune dérive énergétique n'a été constatée le long de ces simulations.

Le calcul de propriétés structurales représentatives moyennées sur toute la durée des simulations semble indiquer une conservation de la structure clathrate durant toute la longueur des simulations et cela quelle que soit la température. Ainsi, les fonctions de distribution radiales des atomes d'oxygènes de la figure 3.20.a montrent une claire structuration de ces atomes le long de la maille, avec une distance minimale entre deux oxygènes de 2,3Å et un premier pic à environ 2,7Å, coïncidant avec la distance oxygène-oxygène déterminée expérimentalement égale à 2,72 Å dans la littérature [118].



**Figure 3.20 : Fonctions de distribution radiale des atomes d'oxygène les uns par rapport aux autres (a) et des atomes de fluor par rapport à ceux de phosphore (b) obtenus lors des simulations de dynamique moléculaire DFT de 500ps.**

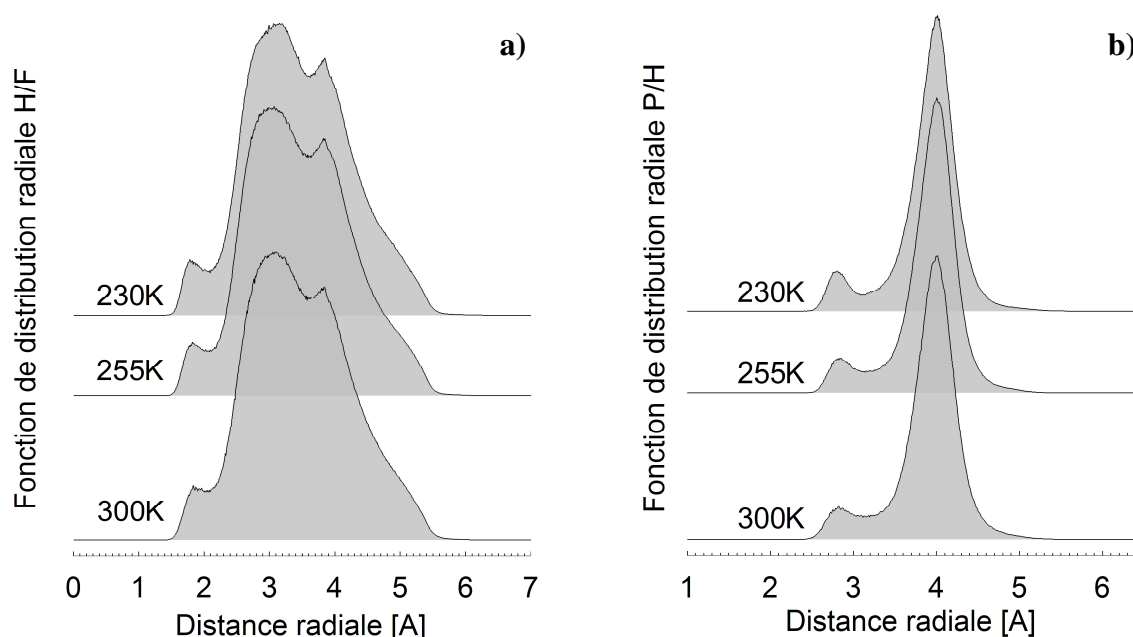
De la même manière, les fonctions de distribution radiale des atomes de fluor et de phosphore mettent en évidence sur la figure 3.20.b une distance minimale entre ces atomes égale à 1,55Å, et présentent un unique pic dont le maximum est atteint pour une distance radiale d'environ 1,7Å. Cela semble d'une part démontrer la conservation de molécules  $\text{PF}_6^-$  et d'autre part s'accorde avec les résultats de la littérature déterminant la distance P-F de telles molécules encagées dans un clathrate hydrate de structure s-VII égale à 1,73Å [118]. L'encagement de ces molécules apparaît confirmé par les fonctions de distribution radiales des atomes d'oxygène et de phosphore de la figure 3.21.a qui présentent une distance minimale entre ces deux atomes d'environ 3,3Å et un unique pic dont le maximum se situe à un peu plus de 4Å. Enfin, les fonctions de distribution radiale des atomes d'oxygène et d'hydrogène de la figure 3.21.b, qui indiquent une distance minimale de 0,9Å entre ces deux atomes et présentent un premier pic très intense à 1,005Å et un second pic beaucoup moins important à environ 1,65Å, correspondent à celles d'un réseau tétraédrique de molécules d'eau.



**Figure 3.21 : Fonctions de distribution radiale des atomes d'oxygène et de phosphore (a) et des atomes d'oxygène et d'hydrogène (b) obtenus lors des simulations de dynamique moléculaire DFT de 500ps.**

Le système constitué d'une maille cristalline de clathrate hydrate d'acide  $\text{HPF}_6$  adoptant la structure sVII semble donc avoir pu être simulé par dynamiques moléculaires DFT à 230K, 255K et 300K dans l'ensemble NVT durant 500ps. En effet, le système demeure stable durant l'intégralité des simulations et les observations structurales précédentes mettent en évidence un bon accord d'une part entre les différentes températures et d'autre part avec les données expérimentales issues de la littérature. Il est par ailleurs intéressant d'observer que les

fonctions de distribution radiale des atomes d'hydrogène avec ceux de fluor et de phosphore confirment l'absence d'hydrogène des molécules invitées, même si certains hydrogènes semblent d'orienter dans leur direction, vers le centre des cages. En effet, la figure 3.22.a met en évidence un premier pic de faible intensité à une distance d'environ 1,8Å, trop importante pour correspondre à une liaison H-F mais indiquant le positionnement de certains atomes d'hydrogène vers l'intérieur des cages. Cette observation transparait également sur les fonctions de distribution radiale P/H de la figure 3.22.b à travers un pic de faible intensité à 2,85Å.



**Figure 3.22 : Fonctions de distribution radiale des atomes d'hydrogène et de fluor (a) et des atomes de phosphore et d'hydrogène (b) obtenus lors des simulations de dynamique moléculaire DFT de 500ps.**

## Conclusion

L'enregistrement des spectres de RMN du proton, du fluor et du phosphore à l'état liquide a tout d'abord mis en évidence un déficit en eau par rapport aux ratios eau/acide souhaités lors de la préparation des échantillons, déficit attribué à l'incertitude quant à la concentration réelle de la solution commerciale utilisée. Ainsi, l'échantillon préparé comme  $\text{HPF}_6\text{-}6\text{H}_2\text{O}$  correspond en réalité à une solution de  $\text{HPF}_6\text{-}4,7\text{H}_2\text{O}$ , et celui préparé comme  $\text{HPF}_6\text{-}7,67\text{H}_2\text{O}$  à une solution de  $\text{HPF}_6\text{-}6,5\text{H}_2\text{O}$ . Par ailleurs, ces spectres ont également permis de confirmer la présence, parallèlement aux acides  $\text{HPF}_6$ , d'une forte proportion d'impuretés issues de la décomposition de ces acides et identifiés comme des molécules de HF,  $\text{HPO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Ces impuretés demeurent observables sur les spectres de RMN du fluor et du phosphore de l'état solide qui distinguent de plus deux types de molécules HF dont la dynamique, la situation au sein de la structure clathrate et/ou l'ionisation diffèrent. La similarité des spectres du fluor obtenus avec ceux de clathrate hydrate d'acide hexafluorophosphorique de la littérature conforte l'idée de la formation de clathrates dans nos échantillons. Néanmoins, l'ensemble des informations précédentes introduit un certain nombre de considérations structurales. En effet, des échantillons de concentration  $\text{HPF}_6\text{-}4,7\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6\text{-}6,5\text{H}_2\text{O}$  présentent respectivement un déficit d'environ 22% et un excès en eau d'environ 8,3% par rapport à une structure haute température de type s-VII [59] idéale dont toutes les cages sont occupées. L'hypothèse consistant en l'incorporation de la totalité ou d'une part des seules molécules HF au sein du réseau aqueux, en lieu et place de molécules d'eau consommées par la réaction de décomposition de  $\text{HPF}_6$ , s'est avérée incapable de corriger ces déficit et excès d'eau. L'inclusion des oxygènes des impuretés  $\text{HPO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$  et/ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$  parmi les molécules du réseau, en parallèle ou non aux HF, peut donc être envisagée.

La coexistence de plusieurs phases peut également être considérée. Elle semble confortée par l'observation de deux pics sur les spectres de RMN du proton jusqu'à des températures d'environ 280K pour l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}4,7\text{H}_2\text{O}$  et seulement en réchauffant  $\text{HPF}_6\text{-}6,5\text{H}_2\text{O}$  entre 210K et 230K. Ces spectres permettent également d'observer des transitions dynamiques et/ou structurales s'accordant non seulement avec celles données par la littérature pour des échantillons  $\text{HPF}_6\text{-}4,7\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6\text{-}6,5\text{H}_2\text{O}$ , mais également avec celles observables sur les scans de diffusion élastique des deux échantillons. Les expériences de diffusion quasiélastique des neutrons et de RMN du proton en gradient de champ pulsé seront donc effectuées sur des échantillons  $\text{HPF}_6\text{-}4,7\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6\text{-}6,5\text{H}_2\text{O}$  similaires dans le cas de ces deux techniques. Les scans élastiques ont par ailleurs permis de sélectionner les températures auxquelles seront effectuées les expériences de diffusion quasiélastique des neutrons, c'est-à-dire 230K, 255K et 280K, parmi celles semblant les plus propices à l'observation de phénomènes diffusifs.

La simulation des deux structures pouvant être adoptées par un clathrate hydrate d'acide hexafluorophosphorique par dynamique moléculaire classique s'est avérée impossible faute de stabilisation des systèmes. Des dynamiques moléculaires utilisant la DFT de la structure de type s-VII adoptée par les systèmes expérimentaux dans la zone de température investiguée ont par contre pu être effectuées pendant 500ps à 230K, 255K et 300K. Quelle que soit la température, le calcul de propriétés structurales représentatives à partir de ces simulations a permis de confirmer la conservation de la structure clathrate pendant toute la durée de la



simulation. Par ailleurs, ces propriétés sont en bon accord avec celles données dans la littérature, gage d'une reproduction convenable du système.

## Chapitre 4

# Mouvements diffusifs à longue distance des protons



## Introduction :

D'après la bibliographie du chapitre 1, les clathrates hydrates d'acide hexafluorophosphorique présentent d'importantes propriétés de conduction protonique attribuées à la délocalisation de protons le long de sa matrice aqueuse. Au préalable à toute investigation concernant les mécanismes en étant à l'origine, l'objectif de ce chapitre consiste en la caractérisation à la fois quantitative et qualitative de cette délocalisation.

Les résultats du chapitre précédent ont permis la mise en évidence d'un élargissement quasiélastique significatif à des températures supérieures ou égales à 230K. Sur cette plage de température, les échantillons ont été identifiés comme constitués de clathrate adoptant une structure de type s-VII en coexistence avec une seconde phase dont la proportion et la composition demeurent indéterminées. Une première partie sera consacrée à la détermination de coefficients d'autodiffusion des protons à différentes températures grâce à la technique de RMN du proton en gradient de champ pulsé. Les résultats obtenus seront ensuite confrontés à ceux de la littérature afin de s'assurer de la crédibilité des valeurs obtenues ainsi que de la validité de leur attribution aux protons constitutifs de la structure clathrate.

Les spectres QENS enregistrés à 230K, 255K et 280K seront étudiés dans une deuxième partie. Dans l'espoir de détecter majoritairement les mouvements à longue distance tandis que les mouvements localisés seraient confondus avec le bruit de fond aux plus petites résolutions, et, inversement, de détecter principalement aux plus grandes résolutions, les mouvements diffusifs localisés tandis que les mouvements à longue distance seraient compris dans l'intensité élastique, ceux-ci ont été enregistrés à quatre résolutions énergétiques différentes. Il s'agira alors dans un premier temps de déterminer les résolutions auxquelles les mouvements diffusifs à longue distance sont détectés puis d'isoler la composante de l'élargissement quasiélastique qu'ils engendrent. Cet élargissement sera dans un second temps comparé à celui attendu dans le cas de plusieurs modèles de diffusion pour lesquels les coefficients de diffusion seront fixés à ceux obtenus par PFG RMN afin de sélectionner celui offrant la meilleure description de la diffusion à longue distance des protons.

Enfin, l'approche de la présente étude consistant en la confrontation des données expérimentales à celles déduites de simulations, les propriétés dynamiques observables au cours des simulations seront étudiées dans une troisième partie.

#### **4-1 RMN en gradient de champ pulsé et coefficients de diffusion**

Le coefficient de diffusion  $D_0$  des protons peut être déduit de l'évolution de l'intensité  $I(G, \Delta)$  des spectres de RMN du proton en gradient de champ pulsé en fonction du gradient de champ  $G$ , exprimée par la formule 4.I.

$$I(G, \Delta) = \exp(-D_0 G^2 k) \quad [4. I]$$

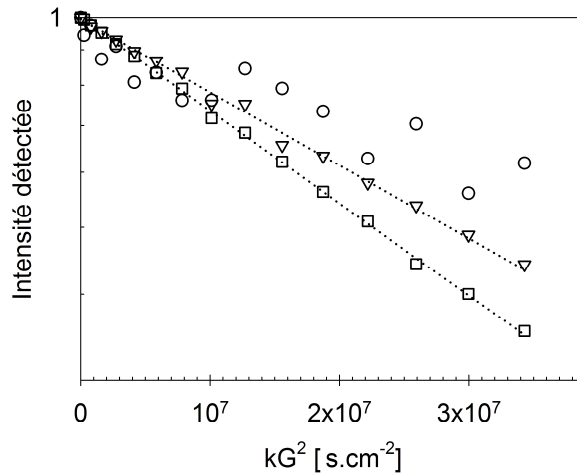
Dans le cas de la séquence utilisée,  $k$  s'écrit selon la formule 4.II.

$$k = \delta^2 \gamma^2 \left( \Delta - \frac{\delta}{3} \right) \quad [4. II]$$

Cependant, en pratique, le gradient de champ  $G$  n'est pas connu. Seules des valeurs  $g$  proportionnelles à  $G$  avec un coefficient de proportionnalité  $C$  sont mesurées. Par conséquent, avant toute analyse quantitative, cette constante  $C$  doit tout d'abord être déduite grâce à l'enregistrement du spectre en gradient de champ d'un échantillon témoin, à une température où son coefficient de diffusion est connu. Dans notre cas, il s'agit de celui de l'eau à 298K, température où son coefficient de diffusion égale à  $2,26 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

##### **4-1-1 Caractérisation des mouvements à longue distance des protons**

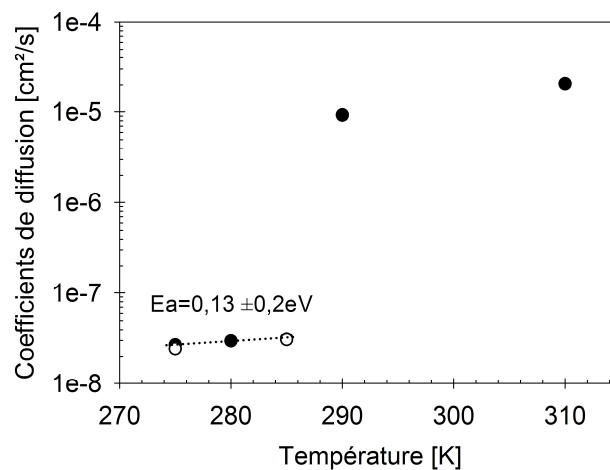
Malgré l'enregistrement de ses spectres de RMN du proton en gradient de champ pulsé sur une large gamme de température, un phénomène de diffusion des protons n'a pu être détecté au sein de l'échantillon identifié dans le chapitre précédent comme  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$  qu'aux températures supérieures à 240K. Certains des spectres enregistrés aux plus faibles de ces températures n'ont de surcroît pas pu être exploités en raison de la faiblesse de leur rapport signal/bruit. Des exemples de l'évolution de l'intensité du signal RMN détecté en fonction de la valeur du gradient de champ  $G$  ont été tracés sur la figure 4.1. Cette évolution a pu être reproduite de façon satisfaisante par une simple exponentielle conforme à la formule 4.I à toutes les températures supérieures ou égales à 275K. En revanche, à 260K, sa variation présente une inflexion de pente aux forts de gradient de champ. Cette inflexion pourrait être attribuée à la détection simultanée de phénomènes de diffusion des protons distincts dans la glace et la structure clathrate, soit à un phénomène de diffusion confinée dans l'une d'entre elles. Quoi qu'il en soit, l'erreur sur le fit étant trop importante quelle que soit la fonction choisie, aucun résultat n'a pu être obtenu pour cette température. Les coefficients de diffusion  $D$  des protons déduits de la pente des fonctions linéaires adaptées aux données expérimentales exploitables sont représentés sur la figure 4.2 et leurs valeurs sont récapitulées en annexe B.



**Figure 4.1 : Exemples d'adaptation d'une fonction exponentielle (lignes pointillées) à l'évolution du logarithme de l'intensité en fonction du produit du carré du gradient de champ G et de la constante k, à 260K (cercles), 275K (triangle) et 285K (carré) lors du réchauffement de l'échantillon HPF<sub>6</sub>-4.7H<sub>2</sub>O.**

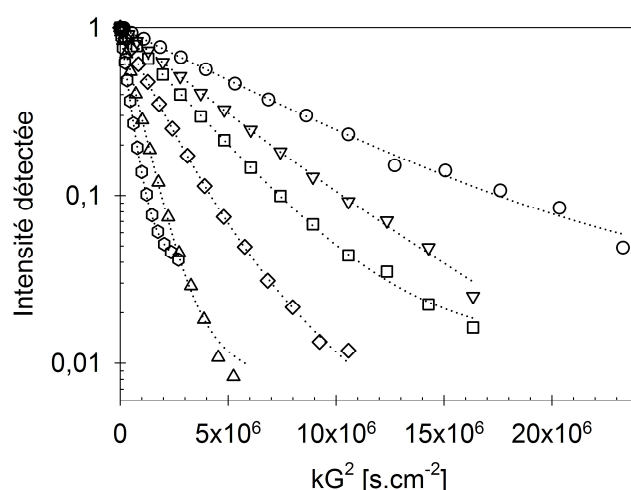
La chute brutale de leur valeur en refroidissant l'échantillon de 290K à 285K coïncide avec la cristallisation du système observée sur les spectres sans gradient de champ pulsé de la figure 3.8. Les valeurs obtenues lors des cycles de refroidissement et de réchauffement apparaissent en accord et sont de l'ordre de  $10^{-8} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , ce qui les situe aux limites de détection instrumentale. La loi d'Arrhenius donnée par l'expression 4.III a permis d'estimer l'énergie d'activation  $E_a$  de la diffusion des protons dans cet échantillon à l'état solide à environ  $0,13 \pm 0,2 \text{eV}$ .

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_b T}\right) \quad [4. III]$$



**Figure 4.2 : Coefficients de diffusion des protons obtenus pendant le refroidissement (cercles pleins) et le réchauffement (cercles vides) de l'échantillon HPF<sub>6</sub>-4.7H<sub>2</sub>O.**

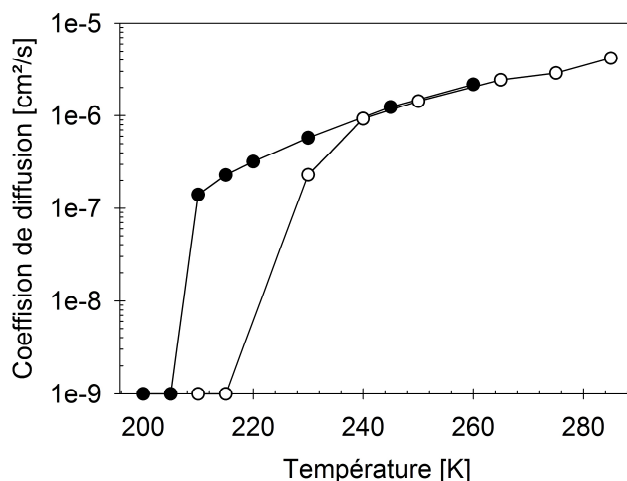
Les spectres de l'échantillon identifié comme  $\text{HPF}_6\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$  dans le chapitre précédent mettent quand à eux en évidence la détection d'un phénomène de diffusion des protons sur une plus large gamme de températures, allant jusqu'à 205K lors de son refroidissement, et à partir de 225K lors de son réchauffement. Ces plages de température concordent parfaitement avec celles de coexistence d'une structure clathrate de type s-VII et de glace précédemment observées sur le FWS et les spectres de RMN du proton (sans gradient de champ) de cet échantillon. Comme précédemment, l'intensité  $I(\vec{q}, \Delta)$  détectée a été tracé pour chaque valeur du gradient de champ  $G$ . Alors que cela n'avait été observé qu'à 260K dans le cas de l'échantillon  $\text{HPF}_6\cdot 4.7\text{H}_2\text{O}$ , les courbes issues des spectres de l'échantillon  $\text{HPF}_6\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ , dont celles acquises lors de son refroidissement sont tracés sur la figure 4.3 à titre d'exemples, exposent toutes une inflexion de pente aux grandes valeurs de gradient de champ.



**Figure 4.3 :** Représentation des intensités détectées aux différentes valeurs de gradient de champ lors du refroidissement de l'échantillon  $\text{HPF}_6\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$  à 260K (hexagones), 245K (triangles hauts), 230K (losanges), 220K (carrés), 215K (triangles bas) et 210K (ronds) . Les lignes pointillées représentent le résultat de l'adaptation d'une combinaison de deux exponentielles aux données.

Une simple exponentielle a été adaptée aux intensités détectées pour les faibles valeurs de gradient de champ où aucune inflexion n'est constatée et a permis la détermination de coefficients de diffusion représentés sur la figure 4.4 et dont les valeurs sont reportées en annexe B. Aux températures sondées, il a été établi que l'échantillon forme un clathrate de structure s-VII et comprend un léger excès de molécules d'eau alors glacées. Or, les coefficients de diffusion des protons obtenus varient entre  $10^{-7}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  à 210K et  $4\cdot 10^{-6}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  à 275K, c'est-à-dire des valeurs très supérieures à celles de l'ordre de  $10^{-8}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  attendues dans le cas de la glace. Ces coefficients semblent donc caractériser la diffusion de protons dans un clathrate de structure s-VII. Par ailleurs, il est intéressant de noter que leurs valeurs

apparaissent en accord pour les cycles de refroidissement et de réchauffement de l'échantillon, à l'exception de celles à 230K, plus faible pour le cycle de réchauffement. Cela peut indiquer une hystérèse de la transition entre les phases basses et haute température, que suggéraient déjà à la fois le FWS et les spectres de RMN du proton sans gradient de champ de la présente étude, mais aussi la courbe DSC de la littérature<sup>(3.3.1.1)</sup>.



**Figure 4.4 : Coefficients de diffusion des protons de l'échantillon HPF<sub>6</sub>-6.5H<sub>2</sub>O obtenus lors de son refroidissement (cercles pleins) et de son réchauffement (cercles vides).**

La rupture de pente de l'évolution de l'intensité détectée aux forts gradients de champ a plusieurs origines possibles. Une première hypothèse consisterait à supposer un confinement de la diffusion des protons dans plusieurs « grains » clathrates de l'ordre du micron (i.e la distance de parcours sondée par PFG-RMN), ou encore l'existence de directions préférentielles de diffusion, elles-mêmes possiblement dues à l'insertion d'impuretés dans le réseau aqueux. Néanmoins, il est également possible qu'elle corresponde à la détection de coefficients de diffusion de protons distincts résonnant à une fréquence proche. En effet, les informations récoltées au sujet de la composition de cet échantillon ont amené à y considérer un excès de molécules d'eau de l'ordre de 8%. Si la fréquence de résonance des protons constitutifs de cet excès d'eau est suffisamment proche de celle des protons du pic principal, l'absence d'observation du pic associé à ces protons sur les spectres sans gradient de champ pourrait s'expliquer non pas par l'échange rapide de l'ensemble des protons mais par la faiblesse de cette proportion et la largeur du pic principal.

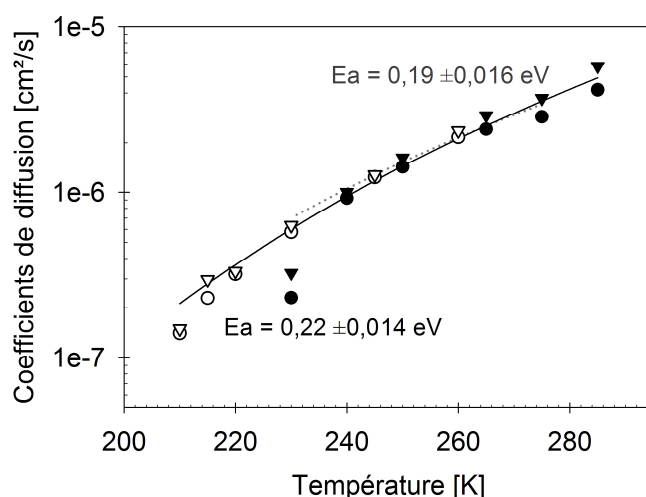
Afin d'approfondir l'hypothèse de la détection de deux mouvements protoniques distincts résonnant à des fréquences proches, une fonction donnée par la formule 4.IV, décrivant l'évolution de l'intensité en fonction de la force du gradient et des constantes temporelles



dans le cas de la détection de deux comportements protoniques, a également été adaptée aux courbes déduites des spectres de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}6.5\text{H}_2\text{O}$ .

$$I(G, \Delta) = p_a \cdot \exp(-kG^2 D_a) + p_b \cdot \exp(-kG^2 D_b) \quad [4. IV]$$

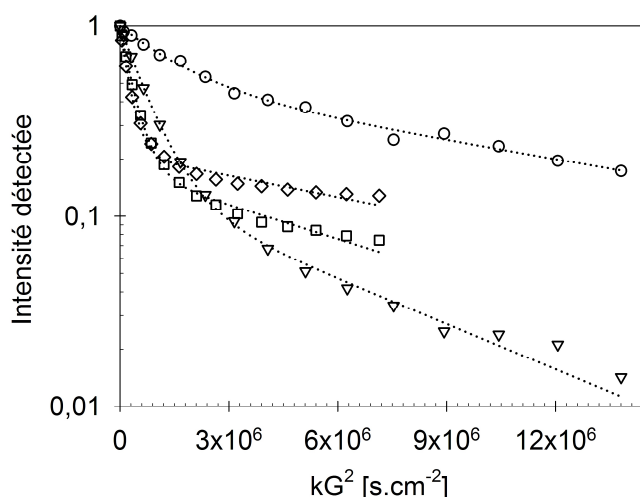
Les coefficients de diffusion  $D_a$  et  $D_b$  ainsi déduits et les fractions relatives de protons  $p_a$  et  $p_b$  auxquels ils correspondent sont présentés en annexe C. La figure 4.5 compare les coefficients de diffusion  $D_a$  associés au mouvement le plus rapide des protons ainsi obtenus à ceux déduits précédemment grâce à l'adaptation d'une unique exponentielle aux seuls faibles gradients de champ. Leurs valeurs apparaissent en excellent accord sur l'ensemble des températures sondées et ont permis la détermination d'après la formule 4.III d'une énergie d'activation de  $0,22 \pm 0,014 \text{ eV}$ . Par ailleurs, les proportions de protons  $p_a$  participant au phénomène de diffusion associé à ces coefficients sont supérieures à 90%, soit une valeur de l'ordre de la proportion de protons attendus prendre part à la structure clathrate. Il est intéressant de noter que lors du cycle de réchauffement cette proportion descend à 80% des protons au delà de 275K ainsi qu'à la plus faible température sondée, i.e 230K. Cela pourrait respectivement suggérer une fusion partielle de l'échantillon au delà de 275K, en accord avec l'observation de l'anomalie thermique à 273K sur les courbes DSC de la littérature<sup>(3.3.1.1)</sup>, et appuyer l'hypothèse d'une hystérèse de la transition structurale. L'énergie d'activation a été recalculée en excluant les coefficients de diffusion obtenus à 285K et aux températures inférieures ou égales à 230K et a conduit à l'obtention d'une valeur sensiblement inférieure, de l'ordre de  $0,19 \pm 0,016 \text{ eV}$ .



**Figure 4.5 : Coefficients de diffusion associés au mouvement le plus rapide des protons obtenus lors du refroidissement (symboles vides) et du réchauffement (symboles pleins) de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}6.5\text{H}_2\text{O}$ , en se basant sur les seuls faibles gradients de champ (cercles) ou en adaptant à l'évolution de l'intensité détectée en fonction du gradient de champ une combinaison de deux exponentielles (triangles).**

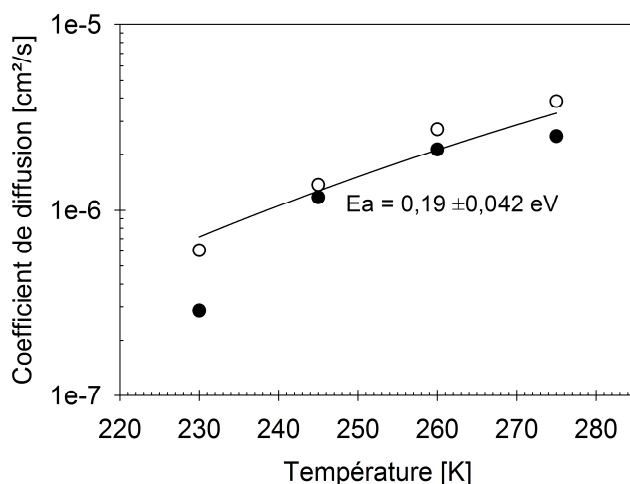
La barre d'erreur sur les valeurs des coefficients de diffusion  $D_b$ , du second mouvement diffusifs des protons, plus lent, étant trop importante, ceux-ci n'ont pas été exploités.

L'expérience a été reproduite lors du réchauffement de 230K à 275K d'un échantillon préparé de manière similaire à l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}6.5\text{H}_2\text{O}$  (dont la concentration initialement souhaitée était de 7,67 molécules d'eau par molécule d'acide) mais à partir d'une solution commerciale différente, de teneur en acide hexafluorophosphorique clairement déterminée. Même si sa concentration n'a pas été vérifiée, cet échantillon peut donc être considéré comme respectant un ratio de 7,67 molécules d'eau par molécule d'acide. Les courbes décrivant sur la figure 4.6 l'évolution de l'intensité RMN avec le gradient de champ imposé à cet échantillon présentent une nette inflexion aux forts gradients de champ. Suivant la même procédure que pour les échantillons précédents, une unique exponentielle a tout d'abord été adaptée aux seuls faibles gradients de champ ce qui a permis de déduire des coefficients de diffusion, récapitulés en annexe B, dont les valeurs s'accordent à celles obtenues lors du réchauffement de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}6.5\text{H}_2\text{O}$ . Supposant l'inflexion des courbes de la figure 4.6 attribuable à la détection de deux mouvements protoniques distincts, une combinaison linéaire de deux exponentielles décrite par l'équation 4.IV a ensuite été adaptée aux courbes couvrant l'ensemble des valeurs de gradients de champ. Le résultat de cette adaptation, représenté en lignes pointillés sur la figure 4.6, permet une bonne reproduction des données et les coefficients de diffusion  $D_a$  et  $D_b$  en étant issus ainsi que les proportions relatives  $p_a$  et  $p_b$  de protons qu'ils concernent sont reportés en annexe C.



**Figure 4.6 : Intensités détectées en échelle logarithmique à 230K (cercles), 245K (triangles), 260K (carrés) et 275K (losanges) lors du réchauffement d'un second échantillon préparé comme  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  et coefficients de diffusion déduits de l'adaptation (non représentée) d'une fonction exponentielle aux seuls faibles gradients de champs. Les lignes pointillées représentent le résultat de l'adaptation d'une combinaison de deux exponentielles aux données.**

Comme la figure 4.7 met en évidence, les coefficients  $D_a$  associés au phénomène de diffusion des protons le plus rapide sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par l'adaptation d'une exponentielle aux seuls plus faibles gradients de champ. A partir de l'évolution en température de ces coefficients de diffusion, la loi d'Arrhenius donnée par la formule 4-1.III a permis de déterminer l'énergie d'activation de ce phénomène diffusif comme étant de l'ordre de  $0,19 \pm 0,042 \text{ eV}$ .



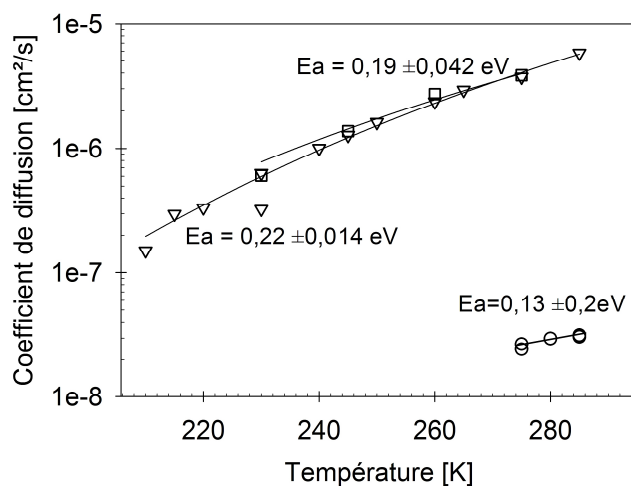
**Figure 4.7 : Coefficients de diffusion associés au mouvement le plus rapide des protons obtenus lors du réchauffement de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$ , en se basant sur les seuls faibles gradients de champ (cercles pleins) ou en adaptant à l'évolution de l'intensité détectée en fonction du gradient de champ une combinaison de deux exponentielles (cercles vides).**

Les proportions de protons y participant apparaissent en moyenne de l'ordre de 82% à toutes les températures supérieures à 230K. La concentration de 7.67 molécules d'acide par molécule d'eau de l'échantillon impliquant un excès de protons d'environ 20% lors de la formation d'une structure s-VII, le second phénomène diffusif concernant environ 18% des protons pourrait raisonnablement être attribué à cet excès. L'ordre de grandeur des coefficients de diffusion  $D_b$  correspondant à ce second phénomène diffusif étant trop faible par rapport aux limites de détection instrumentale, ceux-ci n'ont cependant pas pu être exploités.

#### 4-1-2 Comparaison aux valeurs de la littérature et discussion

Les résultats de l'étude de RMN en gradient de champ pulsé des échantillons  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HPF}_6\text{-}6.5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$ , récapitulés sur la figure 4.8, mettent tout d'abord en évidence que la diffusion des protons au sein du premier échantillon est caractérisée par des coefficients de diffusion nettement inférieurs à ceux obtenus dans le cas des deux autres, et cela en dépit d'une moins importante énergie nécessaire à son activation, de l'ordre de

0,13eV. A une même température de 275K, le coefficient de diffusion des protons y a en effet été estimé de l'ordre de  $10^{-8} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , soit inférieur d'environ deux ordres de grandeur à celui obtenu pour les échantillons plus concentrés en acide. Cela pourrait être expliqué par la plus importante part d'impuretés, susceptibles de gêner le processus de diffusion des protons, insérées dans son réseau aqueux.



**Figure 4.8 : Coefficients de diffusion des protons et énergies d'activation déduits de l'étude par  $^1\text{H}$  PFG RMN des échantillons  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$  (cercles),  $\text{HPF}_6\text{-}6.5\text{H}_2\text{O}$  (triangles) et  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  (carrés).**

Quels que soient la méthode par laquelle ils ont été déduits ou le chemin thermique des échantillons, les coefficients de diffusion correspondant au mouvement le plus rapide des protons au sein des échantillons  $\text{HPF}_6\text{-}6.5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  présentent quant à eux des valeurs similaires, comprises entre  $10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  aux plus faibles températures et  $10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  aux plus hautes. De plus, entre 230K et 275K, l'énergie nécessaire à l'activation de ce mouvement diffusif a été déterminée de l'ordre de 0,19eV dans les deux cas. La concentration des deux échantillons suggère l'existence d'un excès de protons, respectivement de l'ordre de 8% et 20% pour  $\text{HPF}_6\text{-}6.5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$ , ne participant pas à la structure clathrate de type s-VII. Or, la proportion de protons prenant part au mouvement diffusif le plus rapide a respectivement été déterminée de l'ordre de plus de 90% pour le premier et 82% pour le second. La proportion de protons restante apparaît donc, à l'erreur près de l'ordre de celle de protons en excès attendue. Par conséquent, même en l'absence d'attribution de l'inflexion aux forts gradients de champ de la pente de l'évolution des intensités, les coefficients de diffusion obtenus pour les protons les plus rapides semblent pouvoir être validés comme représentatifs de la diffusion de protons au sein d'un clathrate hydrate d'acide hexafluorophosphorique adoptant une structure s-VII.

Peu de clathrates hydrates ioniques ont vu la diffusion de leurs protons caractérisée par des coefficients. De plus, parmi eux, les clathrates hydrates d'acide hexafluorophosphorique comptent parmi ceux dont le point de fusion est le plus élevé, en conséquence de quoi les quelques exemples de la littérature concernent une échelle de température globalement inférieure. Néanmoins, les coefficients de diffusion obtenus mettent en évidence des propriétés de conductivité protonique supérieures d'environ un ordre de grandeur relativement à ceux des autres clathrates hydrates ioniques caractérisés. En effet, ceux des clathrates hydrates d'acides perchlorique  $\text{HClO}_4\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  et tétrafluoroborique  $\text{HBF}_4\cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$  ont respectivement été déterminés de  $3.5\cdot 10^{-8}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  à 220K [92] et  $4,43\cdot 10^{-8}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  à 200K [169] contre  $3,5\cdot 10^{-7}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  à 230K pour le clathrate hydrate d'acide hexafluorophosphorique de la présente étude. L'énergie d'environ 0,19eV requise pour l'activation du phénomène de diffusion des protons au sein de ce dernier clathrate apparaît par ailleurs de l'ordre de celles obtenues en moyenne dans le cas des clathrates hydrates d'hydroxyde de tetraméthylammonium (sauf dans le cas de TMAOH5). Elle est par contre inférieure à celles déterminées respectivement de l'ordre de 0,35eV et 0,75eV de  $\text{HClO}_4\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HBF}_4\cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$  selon une étude de la littérature [76]. Il est intéressant de noter que cette même étude a estimé l'énergie d'activation de  $\text{HPF}_6\cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$  à environ 0,67eV soit une valeur bien supérieure à celle que nous avons obtenue. Cette valeur avait cependant été déduite de l'évolution des coefficients de diffusion sur une échelle de température allant de 160K à la température de fusion de l'échantillon et ne tenait donc pas compte de la transition entre les structures hautes et basses températures qui ne possèdent pas les mêmes propriétés de conduction.

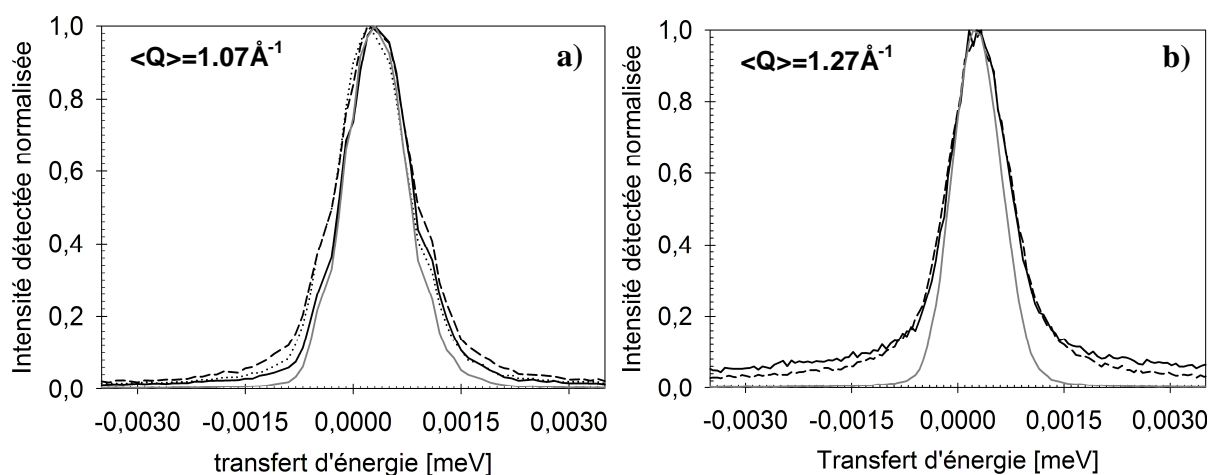
Selon la bibliographie du chapitre 1, la valeur de l'énergie d'activation des clathrates hydrates semble principalement influencée par la structure et la composition de leur réseau hôte aqueux. L'infériorité de l'énergie nécessaire à l'activation du phénomène de diffusion dans le clathrate hydrate  $\text{HPF}_6\cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$  par rapport à certains autres clathrates hydrates ioniques aurait alors d'une part pu suggérer que la structure de type VII qu'il adopte sur l'échelle de température sondée est plus propice à la diffusion des protons que les autres structures. Cependant la similarité des énergies d'activation des clathrates hydrates d'hydroxyde d'alkylammonium dont la structure est pourtant différente n'appuie pas cette hypothèse. Il est alors d'autre part possible que l'importante concentration en défauts de sa structure aqueuse hausse l'instabilité de ce clathrate et favorise l'exaltation de sa dynamique, augmentant les vibrations et réorientations moléculaires qui ont été supposées constituer le pas limitant du processus de diffusion des protons.

## 4-2 Diffusion quasiélastique des neutrons

Avec pour objectif la séparation des mouvements occurrents sur différentes échelles de temps, les spectres QENS à 230K, 255K et 280K des échantillons  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  ont été enregistrés à la fois sur le spectromètre à rétrodiffusion IN16 de l'institut Laué-Langevin dont la résolution est de  $1\mu\text{eV}$ , et sur celui à temps de vol IN5 à des résolutions de  $15\mu\text{eV}$ ,  $100\mu\text{eV}$  et  $300\mu\text{eV}$ . Néanmoins, en raison d'un problème technique sur l'instrument, le spectre IN16 à 255K de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  n'a pas pu être exploité.

### 4-2-1 Sélection des résolutions instrumentales étudiées

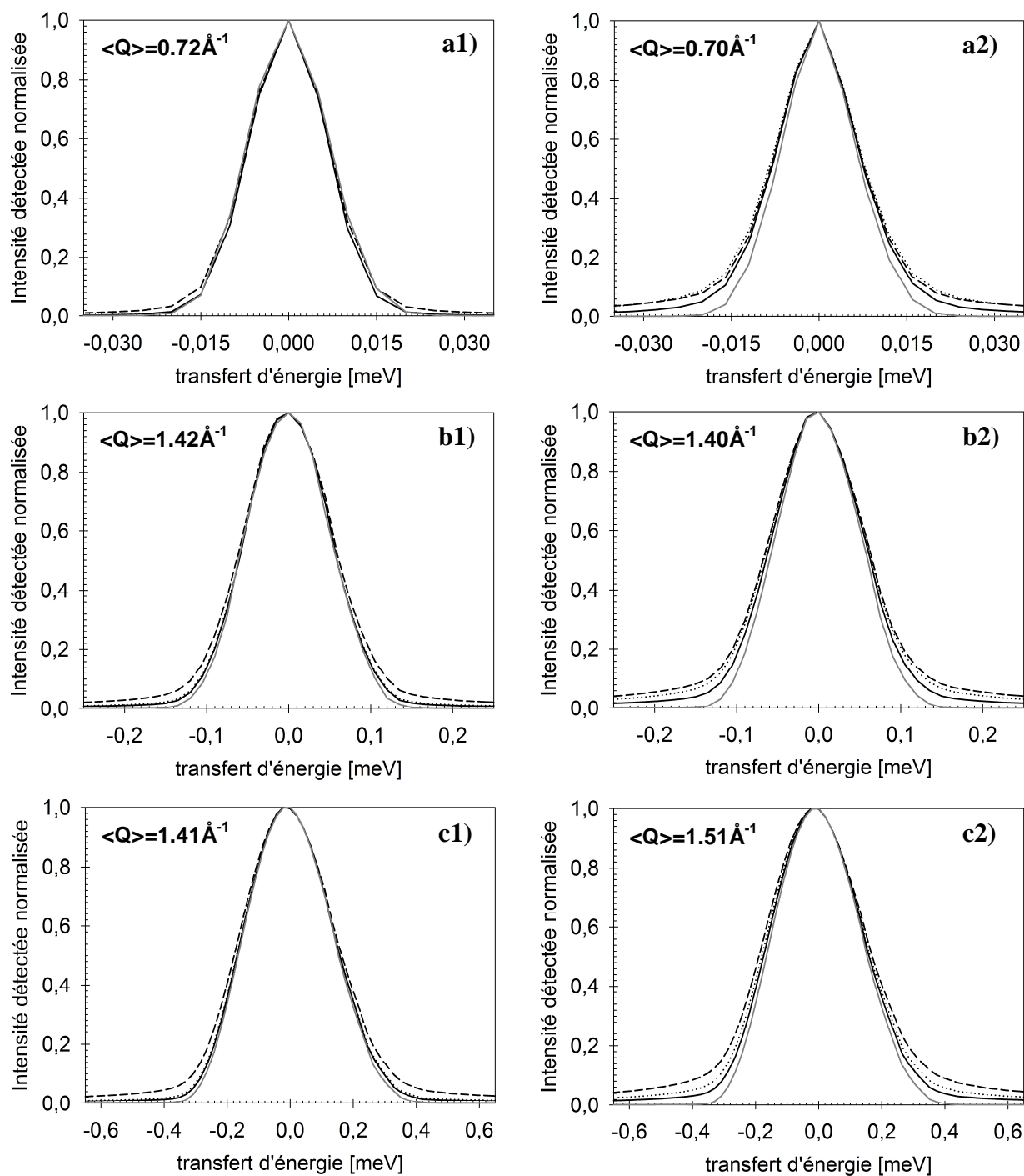
Dans un premier temps, les spectres de l'intensité de neutrons détectés en fonction de leur transfert d'énergie avec l'échantillon ont été sommés sur tous les angles de détection afin de déterminer la ou les résolutions où des mouvements sont effectivement observables pour chacun des deux échantillons. Comme la figure 4.9 le met en évidence, les spectres groupés enregistrés avec une résolution de  $1\mu\text{eV}$  des deux échantillons affichent un élargissement global par rapport à la résolution quelle que soit la température d'acquisition. Cet élargissement témoigne de la détection de mouvements diffusifs des protons dont la dynamique paraît, par ailleurs, plus élevée dans le cas de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  que dans l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$ .



**Figure 4.9 :** Spectres QENS groupés sur tous les angles des échantillons  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$  (a) et  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  (b) enregistrés avec une résolution de  $1\mu\text{eV}$  à 230K (lignes pleines), 255K (pointillés) et 280K (tirets). Les lignes pleines grises représentent la résolution.

Cette observation est confirmée par les spectres acquis sur le spectromètre à temps de vol IN5 avec des résolutions supérieures. En effet, quelle que soit la résolution et la température, les spectres groupés de l'échantillon de moindre nombre d'hydratation ne mettent en évidence

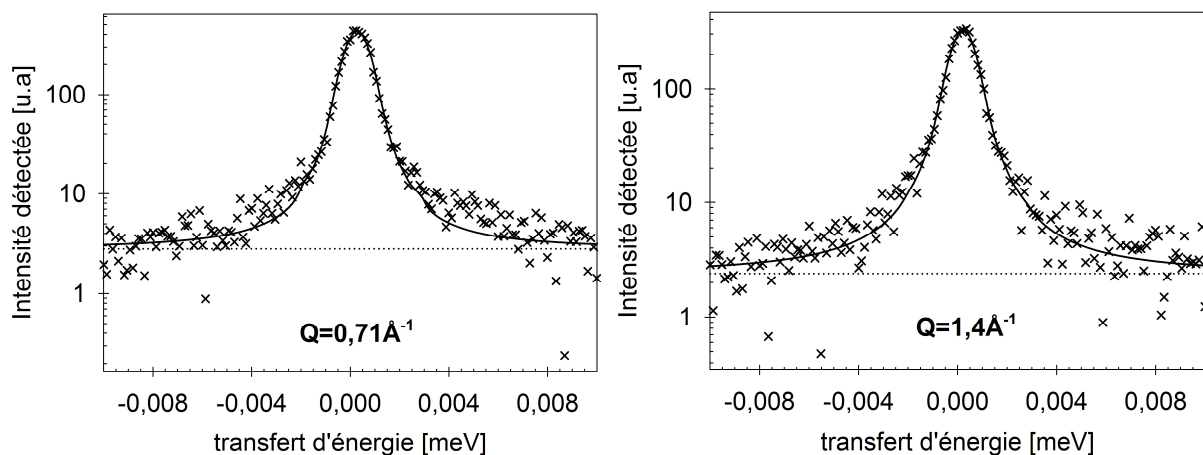
sur la figure 4.10 qu'une très faible intensité quasiélastique en comparaison à celle observable dans le cas de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$ . Alors que les spectres de ce dernier semblent tous exploitables, l'étude de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$ , et notamment de ces mouvements à longue distance, supposés être les moins énergétiques, s'effectuera a priori à travers les seuls spectres acquis avec une résolution de  $1\mu\text{eV}$ .



**Figure 4.10 : Spectres QENS groupés des échantillons  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$  (1) et  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  (2) à 230K (lignes pleines), 255K (pointillés) et 280K (tirets) enregistrés avec des résolutions de  $15\mu\text{eV}$  (a),  $100\mu\text{eV}$  (b) et  $300\mu\text{eV}$  (c) représentées par une ligne pleine grise sur chaque spectre.**

#### 4-2-2 Etude de l'échantillon HPF<sub>6</sub>-4.7H<sub>2</sub>O

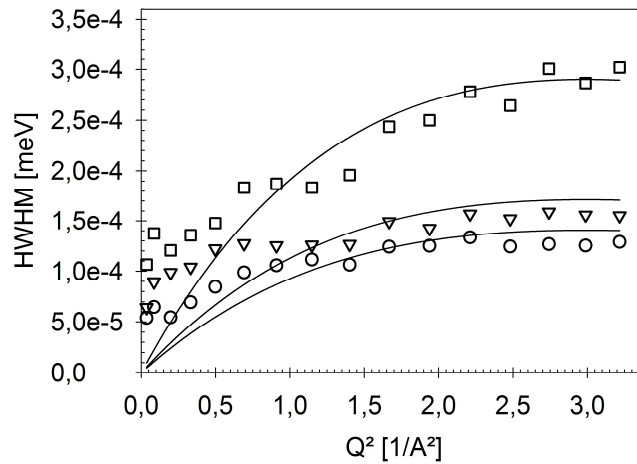
Les spectres QENS ont été convolués par une fonction gaussienne représentant la résolution instrumentale, puis plusieurs fonctions phénoménologiques leur ont été adaptées afin de déterminer le type de mouvement détecté à chaque résolution. Une fonction composée d'un pic élastique, traduisant l'absence de détection de mouvements à longue distance des protons, ainsi que d'une lorentzienne représentant leurs mouvements localisés a ainsi d'une part été testée. D'autre part, une fonction composée de deux lorentziennes, supposées correspondre respectivement aux mouvements à longue distance des protons pour la plus fine et à leurs mouvements localisés, supposés plus énergétiques, pour la plus large a parallèlement été éprouvée. Conformément à ce qui est attendu d'après l'observation des spectres groupés sur tous les angles de détection, cette dernière ne permet pas de reproduire les données des spectres enregistrés avec une résolution supérieure ou égale à 15 $\mu$ eV. En effet, son adaptation aux spectres enregistrés avec une résolution à 15 $\mu$ eV n'a pas été possible et, dans le cas des spectres à 100 $\mu$ eV et 300 $\mu$ eV, a conduit à des résultats n'ayant aucun sens physique. Elle a en revanche permis l'observation de l'élargissement de la lorentzienne la plus fine dans le cas des spectres enregistrés avec une résolution de 1 $\mu$ eV. Cependant le facteur de structure associé à cette lorentzienne est apparu ne présenter aucun sens physique, et l'élargissement de la seconde lorentzienne est demeuré de plus extrêmement faible. Une fonction composée d'un pic élastique et d'une seule lorentzienne n'ayant pas non plus permis une reproduction correcte des spectres, il a été tenté de leur adapter une fonction lorentzienne seule. Comme en témoigne l'exemple de la figure 4.11, cette fonction s'accorde quant à elle de façon satisfaisante avec les données.



**Figure 4.11 : Spectres QENS de 1 $\mu$ eV de résolution de l'échantillon HPF<sub>6</sub>-4.7H<sub>2</sub>O à 280K (croix) et résultat de l'adaptation d'une fonction lorentzienne aux spectres (lignes pleines). Les lignes pointillées représentent le fond de diffusion obtenu lors de l'adaptation.**



La demi-largeur à mi-hauteur (HWHM) de la lorentzienne correspondant chaque valeur de transfert de moment a alors pu être extraite aux trois températures. Ces HWHM, reportées pour chaque température en fonction du carré du transfert de moment sur la figure 4.12, sont de l'ordre de  $0,1\mu\text{eV}$ , ce qui les situe aux limites de détection du spectromètre IN16 utilisé. Les valeurs obtenues aux petites valeurs de transfert de moment apparaissent très inférieures aux limites de détection et seront par conséquent exclues de l'interprétation. De même, celle concernant les plus faibles températures, 230K et 255K, demeurent sujette à caution.



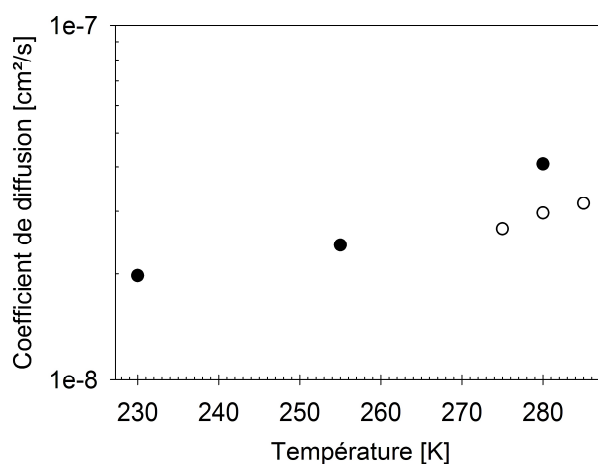
**Figure 4.12 : Evolution en fonction du carré du transfert de moment des demi-largeurs à mi-hauteur de la lorentzienne des spectres QENS enregistrés avec une résolution de  $1\mu\text{eV}$  de l'échantillon HPF<sub>6</sub>-4.7H<sub>2</sub>O à 230K (cercles), 255K (triangles) et 280K (carrés). Les lignes pleines représentent le résultat de l'adaptation d'un modèle de Chudley-Elliot aux données.**

L'évolution avec le carré du transfert de moment  $Q^2$  de l'HWHM à 280K n'a pas pu être décrite par un modèle de Fick pour lequel l'élargissement des spectres varie en fonction du coefficient de diffusion  $D$  selon  $DQ^2$ . En revanche, comme le montre la figure 4.12, un modèle développé par G.T. Chudley et R. J. Elliot permet une reproduction satisfaisante de cette évolution. Le modèle de Chudley-Elliot, également dit modèle de diffusion par sauts, repose sur l'hypothèse qu'un atome demeure localisé sur un site donné pendant un intervalle de temps, dit temps de résidence  $\tau_0$ , durant lequel il oscille autour d'une position d'équilibre, puis se déplace vers un autre site avec un temps de saut  $\tau_j$  négligeable par rapport à  $\tau_0$  [170]. En restreignant l'autorisation de sauts aux seuls plus proches voisins et en supposant que tous les sites ainsi que les taux de saut  $\tau_0^{-1}$  les caractérisant sont identiques, la déviation de l'HWHM par rapport à celle issue de la loi de Fick aux grandes valeurs de transfert de moment est décrite en fonction du temps de résidence  $\tau_0$  des atomes, mais également de la géométrie des sites du réseau auxquels ils appartiennent. Dans le cas de distances de saut  $l$

identiques, elle est exprimée suivant la formule 4.V, où le temps de résidence dépend du coefficient d'autodiffusion  $D$  :

$$\Delta\omega(\vec{Q}) = \frac{1}{\tau_0} \left[ 1 - \frac{\sin Ql}{Ql} \right] \quad \text{avec} \quad \frac{1}{\tau_0} = \frac{6D}{l^2} \quad [4.V]$$

La distance de sauts des protons d'un site à un autre a ainsi été déterminée égale à  $2,6 \pm 0,3 \text{ \AA}$ , soit une valeur proche de la distance entre deux oxygènes attendue pour un clathrate de structure s-VII. Les coefficients d'autodiffusion  $D$  correspondant à cette distance de saut sont récapitulés sur la figure 4.13 où sont également représentés ceux déduits des expériences de  $^1\text{H}$  PFG RMN.



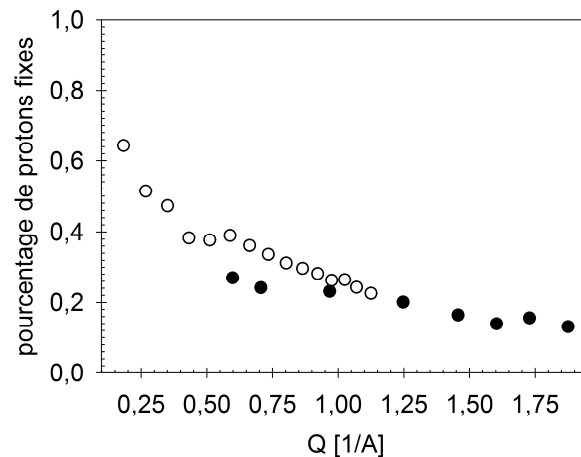
**Figure 4.13 :** Coefficients de diffusion des protons de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$  déduits des expériences QENS (cercles pleins) et des expériences de  $^1\text{H}$  PFG RMN (cercles vides).

A l'erreur près, les valeurs de  $1,98 \pm 0,38 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $2,41 \pm 0,59 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $4,0 \pm 0,11 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  respectivement déduites des expériences QENS à 230K, 255K et 280K, apparaissent du même ordre de grandeur que celles obtenues par  $^1\text{H}$  PGF-RMN, respectivement égales à  $2,43 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $3,07 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 275K et 285K.

#### 4-2-3 Etude de l'échantillon $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$

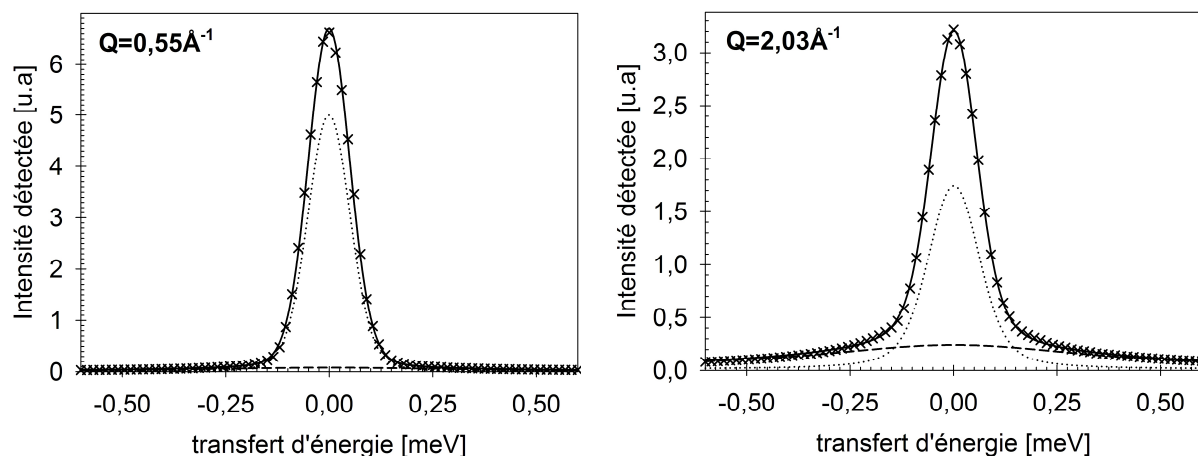
De la même manière que pour l'échantillon précédent, les spectres QENS de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  ont été convolués par une fonction gaussienne représentant la résolution instrumentale, puis plusieurs fonctions phénoménologiques leur ont été adaptées afin de déterminer le type de mouvement détecté à chaque résolution. Alors que cela n'était pas le cas pour l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$ , un pourcentage de protons fixes, pouvant raisonnablement être supposé de l'ordre de 20% des protons, a été inclus de manière à tenir compte de l'excès de molécules d'eau mis en évidence lors des expériences de  $^1\text{H}$  PFG-RMN. Quel que soit le modèle phénoménologique adapté aux spectres, l'ajustement de ce pourcentage n'engendre

pas de modifications du comportement des HWHM en fonction du transfert de moment, qui demeurent semblables à ceux obtenus lorsque sa valeur est fixée à 20%. Par ailleurs, comme en attestent les exemples de la figure 4.14, quelles que soient la température et la résolution, il tend vers cette valeur aux grandes valeurs de transfert de moment. Le fort pourcentage obtenu aux petits transferts de moment pouvant être considéré comme surestimé en raison de la faible résolution à ces valeurs de  $Q$ , l'ensemble des adaptations ultérieures a été réalisée en imposant 20% de protons fixes.



**Figure 4.14:** Pourcentage de protons fixes déduit de l'adaptation de deux lorentziennes aux spectres de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  enregistrés à 230K avec une résolution de  $1\mu\text{eV}$  (cercles pleins) et à 255K avec une résolution de  $15\mu\text{eV}$  (cercles vides).

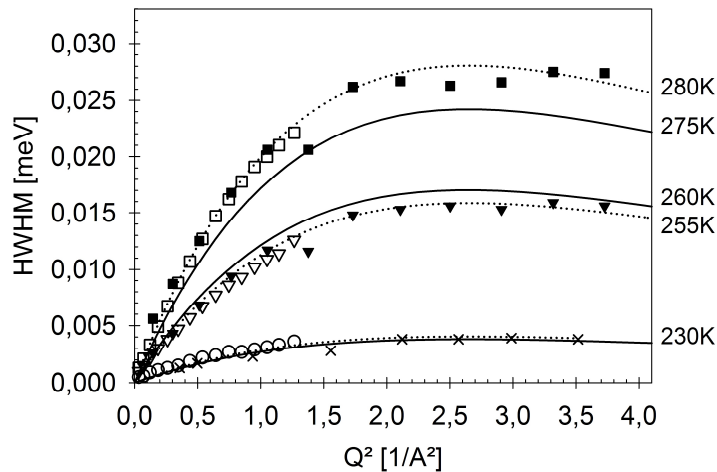
L'ensemble des spectres enregistrés avec une résolution de  $15\mu\text{eV}$  a pu être reproduit de manière satisfaisante par une fonction composée de deux lorentziennes et dénué de pic élastique supplémentaire, ce qui indique la détection de mouvements à longue distance des protons. Une telle fonction phénoménologique a également pu être adaptée convenablement aux spectres enregistrés à 230K avec une résolution de  $1\mu\text{eV}$  et à 255K et 280K avec une résolution de  $100\mu\text{eV}$ . Une première étape a consisté à effectuer cette adaptation sur les spectres dont la fenêtre en énergie a été laissée la plus large possible afin de déterminer la valeur moyenne de la lorentzienne la plus large. Puis, une seconde adaptation a été réalisée en réduisant la fenêtre en énergie des spectres de manière à s'affranchir des mouvements correspondant à cette lorentzienne dont la valeur est alors imposée comme celle obtenue à l'étape précédente. Une fonction phénoménologique comprenant 20% de protons fixes et composée de deux lorentziennes dont l'HWHM de la plus large est fixée aux valeurs obtenues sur une large fenêtre en énergie a donc été adaptée aux spectres de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$ . Comme en attestent les exemples de la figure 4.15, cette fonction permet une bonne reproduction des données expérimentales.



**Figure 4.15: Adaptation aux spectres QENS de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  enregistrés à 280K avec une résolution de  $100\mu\text{eV}$  (croix) d'une fonction phénoménologique (ligne pleine) constituée de 20% de protons fixes, d'une lorentzienne attribuée aux mouvements à longue distance des protons (pointillés) et d'une seconde lorentzienne de largeur fixée (tirets).**

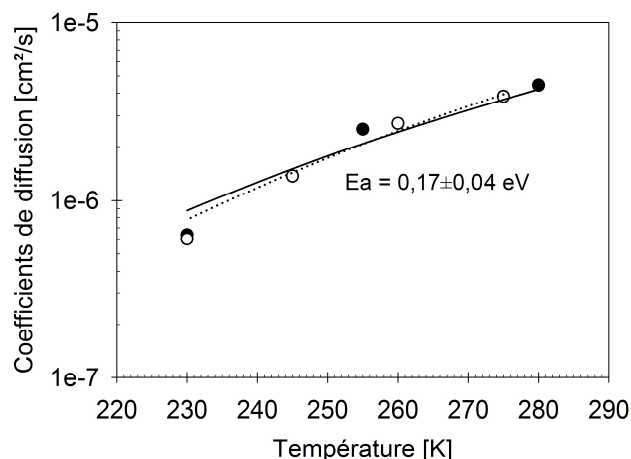
Les demi-largeurs à mi-hauteur de la lorentzienne la plus fine, correspondant aux mouvements à longue distance des protons, ont été reportées en fonction du carré du transfert de moment sur la figure 4.16. Il est tout d'abord observable que les valeurs déduites de spectres enregistrés à différentes résolutions coïncident pour une même température. Quelles que soit la résolution, elles atteignent ainsi environ  $1\mu\text{eV}$  à 230K et  $15\mu\text{eV}$  à 255K et  $25\mu\text{eV}$  à 280K. Par ailleurs, alors qu'un modèle de Fick ne permet pas de décrire l'évolution de ces HWHM en fonction du carré de transfert de moment, celle-ci semble en accord avec ce qui serait obtenu dans le cadre d'une diffusion selon un modèle de Chudley-Elliot.

Les élargissements correspondant à une diffusion des protons suivant ce modèle en imposant une distance de saut de  $2.76\text{\AA}$ , c'est-à-dire de l'ordre de la distance entre deux oxygènes estimée dans l'échantillon, et des coefficients d'autodiffusion des protons égaux à ceux déduits des expériences de  $^1\text{H}$ -PFG RMN à 230K, 260K et 275K sont également représentés sur la figure 4.16. Leur évolution en fonction du carré du transfert de moment apparaît superposable à celle déduite des expériences de diffusion quasiélastique des neutrons à 230K, et demeurent en bon accord aux températures supérieures en tenant compte de la différence de températures sondées par ces deux techniques. Cette observation confirme tout d'abord l'attribution de la lorentzienne la plus fine de la fonction phénoménologique ajustée aux spectres QENS aux mouvements à longue distance des protons de l'échantillon. Elle permet également d'une part de valider les coefficients d'autodiffusion des protons déduits de la  $^1\text{H}$ -PFG RMN, et conforte d'autre part l'hypothèse d'une diffusion à longue distance des protons suivant un modèle de Chudley-Elliot, c'est-à-dire résultant d'un enchainement de sauts de protons d'un oxygène à un autre.



**Figure 4.16 :** Evolution des HWHM de la lorentzienne la plus fine des spectres de l'échantillon HPF<sub>6</sub>-7.67H<sub>2</sub>O aux résolutions 1μeV à 230K (croix) et de 15μeV (symboles vides) et 100μeV (symboles pleins) à 230K (cercles), 255K (triangles) et 280K (carrés). Les lignes pleines représentent les HWHM d'un modèle de Chudley Elliot de 2.76Å de distance de saut des protons et de coefficients de diffusion fixés à ceux déduits des expériences de <sup>1</sup>H-PFG RMN. Les lignes pointillées représentent le résultat de l'adaptation à l'élargissement QENS d'un modèle de Chudley-Elliot avec une distance de saut de 2.76Å.

La fonction donnée par l'équation 4.V correspondant à ce modèle a été adaptée avec une distance de saut de 2.76Å à l'évolution des HWHM en fonction de Q obtenue. Le résultat de cette adaptation, reporté sur la figure 4.16, permet une bonne reproduction des données quelle que soit la température ainsi que l'obtention de coefficients de diffusion en accord avec ceux déduits des expériences de <sup>1</sup>H PFG RMN, comme en atteste la figure 4.17. L'adaptation d'une loi d'Arrhenius à leur évolution en température permet la détermination d'une énergie d'activation de 0,17±0,4eV, similaire à l'erreur près à celle déduites par <sup>1</sup>H PFG RMN.



**Figure 4.17 :** Coefficients de diffusion des protons de l'échantillon HPF<sub>6</sub>-7.67H<sub>2</sub>O déduits des expériences QENS (cercles pleins) et de <sup>1</sup>H PFG RMN (cercles vides). Les lignes pleines et pointillées représentent le résultat de l'adaptation d'une loi d'Arrhenius à leur évolution en température respective.

### **4-3 Simulations DFT**

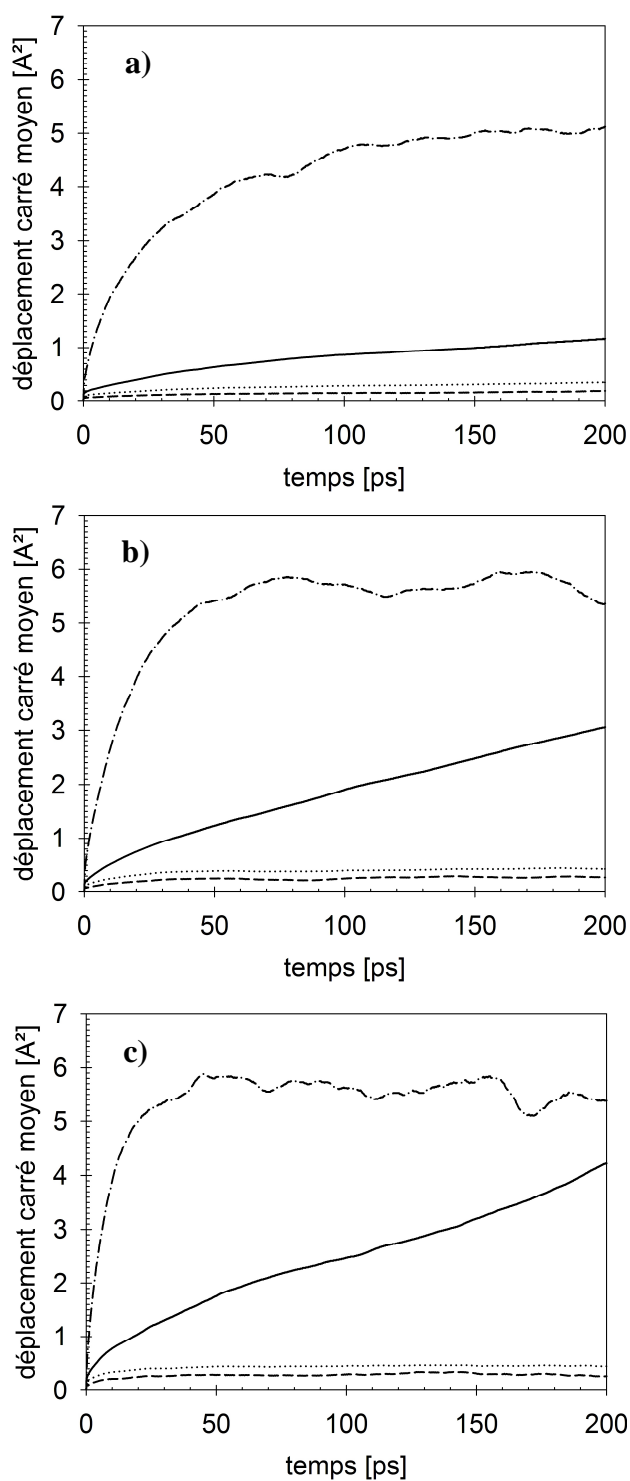
Les simulations de dynamiques moléculaires classiques s'étant avérées instables, elles ne seront donc pas exploitées. Celles utilisant la DFT paraissent en revanche autoriser une reproduction satisfaisante des propriétés structurales observées expérimentalement. Leurs propriétés dynamiques ont par conséquent pu être étudiées puis comparés à celles issues des expériences de  $^1\text{H}$  PFG RMN et de diffusion quasiélastique des neutrons dans le but de valider ou invalider les résultats extractibles de ces simulations.

#### **4-3-1 Déplacements carrés moyens des atomes et coefficients d'autodiffusion**

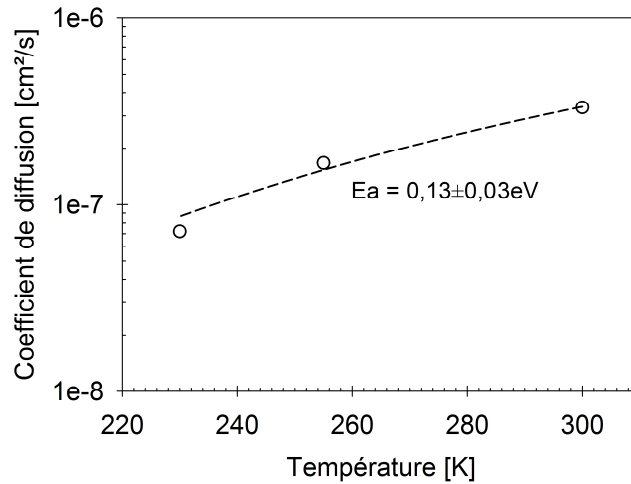
Les déplacements carrés moyens des différents atomes composant le clathrate hydrate d'acide hexafluorophosphorique  $\text{HPF}_6\text{-6H}_2\text{O}$  de structure s-VII durant les simulations à 230K, 255K et 300K ont tout d'abord été calculé grâce au logiciel nMoldyn et sont reportés en fonction du temps de simulation sur la figure 4.18. Quelle que soit la température, les déplacements carrés moyens des atomes d'oxygène et de phosphore apparaissent tendre vers un plateau à une valeur respectivement de l'ordre de  $0,4\text{\AA}^2$  et de  $0,3\text{\AA}^2$ , correspondant à l'amplitude moyenne du déplacement de ces atomes au cours des simulations. La faiblesse de ces valeurs indique que les oxygènes et les phosphores du système simulé ne semblent pas présenter de déplacements de type diffusif et demeurent au voisinage de leurs positions initiales tout le long des simulations. Le déplacement carré moyen des atomes de fluor tend également vers un plateau d'environ  $5\text{\AA}^2$  à 230K et  $6\text{\AA}^2$  à 255K et 300K, ce qui indique l'absence de diffusion de ces atomes à l'échelle du système simulé. L'importante valeur de l'amplitude moyenne de leur déplacement signale néanmoins une forte mobilité de ces atomes, mobilité qui pourrait correspondre à un désordre orientationnel élevé des molécules auxquelles ils prennent part, ou encore à la diffusion confinée de ces atomes au sein de la cavité du réseau clathrate dans laquelle ils sont encagés.

Parallèlement à ces trois types d'atomes connaissant des mouvements localisés, les atomes d'hydrogène présentent quant à eux un déplacement carré moyen croissant régulièrement avec le temps de simulation. Cette augmentation linéaire témoigne de la diffusion de l'ensemble des protons et a permis l'extraction de coefficients d'autodiffusion à partir de la pente de l'évolution de leur déplacement carré moyen en fonction du temps. Les coefficients de diffusion des protons ainsi été déduits, égaux à  $7,206 \cdot 10^{-8} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 230K, à  $1,667 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 255K et à  $3,333 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 300K, sont récapitulés sur la figure 4.19. Leur évolution en température a permis la détermination d'après la loi d'Arrhenius d'une énergie d'activation de la diffusion des protons de  $0,13 \pm 0,03 \text{eV}$ , soit, des valeurs proches, à

l'erreur près, de l'ordre de grandeur de celles déterminées expérimentalement pour les échantillons  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HPF}_6\text{-}6.5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6\text{-}7.76\text{H}_2\text{O}$ .



**Figure 4.18 : Déplacements carrés moyens des atomes de fluorés (tirets-pointillés), d'hydrogènes (lignes pleines), d'oxygène (pointillés) et de phosphore (tirets) au cours des simulations utilisant la DFT à 230K (a), 255K (b) et 300K (c).**



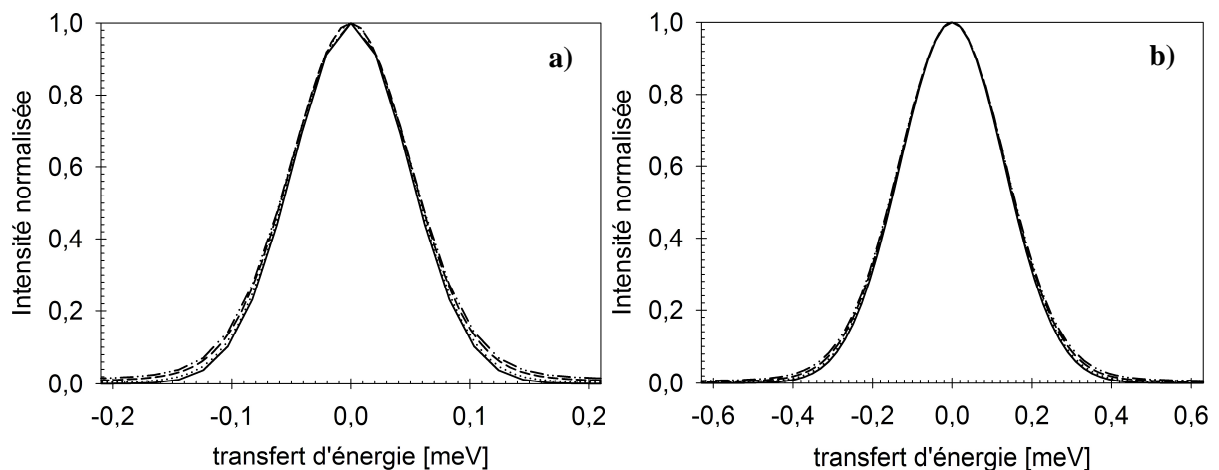
**Figure 4.19 : Coefficients de diffusion des protons durant les simulations DFT déduits à partir de la pente de leurs déplacements carrés moyen en fonction du temps de simulation.**

#### 4-3-2 Lois de diffusion translationnelle

La loi de diffusion intermédiaire  $I(Q, t)$  correspondant aux trajectoires des simulations a été calculée en utilisant le formalisme de Van Hove décrit dans le chapitre 2 (cf Eq.2-2.XV, XVI) grâce au logiciel nMoldyn. Un programme fortran a ensuite permis de convoluer cette loi de diffusion intermédiaire  $I(Q, t)$  par des fonctions de résolution  $R(Q, t)$  de  $1\mu\text{eV}$ ,  $15\mu\text{eV}$ ,  $100\mu\text{eV}$  et  $300\mu\text{eV}$  et, enfin, de remonter aux lois de diffusion dans l'espace réciproque  $S(Q, \omega)$  correspondantes (cf Eq 2-2XIV,XV), directement comparables à celles obtenues expérimentalement.

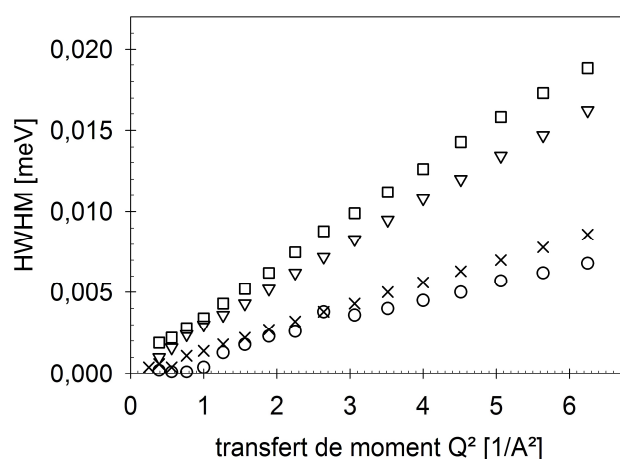
De la même manière que lors de l'étude des spectres QENS expérimentaux, les spectres alors obtenus ont tout d'abord été sommés sur tous les transferts de moment dans le but de déterminer les résolutions auxquelles ils pourront être interprétés. Si ceux obtenus aux résolutions les plus faibles, c'est-à-dire celles de  $1\mu\text{eV}$  et  $15\mu\text{eV}$ , se sont révélées inexploitable, ceux à  $100\mu\text{eV}$  et  $300\mu\text{eV}$  de résolution, représentés sur la figure 4.20, permettent en revanche la mise en évidence d'un élargissement quasiélastique. Les spectres à  $100\mu\text{eV}$  et  $300\mu\text{eV}$  ont donc été convolués par une fonction gaussienne représentant la résolution et il a été tenté de leur adapter différentes fonctions phénoménologiques sur une large fenêtre en énergie de l'ordre de  $\pm 3\text{meV}$ . Quelles que soient les température et résolution des spectres, l'adaptation d'une fonction composée d'un pic élastique et d'une lorentzienne s'est avérée inadéquate, conduisant à la fois à une mauvaise reproduction des données et à des élargissements et des facteurs de structure dénués de sens physique. Une fonction composée de deux lorentziennes permet en revanche une reproduction satisfaisante des spectres, ce qui indique l'existence de mouvements diffusifs non localisés des protons.





**Figure 4.20 :** Spectres issus des trajectoires des simulations du système clathrate  $\text{HPF}_6\text{-6H}_2\text{O}$  de structure s-VII à 230K (pointillés), 255K (tirets) et 300K (tirets-points) avec une résolution de  $100\mu\text{eV}$  (a) et  $300\mu\text{eV}$  (b) groupés sur tous les transferts de moment.

La largeur de la plus petite lorentzienne peut être extraite des spectres dont la résolution égale à  $100\mu\text{eV}$  mais se situe aux limites de détection de ceux à  $300\mu\text{eV}$ . Une fonction composée d'une unique lorentzienne et d'un fond de diffusion a été adaptée aux spectres à  $100\mu\text{eV}$  dont la fenêtre en énergie a au préalable été réduite à  $\pm 0,2\text{meV}$  afin de s'affranchir de la plus large des deux lorentziennes. Cette fonction reproduit de manière satisfaisante les données et a permis l'extraction des demi-largeurs à mi-hauteur reportées en fonction du carré du transfert de moment sur la figure 4.21. Ces HWHM semblent présenter une dépendance linéaire au carré du transfert de moment ce qui traduirait un profil de Fick de la translation des protons.



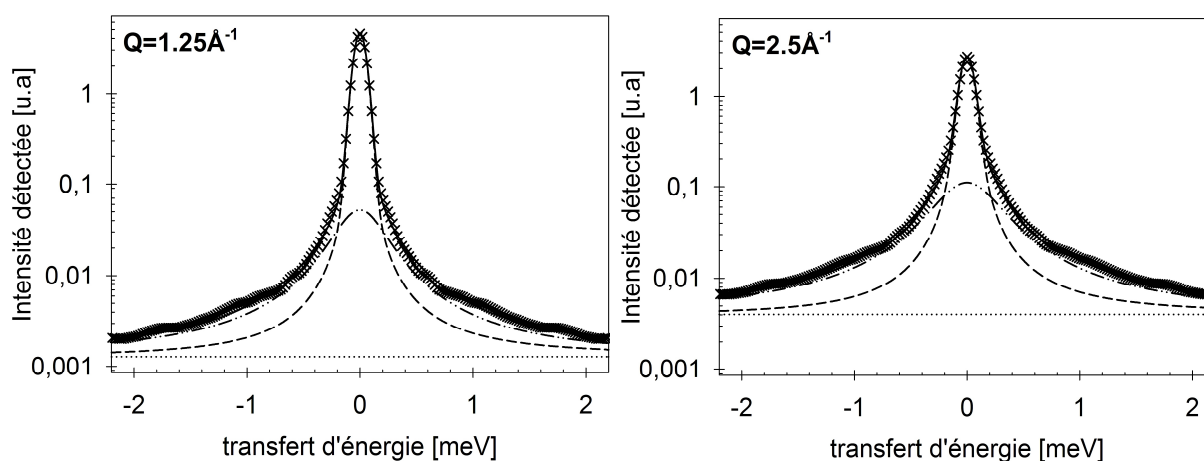
**Figure 4.21:** Demi-largeurs à mi-hauteur obtenues lors de l'adaptation d'une lorentzienne aux spectres issus des simulations à 230K (cercles), 255K (triangles) et à 300K (carrés). Les HWHM obtenues pour la lorentzienne la plus fine lors de l'adaptation de deux lorentziennes aux spectres issus de la simulation à 230K (croix) sont également représentés à titre comparatif.

Une fonction linéaire a donc été adaptée à l'évolution en  $Q^2$  de ces HWHM ce qui a permis l'obtention des coefficients d'autodiffusion comparés à ceux déduits des pentes de déplacements carrés moyen dans le tableau 4.1.

Température (K)	coefficients d'autodiffusion des protons ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	
	lois de diffusion	Déplacements carrés moyens
230	$2,83.10^{-08}$	$7,21.10^{-08}$
255	$6,73.10^{-08}$	$1,67.10^{-07}$
300	$7,94.10^{-08}$	$3,33.10^{-07}$

**Tableau 4.1: Coefficients d'autodiffusion des protons du clathrate  $\text{HPF}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de structure s-VII simulé calculés à partir du déplacement carré moyen des protons et déduits de l'adaptation d'une loi de Fick à l'élargissement quasiélastique de sa loi de diffusion.**

Leurs valeurs peuvent être considérées en accord à l'erreur systématique près. Cette concordance tend à valider l'approche consistant en la réduction de la fenêtre en énergie des spectres de manière à étudier la composante la plus étroite de l'élargissement quasiélastique, attribuée aux mouvements translationnels des protons, indépendamment des autres composantes. Une fonction comprenant une lorentzienne phénoménologique et un élargissement suivant une loi de Fick dont les coefficients d'autodiffusion ont été imposés égaux à ceux déduits a été adaptée aux spectres de résolution de  $100\mu\text{eV}$  de fenêtre en énergie égale à  $\pm 3\text{meV}$ . Comme les exemples de la figure 4.22 le mettent en évidence, cette fonction reproduit convenablement les données.



**Figure 4.22 : Spectres à  $100\mu\text{eV}$  issus de la simulation du système clathrate  $\text{HPF}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à 300K (croix) et résultat de l'adaptation (ligne pleine) d'une fonction composée d'un élargissement suivant une loi de Fick dont le coefficient d'autodiffusion a été imposé (tirets), d'une lorentzienne phénoménologique (tirets-points) et d'un fond de diffusion (pointillets).**

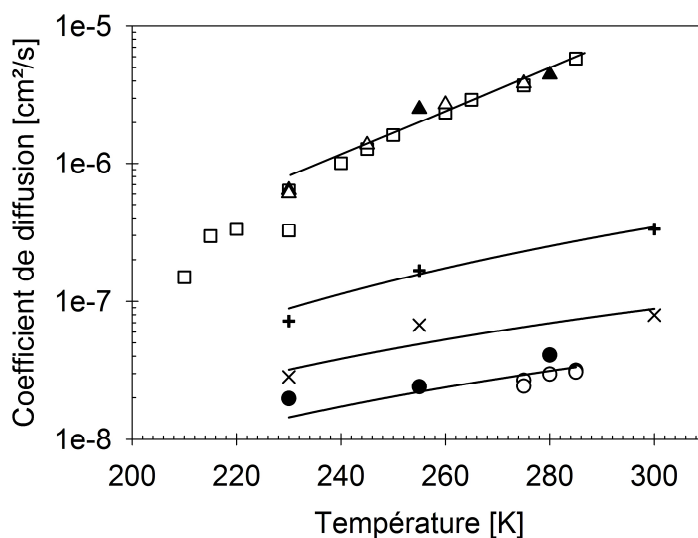
Il est néanmoins intéressant de noter qu'une fonction comprenant une lorentzienne phénoménologique et un élargissement suivant un modèle de Chudley-Elliott dont les coefficients d'autodiffusion sont fixés à ceux obtenus à partir des déplacements carrés moyens et les distances de sauts à celles déduites des mesures expérimentales permet également une reproduction satisfaisante des spectres. Néanmoins, lorsque ces paramètres ne sont pas fixés, cette fonction ne conduit pas à l'obtention de valeurs vraisemblables. En effet, l'utilisation de coefficients d'autodiffusion de l'ordre de ceux déduits des déplacements carrés moyens mène alors à des distances de saut inférieures à  $1\text{\AA}$ , et, inversement, des distances de saut fixées à celles obtenues lors des mesures expérimentales correspondent à des coefficients d'autodiffusion de près d'un ordre de grandeur supérieur à ceux attendus d'après les déplacements carrés moyens. L'adaptation préférentielle d'un modèle de Fick plutôt qu'un modèle de Chudley-Elliott à la composante la plus fine de l'élargissement quasiélastique peut vraisemblablement être attribuée à la limitation de la taille de la boîte de simulation et à l'application de conditions périodiques.

## Conclusion

L'étude des spectres de  $^1\text{H}$ -PFG RMN a permis de caractériser la diffusion à longue distance des protons d'échantillons  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HPF}_6\text{-}6.5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  par des coefficients d'autodiffusion, récapitulés sur la figure 4.23, de l'ordre de  $10^{-8}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  au delà de 260K pour le premier et variant de  $2,3\cdot 10^{-7}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  à  $4,2\cdot 10^{-6}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  entre 230K et 285K pour les deux autres. De manière générale, les coefficients de diffusion des échantillons  $\text{HPF}_6\text{-}6.5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  présentent une supériorité d'environ un ordre de grandeur par rapport à ceux des autres clathrates hydrates ioniques cités dans la littérature. Ils concernent respectivement que environ 90% et 82% de leurs protons, ce qui correspond aux proportions de protons appartenant à la structure cubique de type s-VII attendues. Une même énergie d'activation d'environ 0,19eV a été déduite de leur évolution en température entre 230K et 275K. Cette valeur apparaît inférieure à celle, de l'ordre de 0,13eV, obtenue pour l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$  ainsi qu'à celles des autres clathrates hydrates d'acide forts  $\text{HClO}_4\text{-}5.5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HBF}_4\text{-}5.75\text{H}_2\text{O}$ , mais est en moyenne de l'ordre de celles des clathrates hydrates d'hydroxyde de tetraméthylammonium.

Les spectres QENS de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  mettent en évidence environ 20% de protons fixes, ce qui coïncide avec le pourcentage de protons ne participant pas au mouvement diffusifs à longue distance des protons caractérisé par les expériences de  $^1\text{H}$ -PFG

RMN. Par ailleurs, en accord avec l'écart entre les valeurs caractéristiques de la diffusion à longue distance des protons des deux échantillons constatée par  $^1\text{H}$ -PFG RMN, ils présentent un élargissement quasiélastique attribuable à ces mouvements de l'ordre de  $1\mu\text{eV}$  à 230K,  $15\mu\text{eV}$  à 255K et  $25\mu\text{eV}$  à 280K alors que celui des spectres de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$ , aux limites de détection instrumentale, n'excède pas  $0,1\mu\text{eV}$ . L'évolution en fonction du transfert de moment de cet élargissement correspond à celui qui serait obtenu à partir des coefficients de diffusion déduits des expériences de  $^1\text{H}$ -PFG RMN en utilisant un modèle de Chudley Elliot avec une distance de saut de  $2.76\text{\AA}$ , c'est-à-dire de l'ordre de la distance entre deux oxygènes d'un réseau clathrate adoptant une structure s-VII. Cet accord permet d'une part de valider la comparaison entre les résultats issus de ces deux techniques et semble d'autre part confirmer l'hypothèse d'une diffusion à longue distance des protons suivant un modèle de Chudley-Elliott.



**Figure 4.23:** Coefficients de diffusion obtenus expérimentalement par  $^1\text{H}$  PFG RMN (symboles vides) et QENS (symboles pleins) pour les échantillons  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$  (cercles),  $\text{HPF}_6\text{-}6.5\text{H}_2\text{O}$  (carrés) et  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  (triangles) et déduits de la pente des déplacements carrés moyens (symboles plus) et de l'élargissement quasiélastique (croix) du système  $\text{HPF}_6\text{-}6\text{H}_2\text{O}$  simulé.

Une fonction représentant ce modèle a été adaptée à l'évolution en fonction du transfert de moment des HWHM et a permis l'obtention de coefficients de diffusion, en accord avec ceux déduits des expériences de  $^1\text{H}$  PFG RMN, comme le montre la figure 4.23. L'élargissement des spectres QENS de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$  enregistrés avec une résolution de  $1\mu\text{eV}$  a également pu être reproduit convenablement par un modèle de Chudley Elliott avec de distances de sauts de  $2,6\pm 0,15\text{\AA}$ . Comme la figure 4.23 le met en évidence, les coefficients de diffusion correspondant, de l'ordre de  $4.10^{-8}\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ , apparaissent comparables à ceux déduit des expériences de  $^1\text{H}$ -PFG RMN.

Parallèlement, l'observation des déplacements carrés moyens des atomes lors des simulations DFT d'une maille de clathrate  $\text{HPF}_6\text{-6H}_2\text{O}$  de structure s-VII a permis d'une part de vérifier l'absence de diffusion à longue distance des atomes de phosphore, d'oxygène et fluor, et, d'autre part, de mettre en évidence une diffusion translationnelle des atomes d'hydrogène. Cette diffusion a été caractérisée par des coefficients qui apparaissent sur la figure 4.23 supérieurs à ceux obtenus expérimentalement pour l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-4.7H}_2\text{O}$ , et inférieurs à ceux des échantillons  $\text{HPF}_6\text{-6.5H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6\text{-7.67H}_2\text{O}$ . Leur évolution en température permet cependant de retrouver une énergie d'activation de  $0,13\pm 0,02\text{eV}$  similaire à celle calculée à partir des données expérimentales de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-4.7H}_2\text{O}$ . Le faible élargissement quasiélastique attribuable à ces mouvements sur les spectres QENS correspondant aux trajectoires de simulation présente une évolution en fonction du transfert de moment concordant avec une loi de Fick dont les coefficients d'autodiffusion des protons varient de  $2,8\cdot 10^{-8}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  à 230K à  $7,95\cdot 10^{-8}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  à 300K. Un modèle de Chudley-Elliott dont les coefficients d'autodiffusion seraient fixés à ceux obtenus à partir des déplacements carrés moyens et les distances de sauts à celles déduites des mesures expérimentales permettrait également une bonne reproduction de cet élargissement.

## Chapitre 5

# Mouvements diffusifs localisés



## Introduction :

Le chapitre précédent a permis de déterminer les mouvements diffusifs à longue distance des protons des échantillons  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HPF}_6\text{-}6.5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  comme résultant de mécanismes pouvant être représentés par un modèle de Chudley-Elliott avec des coefficients de diffusion de l'ordre de  $10^{-8}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  pour le premier, et variant de  $2,3\cdot 10^{-7}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  à 230K à  $4,2\cdot 10^{-6}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  à 285K pour les deux autres. Ces mouvements étant clairement caractérisés, leur composante quasiélastique peut être fixée dans les spectres QENS des échantillons  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  de manière à isoler celles liée aux mouvements diffusifs localisés des protons, qui constitueront l'objet du présent chapitre. Un modèle phénoménologique comprenant une lorentzienne suivant un modèle de Chudley-Elliott avec des coefficients de diffusion et des distances de sauts conformes à ceux obtenus au chapitre précédent, une lorentzienne phénoménologique, ainsi que, dans le cas de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$ , un pourcentage de 20% de protons fixes, sera donc adapté aux spectres QENS des échantillons  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$ .

La description de mouvements diffusifs localisés nécessite souvent le développement d'un modèle propre au système étudié. Cependant, des modèles de réorientations sur une sphère ou de sauts entre plusieurs sites s'avèrent fréquemment suffisamment représentatifs. Après avoir présenté les modèles les plus plausibles dans le cas des systèmes étudiés, les facteurs de structure attendus dans le cas de chacun de ces modèles seront comparés à ceux associés à la composante quasiélastique attribuée aux mouvements localisés des protons lors de l'adaptation du modèle phénoménologique aux spectres QENS. Cette comparaison permettra d'effectuer une sélection des modèles les plus plausibles qui seront ensuite directement adaptés aux spectres afin de déterminer si l'un d'entre eux permet une reproduction satisfaisante des mouvements localisés des protons, et, en ce cas, de caractériser quantitativement ces mouvements.

Parallèlement, les lois de diffusion intermédiaires du système  $\text{HPF}_6\text{-}6\text{H}_2\text{O}$  simulé seront calculées à partir des trajectoires à 230K, 255K et 300K afin d'en extraire les facteurs de structure et temps de relaxation des mouvements localisés des protons aux différentes valeurs de transfert de moment. Leurs valeurs seront comparés aux résultats expérimentaux, puis, enfin, confronté aux données de la littérature concernant des systèmes similaires.



## 5-1 Observations préliminaires

La loi de diffusion expérimentale  $S^{exp}(Q, \omega)$  s'écrit comme la somme d'un éventuel pourcentage  $p$  de protons considérés fixes car apparaissant immobiles par rapport à l'échelle de temps sondés, qui correspondrait dans le cas des présents échantillons aux protons ne participant pas à la structure clathrate, et d'une loi de diffusion  $S^{VII}(Q, \omega)$  représentative des protons du clathrate de structure s-VII.

$$S^{exp}(Q, \omega) = p \cdot \delta\omega + (1 - p) \cdot S^{VII}(Q, \omega) \quad [5. I]$$

La loi de diffusion  $S^{VII}(Q, \omega)$  s'exprimant comme le produit de convolution de la loi de diffusion représentative des mouvements diffusifs à longue distance des protons  $S^T(Q, \omega)$  par une loi de diffusion caractérisant leurs mouvements localisés  $S^{loc}(Q, \omega)$ , la loi de diffusion expérimentale peut alors être réécrite selon l'expression de la formule 5.II.

$$S^{exp}(Q, \omega) = p \cdot \delta\omega + (1 - p)[S^T(Q, \omega) \otimes S^{loc}(Q, \omega)] \quad [5. II]$$

Le pourcentage de protons fixes, respectivement nul et égal à 20% des protons dans le cas des échantillons HPF<sub>6</sub>-4.7H<sub>2</sub>O et HPF<sub>6</sub>-7.67H<sub>2</sub>O, et l'élargissement quasiélastique dû aux mouvements à longue distance des protons, caractérisés par une diffusion suivant un modèle de Chudley-Elliot, ont été étudiés dans le chapitre précédent. Le présent chapitre se focalisera sur l'obtention d'informations concernant les mouvements localisés des protons.

### **5-1-1 Loi de diffusion relative aux mouvements localisés des protons**

Considérant l'existence de protons acides en excès parmi ceux constitutifs des cages du clathrate étudié, la loi de diffusion correspondant aux mouvements localisés des molécules porteuses de cet excès  $S_{H_3O^+}(Q, \omega)$ , qui concernera une proportion  $f$  égale à 23% de protons, peut être distinguée de celle du reste des molécules d'eau  $S_{H_2O}(Q, \omega)$  dans l'expression de la loi de diffusion  $S^{loc}(Q, \omega)$  caractérisant les mouvements protoniques localisés. Celle-ci s'écrit alors selon la formule 5.III.

$$S^{loc}(Q, \omega) = f \cdot S_{H_3O^+}(Q, \omega) + (1 - f) \cdot S_{H_2O}(Q, \omega) \quad [5. III]$$

En supposant que seuls les protons acides sont susceptibles d'effectuer des sauts d'un oxygène du réseau aqueux à un autre le long de la liaison hydrogène les reliant, la loi de diffusion  $S_{H_2O}(Q, \omega)$  correspond directement à la loi de diffusion  $S_{H_2O}^R(Q, \omega)$  relative aux réorientations des molécules d'eau. En revanche, celle décrivant les mouvements localisés des protons acides  $S_{H_3O^+}(Q, \omega)$  correspond au produit de convolution des lois de diffusion relatives

aux réorientations des molécules auxquelles ils appartiennent  $S_{H_3O^+}^R(Q, \omega)$  et au transfert de proton d'un oxygène à un autre  $S^{Hbond}(Q, \omega)$  donnée par la formule 5.IV.

$$S_{H_3O^+}(Q, \omega) = S_{H_3O^+}^R(Q, \omega) \otimes S^{Hbond}(Q, \omega) \quad [5. IV]$$

Quelle que soient le type de protons considéré, la loi de diffusion relative aux réorientations moléculaires  $S^R(Q, \omega)$  se décompose comme la somme d'un facteur de structure élastique  $A_0$  et d'une somme de N fonctions lorentziennes d'élargissement  $\Delta^{R_i}$  coefficientées par le facteur de structure quasiélastique leur correspondant  $A_i$  selon la formule 5.V :

$$S^R(Q, \omega) = A_0 \cdot \delta\omega + \sum_{i=1}^N A_i(Q) \cdot L(\Delta^{R_i}) \quad [5. V]$$

où

$$\sum_{j=0}^N A_j(Q) = 1 \quad [5. VI]$$

L'élargissement  $\Delta^{R_i}$  de chaque composante quasiélastique correspond à l'inverse d'un temps de corrélation  $\tau_i$  et caractérise donc le temps caractéristique du mouvement réorientationnel. Les facteurs de structure renseignent quant à eux sur la géométrie du mouvement. Même si la description des réorientations moléculaires nécessite souvent le développement d'un modèle propre au système étudié, des modèles de réorientations sur une sphère ou de sauts entre plusieurs sites s'avèrent fréquemment suffisamment représentatifs. Au sein des échantillons étudiés, les protons appartiennent à un réseau cristallin composé de molécules d'eau et d'ions hydroniums reliés tétraédriquement par liaisons hydrogène, c'est-à-dire possédant quatre sites tétraédriques dont deux sites accepteurs et deux sites donneurs de protons. Ces deux types de molécules présentent en outre des axes de symétrie  $C_2$  et  $C_3$  le long de leur liaison OH ou suivant la bissectrice des angles HOH. Plusieurs modèles de réorientations sont alors envisageables. Dans le cas de réorientations sur une sphère de rayon R, les facteurs de structure élastique et quasiélastique sont respectivement donnés par les équations 5.VII et 5.VIII où  $j_n$  est la fonction de Bessel sphérique d'ordre n.

$$A_0(Q) = j_0^2(QR) \quad [5. VII]$$

$$A_i(Q) = (2i + 1)j_i^2(QR) \quad [5. VIII]$$

Les temps de corrélation  $\tau_i$  s'expriment en fonction d'une constante de diffusion rotationnelle  $D_R$  selon l'équation 5.IX [128].

$$\tau_i^{-1} = l(l + 1)D_R \quad [5. IX]$$

La loi de diffusion décrivant le saut d'une particule entre N sites équivalents sur un cercle [128] comprend quant à elle N-1 parts quasiélastiques dont les facteurs de structure s'expriment en fonction de la distance de saut  $r_n$  selon la formule 5.X.

$$A_i(Q) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N j_0(Qr_n) \cos\left(\frac{2ln\pi}{N}\right) \quad [5.X]$$

Dans les cas particuliers de sauts entre deux ou trois sites envisageables pour le présent système, la composante quasiélastique ne comprend qu'une unique Lorentzienne, dont l'HWHM correspond respectivement dans ces deux cas au double et aux 3/2 de l'inverse du temps de résidence principal  $\tau$  [128]. Les facteurs de structure incohérents élastique  $A_0(Q)$  et quasiélastique  $A_1(Q)$  d'un modèle de saut entre deux sites distants de  $2r$  sont respectivement donnés par les équations 5.XI et 5.XII.

$$A_0(Q) = \frac{1}{2} [1 + j_0(2rQ)] \quad [5.XI]$$

$$A_1(Q) = \frac{1}{2} [1 - j_0(2rQ)] \quad [5.XII]$$

Ceux se rapportant à un modèle de sauts entre trois sites équidistants sur un cercle de rayon  $r$  s'écrivent quant à eux respectivement selon les formules 5.XIII et 5.XIV suivantes :

$$A_0(Q) = \frac{1}{3} [1 + 2j_0(rQ\sqrt{3})] \quad [5.XIII]$$

$$A_1(Q) = \frac{2}{3} [1 - j_0(rQ\sqrt{3})] \quad [5.XIV]$$

Enfin, comme dans le cas des modèles de saut entre deux ou trois sites équivalents sur un cercle, le modèle tétraédrique décrivant des sauts entre quatre sites tétraédriques situés sur une sphère de rayon  $r$  comprend une unique fonction lorentzienne dont l'HWHM correspond cette fois aux 4/3 de l'inverse du temps de résidence principal  $\tau$ . Les facteurs de structure élastique  $A_0(Q)$  et quasiélastique  $A_1(Q)$  s'expriment respectivement selon les formules 5.XV et 5.XVI.

$$A_0(Q) = \frac{1}{4} \left[ 1 + 3j_0\left(2rQ\sqrt{\frac{2}{3}}\right) \right] \quad [5.XV]$$

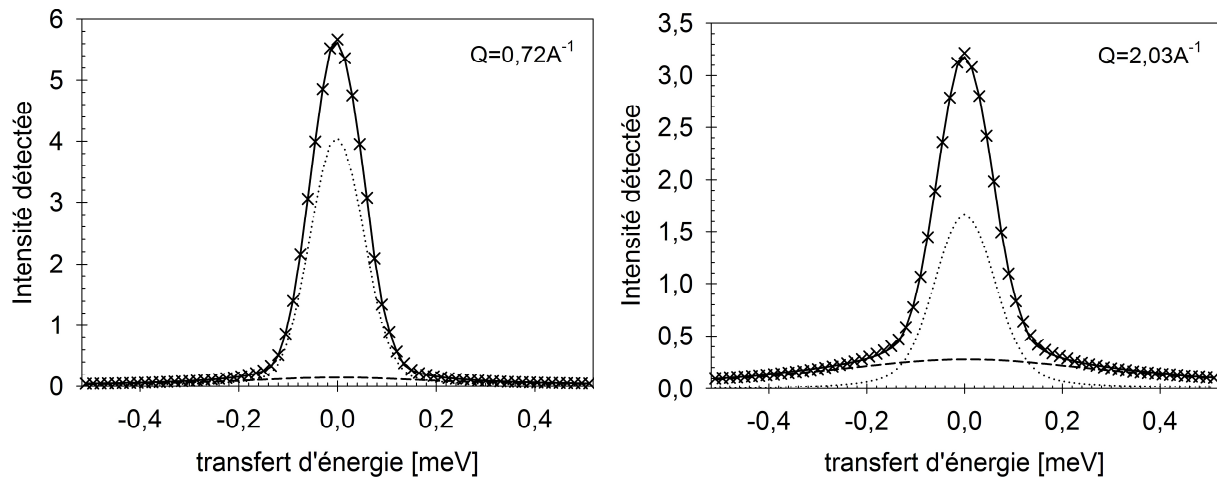
$$A_1(Q) = \frac{3}{4} \left[ 1 - j_0\left(2rQ\sqrt{\frac{2}{3}}\right) \right] \quad [5.XVI]$$

### 5-1-2 Etude phénoménologique des spectres QENS

Selon une étude de la littérature [92], au sein du clathrate hydrate d'acide perchlorique, les mouvements diffusifs localisés des molécules porteuses de l'excès de protons, les ions hydroniums, et ceux des molécules d'eau impliquent deux échelles de temps distinctes, respectivement de l'ordre de la picoseconde et de la nanoseconde à 220K. Dans le but de tenter d'isoler les plus fines des composantes liées aux mouvements localisés des protons, une approche phénoménologique a tout d'abord été mise en place. Une fonction, décrite par la formule 5.XVII, comportant une lorentzienne  $L(\Delta^{Ch.E})$  correspondant à un modèle de Chudley-Elliott dont les distances de saut et coefficients de diffusion ont été fixés à ceux déduits dans le chapitre 4, une lorentzienne phénoménologique  $L(\Delta^{Ch.E} + \Delta^{phe})$  et, dans le cas de l'échantillon  $HPF_6-7.67H_2O$ , une pourcentage  $p$  de protons fixes a été adaptée sur une fenêtre en énergie réduite à  $\pm 0.5 meV$  aux spectres à  $100 \mu eV$  des échantillons.

$$S(Q, \omega) = p \cdot \delta\omega + (1 - p) \cdot \left[ A_0(Q) \cdot L(\Delta^{Ch.E}) + (1 - A_0(Q)) \cdot L(\Delta^{Ch.E} + \Delta^{phe}) \right] \quad [5.XVII]$$

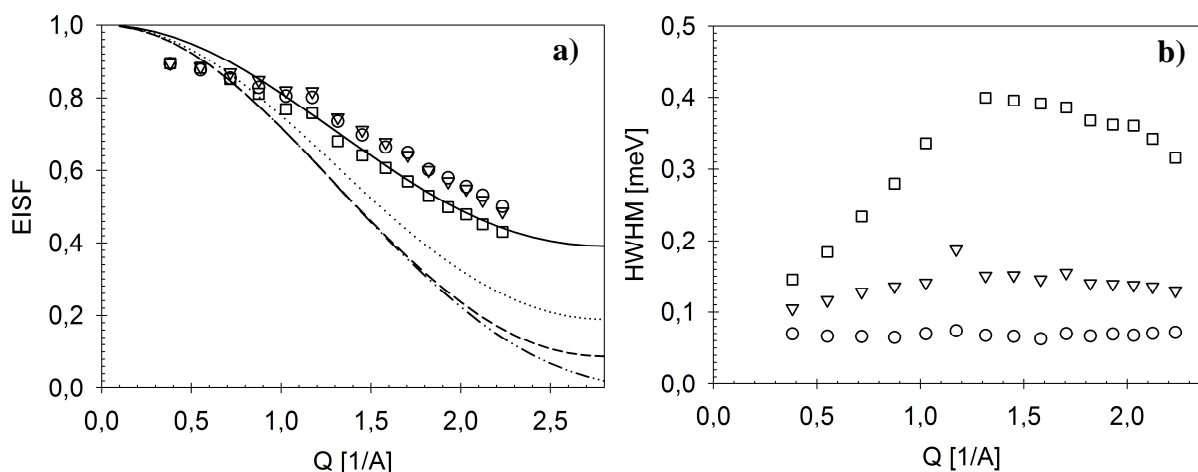
Quels que soient la température et la résolution, cette fonction n'a pas pu être ajustée aux spectres de l'échantillon  $HPF_6-4.7H_2O$ . En revanche, comme en attestent les exemples de la figure 5-1, elle permet une reproduction satisfaisante des spectres de l'échantillon  $HPF_6-7.67H_2O$ .



**Figure 5-7 :** Résultat de l'adaptation (ligne pleine) d'une fonction composée de 20% de protons fixes, d'une lorentzienne correspondant à un modèle de Chudley Elliot dont les paramètres ont été fixés à ceux obtenus dans le chapitre 4 (pointillés) et d'une lorentzienne phénoménologique (tirets) aux spectres à une résolution de  $100 \mu eV$  de l'échantillon  $HPF_6-7.67H_2O$  (croix) à 280K.

Les EISF ainsi que les HWHM correspondant aux mouvements protoniques localisés, sont reportés en fonction du transfert de moment sur la figure 5-2. Les EISF déduits des

spectres à 230K et 255K apparaissent quasi-superposables, et ceux obtenus à 280K, même s'ils présentent des valeurs sensiblement inférieures, peuvent être considérés comme leur étant analogues à l'erreur près. Etant dépendants de la géométrie des mouvements localisés compris dans la lorentzienne phénoménologique, la similarité de leur valeur aux différentes températures semble indiquer l'isolement dans cette lorentzienne des mêmes mouvements aux trois températures. Ils ont alors été comparés à ceux attendus dans le cadre des modèles présentés dans la partie 5-1-1. Conformément à la géométrie des molécules constitutives du réseau clathrate de l'échantillon, les EISF correspondant aux modèles de sauts entre deux et trois sites répartis sur un cercle ont été calculés avec un rayon de ce cercle respectivement égal à  $0,8\text{\AA}$  et  $0,92\text{\AA}$ . Les rayons des sphères intervenant dans les modèles de diffusion rotationnelle et de sauts entre quatre sites tétraédriques ont quant à eux été considérés égaux à la distance entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène d'une même molécule, soit  $0,98\text{\AA}$ . Comme le montre la figure 5-2.a, les EISF attendus dans le cadre des modèles tétraédrique, de diffusion rotationnelle et par sauts entre trois sites répartis sur un cercle présentent des valeurs très inférieures à celles déduites des spectres expérimentaux. En revanche, l'évolution en fonction du transfert de moment de ceux attendus dans le cadre de saut sur deux sites apparaît comparable à celle obtenue expérimentalement aux transferts de moment supérieurs à  $0,5\text{\AA}^{-1}$ .

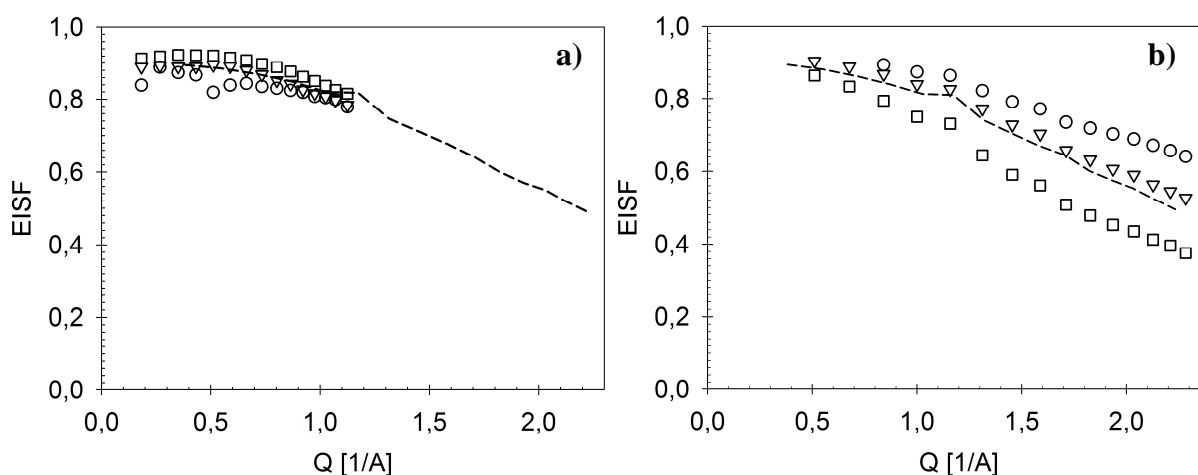


**Figure 5-8 : EISF (a) et HWHM (b) associés aux mouvements localisés des protons déduits de l'adaptation du modèle phénoménologique aux spectres QENS de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  enregistrés à 230K (cercles), 255K (triangles) et 280K (carrés) avec une résolution de  $100\mu\text{eV}$ . Les EISF attendus dans le cadre des modèles de diffusion rotationnelle sur une sphère (tiret pointillés) et de saut entre deux sites (ligne pleine), trois sites (pointillés) et quatre sites tétraédriques (tirets) sont également reportés.**

Dans l'hypothèse de l'attribution de l'élargissement quasiélastique de la lorentzienne phénoménologique à des sauts des protons entre deux sites, l'HWHM correspondant

équivaldrait au double de l'inverse du temps de résidence des protons sur chacun des sites. Les valeurs, indépendantes du transfert de moment, d'environ 0,07meV et 0,13meV respectivement obtenues à 230K et 255K indiqueraient alors des temps de résidence des protons respectivement de l'ordre d'une vingtaine et d'une dizaine de picosecondes. La modification en fonction du transfert de moment de l'WHM obtenue à 280K, qui varie entre 0,15meV et 0,4meV, est délicate à interpréter. Elle semble néanmoins étayer l'hypothèse de la fusion d'une partie de l'échantillon au delà de 275K évoquée dans les chapitres 3 et 4.

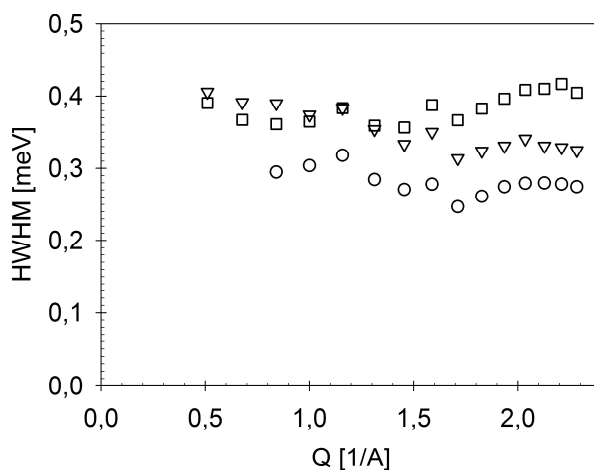
L'élargissement de la fenêtre en énergie à  $\pm 2\text{meV}$  n'engendre aucune modification des EISF et WHM obtenus. Le même modèle phénoménologique décrit par la formule 5-XVII, comportant 20% de protons fixes, une lorentzienne correspondant à un modèle de Chudley-Elliott dont les paramètres ont été fixés à ceux déduits dans le chapitre 4 et une lorentzienne phénoménologique, a alors été adapté aux spectres de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  acquis avec des résolutions de  $15\mu\text{eV}$  et  $300\mu\text{eV}$  sur des fenêtres en énergie respectivement égale à  $\pm 0,35\text{meV}$  et  $\pm 2\text{meV}$ . Les EISF obtenus sont représentés sur la figure 5-3. A la résolution de  $15\mu\text{eV}$ , leurs valeurs apparaissent en accord avec celles déduites des spectres de résolution égale à  $100\mu\text{eV}$ . Il est par ailleurs intéressant de noter qu'elles tendent vers une valeur inférieure à 1 lorsque la valeur du transfert de moment s'approche de 0, ce qui semble indiquer un phénomène de diffusion multiple au cours des expériences.



**Figure 5-3 : EISF déduits de l'adaptation du modèle phénoménologique aux spectres de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  enregistrés à 230K (cercles), 255K (triangles) et 280K (carrés) sur des fenêtres en énergie respectives de  $\pm 0.35\text{meV}$  et  $\pm 2\text{meV}$  pour ceux acquis avec résolutions de  $15\mu\text{eV}$  (a) et  $300\mu\text{eV}$  (b). Les tirets représentent la valeur moyenne de ceux déduits des spectres dont la résolution est de  $100\mu\text{eV}$ .**

Dans le cas des spectres acquis avec une résolution de  $300\mu\text{eV}$ , seuls les EISF obtenus à 255K sont comparables aux résultats de l'analyse des spectres acquis avec une résolution de

100 $\mu$ eV. Ceux déduits des spectres à 230K leur sont sensiblement supérieurs tandis qu'à 280K, leurs valeurs apparaissent nettement inférieures. Les HWHM obtenus pour la lorentzienne phénoménologique sont représentés sur la figure 5-4. Quelle que soit la température, ils présentent des valeurs moyennes nettement supérieures à celles déduites des spectres de 100 $\mu$ eV de résolution, ce qui, associé avec la variation en fonction de la température des facteurs de structure, semble traduit la détection de plusieurs mouvements.



**Figure 5-4 : HWHM de la lorentzienne la plus large du modèle phénoménologique adapté sur une fenêtre en énergie de  $\pm 2$ meV aux spectres de l'échantillon HPF<sub>6</sub>-7.67H<sub>2</sub>O enregistrés à 230K (cercles), 255K (triangles) et 280K (carrés) avec une résolution de 300 $\mu$ eV.**

D'après la littérature, les temps caractéristiques des réorientations de molécules d'eau sont très supérieurs à celles d'ions hydroniums [92]. Dans l'hypothèse de la détection de deux types de mouvements localisés, l'un attribué aux protons des molécules d'eau et l'autre à ceux d'ions hydroniums, l'élargissement quasiélastique le plus faible, celui qui serait le mieux résolu sur les spectres, correspondrait donc aux molécules d'eau. De plus, la proportion de 77% des protons mobiles de l'échantillon HPF<sub>6</sub>-7.67H<sub>2</sub>O appartenant à des molécules d'eau est très supérieure à celle de 23% des protons des ions hydroniums. L'observation des facteurs de structure phénoménologiques obtenus aux différentes résolutions et températures permet alors d'éliminer l'hypothèse de réorientations des molécules d'eau selon des modèles de diffusion rotationnelle sur une sphère, de sauts tétraédriques, et de sauts entre trois sites régulièrement espacés sur un cercle. L'adaptation aux spectres de 300 $\mu$ eV de résolution d'un modèle phénoménologique comprenant 20% de protons fixes, une lorentzienne suivant un modèle de Chudley-Elliot dont les paramètres sont fixés à ceux obtenus dans le chapitre 4 et deux lorentziennes phénoménologique dont l'élargissement de l'une a été imposée égale à celui, présenté sur la figure 5-2, déduit de l'analyse des spectres à 100 $\mu$ eV n'a pas permis

l'obtention de paramètres significatifs. Une approche purement phénoménologique apparaît donc limitée. Néanmoins, les informations obtenues peuvent permettre d'effectuer une sélection des modèles les plus plausibles. L'ensemble des modèles envisageables ainsi que les critères ayant conduit à la sélection de certains d'entre eux seront tout d'abord présentés puis les modèles sélectionnés seront directement adaptés aux spectres expérimentaux de l'échantillon  $\text{HPF}_6\cdot 7.67\text{H}_2\text{O}$  de manière à discriminer celui paraissant le plus à même de décrire la dynamique des mouvements localisés de ses protons. Par ailleurs, l'impossibilité d'adaptation du modèle phénoménologique aux spectres l'échantillon  $\text{HPF}_6\cdot 4.7\text{H}_2\text{O}$  pouvant être attribuée à la présence, mise en évidence dans le chapitre 3, de plusieurs phases en son sein, l'analyse de ses mouvements protoniques apparaît particulièrement complexe et correspond à un cas particulier. L'ensemble des investigations présentées ultérieurement se focalisera donc sur l'échantillon  $\text{HPF}_6\cdot 7.67\text{H}_2\text{O}$ .

## **5-2      Adaptation de modèles aux spectres QENS**

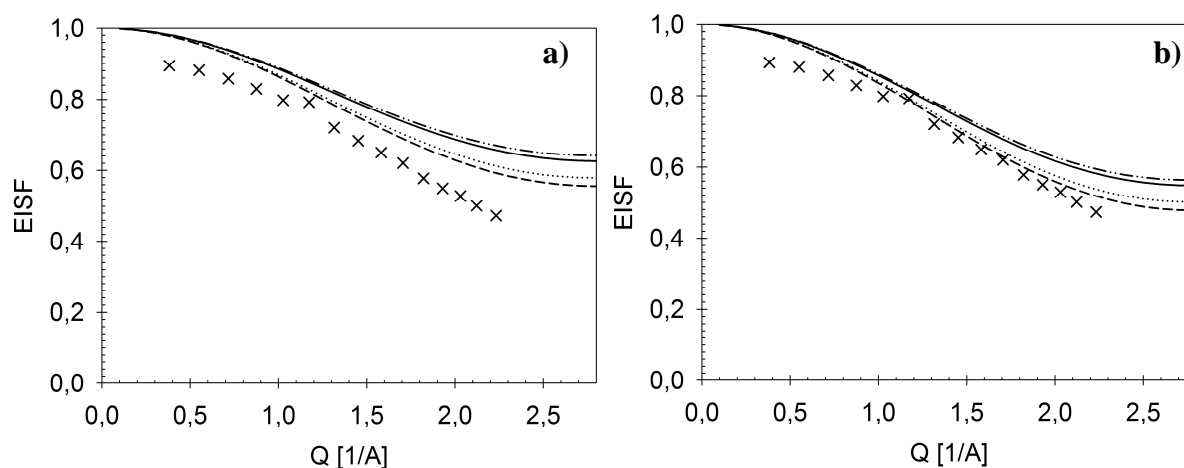
### **5-2-1      Sélection des modèles le plus plausibles**

En accord avec les résultats présentés dans les chapitres précédents, l'ensemble des modèles testés afin de représenter la dynamique des protons de l'échantillon  $\text{HPF}_6\cdot 7.67\text{H}_2\text{O}$  présente un pourcentage de 20% de protons fixes et une lorentzienne associée aux mouvements à longue distance des protons suivant un modèle de Chudley-Elliot dont les paramètres ont été imposés égaux à ceux déduits dans le chapitre 4. Une deuxième lorentzienne concernant une proportion de 77% des protons mobiles, en accord avec le pourcentage attendu dans un clathrate de structure s-VII, caractérise les réorientations des molécules d'eau et, enfin, une troisième lorentzienne, les réorientations des ions hydroniums. D'après la littérature, le transfert de proton d'un oxygène à un autre est caractérisé par des temps au moins un ordre de grandeur inférieur à celui des réorientations moléculaires [70]. L'élargissement quasiélastique qu'il engendre peut alors raisonnablement être supposé très large par rapport à la fenêtre en énergie considérée, et l'ensemble des modèles testés n'a par conséquent considéré que les seules réorientations des ions hydroniums.

Comme la figure 5-2 l'a mis en évidence, dans l'hypothèse selon laquelle les molécules d'eau et les ions hydroniums connaîtraient des réorientations identiques, seul un modèle de réorientations par sauts sur deux sites permettrait de reproduire les facteurs de structure obtenus lors de l'étude phénoménologique des spectres. Par ailleurs, si une réorientation des molécules d'eau suivant un modèle de saut de leurs protons entre deux sites demeure



envisageable, cette étude a permis d'éliminer l'hypothèse de réorientations de ces molécules suivant les modèles tétraédrique, de diffusion rotationnelle sur une sphère et par sauts entre trois sites équidistants. Les molécules d'eau présentant des axes  $C_2$  et  $C_3$  le long de leur liaisons OH, des sauts de l'un de leur deux protons entre deux sites ou entre trois sites équidistants tandis que leur second proton demeure fixe sont également concevables. Aucune information n'étant connue à propos des ions hydroniums, ils seront considérés susceptibles de se réorienter suivant des modèles de sauts sur deux sites, entre trois sites répartis régulièrement sur un cercle et sur quatre sites tétraédriques. Ces ions possédant également des axes  $C_3$  le long de leurs liaisons OH, la réorientation de deux de leurs protons suivant un modèle de sauts entre trois sites, tandis que le troisième reste fixe sera également envisagée.

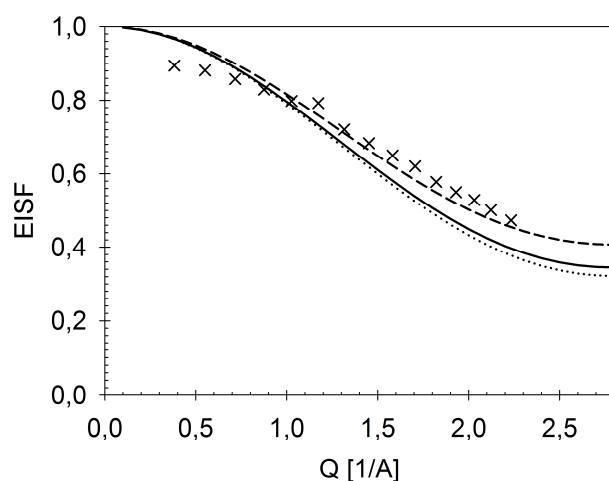


**Figure 5-5 :** Comparaison des EISF déduits de l'analyse phénoménologique des spectres à  $100\mu\text{eV}$  moyenné sur les trois températures (croix) à ceux attendus en supposant que l'un des protons des molécules d'eau demeure fixe tandis que l'autre effectue des sauts entre deux (a) ou trois (b) sites et que les ions hydroniums connaissent des réorientations par sauts de l'ensemble de leurs protons sur deux sites (lignes pleines), trois sites (pointillés) ou quatre sites tétraédriques (tirets), ou de seulement deux de leurs protons sur trois sites, le troisième demeurant fixe (tirets pointillés).

Les EISF correspondant à différents modèles combinant tous les mouvements envisagés pour les molécules d'eau avec tous ceux considérés possibles pour les ions hydroniums ont été calculés pour des distances de saut de  $1,6\text{\AA}$ , conformément à la géométrie de ces molécules [53,118]. Comme le met en évidence la figure 5-5.a, quel que soit le modèle suivant lequel les ions hydroniums se réorientent, l'hypothèse consistant à supposer l'un des protons des molécules d'eau fixe tandis que le second effectue des sauts entre deux sites correspond à des EISF supérieurs à ceux déduits de l'analyse phénoménologique. De même, la réorientation d'un proton des molécules d'eau entre trois sites équidistants tandis que leur

second proton est fixe présenterait des facteurs de structure apparaissant surestimés sur la figure 5-5.b par rapport aux données expérimentales, et cela quel que soit le modèle envisagé pour les ions hydroniums.

La figure 5-6 présente les EISF correspondant à des modèles incluant la réorientation des molécules d'eau par sauts de leurs protons sur deux sites et la réorientation des ions hydroniums suivant des modèles de saut entre quatre sites tétraédrique, de l'ensemble de leurs protons entre trois sites ou de seulement deux de leurs protons entre trois sites, le troisième proton étant fixe. Les EISF de l'ensemble de ces trois modèles apparaissent sensiblement inférieurs à ceux obtenus lors de l'étude phénoménologique. Cette différence pouvant être imputable à une résolution approximative des mouvements de réorientations les plus rapides, ceux des ions hydroniums, l'ensemble de ces modèles apparaît susceptible d'offrir une représentation acceptable des mouvements localisés des protons de l'échantillon.



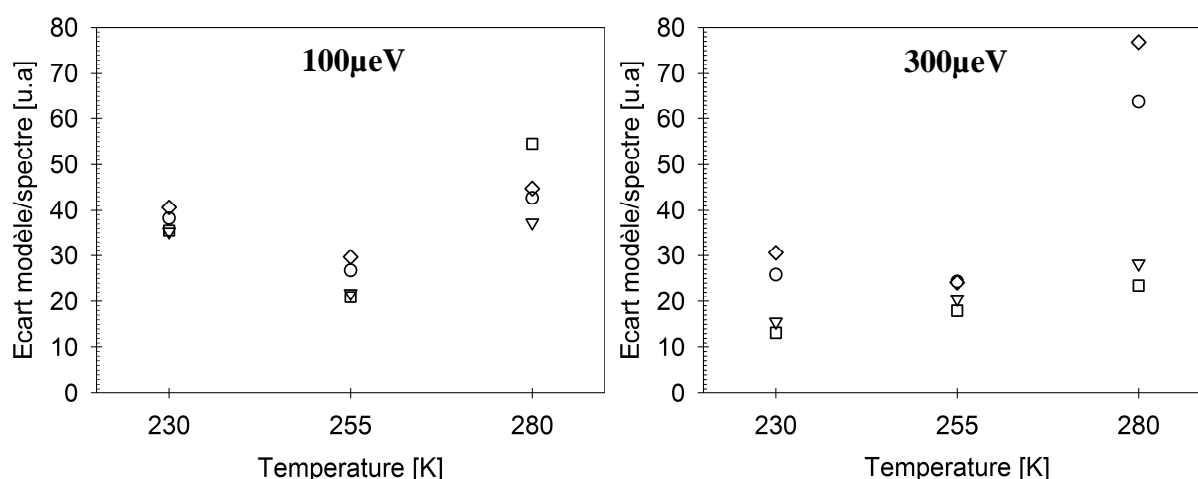
**Figure 5-6 :** Comparaison des EISF déduits de l'analyse phénoménologique des spectres à 100 $\mu$ eV moyenné sur les trois températures (croix) à ceux attendus en supposant que la réorientation des molécules d'eau suit un modèle de sauts de proton entre deux sites et que les ions hydroniums connaissent des réorientations par sauts de l'ensemble de leurs protons sur trois sites (lignes pleines) ou quatre sites tétraédriques (pointillés), ou encore de deux de leurs protons sur trois sites, le troisième demeurant fixe (tirets).

Seuls quatre modèles seront donc adaptés aux spectres expérimentaux de l'échantillon HPF<sub>6</sub>-7.67H<sub>2</sub>O. L'ensemble de ces modèles comprend 20% de protons fixes, une lorentzienne associée aux mouvements à longue distance des protons suivant un modèle de Chudley-Elliott avec des paramètres égaux à ceux déduits de l'analyse du chapitre 4, une lorentzienne associée aux réorientations des molécules d'eau dont le facteur de structure est imposé correspondre à un modèle de saut sur deux sites et, enfin une lorentzienne associée aux réorientations des ions hydroniums dont le facteur de structure diffère suivant le modèle :

- Dans le **modèle A**, il décrit des réorientations suivant un modèle de saut entre deux sites
- Dans le **modèle B**, il correspond à un modèle de saut entre trois sites équidistants
- Dans le **modèle C**, il s'agit d'un modèle de saut entre quatre sites tétraédriques.
- Dans le **modèle D**, il représente un modèle de saut de deux de leurs protons entre trois sites équidistants tandis que le troisième proton est fixe.

### 5-2-2 Ajustement des taux de saut des protons

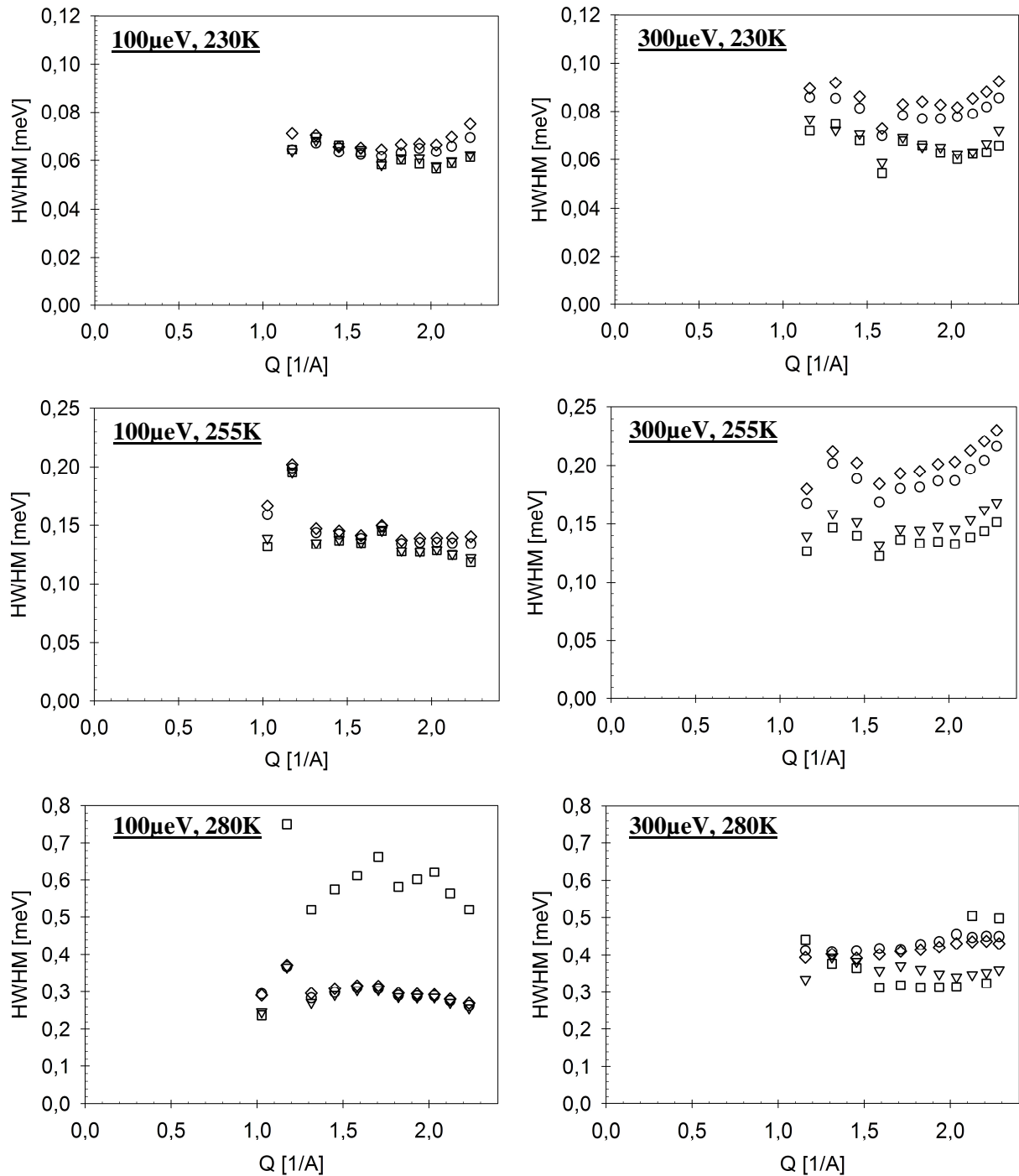
Les quatre modèles sélectionnés, dont les distances de sauts ont tout d'abord été fixées à 1.6Å, ont été adaptés aux spectres de résolution égale à 100µeV et 300µeV sur des fenêtres en énergie respectivement égales à ±1.5meV et ±2meV. Tous permettent une reproduction satisfaisante des données aux valeurs de transfert de moment supérieures à 1Å<sup>-1</sup>. Les valeurs moyennes, obtenues pour chacun des modèles à chaque température, du facteur  $\chi^2$  quantifiant l'écart entre les données et la fonction leur étant adaptée sont reportés sur la figure 5-7. Leur observation indique que, quelles que soient la température et la résolution des spectres, les spectres apparaissent sensiblement moins bien reproduits par les modèles A et D que par les modèles B et C, à l'exception notable du cas du spectre enregistré avec une résolution de 100µeV à 280K.



**Figure 5-7 :** Ecart, moyenné à chaque température sur toutes les valeurs de transfert de moment, entre les spectres enregistrés avec des résolutions de 100µeV et 300µeV et les modèles A (cercles), B (triangles), C (carrés) et D (losanges) qui leur sont adaptés.

Les HWHM associées aux réorientations des molécules d'eau déduites de l'adaptation de chacun de ces quatre modèles aux spectres expérimentaux sont présentés sur la figure 5-8. A la résolution de 100µeV, quel que soit le modèle, leurs valeurs tendent vers une valeur moyenne de 0,064±0,01meV à 230K et de 0,136±0,01meV à 255K. L'ensemble des modèles

représentant les réorientations des molécules d'eau suivant des sauts de leurs protons entre deux sites, ces HWHM correspondent à des temps de résidence des protons sur chacun des deux sites de 20,3ps à 230K et de 9,7ps à 255K.



**Figure 5-8 : HWHM de la composante QENS associée aux réorientations des molécules d'eau déduites de l'adaptation des modèles A (cercles), B (triangles), C (carrés) ou D (losanges) aux spectres expérimentaux enregistrés à 230K, 255K et 280K avec des résolutions de 100µeV ou 300µeV.**

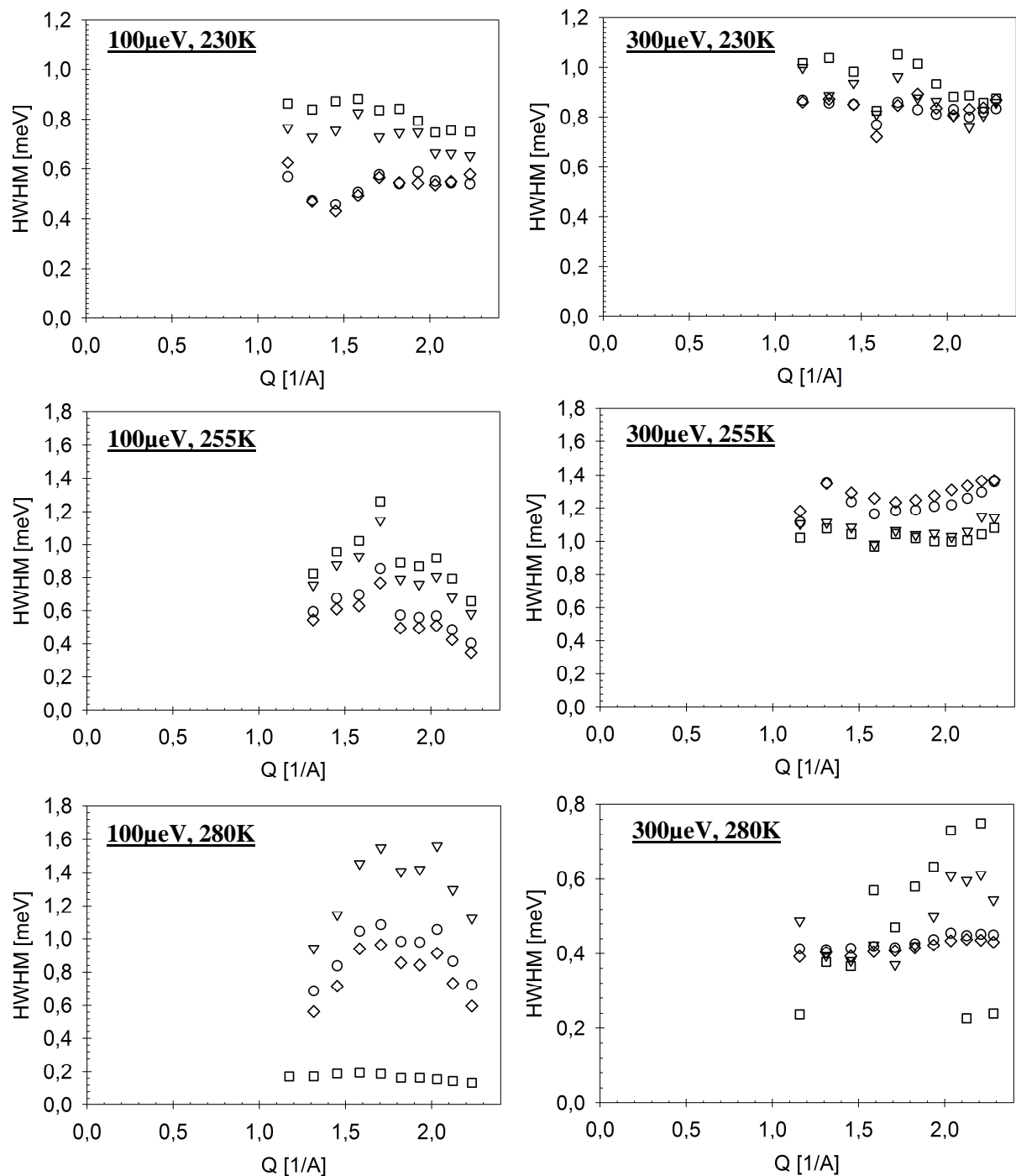
Les valeurs obtenues à la résolution de  $300\mu\text{eV}$  apparaissent similaires dans le cas des modèles B et C. En revanche, l'erreur par rapport aux valeurs moyennes apparaît plus importante pour les modèles A et D. Cela peut d'une part être relié au plus important écart par rapport aux données de ces deux modèles, et tend d'autre part à signaler une meilleure détection des mouvements liés aux réorientations des molécules d'eau sur les spectres à  $100\mu\text{eV}$  que sur les spectres à  $300\mu\text{eV}$ .

A 280K, les HWHM déduites de l'adaptation du modèle C aux spectres expérimentaux enregistrés avec une résolution de  $100\mu\text{eV}$  apparaissent très supérieures à celles obtenues pour les autres modèles. Celles déduites de l'adaptation des modèles A, B et D apparaissent en parfait accord en elles, cependant, leurs valeurs augmentent en fonction du transfert de moment et sont, de plus, globalement inférieures à celle d'environ  $0,4\text{meV}$  déduite quel que soit le modèle des spectres enregistrés avec une résolution de  $300\mu\text{eV}$ . Cela semble indiquer une meilleure détection des réorientations des molécules d'eau à 280K sur les spectres à  $300\mu\text{eV}$  que sur ceux à  $100\mu\text{eV}$ . L'HWHM liée à ces réorientations peut donc être supposée de l'ordre de  $0,4\text{meV}$  à 280K, ce qui correspond à des temps de résidence des protons sur chacun des deux sites sur lesquels ils sautent de l'ordre  $3,3\text{ps}$ .

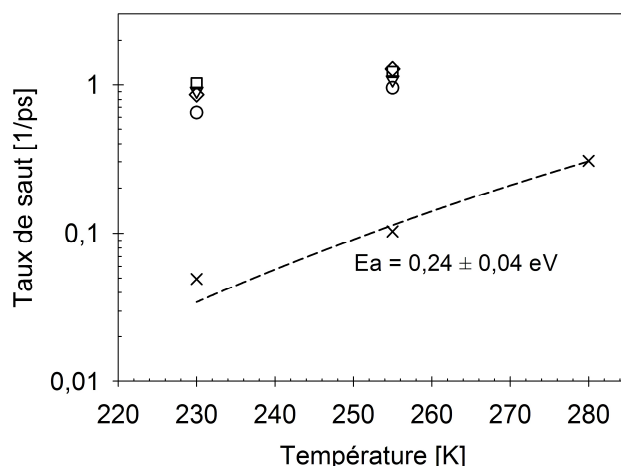
Comme la figure 5-9 le met en évidence, quelle que soit le modèle utilisé et la température, les réorientations des ions hydroniums semblent être mieux résolues à la résolution de  $300\mu\text{eV}$  qu'à celle de  $100\mu\text{eV}$ . Les HWHM obtenues différant légèrement en fonction du modèle utilisé, leurs valeurs moyennes à chaque température ont été calculées séparément pour chaque modèle à partir des valeurs déduites des spectres de  $300\mu\text{eV}$  de résolution. Dans le cas des modèles B et C, elles ont été déterminées de l'ordre de  $0,9\text{meV}$  à 230K et  $1,07\text{meV}$  à 255K, ce qui correspondrait respectivement à des temps de résidence de  $1,1\text{ps}$  et  $0,92\text{ps}$  dans le cadre d'un modèle de réorientations des ions hydroniums entre trois sites régulièrement espacés sur un cercle (modèle B), et de  $0,98\text{ps}$  et  $0,82\text{ps}$  dans le cadre d'une modèle de sauts entre quatre sites tétraédriques (modèle C). Dans le cas des modèles A et D, la valeur moyenne des HWHM est quant à elle égale à  $0,85\text{meV}$  à 230K et  $1,26\text{meV}$  à 255K, ce qui correspondrait cette fois à des temps de résidence moyen de  $1,55\text{ps}$  et  $1,04\text{ps}$  sur chacun des deux sites du modèle A, et de  $1,16\text{ps}$  et  $0,78\text{ps}$  sur les trois sites du modèle D.

A 280K, la valeur de  $0,4\text{meV}$  obtenue quel que soit le modèle correspond exactement à celle de l'HWHM liée aux réorientations des molécules d'eau à la même température. Cela laisse supposer une mauvaise résolution de l'élargissement quasiélastique dû aux mouvements des ions hydroniums à cette température, même sur les spectres enregistrés à une résolution de

300 $\mu$ eV. Les taux de sauts des protons des molécules d'eau et des ions hydroniums obtenus pour les différents modèles sont récapitulés en fonction de la température sur la figure 5-10.



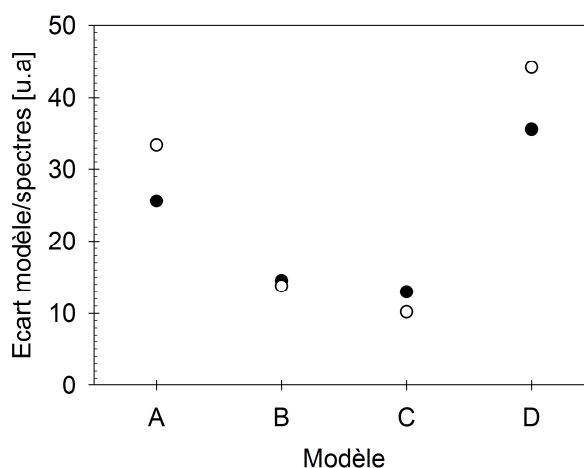
**Figure 5-9 : HWHM de la lorentzienne associée aux réorientations des ions hydroniums déduites de l'adaptation des modèles A (cercles), B (triangles), C (carrés) ou D (losanges) aux spectres expérimentaux enregistrés à 230K, 255K et 280K avec des résolutions de 100 $\mu$ eV et 300 $\mu$ eV.**



**Figure 5-10 : Evolution en température des taux de sauts des protons des molécules d'eau (croix) et des protons des ions hydroniums dans le cadre des modèles A (cercles), B (triangles), C (carrés) et D (losanges).**

### 5-2-3 Ajustement des distances de saut des protons

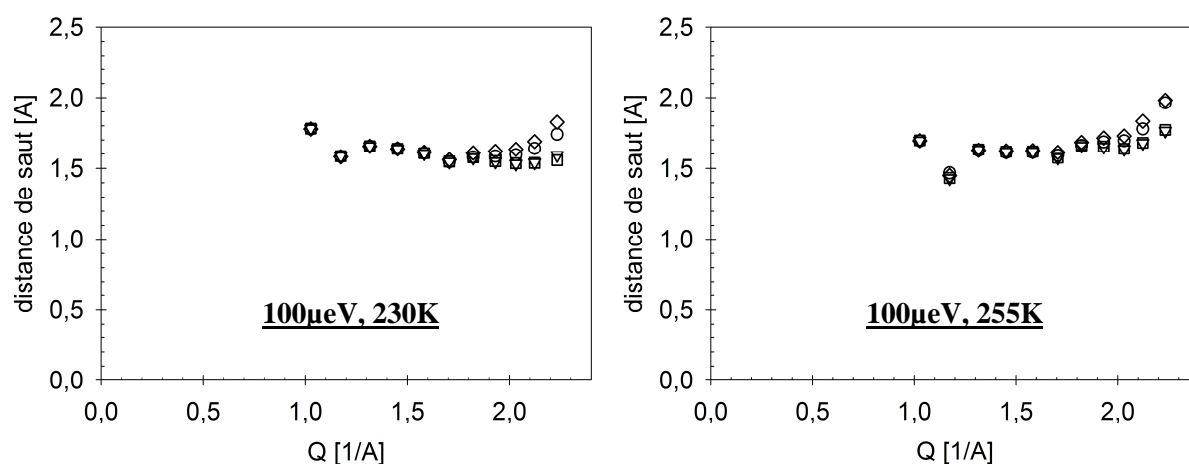
Les taux de sauts des protons et des ions hydroniums ont été fixés aux valeurs récapitulées sur la figure 5-10 dans chacun des quatre modèles, puis ceux-ci ont été adaptés dans les mêmes conditions que lors de l'adaptation précédentes aux spectres à 230K et 255K en ajustant cette fois les distances de sauts des protons. Si l'ensemble des modèles a permis une reproduction satisfaisante des spectres enregistrés à 100 $\mu$ eV, un plus important écart des modèles A et D aux spectres enregistrés à 300 $\mu$ eV est observable quelle que soit la température sur la figure 5-11.



**Figure 5-11 : Ecart moyen sur toutes les valeurs de transfert de moment des différents modèles par rapport aux spectres enregistrés avec une résolution de 300 $\mu$ eV à 230K (cercles pleins) et 255K (cercles vides).**

Comme en attestent les exemples de la figure 5-12, quel que soit le modèle adapté aux spectres expérimentaux, les distances de saut des protons des molécules d'eau ont été

déterminées égales en moyenne  $1,6\text{\AA}$ , ce qui est en accord avec la valeur attendue d'après la géométrie de ces molécules. Les distances de sauts des protons des ions hydroniums, reportées sur la figure 5-13, ont respectivement été obtenues de l'ordre de  $1,82\text{\AA}$  et  $1,66\text{\AA}$  dans le cas de l'adaptation des modèles B et C aux spectres expérimentaux. En revanche, l'adaptation des modèles A et D aux spectres conduit à l'obtention de valeurs, également reportées sur la figure 5-13, ne présentant pas de sens physique. En effet, quelles que soient la température et la résolution, elles apparaissent supérieures à  $2\text{\AA}$  et, de plus, il n'a pas été possible de déterminer une distance de saut moyenne indépendante du transfert de moment à  $255\text{K}$ .

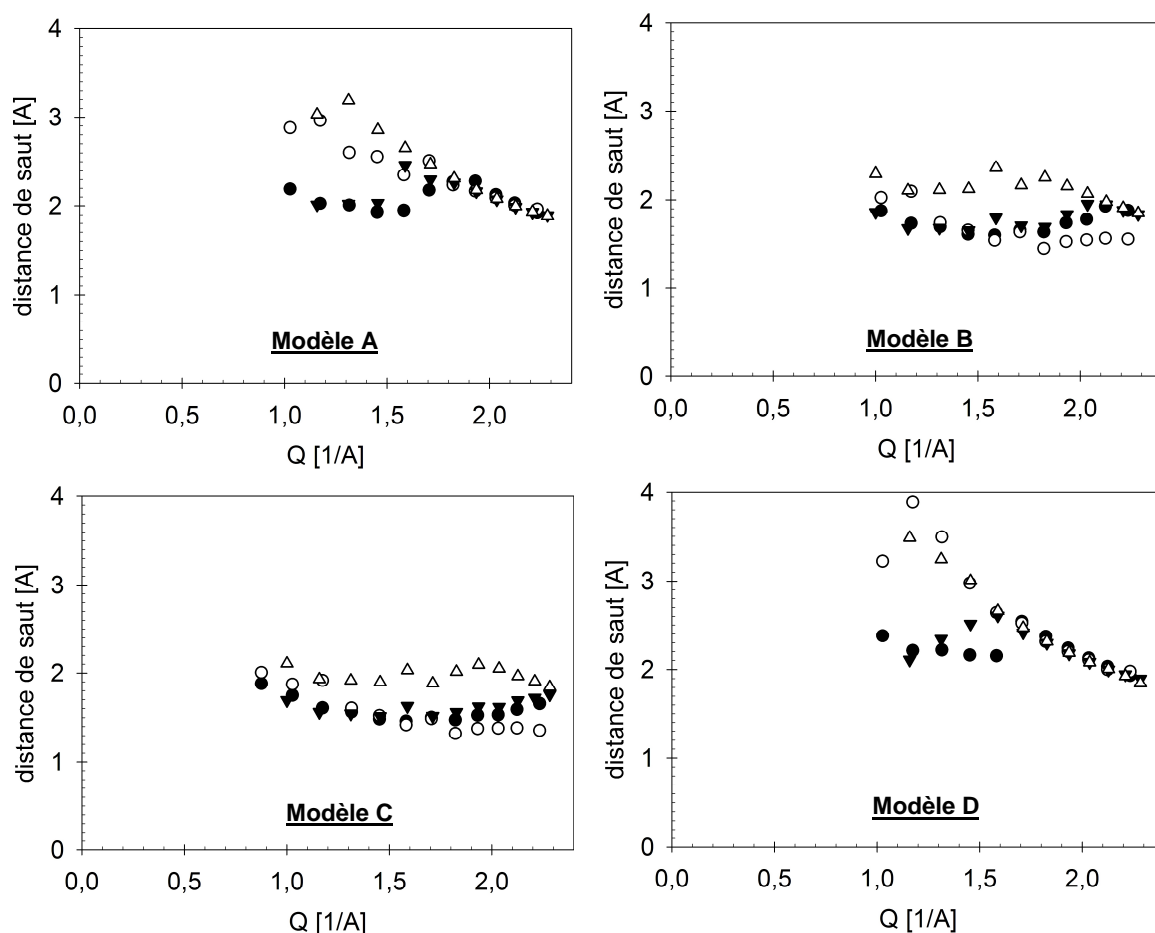


**Figure 5-12 : Distances de saut des protons de molécules d'eau obtenues par l'adaptation des modèles A (cercles), B (triangles), C (carrés) et D (losanges) aux spectres enregistrés à  $230\text{K}$  et  $255\text{K}$  avec une résolution de  $300\mu\text{eV}$ .**

L'adaptation de ces deux modèles aux spectres a été réitérée en fixant l'ensemble des paramètres associés aux réorientations des modèles d'eau aux valeurs précédemment déterminées de manière à n'ajuster que les paramètres concernant les ions, puis, en imposant de surcroît leur constance en fonction du transfert de moment. Néanmoins, quelles que soient les conditions d'adaptation utilisées, ni le modèle A ni le modèle D n'a permis une reproduction satisfaisante des spectres expérimentaux avec des distances de sauts des protons des ions hydroniums présentant un sens physique. Ces modèles, comprenant respectivement la réorientation des ions hydroniums suivant des sauts de l'ensemble de leur protons entre deux sites (modèle A) ou de deux de leurs protons entre trois sites équidistants tandis que leur troisième proton demeure fixe (modèle D), ne semblent donc pas pouvoir décrire les mouvements localisés des protons de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  étudié à  $230\text{K}$  et  $255\text{K}$ . Les modèles B et C demeurent quant à eux tout les deux plausibles. Néanmoins, le modèle C apparaît permettre à la fois la meilleure reproduction des spectres et l'obtention des distances



de saut des protons les plus proches de celles attendues. Autrement dit, si la réorientation des ions hydroniums suivant un modèle de saut de leurs protons entre trois sites distants de  $1,82\text{\AA}$  n'est pas à exclure, un modèle de saut entre quatre sites tétraédriques distants de  $1,66\text{\AA}$  semble plus probable.



**Figure 5-13 : Distances de saut des protons des ions hydroniums déduites de l'adaptation des différents modèles aux spectres enregistrés à 230K (symboles pleins) et 255K (symboles vides) avec des résolutions de  $100\mu\text{eV}$  (cercles) et  $300\mu\text{eV}$  (triangles).**

D'après les résultats obtenus, les mouvements localisés des protons de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  à 230K et 255K semblent finalement pouvoir être décrits par un modèle incluant des sauts entre deux sites distants de  $1,6\text{\AA}$  pour les 77% d'entre eux appartenant à des molécules d'eau et entre quatre sites tétraédriques distants de  $1,66\text{\AA}$  pour les 23% restants. A 280K, quelle que soit la résolution utilisée, seul le plus faible des élargissements quasiélastiques attribués aux mouvements localisés des protons a pu être distingué. Ses facteurs de structure semblent en accord avec un modèle de saut des protons entre deux sites distants de  $1,6\text{\AA}$ , et ses HWHM correspondent à des taux de sauts de l'ordre de  $0,3\text{ns}^{-1}$ , ce qui

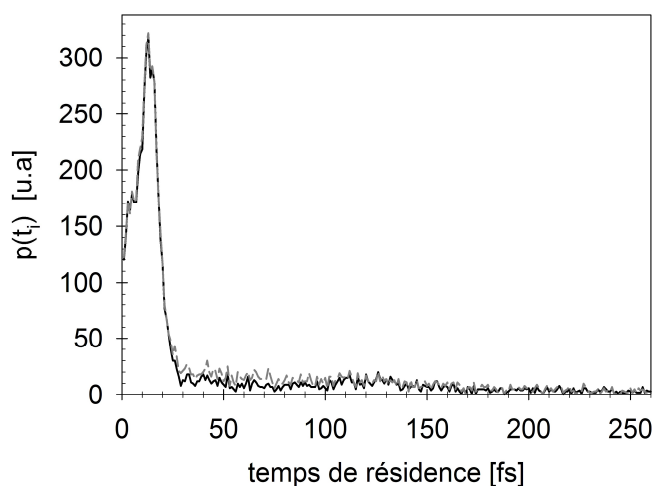
coïncide avec la valeur attendue d'après l'évolution en température de ceux attribué aux molécules d'eau (cf Fig. 5-10).

### **5-3      Etude des simulations DFT**

#### **5-3-1      Analyse des trajectoires**

Dans le but d'assigner chaque proton à un oxygène à chaque pas de temps des simulations DFT, et de reconstruire ainsi les espèces moléculaires constitutives du système simulé, deux critères ont été définis. Le premier se base sur une distance oxygène-hydrogène maximum choisie égale à 1,3Å d'après les fonctions de distribution radiale des atomes d'oxygène et d'hydrogène de la figure 3.21, et le second consiste en la sélection du l'oxygène le plus proche d'un proton lorsque deux oxygènes distincts peuvent lui être associés. Quelle que soit la température, cette assignation a permis de distinguer tout au long des simulations dix molécules d'eau et deux ions hydroniums, ce qui correspond à une attribution de 77% des protons à des molécules d'eau et 23% des protons à des ions hydroniums.

Le nombre de pas de temps consécutifs durant lesquels chaque proton demeure assigné à chaque oxygène a été relevé pour chaque proton, ce qui a permis d'estimer des temps de résidence des protons sur les atomes d'oxygène entre ce qui s'apparente à leur transfert d'un oxygène à un autre. Le nombre de fois où ce temps de résidence a été obtenu égal à une valeur  $t_i$  a ensuite été décompté pour chaque simulation et les distributions des temps de résidence des protons  $p(t_i)$  sur les molécules d'eau et sur les ions hydroniums ont été calculées. Les histogrammes des temps de résidence des protons sur les molécules d'eau et les ions hydroniums ainsi obtenus, dont ceux à 230K sont représentés sur la figure 5-14, sont apparus quasi-superposables pour ces deux types de molécules.



**Figure 5-14 : Histogramme des temps de résidence des protons sur les oxygènes des molécules d'eau (trait plein noirs) et des ions hydroniums (tirets gris) au cours de la simulation à 230K.**

Quels que soit le type de molécule considéré, ils présentent un pic à une valeur d'environ 6fs pouvant correspondre à l'oscillation d'un proton entre deux oxygènes qui serait alors identique dans le cas des molécules d'eau et des ions hydroniums. Par ailleurs, quelle que soit la température, le temps caractéristique du transfert de proton d'un oxygène à un autre à l'origine de la diffusion à longue distance des protons peut être supposé très inférieur à 0,5ps. Ce transfert de proton impliquerait alors des énergies supérieures à 1,3meV, c'est-à-dire un élargissement quasiélastique très large par rapport aux fenêtres en énergies utilisées lors des expériences QENS, ce qui corrobore l'hypothèse de l'absence d'observation de phénomènes de transferts de protons supposée lors de l'interprétation des spectres QENS des échantillons étudiés expérimentalement.

### 5-3-2 Calcul des lois de diffusion intermédiaires

L'évolution temporelle de la position  $\vec{r}_i(t)$  d'un proton  $i$  se décompose comme la somme d'une composante  $\vec{g}_i(t)$  liée à la position du centre de masse de la molécule à laquelle il appartient et d'une composante  $\vec{a}_i(t)$  correspondant aux réorientations de cette molécule :

$$\vec{r}_i(t) = \vec{a}_i(t) + \vec{g}_i(t) \quad [5. XVIII]$$

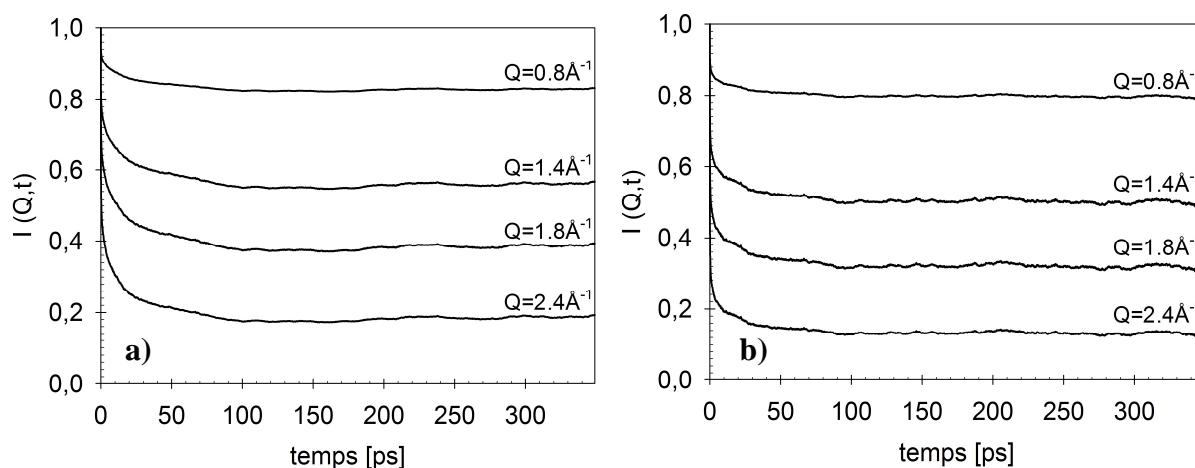
Seuls les mouvements protoniques associés aux réorientations moléculaires ont pu être caractérisés expérimentalement. Afin que les résultats issus des simulations puissent leur être comparés, les lois de diffusion intermédiaires  $I(Q, t)$  correspondant aux trajectoires des protons des molécules d'eau et des ions hydroniums ont été calculées à l'aide du logiciel nMoldyn de manière à ne tenir compte que des vecteurs  $\vec{a}_i(t)$  suivant la formule 5-XIX.

$$I(Q, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle \exp(-i\vec{Q}\vec{a}_i(0)) \cdot \exp(i\vec{Q}\vec{a}_i(t)) \rangle \quad [5 - XIX]$$

Par ailleurs, un pas de temps de 40fs a été employé lors du calcul des lois de diffusion intermédiaires de manière à également s'affranchir des mouvements d'oscillations des protons entre deux atomes d'oxygène. Les lois de diffusion intermédiaires, des molécules d'eau d'une part, et des ions hydroniums d'autre part, obtenues à 255K pour quelques valeurs de transferts de moment sont représentées sur la figure 5-15.

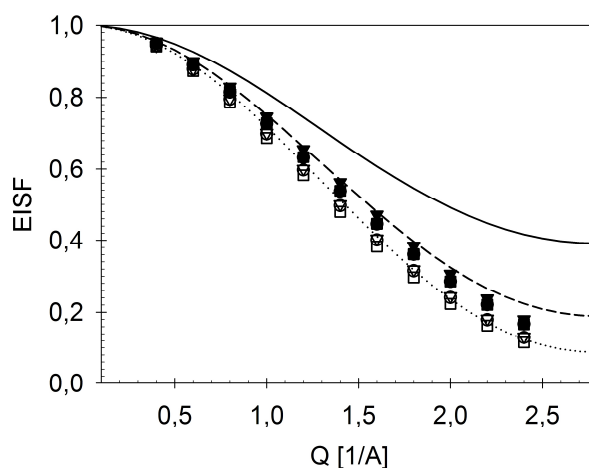
Comme cela a été expliqué dans le chapitre 2, la loi de diffusion intermédiaire renseigne sur les temps de relaxation des mouvements protonique. Par ailleurs, sa limite aux temps infinis correspond à l'EISF associé aux mouvements localisés.

$$EISF(Q) = \lim_{t \rightarrow \infty} I(Q, t) \quad [5. XX]$$



**Figure 5.15: Lois de diffusion intermédiaires des molécules d'eau (a) et des ions hydroniums (b) déduites pour quelques valeurs de transfert de moment de la simulation à 255K.**

De manière à extraire les EISF associés aux mouvements localisés des protons des molécules d'eau d'une part et des ions hydroniums d'autre part, une asymptote aux plus grandes valeurs de temps a été adaptée à leurs lois de diffusion intermédiaires obtenues pour les différents transferts de moment. Pour chaque type de molécules, les valeurs obtenues, reportées sur la figure 5-16, sont en accord aux différentes températures. Par ailleurs, il est intéressant de noter que les EISF déduits dans le cas des molécules d'eau apparaissent sensiblement supérieures à ceux des ions hydroniums.



**Figure 5-16 : Comparaison des EISF des molécules d'eau (symboles pleins) et des ions hydroniums (symboles vides) calculés à partir des trajectoires à 230K (cercles), 255K (triangles) et 300K (carrés) à ceux attendus dans le cadre de saut de 1,6Å des protons entre deux sites (ligne pleine), trois sites (tirets) et quatre sites tétraédriques (pointillés).**

Ces facteurs de structure ont été comparés avec ceux attendus dans le cadre de réorientations de molécules d'eau suivant des modèles de sauts de protons entre deux sites, trois sites et quatre sites tétraédriques, calculés avec des distances de sauts de 1,6Å. Comme cela est mis en évidence sur la figure 5-16, les modèles de sauts sur deux ou trois sites

correspondent à des valeurs supérieures à celles obtenues. En revanche, un modèle de réorientations par sauts des protons entre quatre sites tétraédriques semble en excellent accord avec les valeurs obtenues, en particulier dans le cas des ions hydroniums. Un tel modèle a donc été adapté en ajustant la distance de sauts des protons à l'évolution en fonction du transfert de moment des facteurs de structure, des molécules d'eau d'une part, et des ions hydroniums d'autre part, moyennés sur les trois températures. Ce modèle permet une excellente reproduction des données issues de la DFT avec des distances de sauts des protons des molécules d'eau et des ions hydroniums respectivement de l'ordre de 1,47Å et 1,61Å. Conformément aux observations expérimentales, les molécules d'eau présentent donc des EISF supérieurs et une distance de saut des protons plus faible que les ions hydroniums. De plus, ces derniers semblent connaître des réorientations par sauts de leurs protons entre quatre sites tétraédriques, ce qui correspond aux résultats expérimentaux.

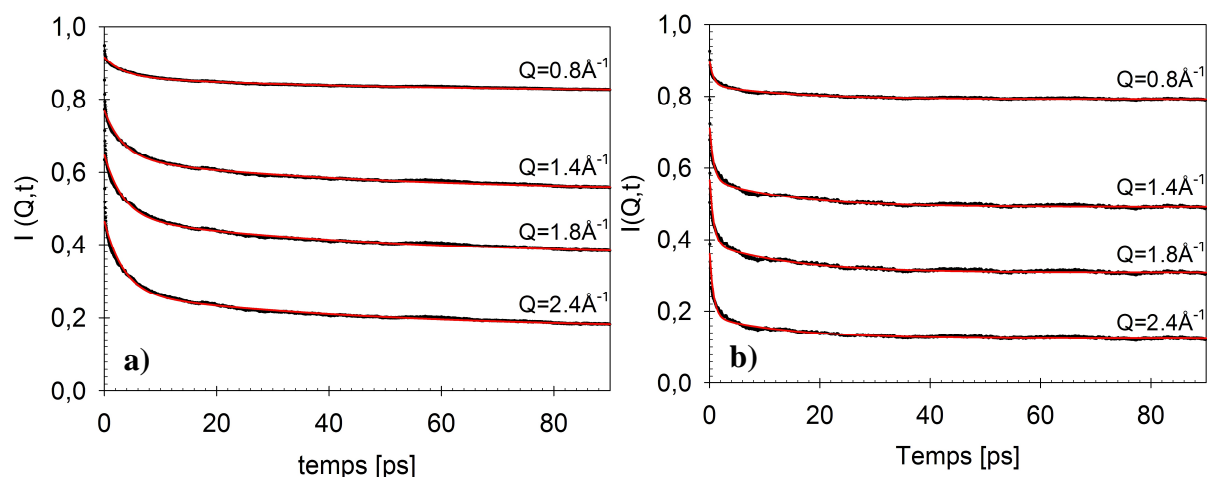
Quelle que soit la température, ni les lois de diffusion intermédiaires des molécules d'eau ni celles des ions hydroniums n'ont cependant pu être convenablement reproduites par une fonction décrivant un unique phénomène de relaxation suivant la formule 5-XXI :

$$I(Q, t) = A_0(Q) + [1 - A_0(Q)] \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad [5.XXI]$$

où  $A_0(Q)$  et  $\tau$  désignent respectivement l'EISF et le temps de relaxation des mouvements localisés des protons. En supposant la coexistence de deux types de processus relaxationnels distincts, une fonction phénoménologique donnée par la formule 5.XXII a alors été adaptée entre 0 et 100ps aux lois de diffusion intermédiaires des deux types de molécules.

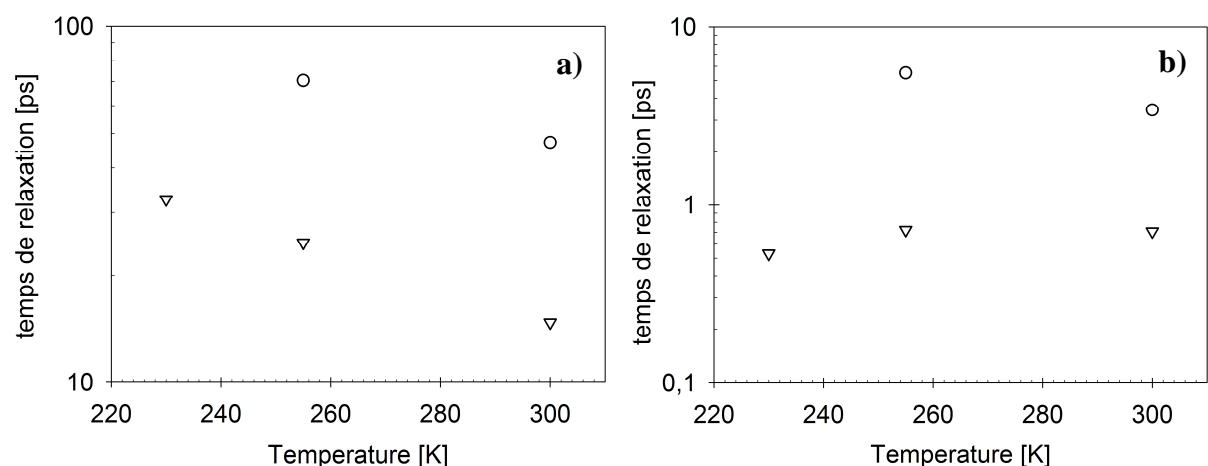
$$I(Q, t) = A_0(Q) + A_1(Q) \cdot e^{\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)} + A_2(Q) \cdot e^{\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)} \quad [5.XXII]$$

Les temps de relaxation  $\tau_1$  et  $\tau_2$  ont été imposés invariants en fonction de la valeur du transfert de moment à chaque température. Comme en attestent les exemples de la figure 5-17, ce type de fonction permet une reproduction satisfaisante de l'évolution en fonction du temps des lois de diffusion intermédiaires des deux types de molécules. Les deux temps de relaxation  $\tau_1$  et  $\tau_2$  déduits dans le cas des deux types de molécules, sont reportés sur la figure 5-18, à l'exception de ceux obtenus à 230K pour les molécules d'eau dont les marges d'erreur se sont avérées très importantes. Le processus de relaxation le plus rapide implique des temps de l'ordre de  $5,51 \pm 0,027$ ps à 255K et  $3,43 \pm 0,014$ ps à 300K dans le cas des molécules d'eau contre des valeurs respectivement égales à  $0,72 \pm 0,005$ ps et  $0,70 \pm 0,005$ ps aux mêmes températures dans le cas des ions hydroniums.



**Figure 5-17 : Résultat de l'adaptation de la fonction phénoménologique (lignes rouges) donnée par la formule 5.XXII aux lois de diffusion intermédiaires (lignes noires) des molécules d'eau (a) et des ions hydroniums (b) à 300K.**

Il pourrait être associé aux fluctuations des positions des protons de chaque espèce moléculaire, tandis que le processus de relaxation le plus lent correspondrait aux réorientations moléculaires. Les temps associés à ce dernier égalent  $70 \pm 1$  ps à 255K et  $47,17 \pm 0,47$  ps à 300K pour les molécules d'eau contre  $24,63 \pm 0,06$  ps à 255K et  $14,17 \pm 0,07$  ps à 300K pour les ions hydroniums. Ces valeurs apparaissent globalement inférieures à celles déduites de l'analyse des spectres QENS expérimentaux, cependant, quel que soit le processus de relaxation considéré, les temps de relaxation associés aux molécules d'eau sont plus longs que ceux des ions hydroniums, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux.



**Figure 5-18 : Temps de relaxation des processus 1 (a) et 2 (b) déduits des lois de diffusion intermédiaire des molécules d'eau (cercles) et des ions hydroniums (triangles).**

## Conclusion:

L'étude des spectres QENS enregistrés aux résolutions de  $100\mu\text{eV}$  et  $300\mu\text{eV}$  de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  a permis de distinguer deux types de mouvements localisés des protons. Le premier concerne 77% des protons mobiles par rapport à l'échelle de temps sondé à ces résolutions et est associé aux réorientations des molécules d'eau. Il correspond à un modèle de saut entre deux sites distants de  $1,6\text{\AA}$ , ce qui est en accord avec la géométrie des molécules, et implique des temps de résidence des protons sur chaque site de l'ordre de 20,3ps à 230K, 9,7ps à 255K et 3,3ps à 280K. Le second mouvement concerne quant à lui 23% des protons mobiles et a été attribué aux réorientations des ions hydroniums, qui ont été caractérisées comme résultant de sauts des protons entre quatre sites tétraédriques distants de  $1,66\text{\AA}$ . Le temps de résidence des protons sur chacun de ces quatre sites a été respectivement obtenu de l'ordre de 0,98ps et 0,82ps à 230K et 255K mais n'a pas pu être déterminé à 280K.

Parallèlement, l'assignation, à chaque pas des simulations de dynamique moléculaire DFT, de chacun des protons à un oxygène a tout d'abord permis, quelle que soit la température, de reconstruire des molécules d'eau comprenant 77% des protons du système et des ions hydroniums en représentant 23%, ce qui appuie l'hypothèse de la distinction de ces deux types de molécules lors de l'analyse des spectres QENS expérimentaux. De plus, quelle que soit la température, le temps caractéristique du transfert de proton d'un oxygène à un autre à l'origine de la diffusion à longue distance des protons observée durant les simulations a pu être estimé très inférieur à 0,5ps. Cela impliquerait un élargissement quasiélastique très important par rapport aux fenêtres en énergies utilisées lors des expériences QENS et corrobore donc l'hypothèse de l'absence d'observation de phénomènes de transferts de protons utilisée lors de l'interprétation des spectres QENS des échantillons étudiés expérimentalement.

Conformément aux observations expérimentales, les molécules d'eau des simulations présentent des EISF supérieurs et une distance de saut des protons plus faible que les ions hydroniums. Ces derniers semblent de plus connaître des réorientations par sauts de leurs protons entre quatre sites tétraédriques, ce qui correspond aux résultats expérimentaux. Néanmoins, alors que les mouvements localisés des protons des molécules d'eau ont été déterminés expérimentalement suivre un modèle de sauts entre deux sites, les simulations indiquent quant à elles des réorientations suivant un modèle de saut entre quatre sites tétraédriques. Par ailleurs, si les temps de relaxation associés aux molécules d'eau apparaissent plus longs que ceux des ions hydroniums, ce qui est également en accord avec

les résultats expérimentaux, les valeurs obtenues apparaissent globalement inférieures à celles déduites de l'analyse des spectres QENS expérimentaux. Ces désaccords pourraient être imputés à la limitation de la taille du système simulé à une seule maille ou encore au fait que le système simulé décrit une structure clathrate de type VII idéale quant la présence d'impureté s'insérant au sein du réseau aqueux ou d'un pourcentage de proton en excès a été mise en évidence dans les échantillons expérimentaux. A l'issue de la présente étude, la simulation DFT dans l'ensemble NVT en utilisant la fonctionnelle PAW-PBE peut être estimée en mesure d'offrir une reproduction qualitative satisfaisante de la dynamique d'un clathrate hydrate HPF<sub>6</sub>-6H<sub>2</sub>O.





## Conclusion générale

Parmi leurs propriétés, les clathrates hydrates d'acide ou de base comptent notamment une conductivité protonique élevée jusqu'à de relativement basses températures. D'un point de vue fondamental, cette importante conductivité offre d'une part l'opportunité d'explicitier les mécanismes régissant la conductivité protonique et d'autre part de caractériser les mouvements moléculaires advenant au sein des clathrates hydrates et dans des systèmes analogues. Elle a été attribuée à une délocalisation le long du réseau hôte aqueux de ces clathrates de défauts de liaisons hydrogène résultant d'un excès et d'un défaut de proton. L'étude des facteurs influençant cette délocalisation a mis en évidence l'influence de la composition et la structure du réseau aqueux et semble indiquer des mécanismes élémentaires suivant un modèle de type Grotthuss. Le processus de diffusion à longue distance des protons est donc présumé résulter de leur transfert d'un oxygène à l'autre, assisté par la réorganisation des molécules voisines. Cependant, les mécanismes élémentaires dont résulte ce transport de proton n'avaient jusqu'à présent été que peu caractérisés expérimentalement.

L'objectif de la présente thèse a consisté en l'étude tant expérimentale que théorique des mécanismes à l'origine de l'importante propriété de conduction protonique des clathrates hydrates ioniques, à travers l'exemple de clathrates hydrates d'acide hexafluorophosphorique  $\text{HPF}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Ces mécanismes impliquant des mouvements répartis sur une large gamme de temps (allant typiquement de la nanoseconde à la femtoseconde), une méthodologie comprenant l'utilisation des techniques de diffusion quasiélastique des neutrons (QENS) et de résonance magnétique nucléaire du proton en gradient de champ pulsé ( $^1\text{H}$ -PFG RMN) a été utilisée de manière à pouvoir caractériser tant les mouvements localisés des protons, impliqués dans leur transfert proprement dit d'un oxygène à un autre, que la diffusion à longue distance que ce transfert occasionne. Parallèlement, la connaissance de la structure cristalline des clathrates hydrates étudiés a permis la mise en place de simulations de dynamique moléculaire MD-DFT, dont aucun exemple traitant des clathrates hydrates ioniques n'est disponible dans la littérature.

Au préalable à l'étude des propriétés dynamiques, et du fait de la nature chimique des acides fluorés utilisés, les propriétés structurales et la composition chimique des échantillons préparés ont été contrôlés. La formation de clathrate lors de leur cristallisation a été vérifiée, de même que la conformité des transitions dynamiques et/ou structurales observées avec celles déduites des analyses par diffraction des rayons X et des mesures calorimétriques

disponibles dans la littérature. Les échantillons ont cristallisé selon une structure clathrate dite de type VII (de formule  $\text{HPF}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) à des températures proches de la température ambiante, et une transition vers une structure de type I (de formule  $\text{HPF}_6\cdot 7.67\text{H}_2\text{O}$ ) a été observée vers 230K. Par ailleurs, des impuretés issues de la décomposition partielle des acides  $\text{HPF}_6$  ont été mises en évidence et identifiés comme étant des molécules  $\text{HF}$ ,  $\text{HPO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . La conservation de la structure clathrate malgré la présence de ces impuretés suggère l'inclusion d'oxygènes des impuretés  $\text{HPO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$  et/ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$  parmi les molécules du réseau, en parallèle ou non aux molécules de  $\text{HF}$ , et/ou de la coexistence de plusieurs phases au sein des échantillons. Cette dernière hypothèse a pu être confirmée expérimentalement dans le cas des échantillons  $\text{HPF}_6\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6\cdot 7.67\text{H}_2\text{O}$ . En effet, leurs concentrations correspondent à un excès d'eau de respectivement 8,3% et 20% par rapport à une structure clathrate haute température de type VII idéale. Or, un pourcentage de protons en conformité ces valeurs a été mis en évidence immobile sur l'échelle de temps sondée lors de l'interprétation de leurs spectres  $^1\text{H}$ -PFG RMN, ainsi que sur les spectres QENS de l'échantillon  $\text{HPF}_6\cdot 7.67\text{H}_2\text{O}$ . Ces deux échantillons apparaissent donc constitués de clathrate de structure VII mais aussi d'un pourcentage de glace incluant respectivement environ 8% et 20% de leurs protons.

Alors qu'aucune diffusion à longue distance n'a été observée dans la phase de structure I, la diffusion à longue distance des protons des échantillons  $\text{HPF}_6\cdot 4.7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HPF}_6\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6\cdot 7.67\text{H}_2\text{O}$  a été caractérisée par  $^1\text{H}$ -PFG RMN dans la phase de structure VII. Les coefficients d'autodiffusion ont été mesurés de l'ordre de  $10^{-8}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  au delà de 260K pour le premier et variant de  $2,3\cdot 10^{-7}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  à  $4,2\cdot 10^{-6}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  entre 230K et 285K pour les deux autres. De manière générale, les coefficients de diffusion des échantillons  $\text{HPF}_6\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6\cdot 7.67\text{H}_2\text{O}$  présentent une supériorité d'environ un ordre de grandeur par rapport à ceux des autres clathrates hydrates ioniques cités dans la littérature. Une même énergie d'activation d'environ 0,19eV, c'est-à-dire en moyenne de l'ordre de celles des clathrates hydrates d'hydroxyde de tetraméthylammonium, a été obtenue entre 230K et 275K pour ces deux échantillons. D'après les spectres QENS des échantillons  $\text{HPF}_6\cdot 4.7\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6\cdot 7.67\text{H}_2\text{O}$ , la diffusion à longue distance de leurs protons peut être reproduite par un modèle de Chudley-Elliot décrivant une diffusion à longue distance par sauts entre porteurs de charges. Les distances de sauts des protons ont été déterminées environ égales à respectivement 2,6Å et 2,76Å, c'est-à-dire de l'ordre de la distance entre deux oxygènes d'un réseau clathrate adoptant une structure VII. Enfin, l'étude des spectres QENS de l'échantillon  $\text{HPF}_6\cdot 7.67\text{H}_2\text{O}$  enregistrés aux résolutions de 100µeV et 300µeV (soit des échelles de temps sondées de

l'ordre de la picoseconde) a permis de distinguer deux types de mouvements localisés des protons. Le premier concerne 77% des protons mobiles par rapport à l'échelle de temps sondé à ces résolutions et est associé aux réorientations des molécules d'eau. Il correspond à un modèle de saut entre deux sites distants de 1,6Å, ce qui est en accord avec la géométrie des molécules, et implique des temps de résidence des protons sur chaque site de l'ordre de 20,3ps à 230K, 9,7ps à 255K et 3,3ps à 280K. Le second mouvement concerne quant à lui 23% des protons mobiles et a été attribué aux réorientations des ions hydroniums, qui ont été modélisées par de sauts des protons entre quatre sites tétraédriques distants de 1,66Å. Le temps de résidence des protons sur chacun de ces quatre sites est respectivement de 0,98ps et 0,82ps à 230K et 255K mais n'a pas pu être déterminé à 280K.

Si la simulation par dynamique moléculaire classique des deux structures pouvant être adoptées par un clathrate hydrate d'acide hexafluorophosphorique s'est avérée impossible faute de stabilisation des systèmes, des simulations MD-DFT à 230K, 255K et 300K d'une maille de clathrate HPF<sub>6</sub>-6H<sub>2</sub>O de la structure VII adoptée par les systèmes expérimentaux dans ce domaine de température ont par contre pu être effectuées avec un pas de temps de 1fs pendant 500ps. Le calcul de propriétés structurales représentatives ainsi que l'observation des déplacements carrés moyens des atomes lors des simulations DFT indiquent la conservation de la structure clathrate pendant toute la durée des simulations. Ces derniers mettent également en évidence une diffusion translationnelle des atomes d'hydrogène caractérisée par des coefficients de  $7,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 230K,  $1,7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 255K et  $3,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 300K. D'après l'analyse des lois de diffusion neutronique calculées à partir des trajectoires MD-DFT, cette diffusion semble suivre une loi de Fick, mais peut également être décrite par un modèle de Chudley-Elliot dont les coefficients d'autodiffusion seraient fixés à ceux obtenus à partir des déplacements carrés moyens et les distances de sauts à celles déduites des mesures expérimentales. Cette indétermination quant au modèle de diffusion pourrait être attribuée à la limitation de la taille de la boîte.

Quelle que soit la température, les temps caractéristiques des processus dynamiques des protons du système HPF<sub>6</sub>-6H<sub>2</sub>O simulé sont apparus très inférieurs à ceux mesurés expérimentalement. Cependant, conformément aux résultats expérimentaux, l'étude des mouvements localisés des molécules d'eau et des ions hydroniums au cours des simulations a révélé, d'une part, que les EISF et les temps de relaxation des molécules d'eau sont supérieurs à ceux des ions hydroniums, et d'autre part que la distance de saut des protons des molécules d'eau est inférieure à celle des ions hydroniums. Il a de plus été déterminé que ces derniers connaissent des réorientations par sauts de leurs protons entre quatre sites tétraédriques, ce qui

concorde également avec les résultats expérimentaux. Enfin, le temps caractéristique du transfert de proton entre deux oxygènes à l'origine de la diffusion à longue distance des protons observée durant les simulations est apparu très inférieur à 0,5ps. Cela impliquerait d'une part un élargissement quasiélastique très large par rapport aux fenêtres en énergies utilisées lors des expériences QENS, ce qui corrobore donc l'hypothèse de l'absence d'observation de phénomènes de transferts de protons utilisée lors de l'interprétation des spectres QENS des échantillons étudiés expérimentalement. D'autre part, cela appuie également l'hypothèse exposé dans la littérature supposant que la réorientation des molécules d'eau environnant l'excès de charge constitue le pas limitant de l'ensemble du processus de diffusion à longue distance des protons. Malgré quelques désaccords, tels que l'observation de réorientation des molécules d'eau plus proches d'un modèle de sauts entre quatre sites tétraédrique que du modèle de sauts entre deux sites obtenu expérimentalement, la simulation MD-DFT dans l'ensemble NVT d'un clathrate hydrate HPF<sub>6</sub>-6H<sub>2</sub>O adoptant une structure VII en utilisant la fonctionnelle PAW-PBE semble donc, à l'issue de la présente étude, permettre une reproduction qualitative satisfaisante de la dynamique de ce système.

L'ensemble des désaccords entre les résultats déduits expérimentalement et issus des simulations pourraient être imputés à la fois à des aspects techniques, tels que la limitation de la taille du système simulé de manière à écourter le temps de calcul, et à des aspects intrinsèques aux systèmes simulés, tels que le fait que ce système décrit une structure clathrate de type VII idéale quand la présence d'impureté s'insérant au sein du réseau aqueux ou d'un pourcentage de proton en excès a été mise en évidence dans les échantillons expérimentaux. Une prochaine étape pourrait donc consister en l'étude de simulations d'un système constitué non pas d'une mais de deux mailles cristallines d'un clathrate hydrate HPF<sub>6</sub>-6H<sub>2</sub>O adoptant une structure VII. Par ailleurs, d'un point de vue expérimental, l'enregistrement de spectres QENS à des résolutions en énergie très supérieures à 300μeV pourrait offrir l'opportunité d'étudier le transfert de proton d'un oxygène à un autre, n'ayant jusqu'alors pas pu être observé expérimentalement. Enfin, la caractérisation suivant la même méthodologie de clathrates hydrates d'acide de structure différente à divers taux de concentration en acide est également à envisager afin d'étudier l'impact de la structure adoptée et de la concentration en défaut de liaisons hydrogène sur les mécanismes à l'origine de la diffusion à longue distance des protons dans de tels systèmes.

# Annexes



## Annexe A : Récapitulatif des conditions expérimentales et de simulations

Les échantillons étudiés expérimentalement ont été préparés par dilution sous atmosphère inerte d'une masse  $m_C$  de solution commerciale d'acide hexafluorophosphorique de concentration massique  $\%m_C$  avec une masse  $m_d$  d'eau distillée calculée selon la formule suivante, où  $\%m_F$  est la concentration massique finale souhaitée:

$$m_d = m_c \cdot \left( \frac{\%m_c}{\%m_F} - 1 \right)$$

### RMN du proton en gradient de champ pulsé ( $^1\text{H}$ PFG RMN)

Les échantillons ont été introduits à l'état liquide dans des tubes RMN en téflon, eux-mêmes placés dans des tubes RMN en verre, et cristallisés dans le cryostat. Les acquisitions ont ensuite été réalisées dans les conditions décrites dans la partie 1-4 du chapitre 2 avec des durées de pulses rapportées dans les tableaux ci-dessous.

T [ K]	$\delta$ [ms]
310	2
290	3
285	15 / 22
280	22
275	22
260	22
245	22
230	20 / 22
240	20 / 22
250	22
260	22
275	22
285	22

a)

T [ K]	$\delta$ [ms]
260	6
245	9 / 18
230	12
220	15
215	15
210	18
205	18 / 22
200	22
210	22
215	22
220	20
225	20
230	20
240	12
250	9 / 18
265	6
275	6 / 9
285	6

b)

T [ K]	$\delta$ [ms]
296	4
250	10
185	15
210	18
230	14/18
245	14
260	10
275	10
305	4
320	2

c)

**Tableau A-1 : Temps d'application des pulses de gradient de champ sur les échantillons  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$  (a),  $\text{HPF}_6\text{-}6.5\text{H}_2\text{O}$  (b) et  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  (c) lors des expériences de  $^1\text{H}$  PFG RMN.**



## Diffusion quasiélastique des neutrons (QENS)

L'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$  a été cristallisé à des températures comprises entre 276K et 280K puis broyé à froid dans un environnement inerte de manière à obtenir une poudre. L'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  a quant à lui été cristallisé dans le cryostat. Les échantillons ont été placés entre deux feuilles de poly(tetrafluoroéthylène) de 10 $\mu\text{m}$  d'épaisseur afin d'éviter des problèmes de corrosion elles-mêmes disposées dans des cellules plates en aluminium scellées avec de l'indium. De manière à ce que l'intensité transmise soit supérieure à 90% du flux de neutrons incident, et que les effets de la diffusion multiple apparaissent alors négligeables, les épaisseurs d'échantillon introduites dans ces cellules, de dimension 30x55x0.2, ont été inférieures à 0,2mm.

Quelle que soit l'expérience de diffusion des neutrons, les cellules comprenant les échantillons ont été positionnées dans un plan faisant un angle de 135° avec le faisceau de neutrons incident. Dans un premier temps, les scans en température de l'intensité élastique de chacun des échantillons ont été acquis sur le spectromètre IN16 de l'institut Laué Langevin (Grenoble, France). L'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$  a été refroidi de 275K à 80K puis réchauffé jusqu'à 310K avec un taux de réchauffement/refroidissement de 0,5K/min, et l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$  a été réchauffé de 85K à 310K puis refroidit de 300K à 2K avec un taux de réchauffement/refroidissement de 0,4K/min. La collecte des données par spectre a duré 150s.

Les spectres QENS de chaque échantillon à 230K, 255K et 280K ont été enregistrés à l'institut Laué Langevin (Grenoble, France) d'une part avec le spectromètre IN16 de 1 $\mu\text{eV}$  de résolution ( $\lambda_0=6,27\text{\AA}$ ), et d'autre part avec le spectromètre à temps de vol IN5 à trois résolutions différentes pour chaque température : 15 $\mu\text{eV}$  ( $\lambda_0=10\text{\AA}$ ), 100 $\mu\text{eV}$  ( $\lambda_0=5\text{\AA}$ ) et 300 $\mu\text{eV}$  ( $\lambda_0=5\text{\AA}$ ). La collecte des données a été d'environ 9h/spectre sur le spectromètre IN16 et respectivement de l'ordre de 6 heures et 3 heures par spectre sur le spectromètre IN5 utilisant une longueur d'onde incidente de 10 $\text{\AA}$  et 5 $\text{\AA}$ . Un spectre des échantillons à basse température ( $\leq 80\text{K}$ ) a également été enregistré à chacune des quatre résolutions ce qui a fourni la fonction de résolution instrumentale.

Les données obtenues ont été corrigées pour tenir compte de l'efficacité des détecteurs et de l'atténuation du signal fonction de la géométrie des échantillons. Le bruit de fond a été soustrait en utilisant le spectre d'une cellule vide contenant deux feuilles de poly(tetrafluoroéthylène), et les spectres ont été normalisés par rapport à la diffusion élastique du vanadium et converties en échelle énergétique. Enfin, les données collectées par plusieurs détecteurs ont été groupées afin d'améliorer la précision statistique, et les pics de Braggs ont

été supprimés. Toutes ces procédures ont été réalisées en utilisant respectivement le logiciel SQW et un programme spécifique aux données temps de vol dans le cas des spectres IN16 et IN5. L'analyse des données a été effectuée grâce à l'utilisation du programme NEMO.

### **Simulations de dynamique moléculaire utilisant la DFT (MD-DFT)**

Le système initial a été construit à partir des résultats d'expériences de diffraction des rayons X d'un clathrate hydrate d'acide hexafluorophosphorique  $\text{HPF}_6\text{-6H}_2\text{O}$  adoptant une structure s-VII. L'ensemble des configurations moléculaires possibles d'une maille de ce clathrate (différant par la position des ions hydroniums parmi les molécules du réseau hôte) a été généré et optimisé géométriquement grâce à des calculs classiques effectués avec le logiciel Material Studio. La configuration présentant l'énergie totale la plus faible a été sélectionnée et des simulations de MD-DFT de 50ps ont été effectuées avec le logiciel VASP afin de thermaliser le système aux trois températures étudiées. Des simulations de 500ps ont ensuite été lancées à partir des positions et vitesses atomiques finales de ces thermalisations.

L'ensemble des simulations MD-DFT a été effectué en utilisant la fonctionnelle PAW PBE dans l'ensemble NVT avec un pas de temps de 1fs. Les températures (et les vitesses) ont été contrôlées grâce à un thermostat de Nosé avec une fréquence de couplage au bain de thermique égale à 2am. L'évolution du système électronique a été calculée avec un rayon de Cutoff maximum de 1.85Å grâce à l'algorithme RMM-DIIS et un algorithme de Verlet a été utilisé pour intégrer les équations du mouvement de Newton déterminant les mouvements des ions.

**Annexe B** : Coefficients de diffusion des protons déduits des mesures de  $^1\text{H}$  PFG RMN en adaptant une unique fonction exponentielle à l'évolution de l'intensité détectée en fonction du gradient de champ pulsé.

T (K)	Coefficients de diffusion D (cm <sup>2</sup> /s)	
	cycle de refroidissement	cycle de réchauffement
275	$2,68 \pm 0,03.10^{-08}$	$2,43 \pm 0,03.10^{-08}$
280	$2,97 \pm 0,02.10^{-08}$	
285	$3,16 \pm 0,03.10^{-08}$	$3,07 \pm 0,01.10^{-08}$
290	$9,22 \pm 0,07.10^{-06}$	
310	$2,06 \pm 0,03.10^{-05}$	

**Tableau B-1** : Coefficients de diffusion des protons de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}4.7\text{H}_2\text{O}$ .

T (K)	Coefficients de diffusion D (cm <sup>2</sup> /s)	
	cycle de refroidissement	cycle de réchauffement
210	$1,41 \pm 0,01.10^{-07}$	
215	$2,30 \pm 0,01.10^{-07}$	
220	$3,21 \pm 0,01.10^{-07}$	
230	$5,78 \pm 0,02.10^{-07}$	$2,31 \pm 0,04.10^{-07}$
240		$9,24 \pm 0,03.10^{-07}$
245	$1,23 \pm 0,01.10^{-06}$	
250		$1,42 \pm 0,01.10^{-06}$
260	$2,16 \pm 0,01.10^{-06}$	
265		$2,42 \pm 0,03.10^{-06}$
275		$2,88 \pm 0,03.10^{-06}$
285		$4,19 \pm 0,16.10^{-06}$

**Tableau B-2** : Coefficients de diffusion des protons de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}6.5\text{H}_2\text{O}$ .

T (K)	Coefficients de diffusion D (cm <sup>2</sup> /s)
230	$2,87 \pm 0,12.10^{-07}$
245	$1,18 \pm 0,02.10^{-06}$
260	$2,12 \pm 0,08.10^{-06}$
275	$2,49 \pm 0,22.10^{-06}$

**Tableau B-3** : Coefficients de diffusion des protons de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$

**Annexe C** : Coefficients de diffusion  $D_a$  et  $D_b$  et proportions  $p_a$  et  $p_b$  de protons concernés obtenus en supposant la détection de deux types de mouvements diffusifs distincts lors des mesures de  $^1\text{H}$  PFG RM.

T (K)	$p_a$	$D_a$ ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )	$p_b$	$D_b$ ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )
210	$0,97 \pm ,07$	$1,50 \pm 0,13.10^{-07}$	$0,03 \pm 0,08$	$\sim 0$
215	$0,6 \pm 0,34$	$2,97 \pm 0,51.10^{-07}$	$0,4 \pm 0,34$	$1,68 \pm 0,41.10^{-07}$
220	$0,98 \pm ,01$	$3,34 \pm 0,07.10^{-07}$	$0,02 \pm 0,02$	$1,64 \pm 5,7.10^{-08}$
230	$0,91 \pm ,03$	$6,33 \pm 0,13.10^{-07}$	$0,09 \pm 0,03$	$2,2 \pm 0,4.10^{-07}$
245	$0,98 \pm ,01$	$1,27 \pm 0,02.10^{-06}$	$0,02 \pm 0,01$	$1,0 \pm 1,1.10^{-07}$
260	$0,95 \pm ,02$	$2,37 \pm 0,06.10^{-06}$	$0,05 \pm 0,02$	$9,78 \pm 13.10^{-08}$

**Tableau C-1: Coefficients de diffusion  $D_a$  et  $D_b$  et proportions respectives  $p_a$  et  $p_b$  de protons qu'ils concernent obtenus lors du refroidissement de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}6.5\text{H}_2\text{O}$ .**

T (K)	$p_a$	$D_a$ ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )	$p_b$	$D_b$ ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )
230	$0,79 \pm 0,05$	$3,26 \pm 0,28.10^{-07}$	$0,21 \pm 0,04$	$3,15 \pm 1,08.10^{-08}$
240	$0,91 \pm 0,02$	$1,00 \pm 0,02.10^{-06}$	$0,09 \pm 0,02$	$2,93 \pm 0,39.10^{-07}$
250	$0,9 \pm 0,04$	$1,62 \pm 0,05.10^{-06}$	$0,10 \pm 0,04$	$5,51 \pm 1,13.10^{-07}$
265	$0,88 \pm 0,01$	$2,93 \pm 0,03.10^{-06}$	$0,12 \pm 0,01$	$1,72 \pm 0,22.10^{-07}$
275	$0,80 \pm 0,02$	$3,72 \pm 0,05.10^{-06}$	$0,20 \pm 0,01$	$6,14 \pm 1,27.10^{-08}$
285	$0,80 \pm 0,01$	$5,81 \pm 0,07.10^{-06}$	$0,20 \pm 0,01$	$7,50 \pm 1,04.10^{-08}$

**Tableau C-2: Coefficients de diffusion  $D_a$  et  $D_b$  et proportions respectives  $p_a$  et  $p_b$  de protons qu'ils concernent obtenus lors du réchauffement de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}6.5\text{H}_2\text{O}$ .**

T (K)	$p_a$	$D_a$ ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )	$p_b$	$D_b$ ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )
230	$0,50 \pm 0,06$	$6,05 \pm 1,05.10^{-7}$	$0,50 \pm 0,07$	$7,60 \pm 1,41.10^{-8}$
245	$0,86 \pm 0,01$	$1,37 \pm 0,03.10^{-6}$	$0,14 \pm 0,13$	$1,83 \pm 0,18.10^{-7}$
260	$0,83 \pm 0,01$	$2,71 \pm 0,07.10^{-6}$	$0,17 \pm 0,01$	$1,38 \pm 0,15.10^{-7}$
275	$0,79 \pm 0,01$	$3,85 \pm 0,16.10^{-6}$	$0,21 \pm 0,01$	$8,71 \pm 1,33.10^{-8}$

**Tableau C-3: Coefficients de diffusion  $D_a$  et  $D_b$  et proportions respectives  $p_a$  et  $p_b$  de protons qu'ils concernent obtenus lors du réchauffement de l'échantillon  $\text{HPF}_6\text{-}7.67\text{H}_2\text{O}$ .**



## Bibliographie

1. C. A. Koh, E. D. Sloan, *AIChE J.* **53** (2007) 1636, et références citées
2. T. Uchida, S. Mae, and J. Kawabata, *Physical Data of CO<sub>2</sub> Hydrate*. Terra Scientific Publishing Company (TERRAPUB) 1995, 45
3. *A Dictionary of Roman and Greek Antiquities*, A. Rich, Longmans Green, London, revised 1884
4. H. M. Powell. *J. Chem. Soc.* (1948) 61
5. H. Davy ; *Philos. Trans. R. Soc. London* **101** (1811) 1
6. M. Faraday ; *Quart. J. Sci.* **15** (1823) 71
7. C. Schafhäütl; *J. Prakt. Chem.* **21** (1841) 129
8. F. Wöhler: *Liebigs Ann. Chem.* **69** (1849) 294
9. E. Terres and W. Vollmer: *Z. Petroleum* **31** (1935) 1
10. A.P. Dianin: *J. Soc. Phys. Chem. Russe* **46** (1914) 1310
11. A. Villiers: *C. R. Seances Acad. Sci.* **112** (1891) 536
12. K.A. Hofmann and F. Küspert: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **15** (1897) 204
13. H. Hartley and N.G. Thomas: *J. Chem. Soc.* (1906) 1013
14. R. Spallino and G. Provenzal: *Gazz. Chim. Ital.* **39** (1909) 325
15. H. Wieland and H. Sorge: *Z. Physiol. Chem. Hoppe-Seyler.* **97** (1916) 1
16. M.F. Bengen: German Patent Application OZ 123438 (March 18 1940)
17. F.F. Mikus, R.M. Hixon and R.E. Rundle; *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1946) 1115
18. D.E. Palin and H.M. Powell: *Nature (London)* **156** (1945) 334
19. A. Clemm: *Liebigs Ann. Chem.* **110** (1859) 357
20. F. Mylius: *Chem. Ber.* **19** (1886) 999
21. H.M. Powell: *J. Chem. Soc.* (1947) 208
22. D. W. Davidson, S. K. Garg; *Can. J. Chem* **50** (1972) 3515
23. P. Englezos, *Ind. Eng. Chem. Res* **32** (1993) 1251
24. T. A. Strobel, K. C. Hester, C. A. Koh, A. K. Sum, and E. D. Sloan, *Chem.Phys. Lett.* **478** (2009) 97
25. E. D. Sloan and F. Fleyfel, *Fluid Phase Equilib.* **76** (1992) 123

26. C.A. Koh, *Chem. Soc. Rev* **31** (2002) 157
27. G. A. Jeffrey, *Inclusion Compounds*; Academic Press: London, 1984; Vol.1
28. T. Uchida, T. Ebinuma, S. Takeya, J. Nagao, and H. Narita, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 820
29. J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe, and J. S. Tse, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1* **84** (1988) 3731
30. A. K. Sum, R. C. Burruss, and E. D. Sloan, *J. Phys. Chem.* **101** (1997) 7331
31. T. Uchida, *AIChE Journal* **45** (1999) 2641
32. E, D Sloan, *Nature* **426** (2003) 353
33. D. L. Fowler, W. V. Loebenstein, D. B. Pall, and C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 1140
34. J. A. Ripmeester, G. D. Holder, P. R. Bishnoi, Eds.; *Annals of the New York Academy of Sciences*, Vol. 912; New York Academy of Sciences: New York, 2000
35. K.A. Kvenvolden, G.D. Holder, P.R. Bishnoi, Eds.; *Annals of the New York Academy of Sciences*, Vol. 912; New York Academy of Sciences: New York, 2000; p 17
36. G. D. Holder, V. A. Kamath, S.P. Godbole, *Annu. ReV. Energy*, **9** (1984) 427
37. M. D. Max, K. Sheps, S. R. Tatro, and L. B. Osegovic, *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH)* 2008
38. Y. D. Kim, H. J. Lee, Y. S. Kim, and J. D. Lee, *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH)*, 2008
39. I. L. Ratcliffe, C.I., Ripmeester, J.A., *Nature* **434** (2005) 743
40. W. L. Mao, H. Mao, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA* **101** (2004) 708
41. W. L. Mao, H. Ma, A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, Q. Guo, J. Hu, J. Shu, R. J. Hemley, M. Somayazulu, Y. Zhao, *Science* **297** (2002) 2247
42. R. L. Smith, H. Inomata, Y. Sato, M. Ota, H. Yoshioka, Y. Nagai, and C. J. Peters, *AiChe* **54** (2008) 3007
43. T. A. Strobel, C. J. Taylor, C. Keith, S. F. Dec, C. A. Koh, K. C. Hester, E. D. Sloan, K. T. Miller, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 17121
44. W. L. Mao, H.-k. Mao, A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, Q. Guo, J. Hu, J. Shu, R. J. Hemley, M. Somayazulu, and Y. Zhao, *Science* **297** (2002) 2247

45. D. Dalmazzone, N. Hamed, C. Dalmazzone, and L. Rousseau, *J.thermal analysis and calorimetry* **85** (2006) 361
46. L. J. Florusse, C. J. Peters, J. Schoonman, K. C. Hester, C. A. Koh, S. F. Dec, K. N.Marsh, E. D. Sloan, *Science* **306** (2004) 469
47. T. Kawamura, M. Ohtake, Y. Yamamoto, S. Higuchi *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH)* 2008
48. T. A. Strobel, C. A. Koh, E. D. Sloan, *Fluid Phase Equilib.* **261** ( 2007) 382
49. D. W. Davidson, in *Water, a comprehensive treatise. Vol. 2 Water in crystalline hydrates; aqueous solutions of simple nonelectrolytes*, edited by F. Franks (Plenium Press, New York, 1973), pp. 140.
50. P. Englezos, R. Kumar, and J. Ripmeester, *Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference on Gas Hydrates (ICGH)* 2008
51. A. Chapoy, F. Ahmadloo, G. Mali, and B. Tohidi *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH)* 2008;
52. N. H. Duc, F. Chauvy, and J.-M. Herri, *Energy. Conv. Manag.* **48** (2007) 1313
53. D. Mootz, R. Seidel, *J. Inclusion Phenom.* **8** (1990) 139
54. D. Mootz, E.-J. Oellers, M. Wiebcke, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 1200
55. N. Bjerrum, *Science* **115** (1952) 385
56. A. Manakov, T. Rodionova, I. Terekhova, V. Komarov, A. Burdin, A. Sizikov; *Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on Gaz Hydrates*, Edinburgh, Scotland (2011)
57. S. Choi, K. Shin, H. Lee, *J. Phys. Chem. B* **111** (2007) 10224
58. K. Shin, S. Choi, J.-H. Cha, H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 7180
59. J.-H. Cha, K. Shin, S. Choi, H. Lee, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 10573
60. D. Mootz, D. Stabel, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 4141
61. J. C. Platteeuw, J. H. Van der Waals, *Mol. Phys.* **1** (1958) 91.
62. Z. Borkowska, A. Tymosiak, M. Opallo, *J. Electroanal. Chem* **406** (1996) 109
63. Z. Borkowska, M. Opallo, A. Tymosiak-Zielinska, P. Zoltowski, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **134** (1998) 67
64. M. Opallo, A. Tymosiak-Zielinska, Z. Borkowska, *Solid State Ionics* **97** (1997) 247
65. A. Prokopowicz, M. Opallo, *Solid State Ionics* **145** (2001) 407
66. K. Shin, M. Cha, S. Choi, J. Dho, H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 17234



67. J-H. Cha, W. Lee, H. Lee, *J. Mater. Chem.* **19** (2009) 6542
68. K. Shin, J-H. Cha, Y. Seo, H. Lee, *Chem.sAsian. J.* **5** (2010) 22
69. Solid State Ionics, Diffusion and Reactions, **145** (2001) 407
70. K.Kreuer, *Chem. Mater.* **8** (1996) 610
71. K. Kreuer, A. Rabenau, W. Weppner, *Angew. Chem.Int.Ed.Engl* **21** (1982) 208
72. C. J. D. Von Grothuss, *Ann. Chim.* **58** (1806) 54
73. C. I. Ratcliffe, S.K. Garg and D.E. Davidson, *J. Incl. Phenom.* **8** (1990) 159
74. Z. Borkowska, U. Frese, E. Kriegsmann, U. Stimming, M. Gavish, K.J. Adamic, S.G Greenbaum, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem* **95** (1991) 1033
75. T.H. Huang, E. Davis, U. Frese and U. Stimming, *J. Phys.Chem* **92** (1988) 6874
76. S. Aschrafi-Mahabadi, M. Cappadonia, U. Stimming, *Solid State Ionics*, **70-71** (1994) 311
77. a) K. D. Kreuer, Th. Dippel, N. G. Hainovsky, J. Maier, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **96** (1992) 1736  
b) M. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 5749  
c) N. Agmon, *Chem Phys letters* **244** (1995) 456
78. M. Cappadonia, U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.* **300** (1991) 235
79. Z. Borkowska, M. Cappadonia, U. Stimming, *Electrochim.Acta.* **37** (1992) 565
80. U. Stimming, in M.P. Soriaga (Ed.), *Electrochemical Surface Science*, ACS Symp. Series, 1988, p. 275.
81. N. Kuriyama, T. Sakai, H. Miyamura, A. Kato, H. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 355
82. N. Kuriyama, T. Sakai, H. Miyamura, A. Kato, H. Ishikawa, *Solid State Ionics*, **40-41** (1990) 906
83. Z. Borkowska, A. Tymosiak, M. Opallo, *Pol. J. Chem.* **68** (1994) 1161
84. M. Opallo, Z. Borkowska, P. Zoltowski, A. Tymosiak, *Solid State Phenom.* **39-40** (1994) 321
85. M. Opallo, A. Tymosiak, Z. Borkowska, *J. Electroanal.Chem.* **387** (1995) 47
86. Solid State Ionics, Diffusion and Reactions, Sept. 2003; 162-163: 231-6
87. Walker and Johnston, *J. Chem. Soc.* **87** (1905) 958
88. C. Wu, C. Lin, H. Chang, J. Jiang, J. Kuo, M.L. Klein, *J. Chem. Phys* **122** (2005) 74315

89. M. Cappadonia, A. A. Kornyshev, S. Krause, A. M. Kuznetsov, U. Stimming, *J Chem. Phys* **101** (1994) 7672
90. R.V. Belosludov, V.R. Belosludov, V. E. Zubkus, *J. Chem. Phys* **103** (1995) 2773
91. M. Prager, A. Desmedt, T. Unruh, J. Allgaier, *J. Phys: Condensed Matter* **20** (2008) 125219
92. A. Desmedt, F. Stallmach, R.E. Lechner, D. Cavagnat, J.C. Lassègues, F. Guillaume, J. Grondin, M.A. Gonzalez, *J. Chem.Phys* **121** (2004) 23
93. S. Chen, J. Teixeira, R. Nicklow; *Phys. Rev. A.* **26** (1982) 3477
94. R. P. Auty, R.H. Cole, *J. Chem. Phys.* **20** (1952) 1309; H. Granicher, C. Jaccard, P. Scherrer, A. Steinemann, *Discuss. Faraday Soc.* **23** (1958) 50
95. D. E. Barnaal, I. J. Lowe, *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 4614
96. G. Siegle, M. Z. Weithase, *Phys.* **219** (1969) 364
97. M. Weithase, F. Noack, J. Z. Von Schutz, *Phys.* **246** (1971) 91
98. M. I. Valic, S. Gornostansky, M. M. Pintar, *Chem. Phys. Lett.* **9** (1971) 362
99. R. J. Wittebort, M. G. Usha, D. J. Ruben, D. E. Wemmer, A. Pines, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5668
100. R. Blinc, G. Lahajnar, I. Zupancic, H. Granicher, *Chem.Phys. Lett.* **4** (1969) 363
101. S. K. Garg, D. W. Davidson, J.A. Ripmeester, *J. Magn. Reson.* **15** (1974) 295
102. V. H. Schmidt, In *Physics and Chemistry of Ice*, Ed. E. Whalley, S. J. Jones, L.W. Gold, Roy. Soc. Canada, Ottawa, 1973, 212–217.
103. D. W. Davidson, S. K. Garg, J. A. Ripmeester, *J. Magn. Reson.* **31** (1978) 399
104. M. Bach-Verges, S. J. Kitchin, K. Harris, M. Zugic, C. A. Koh, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 2699
105. T. M. Kirschgen, M. D. Zeidler, B. Geil, F. Fujara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 5243
106. T. M. Kirschgen, M. D. Zeidler, B. Geil, F. Fujara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 5247
107. M. Bach-Verges, S. J. Kitchin, K. Harris, M. Zugic, C. A. Koh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** (2004) 871
108. Y. Ba, J. A. Ripmeester, C.I. Ratcliffe, *Can. J. Chem.* **89** (2011) 1055
109. S. R. Gough, R. E. Hawkins, B. Morris, D. W. Davidson, *J. Phys. Chem.* **77** (1973) 2969

110. S. Alavi, R. Susilo, J. A. Ripmeester, *J. Chem. Phys.* **130** (2009) 174501
111. R. Susilo, S. Alavi, I. L. Moudrakovski, P. Englezos, J. A. Ripmeester, *ChemPhysChem* **10** (2009) 824
112. S. Alavi, S. Takeya, R. Ohmura, T. K. Woo, J. A. Ripmeester, *J. Chem. Phys.* **133** (2010) 074505
113. S. Alavi, K. Udachin, J. A. Ripmeester, *Chemistry* **16** (2010) 1017
114. D. W. Davidson, In *Water: A Comprehensive Treatise*, Ed. F. Franks Plenum Press, New York, 1973, Vol.2, p115–234
115. D. W. Davidson and J. A. Ripmeester: 'NMR, NQR and dielectric properties of clathrates' in *Inclusion Compounds*, v. 3, Eds. J. L. Atwood, J. E. D. Davies, and D. D. MacNicol, Academic Press, London, 1984, pp. 69-128
116. E. D. Sloan, *Clathrate Hydrates of Natural Gases*; Marcel Dekker: NewYork, 1990
117. G. T. Koide and E. L. Carstensen, *J. Phys. Chem.* **76** (1972) 1999
118. V. Bode, G. Teufer, *Acta Cryst.* **8** (1955) 611
119. M. Wiebcke, D. Mootz, *Z. Krist.* **177** (1986) 291
120. E. Pefoute, PhD thesis, Université Bordeaux I, 2010
121. A. Desmedt, en cours de publication
122. A. Abragam « *les principes du magnétisme nucléaire* » traduction française par A. Landesman (1961) Presses Universitaires de France, Paris, 600p
123. E. O. Stejskal, J.E. Tanner ; *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 288
124. J. E. Tanner ; *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 2523
125. R. Valiullin, J. Kärger, R. Gläser; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009) 2833
126. S. J. Gibbs, C. S. Johnson Jr; *J. Magn. Reson.* **93** (1991) 395
127. S. Altieri, D. P. Hinton, R. A. Byrd, *J. Am. Chem Soc.* **117** (1995) 7566
128. M. Bée, *Quasielastic neutron scattering*, Edité par Adam Hilger, Bristol 1988
129. L. Verlet, *Phys. Rev.* **159** (1967) 98 ; *Phys. Rev.* **165** (1967) 201
130. R. B. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, *The Feynman lectures on Physics*, **Vol1**, Addison-Wesley, 1963, chapter 9 (Newton`s Laws of Dynamics)
131. D. M. Heyes ; *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 1924,
132. N. Karasawa, W. A. Goddard II; *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 7320
133. S. Alavi, P. Dornan, T. K. Woo; *ChemPhysChem* **9** (2008) 911

134. P. Dornan, S. Alavi, T. K. Woo; *J. Chem. Phys* **127** (2007) 124501
135. S. Alavi, J. A. Ripmeester, D. D. Klug; *J. Chem. Phys* **124** (2006) 204707
136. S. Alavi, T. K. Woo, *J. Chem. Phys* **126** (2007) 044703
137. S. Alavi, J. A. Ripmeester, D.D Klug; *J. Chem. Phys* **124** (2006) 014704
138. S. Alavi, J. A. Ripmeester, D. D. Klug; *J. Chem. Phys* **123** (2005) 024507
139. S. Alavi, J. A. Ripmeester, D. D. Klug; *J. Chem. Phys* **126** (2007) 124708
140. S. Alavi, D. D. Klug, J. A. Ripmeester; *J. Chem. Phys* **128** (2008) 064506
141. G. J. Guo, Y. G .Zhang, M. Li, C. H. Wu; *J. Chem. Phys* **128** (2008) 194504
142. T. J. Frankcombe, G. J. Kroes; *J. Phys. Chem C*, 2007, 111 (35), 13044
143. R. Susilo, S. Alavi, J. A. Ripmeester, P. Englezos; *J. Chem. Phys* **128** (2008) 194505
144. Q. Du, D. Li, P. Liu, R. Huang ; *J. Mol. Graphics and modelling* **27** (2008) 140
145. H. J. C Berendsen, J. R. Grigera, T. P. Straatma ; *J Phys. Chem* **91** (1987) 6269
146. E. P. Van Klaveren, J. P. J. Michels, J. A. Schouten, D. D. Klug, J. S. Tse; *J. Chem. Phys* **114** (2001) 5745
147. J. Slovak, H. Tanaka; *J. Chem. Phys* **122** (2005) 204512
148. V. R. Belosludov, O. S. Subbotin, D. S. Krupskii, O. V. Prokuda, R. V. Belosludov, Y. Kawazoe ; *J. Phys : Conference series* **29** (2006) 1
149. D. E. Sagnella, M. E. Tuckerman ; *J. Chem. Phys* **108** (1998) 2073
150. O. Borodin, G. D. Smith, R. L. Jaffe, *J. Comput Chem* **22** (2001) 641
151. T. Ikeda-Fukazawa, Y. Yamaguchi, K. Nagashima, K. Kawamura *J. Chem. Phys* **129** (2008) 224506
152. D. E. Sagnella, M. E. Tuckerman ; *J. Chem. Phys* **111** (1999) 9361
153. S. Dong, A. I. Kolesnikov, J. C. Li ; *J. Phys. Chem B* **101** (1997) 6087
154. Honenberg , Kohn, *Physical Review* **136** (1964) B864
155. S. Nosé, *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 511; W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31** (1985) 1695
156. M. Dalessandro, A. Tenebaum, A. Amadei; *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 5050
157. F. W. Starr, F. Sciortino, H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **60** (1999) 6757, S. Harrington, P. H. Poole, F. Sciortino, H. E. Stanley; *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 7443
158. Berendsen, *J. Chem. Phys* **81** (1984) 3684

159. A. Mudi, C. Chakravarty; *Mol. Phys.* **102** (2004) 681, T. Morishita; *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 2976
160. D. W. Davidson, L. D. Calvert, F. Lee, J. A. Ripmeester; *Inorganic Chemistry* **20** (1981) 2013
161. L. N. Devonshire, H. H. Rowley; *Inorg. Chem.* **1** (1962) 680
162. W. Lange, R. Livingston; *J. Am. Chem. Soc.* **69** (1947) 1073
163. H. S. Gutowsky, D. W. McCall, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 279
164. E. Baumgartner, M. Busch, R. Fernandez-Prini; *J. Phys. Chem.* **74** (1970) 1821
165. J. D. Bernal, R. H. Fowler ; *J. Chem. Phys* **1** (1933) 515
166. A. J. Bordner, C. N. Cavasotto, R. A. Abagyan; *J. Phys. Chem. B* **107** (2003), 9601
167. T. Ikea-Fukazawa, K. Kamamura; *Chem. Phys. Lett* **417** (2006) 561
168. J. S. Tse ; *J. Phys Colloque C1*, tome **48** (1987) C1-543
169. à publier/en cours de publication
170. G. T. Chudley, R. J. Elliott; *Proc. Phys. Soc* **77** (1961) 353