

Dans les canaux des minéraux

Des simulations par ordinateur dépassent les limites expérimentales.

Les physico-chimistes étudiaient naguère les phénomènes par la théorie ou par l'expérience ; aujourd'hui ils ont la possibilité supplémentaire d'effectuer des simulations numériques, à l'aide d'ordinateurs. Par de telles simulations, nous avons étudié comment le méthane se répartit dans des catalyseurs largement utilisés pour le craquage des hydrocarbures : les zéolithes.

Examinons le principe de la méthode dans le cas simple de la détermination de l'état d'équilibre d'une boîte contenant du méthane. Le « simulateur » se dote tout d'abord d'une représentation abstraite, microscopique, du système physico-chimique qu'il étudie : il représente chaque molécule de méthane par un tétraèdre rigide. Puis il spécifie les interactions des diverses parties du système : pour décrire les interactions des molécules de méthane, il utilise une loi mathématique qui stipule que la force entre deux molécules agit fortement à courte distance, mais faiblement à longue distance, s'annulant quand les molécules sont infiniment éloignées. Il choisit alors une configuration initiale : s'il veut étudier la diffusion du gaz, il tasse, par exemple, les molécules dans une moitié de la boîte. Et il engendre par le calcul un très grand nombre de configurations différentes, soit en tirant au sort dans l'ensemble des configurations possibles (méthode de Monte Carlo), soit en calculant pas à pas les équations d'évolution (simulation de la dynamique moléculaire). Enfin il fait calculer par l'ordinateur des moyennes sur l'ensemble des configurations microscopiques engendrées.

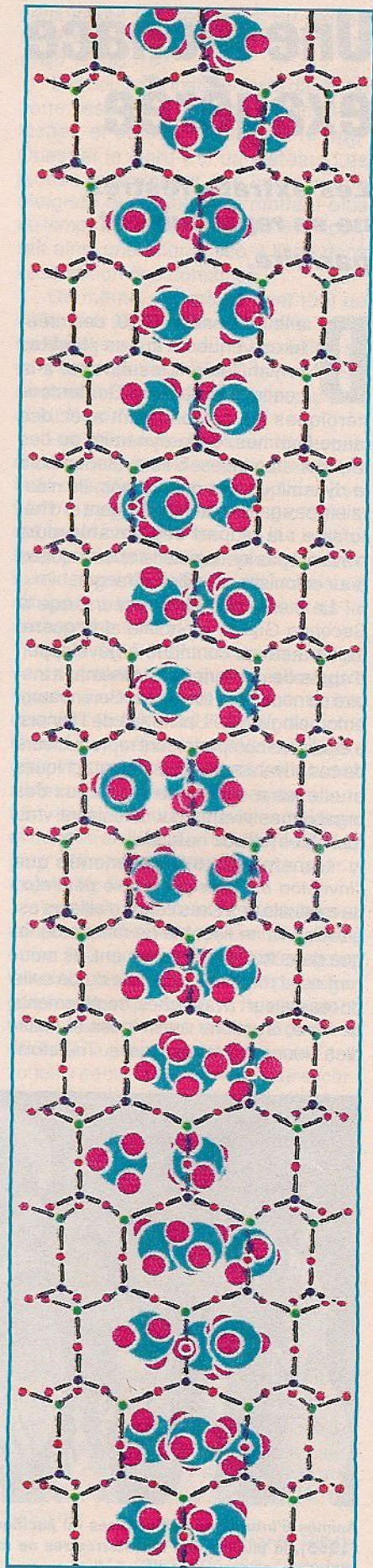
Quand le modèle microscopique est de bonne qualité, ces moyennes correspondent à des grandeurs physico-chimiques comparables aux résultats d'une expérience. La simulation permet donc de relier le monde microscopique et la réalité macroscopique. Il s'agit d'« expériences de pensée » : les simulations numériques sont parfois nommées expérimentations numériques.

La simulation numérique ne remplace pas l'expérience, mais la complète. Nous avons étudié un cas où la simulation numérique a constitué une aide décisive à l'interprétation d'expériences d'adsorption de gaz dans des zéolithes. Ces dernières sont des cristaux minéraux poreux, sillonnés de canaux très fins, d'un diamètre de quelques dixièmes de nanomètre (milliardième de mètre) à quelques nanomètres. Pour leurs propriétés d'adsorption sélective (seules entrent dans les canaux les molécules de taille appropriée) et de catalyse (les canaux contiennent des sites chimiquement actifs), les zéolithes ont de nombreuses applications : dans le monde entier, on fabrique l'essence par un craquage catalytique, en chauffant de grosses molécules d'hydrocarbures qui se dissocient, des zéolithes servant de catalyseur. Ces matériaux sont également utilisés dans les procédés modernes de séparation de gaz.

LE MÉTHANE DANS UN CRISTAL

La caractérisation expérimentale de la porosité d'une zéolithe s'effectue, notamment, par la mesure d'isothermes d'adsorption, c'est-à-dire de courbes qui représentent la quantité de molécules adsorbées dans les pores en fonction de la pression du gaz autour des zéolithes. Dans la plupart des cas d'adsorption dans les zéolithes, la quantité de molécules adsorbées augmente avec la pression, pour atteindre une valeur maximale. La zéolithe $AIPO_4$ est caractérisée par un réseau régulier de microcanaux cylindriques, parallèles, et de diamètre égal à 0,73 nanomètre. Dans le cas de l'adsorption du méthane dans la zéolithe $AIPO_4-5$, un phénomène inat-

Arrangement des molécules de méthane dans un pore de la zéolithe $AIPO_4-5$ (les atomes d'aluminium, de phosphore, d'oxygène, de carbone et d'hydrogène sont respectivement en violet, en vert, en rouge, en bleu et en rose).



tendu a été observé expérimentalement : l'isotherme d'adsorption du méthane dans les canaux cylindriques de cette zéolithe présente une forme d'escalier à deux marches. Le passage de la première à la deuxième marche correspond à une augmentation brusque de la quantité de gaz adsorbée.

Comment expliquer ce phénomène ? On peut supposer que le gaz se condense en un liquide dans les pores (condensation capillaire), ou bien que les molécules adsorbées changent d'état physique, entre deux phases denses (d'une phase liquide ou solide vers une autre phase solide), ou bien encore que la structure de la zéolithe se modifie sous l'action de la pression du gaz.

La première hypothèse est exclue, puisque la condensation d'un gaz en liquide ne se produit que dans des capillaires de dimension supérieure à deux nanomètres. Toutefois l'expérience seule ne permet pas de trancher entre les deux autres hypothèses. L'éventualité d'un changement d'état du méthane adsorbé ne manque pas d'intérêt : le méthane, dont le diamètre moléculaire est égal à 0,4 nanomètre, se trouve dans les canaux de la zéolithe, sous la forme de minces filaments quasi unidimensionnels. Si l'hypothèse d'un changement d'état se vérifiait, ce serait la première fois que l'on observerait une transition de phase dans un système de dimension inférieure à deux (la théorie prévoit qu'il n'existe pas de transition de phase dans un système strictement unidimensionnel).

Nous avons donc effectué une simulation numérique de Monte Carlo en prenant pour modèle un cristal de zéolithe infini et rigide : la structure cristalline est considérée inerte et non déformée au cours de l'adsorption. Nous avons modélisé non seulement l'interaction entre les molécules de méthane, mais aussi les interactions entre ces molécules et les atomes du support zéolithique (aluminium, phosphore, oxygène). Nous avons utilisé un modèle établi par D. Nicholson et son équipe de l'Imperial College, de Londres.

LES DEUX MARCHES

Les calculs ont reproduit les observations expérimentales : non seulement le saut de l'isotherme d'adsorption, mais aussi diverses propriétés thermodynamiques et structurales mesurées par microcalorimétrie et par diffraction des neutrons.

Ce résultat implique que l'existence de cette forme inattendue de l'isotherme d'adsorption traduit bien un changement d'état de la phase adsorbée, puisque

la zéolithe est considérée comme rigide. Il se peut néanmoins que la flexibilité de la zéolithe joue un rôle dans les mécanismes de changement d'état, mais elle n'est pas, dans ce cas précis, déterminante.

La simulation numérique constitue donc une aide précieuse à l'interprétation de résultats expérimentaux. Elle permet en outre, par l'analyse des configurations moléculaires avant et après la transition, de mieux comprendre la nature des phases moléculaires et les mécanismes microscopiques liés à ce phénomène. Ainsi l'arrangement des molécules de méthane dans les pores, dans chacune des deux phases, montre un ordre imposé par la structure des canaux de la zéolithe (voir la figure). Aucune de ces phases ne correspond à une structure cristalline connue du méthane pur.

Notons que cette phase moléculaire un peu exotique n'est pas rigoureusement unidimensionnelle. Bien que les molécules adsorbées soient confinées dans les canaux cylindriques, elles ne sont pas parfaitement alignées, mais localisées dans un réseau non linéaire de sites d'adsorption. Il s'agit donc bien, dans le cas du méthane adsorbé dans l'AIPO4-5, d'une transition de phase des molécules confinées entre deux phases denses ordonnées.

Le succès de ces simulations ouvre de nouvelles perspectives. On peut espérer mieux comprendre les mécanismes moléculaires de l'adsorption et fournir ainsi aux industriels des aides à l'élaboration de nouveaux procédés de séparation. De surcroît, la modélisation par simulation numérique de diverses situations de confinement et d'interfaces hétérogènes est maintenant possible.

Des systèmes tels que des films moléculaires ultra minces, confinés entre deux parois parallèles, ou dans des pores de géométrie variée, ou encore des microgouttes de liquide s'étalant sur une surface, sont étudiés expérimentalement aussi bien pour des raisons pratiques liées au phénomène de lubrification, de mouillage, d'adhérence ou de catalyse, que pour leur intérêt fondamental. Dans de tels systèmes, la compétition entre des effets de taille finie et des effets d'interface est à l'origine de propriétés structurales et dynamiques originales. Là encore, la simulation numérique devrait apporter une aide décisive à l'interprétation des expériences.

Anne BOUTIN et Roland PELLENQ
Laboratoire de chimie physique
des matériaux amorphes, CNRS
Université d'Orsay