



HAL
open science

Simulation moléculaire des propriétés des zéolithes cationiques : Propriétés thermodynamiques et propriétés structurales

Marie Jeffroy

► **To cite this version:**

Marie Jeffroy. Simulation moléculaire des propriétés des zéolithes cationiques : Propriétés thermodynamiques et propriétés structurales. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2010. Français. NNT : . tel-00517043

HAL Id: tel-00517043

<https://theses.hal.science/tel-00517043>

Submitted on 13 Sep 2010

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.

Faculté des sciences d'Orsay

THÈSE

Présentée pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD 11

Spécialité : Chimie-Physique

par

Marie JEFFROY

**SIMULATION MOLÉCULAIRE DES PROPRIÉTÉS
DES ZÉOLITHES CATIONIQUES :
PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES ET PROPRIÉTÉS
STRUCTURALES**

Thèse soutenue le 1 Juillet 2010 devant le jury composé de :

Dr	Anne Boutin	(directrice de thèse)
Dr	Benoit Coasne	
Pr.	Isabelle Demachy-Vacus	
Dr	Francesco Di Renzo	(rapporteur)
Pr.	Marie Jardat	(rapporteur)
Pr.	Alain Fuchs	
Dr	Carlos Nieto-Draghi	(promoteur IFP)

Remerciements

Je remercie vivement le Professeur Merhan Mostafavi, directeur du laboratoire de chimie physique de m'avoir accueillie dans son laboratoire. J'y ai trouvé un cadre dynamique et stimulant au cours de ces trois années.

Je tiens à remercier les membres du jury qui ont accepté d'examiner mon travail, et tout particulièrement les rapporteurs : Marie Jardat et Francesco Di Renzo, qui ont lu avec une attention sans faille mon manuscrit, et cela malgré sa longueur... Je souhaite aussi remercier Benoit Coasne, Alain Fuchs et Isabelle Demachy, qui ont eux aussi eu le courage d'affronter la longueur de mon manuscrit, qui plus est avec enthousiasme !

Ces trois années auront pour moi été particulièrement marquées par la présence d'Anne Boutin, ma directrice de thèse... Merci infiniment Anne pour ces trois années ! Je n'aurais pu trouver une meilleure directrice de thèse ! Anne m'a beaucoup apporté au niveau scientifique, de par sa formidable connaissance des systèmes étudiés, sa grande réactivité face à un problème complexe mais aussi son recul sur des grands problèmes scientifiques. Mais ce sont surtout ses qualités humaines qui m'ont été indispensables au cours de cette thèse. Je la remercie pour son enthousiasme, et sa disponibilité. Elle a toujours été là pour papoter autour d'un café, pour écouter mes états d'âmes et mes doutes et pour m'encourager quand j'en avais besoin ! La thèse est un exercice long et parfois ingrat, au cours duquel on éprouve forcément des moments de découragement. J'ai trouvé en Anne un formidable coach, sans qui cette thèse ne serait pas ce qu'elle est. Mais plus que tout, j'ai trouvé une amie, avec qui j'ai partagé de très bon moments, et j'espère que ce ne seront pas les derniers.

Je voudrais remercier Carlos Nieto, mon promoteur IFP. Carlos m'a beaucoup apporté, de par ses qualités scientifiques mais aussi humaines. Il a toujours été disponible pour m'aider dans mon travail. J'espère là encore que cette rencontre ne s'arrêtera pas là.

J'ai eu au cours de ma thèse l'occasion d'interagir avec un certain nombre de chercheurs dans le cadre de collaborations. Ces rencontres ont été pour moi l'occasion de partager mes connaissances scientifiques, et de découvrir les systèmes que nous étudions sous un autre jour. Merci infiniment à Guy Weber, dont la rigueur et l'honnêteté sont infiniment précieuses, ainsi qu'à Jean-Pierre Bellat. Je les remercie tous deux pour l'accueil chaleureux que j'ai toujours reçu en allant à Dijon. Je souhaite aussi remercier Alain Fuchs pour le temps qu'il a pu consacrer à mon travail. Nos discussions, qu'elles soient scientifiques ou non, m'ont toujours beaucoup apporté.

Cette thèse ne serait rien sans le travail infiniment précieux de Jean-Marie Teuler, sans qui le code Gibbs aurait bien du mal à survivre. Merci Jean-Marie pour ta patience et ta gentillesse quand nous essayons de te faire comprendre avec nos mots de novices notre problème

informatique autrement qu'en utilisant la formule un peu sèche « ça marche pas ». Je tiens à remercier aussi Meriem Jehl pour sa disponibilité et son aide, ainsi que pour ses précieuses corrections sur ce manuscrit.

Enfin, il ne faut pas oublié tous les « autres », qui n'ont pas directement contribué à ce travail mais avec qui j'ai eu l'occasion de nouer des relations professionnelles mais aussi amicales ! Merci aux membres du groupe ex-TEsMaC (ThéoSim) : Bernard pour toutes les conversations que nous avons pu avoir, Gilberte, Fabrice, Jacqueline, Christiane, Isabelle... Merci à Daniel et Rodolphe de m'avoir accueilli si gentiment à l'ENS.

Enfin merci à tous les « jeunes » avec qui j'ai partagé mes joies et mes doutes pendant ces trois années. Deux mentions spéciales : la première pour Angela en qui j'ai trouvé bien plus qu'une simple amie. Merci Angela de m'avoir supportée et soutenue pendant ces trois années. La deuxième pour Cécile, avec qui j'ai partagé mon bureau pendant deux ans. Nos conversations dans le RER me manquent déjà. Enfin merci à tous les autres « jeunes » que j'ai pu rencontrer, ceux du LCP : Fabien, Pierre, Céline, Flavien, Émilie, Kaf, Markus, mais aussi ceux de l'ENS : Federica et Aurélie (comment vous oublier), Fausto, Guillaume, João, Fabio, David, Phillip, et bien sûr ceux de l'IFP : Aurélie, Nicolas, Pierre-Yves, Lætitia, Hedi et Mireille. Sans oublier bien sûr les « extérieurs », Antoine, Clarisse, Charlotte pour nos soirées musicales, Rachel et Clément.

Et enfin, comment oublier Jérôme, qui m'a soutenu et encouragé pendant ces trois années. Je le remercie pour son soutien et sa confiance, qui m'ont beaucoup aidé.

Table des matières

Introduction	1
I Présentation des zéolithes	5
I.1 Les matériaux poreux	5
I.1.1 Généralités	5
I.1.2 Applications des matériaux nanoporeux	7
I.1.3 Adsorption dans ces matériaux	7
I.2 Les zéolithes	9
I.2.1 Structure	9
I.2.2 Applications	10
I.3 La Faujasite	11
I.3.1 Présentation : structure	11
I.3.2 Espèces extracharpentes	13
I.3.3 Adsorption	20
I.4 Autres structures	23
I.4.1 MFI	23
I.4.2 MOR	24
I.4.3 LTA	24
I.4.4 MEL	25
I.4.5 TON	25
I.4.6 FER	27
I.4.7 LTL	27
I.4.8 ANA	28
I.4.9 GOO	30
I.4.10 NAT	30
II Méthodes de simulation	33
II.1 Principes des méthodes de simulation	34
II.1.1 Calcul de grandeurs thermodynamiques : apports de la physique statistique	34
II.1.2 Échantillonnage de l'espace des phases	35
II.1.3 Les ensembles statistiques	37
II.1.4 Conditions périodiques aux limites	42
II.2 Simulation Monte Carlo	42
II.2.1 Principe	42

II.2.2	Simulation Monte Carlo dans différents ensembles	44
II.2.3	Mouvements utilisés	46
II.2.4	<i>Parallel Tempering</i>	52
II.3	Dynamique moléculaire	55
II.3.1	Intégration des équations du mouvements	56
II.3.2	Dynamique moléculaire dans différents ensembles statistiques	58
II.3.3	Algorithmes utilisés pour les molécules rigides	61
II.4	Calcul des interactions	63
II.4.1	Interactions intermoléculaires	63
II.4.2	Interactions intramoléculaires	65
II.4.3	Ajustement des paramètres	65
II.4.4	Potentiels utilisés	66
II.4.5	Méthodes de sommation	72
III	Adsorption dans les faujasites	77
III.1	Faujasite contenant du sodium	79
III.1.1	Adsorption dans la Na_{52}Y	79
III.1.2	Hystérésis à basse pression	81
III.2	Faujasites échangées au baryum	88
III.2.1	Localisation des cations dans les matériaux anhydres	89
III.2.2	Adsorption de xylènes dans la BaY	90
III.2.3	Adsorption des xylènes dans la BaX	98
III.2.4	Adsorption des xylènes dans la KBaY	104
	Conclusion	106
IV	Échange ionique	109
IV.1	Données expérimentales	110
IV.1.1	Formalisme et isothermes d'échange	110
IV.1.2	Taux d'échange maximum	113
IV.2	Méthode proposée	113
IV.2.1	Nouveau pas Monte Carlo	114
IV.2.2	Calcul des potentiels chimiques	115
IV.3	Résultats	120
IV.3.1	Cas des zéolithes Y	120
IV.3.2	Cas des zéolithes X	135
	Conclusion	145
V	Prise en compte des atomes d'aluminium	147
V.1	Méthodes Monte Carlo pour prédire la répartition des aluminiums	150
V.1.1	Méthode de Soukoulis	151
V.1.2	Prise en compte des interactions à longue portée	153
V.1.3	Notre méthode	154
V.2	Répartition des atomes d'aluminium	161
V.2.1	Cas test : la scolécite	162

V.2.2	Cas des zéolithes à un type de T-atome	164
V.2.3	Cas des zéolithes contenant plusieurs types de sites T	164
V.3	Effet sur la localisation des cations extracharpentes	188
V.3.1	Résultats et comparaison avec les résultats expérimentaux et les résultats obtenus en utilisant le modèle « T-atome »	189
V.3.2	Influence de la répartition des atomes d'aluminium sur la localisation des cations extracharpentes	199
V.3.3	Influence locale de la présence d'un atome d'aluminium sur les localisation des cations extracharpentes	202
	Conclusion	205
VI	Flexibilité de la charpente zéolithique	207
VI.1	Optimisation du champ de forces	208
VI.1.1	Les champs de forces existants	208
VI.1.2	Mise en œuvre	209
VI.2	Structures zéolithiques	210
VI.2.1	Le cas des faujasites	211
VI.2.2	Autres Structures Zéolithiques	219
VI.3	Le cas des faujasites au cobalt	219
VI.3.1	Comparaison expérience-simulation	220
VI.3.2	Influence de la déformation de structure sur la localisation des cations . .	222
VI.3.3	Étude de l'anisotropie de la déformation	225
	Conclusion	226
	Conclusion	231
A	Paramètres de potentiel	235
A.1	Paramètres pour les cations	235
A.2	Paramètres pour la charpente zéolithique	236
A.3	Paramètres pour les adsorbats	237
A.3.1	Eau	237
A.3.2	Xylènes	237
	Références	239

Introduction

Les zéolithes, matériaux poreux cristallins, sont utilisées dans de nombreux procédés de séparation. Ces tamis moléculaires permettent, par exemple, d'extraire le dioxygène de l'air ou de séparer les isomères ortho, méta et para du xylène d'un mélange. Ces procédés exploitent les propriétés de sélectivité d'adsorption des molécules dans ces tamis moléculaires, des propriétés résultantes de la géométrie et de la taille de leurs pores, ainsi que de leur composition chimique. D'une manière générale, la capacité pour un tamis moléculaire, de séparer les constituants d'un mélange, a pour origine l'une ou l'autre (ou une combinaison) des propriétés suivantes :

- l'exclusion : la taille des pores du matériau permet à certains constituants seulement d'entrer dans la structure poreuse, mais pas à d'autres ;
- la sélectivité de diffusion : les constituants du mélange ne diffusent pas à la même vitesse dans les pores ;
- la sélectivité d'équilibre : les constituants sont adsorbés différemment, à l'équilibre, dans les pores du matériau.

C'est cette dernière propriété qui nous intéresse dans cette thèse. Le procédé Eluxyl, procédé de séparation des xylènes, a été étudié par simulation moléculaire. Ce procédé utilise les propriétés d'adsorption très spécifiques d'une zéolithe faujasite échangée avec des ions baryum. La famille des zéolithes faujasite est une famille de zéolithes dites cationiques. Elles possèdent des cations extracharpentes, relativement mobiles dont la nature peut être variée. Les zéolithes de cette famille possèdent des propriétés très particulières vis-à-vis de l'adsorption des xylènes, la sélectivité dépend notamment de la nature et du nombre de cations extracharpentes. Les faujasites contenant du sodium, par exemple, sont sélectives en faveur du méta-xylène alors que celles qui contiennent du potassium ou du baryum sont sélectives en faveur du para-xylène. La présence de quelques molécules d'eau adsorbées dans le matériau influence la sélectivité d'adsorption. Ces propriétés d'adsorption des faujasites ont été très étudiées, à la fois de manière expérimentale et par simulation, et le mécanisme d'adsorption est aujourd'hui à peu près compris, du moins dans le cas des matériaux anhydres. Toutefois, l'optimisation du matériau zéolithique utilisé, en changeant le nombre de cations et leur nature, reste un sujet très actuel. On peut envisager l'utilisation de matériaux très divers contenant un ou plusieurs types de cations extracharpentes pour ce procédé.

Dans le cadre de cette recherche, la simulation moléculaire est un outil indispensable. En effet, le nombre de matériaux imaginables pour ces procédés est très grand et une étude expérimentale systématique de tous les matériaux possibles n'est pas envisageable du fait de la difficulté des expériences à mettre en œuvre, et du temps nécessaire pour les réaliser. Les méthodes de simulation apparaissent alors comme une alternative indispensable et complémentaire. Depuis

plusieurs années le groupe de simulation du laboratoire de chimie physique d'Orsay s'est intéressé aux zéolithes cationiques et plus particulièrement à la famille des faujasites. Des méthodes de simulation ont été mises en place pour reproduire la répartition des cations extracharpentes dans ces matériaux, première étape indispensable de la modélisation. Ces méthodes ont permis d'étudier et de prédire cette répartition pour des matériaux contenant des cations monovalents. L'étude des propriétés d'adsorption d'eau dans ces matériaux a permis de mettre en évidence un phénomène de réorganisation des cations au cours de l'adsorption, phénomène qui a une influence sur la sélectivité d'adsorption des xylènes. Enfin, la sélectivité d'adsorption des xylènes obtenue pour les différents matériaux zéolithiques a été reproduite et expliquée par simulation. Ces études doivent toutefois être étendues au groupe des cations bivalents, dont le baryum fait partie.

La modélisation de zéolithes contenant des cations bivalents a nécessité le développement de champs de force et d'algorithmes de simulation qui sont présentés dans la suite du manuscrit. Le développement de ces méthodologies nous a permis d'explorer des propriétés variées des zéolithes. Les propriétés d'adsorption des zéolithes ont été bien sûr étudiées, mais nous sommes aussi intéressés à leurs propriétés d'échange ionique, ainsi qu'à leurs propriétés structurales. Ce large panel d'applications nous a permis de réajuster certains paramètres de potentiel, et je montrerai à travers ce manuscrit que les différentes parties de notre étude ont été complémentaires. Loin de nous éloigner de l'objectif de cette thèse, qui est l'étude de l'adsorption dans les zéolithes, ces différentes approches nous ont permis d'acquérir une meilleure compréhension des phénomènes qui ont lieu dans les zéolithes, ainsi que de valider le champ de force que nous proposons.

Le premier chapitre de ce mémoire de thèse présente la famille des zéolithes et plus particulièrement les diverses structures zéolithiques étudiées. La faujasite, qui nous intéresse plus particulièrement, est décrite plus en détail. Quelques résultats expérimentaux et issus de simulations sont décrits pour situer le contexte de l'étude. Les méthodes de simulation, Monte Carlo et Dynamique Moléculaire, sont présentées dans le second chapitre ainsi que la description générale des interactions intermoléculaires. Les développements effectués lors de précédentes études dans notre groupe, en terme d'algorithmes ou de champs de force, sont présentés dans ce chapitre.

Les propriétés d'adsorption des faujasites font l'objet du troisième chapitre. Il est divisé en deux parties. Dans la première partie, je présente des résultats que nous avons obtenus avec Angela Di Lella, concernant les phénomènes d'adsorption d'eau dans les faujasites. Les mécanismes d'adsorption et les déplacements de cations sont décrits. Je montre que les phénomènes d'adsorption d'eau dans les faujasites sont maintenant bien compris, et bien décrits par simulation moléculaire. Dans une deuxième partie, je présente les résultats que nous avons obtenus concernant l'adsorption de xylènes dans des faujasites échangées avec du baryum. La modélisation de ces faujasites passe par l'établissement de potentiels d'interaction pour le baryum. Dans la précédente thèse CIFRE IFP-CNRS, Angela Di Lella a établi des potentiels d'interaction entre des cations monovalents extracharpentes de différentes natures et la charpente zéolithique, basés uniquement sur des propriétés physiques des cations. La même méthode a été appliquée dans le cas du baryum, cation divalent. Le potentiel obtenu a été testé, pour des matériaux de type faujasite, au cours de ce travail de thèse. L'étude de la localisation des cations baryum dans ces matériaux anhydres a permis de valider le potentiel. Nous avons alors étudié l'adsorption de xylènes dans les faujasites contenant du baryum, anhydres ou partiellement hydratées.

Le quatrième chapitre s'intéresse aux phénomènes d'échange ionique dans les zéolithes. Les cations extracharpentes présents dans les zéolithes peuvent être échangés par des cations de nature différente. En général, les synthèses de zéolithes, notamment de type faujasite sont réalisées avec l'ion sodium comme cation extracharpente. Les matériaux zéolithiques utilisés dans les procédés de séparation et contenant des cations autres que le sodium sont généralement obtenus par échange ionique. Les zéolithes ont des capacités d'échange ionique importantes et sont d'ailleurs aussi utilisées industriellement pour ces propriétés spécifiques. Les sélectivités d'échange observées dépendent de la nature du cation échangé et du cation d'échange. Ainsi par exemple, les faujasites au sodium présentent une forte affinité pour le potassium et une faible affinité pour le lithium. Elles évoluent aussi avec le taux d'échange. On peut observer un échange total des cations ou la capacité d'échange peut être limitée à une valeur seuil maximale. De plus les sélectivités dépendent aussi de la nature du matériau zéolithique. Les phénomènes d'échange ont été étudiés expérimentalement et la phénoménologie est vaste, mais ils restent encore relativement mal compris, notamment en ce qui concerne les mécanismes microscopiques mis en jeu. J'ai développé au cours de cette thèse une méthodologie permettant de simuler l'échange ionique. C'est à ma connaissance la première fois que l'on peut réaliser de telles simulations moléculaires.

Les deux derniers chapitres s'intéressent à des propriétés structurales des matériaux zéolithiques. Le cinquième chapitre concerne la localisation des atomes d'aluminium dans la charpente zéolithique. Les zéolithes ont une charpente composée d'atomes de silicium, d'aluminium et d'oxygène. Les atomes d'aluminium et de silicium partagent les mêmes sites cristallographiques dits sites-T. La répartition des atomes d'aluminium et de silicium sur ces différents sites T n'est pas périodique. Elle est variable d'une maille à l'autre, et de ce fait très difficile à déterminer expérimentalement. Le choix d'une distribution pertinente pour modéliser la zéolithe est un choix délicat. Dans les méthodes de simulation mises au point au LCP, la répartition était supposée aléatoire, et les atomes d'aluminium n'étaient pas modélisés explicitement dans la simulation. Les atomes d'aluminium et de silicium sont alors traités sous la forme d'un atome moyen dont la charge est intermédiaire entre celle d'un aluminium et celle d'un silicium, et dépend donc du nombre d'aluminium par maille du matériau considéré. Nous avons voulu tester la validité de cette approximation. Nous avons donc mis au point une méthode permettant de prendre en compte explicitement les atomes d'aluminium dans la simulation. Cette méthode permet de prendre en compte plusieurs répartitions différentes d'atomes d'aluminium afin de modéliser l'inhomogénéité existante dans le matériau réel. De plus, le choix de ces répartitions est une étape clé pour obtenir un modèle performant. Je présente dans le cinquième chapitre une méthode originale permettant de générer ces distributions d'aluminium au cours de la simulation. Ces distributions sont générées de manière aléatoire et sélectionnées selon un critère énergétique. Les propriétés du matériau (localisation des cations extracharpentes et adsorption) sont alors moyennées de manière intrinsèque au cours de la simulation. Cette méthode permet d'obtenir à la fois des informations sur la distribution des aluminiums dans la charpente zéolithique et de calculer les propriétés du matériau. Cette méthode a été testée sur une grande diversité de zéolithes.

Le sixième et dernier chapitre de cette thèse s'intéresse à la flexibilité de la charpente zéolithique. Dans les simulations moléculaires de phénomènes d'adsorption, les zéolithes sont généralement considérées comme rigides. En général, cette approximation est bonne pour la mo-

délisation des propriétés thermodynamiques, car la flexibilité de la charpente zéolithique est relativement faible. La prise en compte de la flexibilité est néanmoins nécessaire lorsque l'on souhaite modéliser la dynamique, notamment la diffusion, des molécules adsorbées, mais aussi dans certains phénomènes d'adsorption ou d'échange durant lesquels le matériau se déforme au cours de l'adsorption. Nous verrons que c'est le cas pour des faujasites contenant certains ions bivalents comme le cobalt, où l'on observe des déformations significatives de la charpente zéolithique selon le taux d'hydratation et le taux d'échange. Les champs de force existants dans la littérature n'étant pas compatibles avec la modélisation réaliste de l'adsorption, j'ai développé un nouveau champ de force pour la charpente zéolithique, transférable à une grande variété de structures zéolithiques. Les résultats obtenus sont présentés dans le sixième et dernier chapitre de ce manuscrit.

Chapitre I

Présentation des zéolithes

I.1 Les matériaux poreux

I.1.1 Généralités

Les matériaux poreux sont des matériaux présentant un grand nombre de cavités. L'existence de ces cavités crée une surface interne importante ; il en résulte une grande surface par unité de volume. Ces matériaux sont de ce fait métastables.

Les matériaux sont classés en différentes catégories, en fonction de la taille de leurs pores [1]. On distingue ainsi les matériaux microporeux qui possèdent des pores de taille inférieure à 2 nm, les solides macroporeux dont les pores mesurent plus de 50 nm et la catégorie intermédiaire est appelée matériau mésoporeux. Les zéolithes font partie des matériaux microporeux. On regroupe les matériaux microporeux et mésoporeux dans la famille des matériaux nanoporeux (taille de pores inférieure à 50 nm). Trois exemples de matériaux poreux sont représentés sur la figure I.1.

Les trois cas présentés sur cette figure sont des matériaux ordonnés. Ce n'est pas toujours le cas. On peut distinguer trois types de matériaux poreux (*cf.* figure I.2) :

- les matériaux cristallins, comme les zéolithes et les MOF (*Metal Organic Framework*). La taille et la forme des pores sont contrôlées,

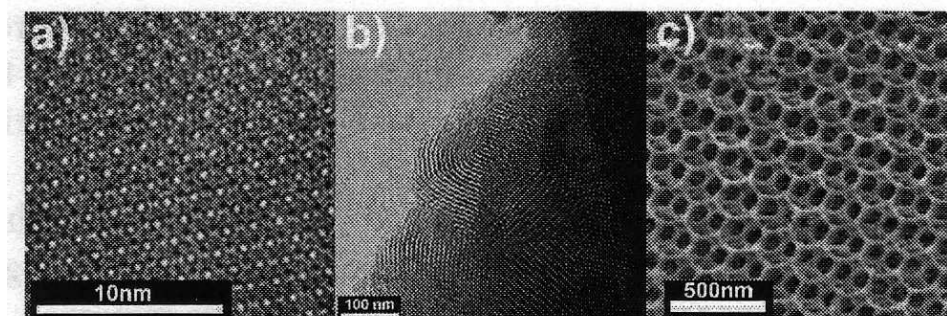
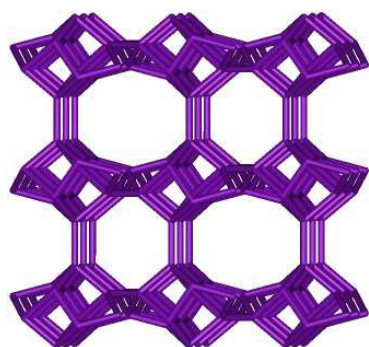
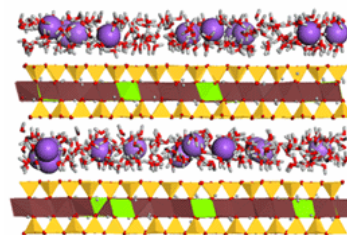


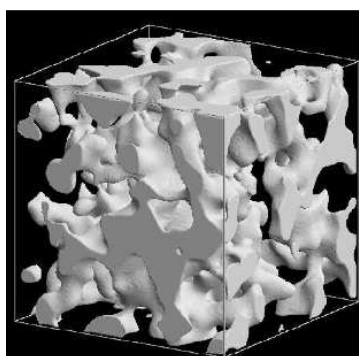
FIGURE I.1 : Vues de microscopie électronique de la surface poreuse de trois types de silices : a) un matériau microporeux : une zéolithe Y. b) un matériau mésoporeux et c) un matériau macroporeux.



(a) Un matériau cristallin : une zéolithe



(b) Un matériau régulier : une argile, la montmorillonite



(c) Un matériau amorphe : un modèle de verre Vycor (développé par Roland Pellenq)

FIGURE I.2 : Exemple de trois matériaux ayant des formes de pores très différentes.

- les matériaux réguliers, comme les argiles ou les nanotubes de carbone,
- les matériaux amorphes (les plus nombreux), comme les charbons actifs, les gels de silice, les alumines activées, les verres de vycor, les aérogels et les xérogels. La distribution de la taille des pores est très large, et la forme des pores très irrégulière.

Enfin, on peut aussi classer les matériaux nanoporeux d'après leur composition chimique. On distingue deux grandes catégories : les matériaux organiques et les matériaux inorganiques.

Parmi ces derniers, qui constituent le groupe le plus important, on peut citer :

- les matériaux de type oxyde : à base de silice, titane ou zirconne ... ;
- les charbons actifs et autres matériaux à base de carbone, plus ou moins ordonnés ;
- des composés binaires comme les sulfures, les phosphates, etc. On peut citer notamment le composé AlPO_4 ;
- les matériaux constitués d'un seul élément tel qu'un métal ou un semi-conducteur (ex : le silicium).

Il y a beaucoup moins d'exemples de matériaux organiques ; on peut citer par exemple, les polymères.

Depuis quelques années plusieurs familles de matériaux mixtes organique-inorganique se développent. On peut citer les MOF, dans lesquelles des centres inorganiques (en général des cations métalliques) sont reliés par des molécules organiques, mais aussi les matériaux organo-siliciques

développés par Inagaki [2].

Beaucoup de ces matériaux contiennent des cations (notamment les matériaux de type oxyde, ainsi que les charbons actifs, qui au cours de leur traitement d'activation peuvent être mis en contact avec du chlorure de zinc, de l'acide phosphorique, du chlorure de baryum ou de la potasse) ou des groupements fortement polaires (oxydes, sulfures ...). Ce sont donc des matériaux souvent fortement hydrophiles.

I.1.2 Applications des matériaux nanoporeux

Les matériaux nanoporeux ont un champ d'application extrêmement large, car la présence de pores dans leur structure leur procure des propriétés d'adsorption importantes. Nous pouvons citer quelques-unes des applications les plus courantes :

- les charbons actifs sont utilisés dans les domaines de la séparation et de la purification de gaz, comme par exemple la séparation du diazote et du dioxygène de l'air, et la séparation du dihydrogène lors du recyclage des gaz provenant des fours à coke. Ils sont aussi utilisés dans le domaine de la catalyse.
- les zéolithes peuvent agir comme agents déshydratants, adsorbants sélectifs, échangeurs d'ions, et surtout comme catalyseurs de nombreuses réactions. Elles servent aussi pour sécher les gaz réfrigérants, retenir les gaz polluants de l'atmosphère comme le SO_2 , séparer des hydrocarbures, récupérer les ions radioactifs des eaux polluées. Les zéolithes chimiquement activées présentent une forte acidité de Brønsted.
- les matériaux mésoporeux ont des applications en catalyse, revêtements diélectriques, et en tant que tamis moléculaires.

Ces matériaux possèdent donc tous des propriétés d'adsorption aux applications multiples dans de nombreux domaines industriels.

I.1.3 Adsorption dans ces matériaux

Les propriétés d'adsorption des matériaux poreux interviennent dans toutes les applications de ces matériaux. Ces phénomènes d'adsorption sont caractérisés expérimentalement par la mesure des isothermes d'adsorption. Ces isothermes représentent la quantité de molécules adsorbées dans le matériau en fonction de la pression de gaz ou de liquide extérieur. On parle d'adsorption lorsque l'on remplit le matériau initialement vide, et de désorption lorsque l'on vide le matériau initialement plein. L'allure de l'isotherme est liée au mécanisme d'adsorption.

IUPAC classe les isothermes en six types différents. Les six types d'isotherme sont représentés sur la figure I.3. Les différents types d'isothermes sont liés à des interactions et des types de porosité différentes.

- Une isotherme de type I est observée pour un milieu qui ne contient que des micropores, ou pour lequel seuls les micropores se remplissent lors de l'adsorption. C'est l'isotherme que l'on observe le plus couramment dans le cas des zéolithes ;
- Une isotherme de type II caractérise un milieu non poreux ou macroporeux. On forme une couche adsorbée qui s'épaissit progressivement ;
- Une isotherme de type III caractérise un système proche de celui caractérisé par une isotherme de type II, mais pour lequel les interactions entre le matériau poreux et l'adsorbat

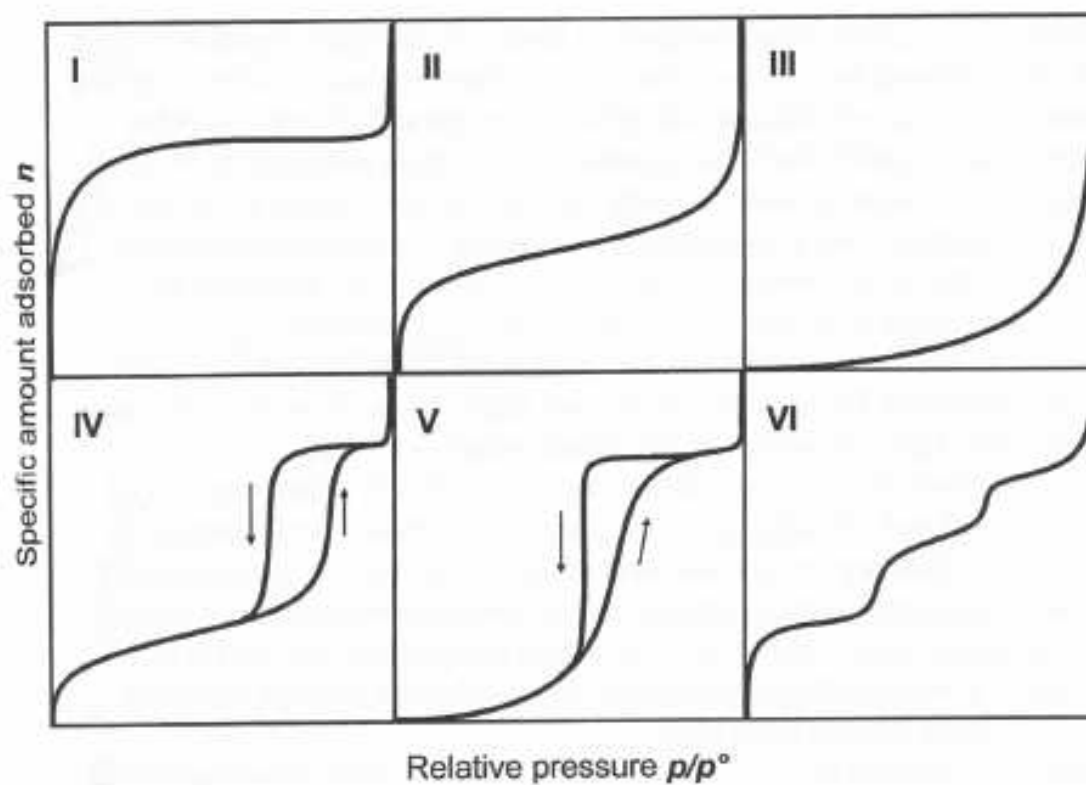


FIGURE I.3 : Les différents types d'isothermes tels qu'ils sont définis par la classification IUPAC.

sont faibles ;

- Une isotherme de type IV caractérise en général un matériau mésoporeux pour lequel une première couche d'adsorbat se forme sur la surface interne du matériau, puis l'adsorbat condense à l'intérieur des pores. Contrairement au cas d'un isotherme de type II (pour lequel le phénomène est très similaire) on observe un palier de saturation. De plus, le phénomène de condensation n'est en général pas réversible.
- L'isotherme de type V est très similaire à l'isotherme de type IV, mis à part que les interactions entre l'adsorbat et le matériau poreux sont faibles. La monocouche qui se forme n'est pas complète lorsque la condensation a lieu à l'intérieur des pores ;
- L'isotherme de type VI caractérise un système dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes particulièrement intéressés aux matériaux zéolithiques. De part leur cristallinité, ces matériaux possèdent des propriétés d'adsorption particulières et relativement bien caractérisées. Cela leur confère des potentialités intéressantes, notamment en ce qui concerne les procédés de séparation.

I.2 Les zéolithes

I.2.1 Structure

Les zéolithes (en grec pierre qui bout) sont des aluminosilicates poreux cristallins. Le terme zéolithe a été introduit par Cronstedt qui les a découvertes en 1756. Elles appartiennent à la catégorie des solides nanoporeux (taille de pore < 5 nm). La structure cristalline donne aux zéolithes des pores de forme et de taille parfaitement homogènes ce qui a des conséquences importantes sur les propriétés du matériau. Elles sont constituées d'un arrangement de tétraèdres TO_4 (où T désigne un atome de silicium ou d'aluminium) qui sont connectées par leurs sommets (figure I.4). L'arrangement régulier de tétraèdres crée un réseau de cavités dont la forme et le diamètre varient en fonction de la structure cristalline du matériau. Depuis leur découverte en 1756 par Cronstedt, les zéolithes ont été étudiées pendant deux siècles sans que l'on sache les synthétiser. Le travail de Barrer dans les années 1950 a révolutionné le monde des matériaux poreux en montrant qu'il était possible de synthétiser des matériaux zéolithiques. On connaît actuellement 194 structures de zéolithe, dont 62 ont été observées dans des matériaux naturels. Les pores peuvent être cylindriques ou sphériques, connectés ou non. L'*International Zeolite Association* attribue à chaque structure cristalline un code à trois lettres : LTA, FAU, MFI [3]...

La composition chimique du matériau peut varier. La composition générale d'une zéolithe est $\text{M}_{x/m}\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$. La plupart des zéolithes, très hydrophiles, contiennent des molécules d'eau adsorbées. Le rapport entre le nombre d'atomes de silicium et d'aluminium (appelé souvent rapport Si/Al) peut varier entre un rapport ∞ (matériau purement silicé) et 1 (autant d'aluminium que de silicium). La substitution (par rapport à un matériau purement silicé) d'un silicium de degré d'oxydation +IV par un aluminium de degré d'oxydation +III, conduit à l'introduction d'un défaut de charge négatif qui est compensé par l'introduction d'un cation qui ne fait pas partie du réseau cristallin, dit cation extracharpenne. La nature de ce cation peut être diverse : le plus courant est le cation sodium, mais on trouve aussi K^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} . Les matériaux naturels

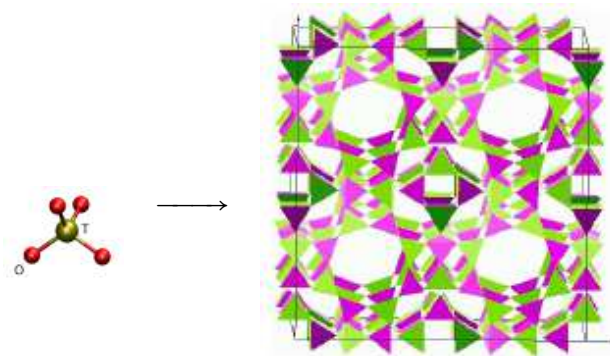


FIGURE I.4 : Représentation schématique de la structure des zéolithes. Les zéolithes sont constituées d'un arrangement régulier de tétraèdres de $[\text{SiO}_4]$. L'arrangement de ces tétraèdres crée un volume poreux dans la structure.

contiennent souvent un mélange de cations. On étend souvent le terme de zéolithe à des matériaux contenant d'autres atomes dans la charpente que les atomes d'aluminium et de silicium. Ainsi, on retrouve sous le terme de zéolithe des matériaux contenant du phosphore (AlPO), mais aussi du Germanium ou du Gallium.

I.2.2 Applications

La cristallinité, la gamme de tailles et de formes de pores existante, le large panel de compositions chimiques possibles, font que les zéolithes ont trouvé leur place dans un grand nombre de procédés. La production mondiale atteint actuellement 4 millions de tonnes par an. Les zéolithes sont utilisées comme échangeurs d'ions, dans des procédés de séparation et de stockage ou en tant que catalyseur.

I.2.2.1 Echange ionique

Les cations extracharpentes de la structure peuvent être échangés partiellement ou totalement par d'autres cations par un processus réversible. La principale application de ce phénomène est l'utilisation des matériaux zéolithiques en tant qu'adouçissant des eaux. Par exemple, la zéolithe A (ou LTA) est utilisée pour extraire des eaux usées de lessives, les ions calcium et magnésium. Les propriétés d'échangeurs ioniques sont aussi utilisées dans les centrales nucléaires pour éliminer certains déchets comme le césium et le strontium, ou dans le traitement des eaux usées (NH_4^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} et Cu^{2+}).

L'échange ionique est aussi utilisé pour modifier les propriétés du matériau. Cela permet l'introduction de sites acides *via* des protons utilisés dans les zéolithes cationiques en catalyse acide, ou de métaux de transition pour des utilisations en catalyse hétérogène.

I.2.2.2 Séparation et stockage

Les zéolithes en tant que solides poreux possèdent des propriétés d'adsorption spécifiques. La diversité de structure et de composition chimique permet la construction de matériaux présentant

des propriétés d'adsorption très sélective vis-à-vis d'un composé précis, ce qui fait que le matériau pourra être utilisé pour l'extraction et le stockage de ce composé. On emploie souvent le terme de « tamis moléculaire » pour désigner les zéolithes. Elles permettent de séparer des molécules de taille et de nature différentes.

Ainsi la zéolithe A échangée au sodium est utilisée pour éliminer le CO₂ du gaz naturel. Son homologue contenant du potassium est très hydrophile, elle est utilisée comme déshydratant. Enfin la CaA, sélective pour l'adsorption des n-alcanes par rapport aux isomères branchés, est utilisée dans l'extraction des alcanes linéaires. Cela donne un exemple de la variété de propriétés que l'on peut obtenir à partir d'une seule structure.

Les faujasites sont utilisées dans la séparation d'hydrocarbures provenant du traitement du pétrole. Par exemple, les procédés Parex, développé par Universal Oil Products, [4–7] et Eluxyl, développé par l'IFP, [8] permettent tous deux d'extraire d'un mélange d'hydrocarbure de composition C₈, le para-xylène.

Enfin, des zéolithes sont aussi utilisées dans la production d'oxygène médical à partir de l'air, ou pour piéger une partie du CO₂ libéré lors de la production de ciment.

I.2.2.3 Catalyse

La dernière grande application des zéolithes est leur utilisation en catalyse. Leur grande surface interne permet de remplacer un catalyseur synthétisé sous forme de poudre. L'adsorption de molécules sur la surface interne de la zéolithe modifie les propriétés de cette molécule, la rendant parfois plus réactive. Les zéolithes échangées avec des protons sont des catalyseurs acides particulièrement efficaces. Les catalyseurs zéolithiques présentent, en plus d'une activité catalytique importante, une forte sélectivité en raison de l'existence d'une sélectivité d'adsorption.

Elles sont utilisées principalement dans l'industrie pétrochimique. La zéolithe Y est utilisée dans le processus de craquage des hydrocarbures, processus qui permet de réduire la taille des molécules d'hydrocarbure d'un mélange. La Pt-mordénite et la Pt-ZSM-5 sont utilisées dans l'isomérisation des alcanes linéaires en alcanes branchés et enfin la ZSM-5 est utilisée dans la transformation d'alcanes en alcènes.

I.3 La Faujasite

Au cours de ce travail de thèse, nous nous intéressons principalement aux propriétés de la faujasite. Cette zéolithe a été grandement étudiée expérimentalement et par simulation en raison de ses importantes applications dans les procédés de traitement du pétrole.

I.3.1 Présentation : structure

La faujasite (code international FAU) est une zéolithe possédant une très bonne stabilité thermique. Sa formule chimique générale est : $M_{x/m}^{m+}Al_xSi_{192-x}O_{384,y}H_2O$. Elle est très rare à l'état naturel, mais de nombreuses voies de synthèse ont été développées. Le rapport Si/Al des matériaux obtenus varie entre 1 et 2,7 (de 96 Al/mailles à 50 Al/maille). Des zéolithes contenant un nombre moins important d'atomes d'aluminium, et donc de cations extracharpenes, peuvent être synthétisées par des processus de déalumination. Toutefois ce type de procédé conduit à

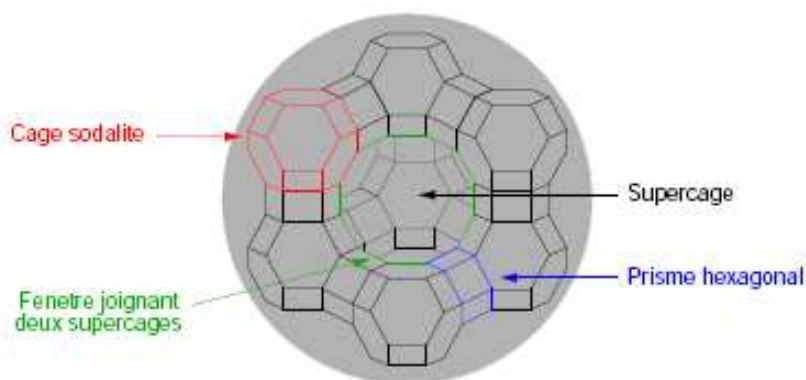


FIGURE I.5 : Représentation schématique de la charpente de la faujasite. Les cages sodalite, supercages, prismes hexagonaux et fenêtres dodecagonales sont surlignées en couleur.

l'introduction d'un grand nombre de défauts dans la structure^I. Aucune faujasite purement silicée n'a été à ce jour synthétisée. Les zéolithes ayant des rapports Si/Al entre 1 et 1,5 sont appelées X, les autres sont appelées Y. On note alors M_xX (M_xY) une zéolithe contenant x cations M^{m+} .

On observe dans la structure de la faujasite deux types de pores appelés cages : les cages sodalites et les supercages (figure I.5) On peut alors définir des unités secondaires dans la structure :

- les fenêtres tétraogonales, composées de 4 T-atomes au sommet du tétraèdre et de 4 oxygènes au milieu de chaque côté des arêtes ;
- les fenêtres hexagonales situées entre une cage sodalite et une supercage. Elles sont constituées de 6 T-atomes et de 6 oxygènes. Leur diamètre est d'environ 2,2 Å. Les molécules doivent les traverser pour pénétrer dans les cages sodalite ;
- le prisme hexagonal connectant deux cages sodalite. Il est constitué de deux hexagones de T-atomes (6 T-atomes et 6 oxygènes à chaque fois) connectés entre eux par des ponts formés par un oxygène lié à un T-atome de chaque hexagone ;
- les supercages ou cages α d'un diamètre de 12,5 Å. Chaque supercage est connectée à quatre autres supercages *via* une fenêtre dodécagonale (de diamètre 7,5 Å), formant un tétraèdre. Elle est aussi connectée à 4 cages sodalite par une fenêtre hexagonale ;
- les cages sodalite ou cage β d'un diamètre d'environ 6,5 Å. Les cages sodalite sont connectées à quatre autres cages sodalite *via* un prisme hexagonal. Ces cages sont accessibles aux molécules à partir des supercages en traversant une fenêtre hexagonale. Cette fenêtre bloque les molécules d'hydrocarbures, mais aussi des molécules relativement petites comme le méthanol. Elle sont en revanche accessibles aux molécules d'eau.

La FAU appartient au groupe de symétrie Fd-3. La maille élémentaire est cubique et contient 16 prismes hexagonaux, 8 cages sodalite et 8 supercages.

Les faujasites ont été synthétisées et échangées avec un grand nombre de cations extrachar-

I. Lorsque la déalumination s'accompagne de l'introduction d'atomes de silicium dans les sites laissés vacants, on peut obtenir des matériaux de rapport Si/Al supérieur à 100 ne contenant qu'un petit nombre de défauts [9].

Site cationique	Multiplicité	Localisation	Description
I	16	Prisme hexagonal	Centre du prisme hexagonal. Coordination octaédrique par les oxygènes.
I'	32	Cage sodalite	Sur l'axe [111] près d'une fenêtre du prisme hexagonal. Coordonné à 3 oxygènes.
II'	32		Sur l'axe [111], près d'une fenêtre hexagonale donnant sur la supercage.
U	8		Centre de la cage sodalite.
II	32	Supercage	Sur l'axe [III], au centre d'une fenêtre hexagonale entre la cage sodalite et la supercage. Coordonné à 3 oxygènes. Souvent regroupé avec le site II*.
II	32		Sur l'axe [111] dans la supercage, proche d'une fenêtre hexagonale donnant sur une cage sodalite. Souvent considéré comme un site II. Coordonné à 3 oxygènes.
III	48		Près des fenêtres tétraogonales, centré par rapport à la fenêtre.
III'	96		Proche de la fenêtre tétraogonale, mais décalé par rapport à son centre.
IV	8		Centre des supercages.
V	8		Centre de la fenêtre dodécagonale séparant deux supercages.
J	96		Dans la fenêtre dodécagonale, proche d'une fenêtre tétraogonale.

TABLEAU I.1 : Caractéristiques des différents sites cristallographiques de la faujasite des espèces extracharpentes. La classification a été proposée par Smith *et al* [10].

pentés différents comme Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} .

I.3.2 Espèces extracharpentes

I.3.2.1 Sites cristallographiques

La nature et la localisation des espèces extracharpentes influencent les propriétés d'adsorption (les cations formant souvent des sites d'adsorption très favorables) et de catalyse. Les cations se placent dans la faujasite sur des sites relativement bien définis qui ont été observés par des études de cristallographie. La répartition des cations sur ces sites dépend de la température, du nombre de cations dans la maille et de la nature du cation, ainsi que de la présence ou non de molécules adsorbées. Nous adopterons ici la classification des sites cationiques proposée par Smith [10].

Les sites cationiques sont classés en sept catégories et sont représentés dans la figure I.6. Leurs principales caractéristiques sont reportées dans le tableau I.1. Les sites cationiques sont beaucoup plus nombreux que le nombre de cations extracharpentes maximum possible.

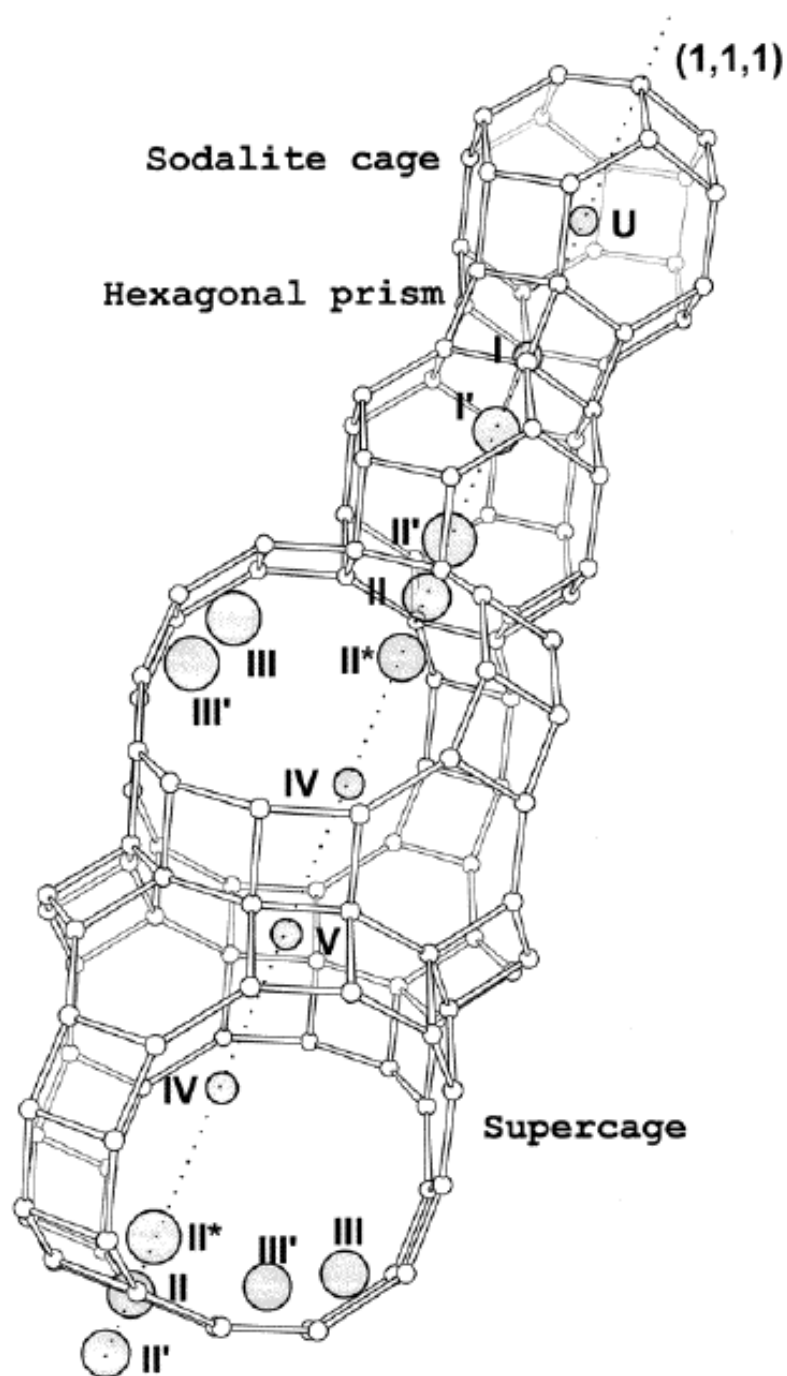


FIGURE I.6 : Représentation des positions des sites cristallographiques le long de l'axe $[111]$ de la faujasite. La figure est extraite de [11].

I.3.2.2 Résultats

I.3.2.2.1 Résultats expérimentaux De nombreuses études expérimentales ont été menées à propos de la distribution cationique dans les faujasites. La première étude de 1967 a été faite par Eulerberg *et al.* [12] par diffraction des rayons X sur trois faujasites déshydratées contenant successivement du sodium, du potassium et de l'argent. De nombreuses études par rayons X [5, 12–25] ou par diffraction de neutrons [17, 26–29] ont ensuite suivies. Les méthodes de RMN détectant directement les cations extracharpentes ou indirectement *via* la détection des adsorbats ou des atomes de la charpente sont aussi nombreuses [29–39]. Deux revues, la première de Mortier en 1982 et la deuxième très récente datant de 2008, rapportent la localisation des cations dans différentes zéolithes cationiques pour la première et dans les faujasites pour la deuxième pour différents cations extracharpentes [13, 40].

I.3.2.2.2 Méthodes de simulations Les premières simulations ont été faites par minimisation d'énergie [20, 41–48]. Les premières études limitent la position des cations aux sites cristallographiques qui leur sont accessibles. Une attention particulière doit être portée sur l'étude de Mortier *et al.* dans laquelle ils ont développé un calcul basé sur la méthode appelée *Electronegativity Equalisation Method* utilisant une étude par DFT de la structure. Nous verrons pas la suite que les charges que nous utilisons pour modéliser le matériau zéolithique sont issues du travail de Mortier [49, 50].

Plus récemment Jaramillo *et al.* ont développé un potentiel décrivant les interactions Al-O, Si-O et Na-O qui permet de calculer la distribution cationique pour différents rapports Si/Al par des simulations de dynamique moléculaire [51]. D'autres modèles peuvent être mentionnés dont celui de Calero *et al.*, développé pour l'étude de l'adsorption des alcanes par simulation de type Monte Carlo [52] ou celui de Vitale *et al.* [23, 53, 54]. Des simulations ont aussi été faites dans d'autres zéolithes [55–57].

Enfin, Fuchs *et coll.* ont développé un modèle pour prédire la localisation des cations sodium dans les faujasites [54, 58–60]. Cette étude a été étendue par Di Lella *et al.* à l'étude de faujasites contenant d'autres types de cations dans le cas de cations monovalents [61, 62].

I.3.2.3 Influence du rapport Si/Al

Le rapport Si/Al (c'est-à-dire entre autres le nombre de cations par maille) influence la localisation des espèces extracharpentes. Dans le cas des faujasites contenant du sodium, de nombreuses données expérimentales et de simulation permettent de rationaliser la variation de la localisation des espèces extracharpentes en fonction du rapport Si/Al (*cf* figure I.7).

Les cations sodium se placent tout d'abord dans les sites II, puis dans les sites I jusqu'à 48 cations par maille. Pour des rapports Si/Al plus petits, les sites I se vident et les sites I' se remplissent lorsque le rapport Si/Al diminue, jusqu'à 64 cations par maille. Enfin on observe que les sites III se remplissent.

Le paramètre de maille de la charpente zéolithique dépend faiblement du rapport Si/Al (*cf* tableau I.2)

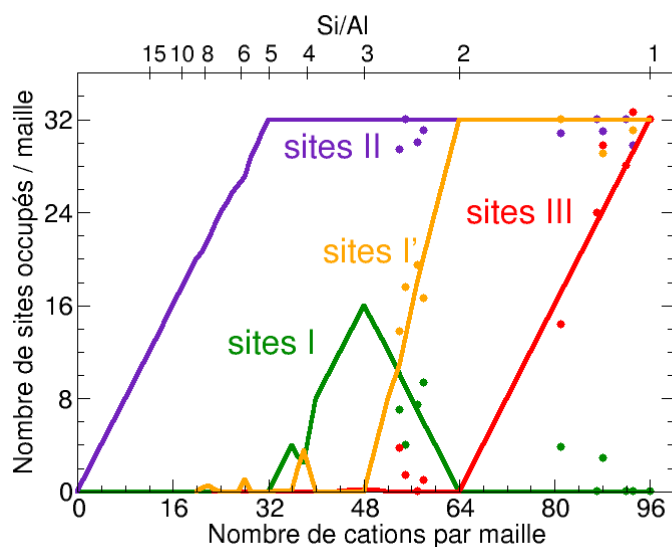


FIGURE I.7 : Évolution de la localisation des cations dans la faujasite en fonction du rapport Si/Al du matériau. Les traits pleins représentent les résultats obtenus par Di Lella *et al.*, les pointillés, les résultats obtenus par Buttefey *et al.* en utilisant une méthode de simulation plus lourde, et moins facile à faire converger. Enfin, les points représentent les données expérimentales disponibles [12, 14, 18, 22–24, 27, 63].

Zéolithe	Si/Al	Nombre de cations par maille	Paramètre de maille (nm)	Ref.
NaY	2,37	57	2,471	[12]
NaX	1,18	88	2,510	[22]
BaY	2,70	26	2,485	[13, 64]
BaX	1,27	42,25	2,518	[21]

TABLEAU I.2 : Influence du rapport Si/Al et de la nature du cation extrachapente sur le paramètre de maille du matériau faujasite.

Nombre de cations/maille	Rapport Si/Al	I	I'	II	III	III'	Non caractérisés	Ref.
48,2	2,983	6,4	14,1	26,1	0	0	1,6	[65]
53,0	2,623	8,3	13,0	31,6	0	0	0,1	[66]
54,7	2,510	5,4	18,1	26,8	0	0	4,4	[65]
57,0	2,378	12	14,2	30,0	0	0	0,8	[12]
69,8	1,751	9,4	16,6	28,9	0	0	14,9	[65]
86,5	1,220	9,2	13,6	25,6	0	0	38,2	[65]
92,0	1,097	15,3	12,5	29,9	21,2	8,6	4,5	[67]
96,0	1	16	16	32	29,8	0	2,2	[68, 69]

TABLEAU I.3 : Localisation des cations observée expérimentalement dans les faujasites complètement échangées au potassium.

I.3.2.4 Influence de la nature du cation

La nature du cation influence la localisation des espèces extracharpentes. Les zéolithes sont la plupart du temps synthétisées avec des cations sodium. On peut obtenir des zéolithes contenant des cations de nature différente par échange ionique. Cet échange peut être partiel et donner alors une zéolithe bicationique, ou total. Pour certains cations comme Cs^+ , ou Rb^+ l'échange total n'est jamais atteint dans la faujasite.

I.3.2.4.1 Zéolithes monocationiques La localisation des cations obtenue expérimentalement pour des zéolithes contenant du potassium et du baryum est reportée dans les tableaux I.3 et I.6.

Dans le cas du potassium, on observe que la localisation des cations est relativement différente de celle obtenue dans le cas du sodium. On observe en effet que pour les plus forts rapports Si/Al les sites I' sont déjà occupés et les sites II ne le sont pas totalement. Lorsque le rapport Si/Al diminue (le nombre de cations augmente), les sites I ne se vident pas au profit des sites I'. On peut alors obtenir des cas où on a des cations très proches les uns des autres : un cation en site I et un cation en site I'. Ce phénomène est appelé « *cation crowding* ». On observe aussi l'existence de cations en site III', site qui n'est pas occupé par le sodium, que ce soit dans les résultats simulés ou expérimentaux.

Des simulations ont été faites dans le cas des faujasites contenant des cations monovalents comme le sodium, le potassium mais aussi le rubidium et le césium [61]. Les résultats obtenus pour des zéolithes de type M_{48}Y sont reportés dans le tableau I.4. Dans le cas de la Na_{48}Y on observe que les cations remplissent les sites I et II. Le cas de la K_{48}Y est relativement similaire. Les cations situés dans les sites II dans le cas de la Na_{48}Y se répartissent dans deux sites II différents : le site II et le site II' analogue du site II mais situé dans la cage sodalite. Dans le cas du rubidium et du césium, on observe toujours l'occupation des sites II et II'. On observe que la somme du nombre de cations occupant les sites II et II' est toujours de 32, ce qui montre que l'on n'a pas d'occupation simultanée des sites II et II' très proches l'un de l'autre. Cette fois les cations situés en site I se répartissent entre les sites I et I'. Le site I est défavorisé par la taille du cation. Dans le cas des faujasites Y, aucun site III/III' n'est occupé, conformément à nos

Cation	I	I'	II	II'	III	III'
Na	16	0	32	0	0	0
K	16	0	18,5	13,5	0	0
Rb	10,4	5,9	21,8	9,88	0	0
Cs	8,47	7	23,4	8,6	6	0

TABLEAU I.4 : Localisation des cations obtenue par simulation pour la zéolithe $M_{48}Y$ [61].

Cation	I	I'	II	II'	III	III'
Na^+	0	32	32	0	12	0
K^+	16	5,9	25	11	14	0
Rb^+	16	0	32	24	0	0
Cs^+	16	0	30	23	6	0

TABLEAU I.5 : Localisation des cations obtenue par simulation pour la $M_{76}X$ [61].

attentes.

Dans le cas de la zéolithe de type $M_{76}X$ (tableau I.5) on observe que la localisation des cations est différente de celle obtenue dans le cas de la $Na_{76}X$. Dans tous les autres cas, le site I est complètement occupé dans la faujasite X. On observe l'occupation des sites I' uniquement dans les cas de la NaX et KX . Les sites II' sont, comme dans le cas de la MY , occupés par les cations K^+ , Rb^+ , Cs^+ . On observe toutefois que le nombre total de cations occupant les sites II et II' dépasse 32, ce qui montre qu'il existe des cas où les sites II et II' voisins sont occupés simultanément. On a alors comme dans le cas des sites I et I' un phénomène de *cation crowding*. Enfin, on observe que les sites III' ne sont jamais occupés par les cations rubidium et césium.

Le baryum est un cation bivalent de la taille du potassium^I. Le baryum étant bivalent, le nombre maximum de baryum par maille est de 48. On observe que pour un nombre de cations inférieur à 32, les sites II ne sont pas les seuls sites occupés, contrairement au cas du sodium. Les cations se répartissent entre les sites I, I' et II. Aucun cation n'est observé dans les sites II', III et III' comme dans le cas des matériaux contenant des ions monovalents.

Comme dans le cas des zéolithes contenant du sodium les paramètres de maille du matériau varient lorsque l'on change le rapport Si/Al (*cf.* tableau I.2). Cette variation reste relativement faible. Elle peut s'accompagner d'une très forte déformation interne de la charpente de la zéolithe [73].

I.3.2.4.2 Zéolithes bicationiques La répartition des cations dans les faujasites bicationiques est encore plus difficile à prédire que celle des faujasites monocationiques. Trois méthodes ont été proposées pour prédire la distribution cationique d'un zéolithe de composition $A_a^{n+}B_b^{m+}X$ (ou $A_a^{n+}B_b^{m+}Y$) :

- La première méthode consiste à extrapoler la distribution cationique à partir de deux zéolithes monocationiques de même rapport Si/Al. On observe que cette méthode est

I. La baryum a un rayon ionique de 1,35 Å et le potassium de 1,38 Å [70].

Nombre de cations/maille	Rapport Si/Al	I	I'	II	III	III'	Non caractérisés	Ref.
23	3,17	7	4,7	11,4	0	0		[66]
34.5	1,78	12	2,7	20,4	0	0		[21]
39.2	1,45	13,29	0	29,7	0	0		[21]
43	1,23	1	15,8	29,5	0	0		[71]
46	1,09	14.5	1,5	26,5	0	0		[72]

TABLEAU I.6 : Localisation des cations observée expérimentalement dans les faujasites complètement échangées au baryum.

	Site I		Site I'		Site II		Site II'		Site III		Réf.
	Na ⁺	Cs ⁺	Na ⁺	Cs ⁺	Na ⁺	Cs ⁺	Na ⁺	Cs ⁺	Na ⁺	Cs ⁺	
Cs ₄₄ Na ₉ Y	9,1	0	0	5,5	0	29,6	0	3,1	0	5,5	[74]
Cs ₄₆ Na ₄₉ X	12,5	1,0	5,0	5,6	32,0	0	0	1,6	0	37,9	[67]

TABLEAU I.7 : Localisation des espèces extracharpentes observée expérimentalement pour deux zéolithes bicationiques échangées au Cs.

souvent très imprécise. Par exemple dans le cas de la K₅₇Na₄₃X on observe des cations potassium en site II' alors qu'il n'y en a pas dans la K₉₂X ni dans la Na₉₂X.

- Une autre méthode consiste à extrapoler la distribution de cations à partir des distributions observées dans des zéolithes de rapports Si/Al différents, mais de même rapport entre les nombres de cations.
- On peut comparer la distribution de A_aⁿ⁺B_b^{m+}X à la distribution cationique d'une autre zéolithe de même rapport Si/Al, mais pour laquelle un des deux cations est de nature différente. Cette méthode est relativement imprécise car les différents cations se placent dans des sites différents, ce qui rend la comparaison difficile.
- Enfin on peut extrapoler la distribution à partir d'une zéolithe de composition A_aⁿ⁺B_{b'}^{m+}X où le nombre de cations A est le même que dans le matériau étudié et le nombre de cation B est différent. Cette extrapolation semble difficile au vu des résultats reportés dans le tableau I.7. Les sites II sont peuplés par du césium dans la Cs₄₄Na₉Y alors que dans la Cs₄₆Na₄₉Y ils sont peuplés par des cations sodium. Cette réorganisation rend difficile une extrapolation.

Des simulations ont été menées dans le cas de zéolithes bicationiques contenant du sodium, du potassium, du rubidium et du césium [61]. Les résultats obtenus pour la M₃₀Na₂₂ sont reportés dans le tableau I.8. On observe que le site I n'est pas toujours occupé par le cation le plus petit. Dans le cas de la zéolithe bicationique contenant du potassium, c'est le potassium qui se place en site I alors que dans le cas de la faujasite contenant du rubidium le site I est partagé entre le rubidium et le sodium. Le site II est partagé entre les différents cations. Les sites II' sont occupés par les Cs et les Rb comme dans le cas de la M₅₂Y. Les résultats comparés aux données expérimentales montrent que la méthode de simulation utilisée reproduit bien l'expérience.

site	Na ₅₂	K ₃₀ Na ₂₂ Y		Rb ₃₀ Na ₂₂ Y		Cs ₃₀ Na ₂₂ Y	
	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺	Rb ⁺	Na ⁺	Cs ⁺	Na ⁺
I	12,0	12,5	0,1	7,0	7,9	0	15
I'	8	3,9	3,3	4,2	0,9	4,4	0
II	32	13,3	18,6	15,5	13,2	17,0	7
II'	0	0	0	3,3	0	8,6	0
III	0	0	0	0	0	0	0

TABLEAU I.8 : Localisation des espèces extracharpentes par simulation pour plusieurs zéolithes de composition $M_{30}Na_{22}Y$ [62].

I.3.3 Adsorption

Les faujasites sont le plus souvent utilisées comme tamis moléculaire, application qui exploite leurs propriétés d'adsorption. Celles-ci ont donc été particulièrement étudiées. L'adsorption de deux composés sera détaillée ici : l'adsorption de molécules d'eau, composé toujours présent dans ces matériaux, très hydrophiles, et l'adsorption de molécules de xylènes.

I.3.3.1 Adsorption d'eau

L'adsorption d'eau dans les zéolithes cationiques et notamment dans la faujasite, est un phénomène très étudié. En effet, il est très difficile de déshydrater totalement les matériaux cationiques synthétisés en milieu aqueux et on considère souvent qu'un matériau déshydraté est un matériau qui contient moins de 5 % en masse d'eau ce qui correspond dans le cas de la zéolithe A à 4 molécules d'eau par maille [75]. La présence de cette eau résiduelle influence les propriétés du matériau et il est essentiel d'en connaître la localisation et les propriétés pour comprendre son influence.

I.3.3.1.1 Isotherme d'adsorption La caractérisation du processus d'adsorption par la mesure de l'isotherme a été menée dans le cas de zéolithes contenant du sodium pour deux rapports Si/Al différents : Na₅₂Y et Na₇₆Y [76]. Il existe aussi des études concernant une zéolithe BaX et une zéolithe BaY qui seront abordées dans le chapitre III [77]. On observe dans les deux cas étudiés (NaX et NaY) des isothermes d'adsorption de type I avec un maximum d'adsorption à environ 250 molécules/maille. À saturation, le nombre de molécules par maille dans les cages sodalites est de 4. Des simulations ont été faites dans notre groupe par Séverine Buttefey, Christelle Beauvais, puis plus récemment par Angela Di Lella pour étudier et comprendre ce phénomène d'adsorption par simulation Monte Carlo [58, 61, 62, 78–83]. Le modèle utilisé sera décrit dans le chapitre II. On observe que le modèle reproduit correctement les caractéristiques thermodynamiques du processus d'adsorption (voir la figure I.8(a) pour le cas de la Na₅₂Y).

I.3.3.1.2 Localisation des cations extracharpentes Expérimentalement, on sait que la localisation des cations extracharpentes dépend du taux d'hydratation. Dans le tableau I.9 sont reportées les répartitions de cations observées pour différents matériaux déshydratés et hydratés. Dans le cas de la NaX, on observe que le nombre de cations en site I' diminue au profit des sites I

Zeolithe	Nombre d'atomes Al par maille	Nombre de cations par maille	Paramètre de maille (nm)	Nombre de cations par site / maille				Nombre total de cations localisés	Réf.
				I	I'	II	III		
NaX des.	88	88	2,510	2,1	29,1	31,0	29,8	92	[22, 84]
NaX hydr.	88	88	2,503	9	8	24	-	41	[22, 84]
BaX des.	84,5	42,25	2,518	12,0	2,8	20,4	-	35,2	[21]
BaX hydr.	84,5	42,25	2,508	1,0	15,8	26,5	-	43,3	[85]
LaX des.	82	27,33	-	5,2	14,1	6,3	-	25,6	[86, 87]
LaX hydr.	82	27,33	-	-	13,8	13,2	-	27	[86, 87]

TABLEAU I.9 : Localisation des cations dans la faujasite avec et sans eau.

et d'un site situé dans les supercages. Un déplacement de cations est aussi observée dans d'autres zéolithes [65, 75] ainsi que dans d'autres faujasites de rapport Si/Al différent ou contenant des cations extracharpentes différents.

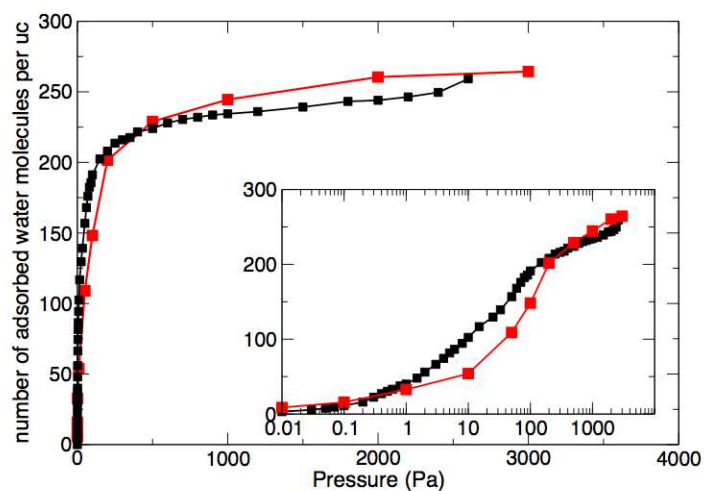
Ces déplacements de cations ont aussi été observés par simulation moléculaire. D'autres zéolithes que la faujasite ont été étudiées par simulation Monte Carlo, notamment la montmorillonite [88] les charbons actifs [89] la zéolithe 4A [90] et l'heulandite [91].

L'étude de Di Lella *et al.* rapporte l'évolution de la localisation des cations dans deux zéolithes faujasites Y : Na₅₂Y et dans la Na₄₈Y. On observe dans les deux cas une redistribution des cations dans les sites I vers les sites I' (figure I.8). Les cations localisés en site I dans le matériau anhydre sont situés dans des prismes hexagonaux non accessibles aux molécules d'eau. Le déplacement vers les sites I' lors du processus d'hydratation, permet leur solvatation par les molécules d'eau. Le nombre de molécules d'eau présentes dans les cages sodalites, solvantant principalement les cations en sites I', est corrélé au nombre de cations dans les sites I'. Une réorganisation de la répartition des cations est aussi observée dans la Na₇₆X.

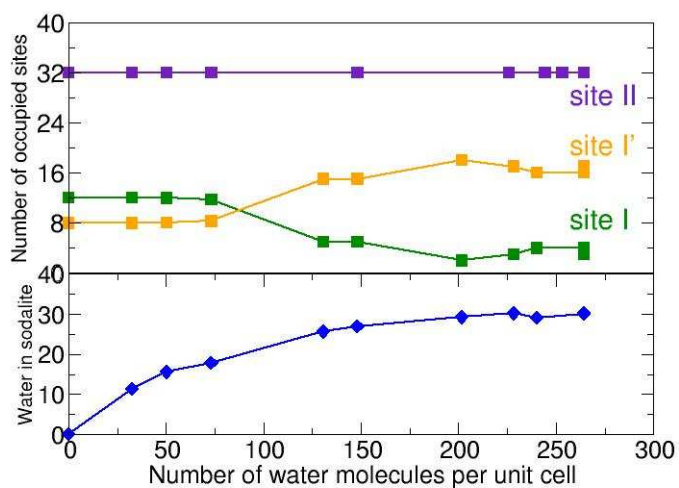
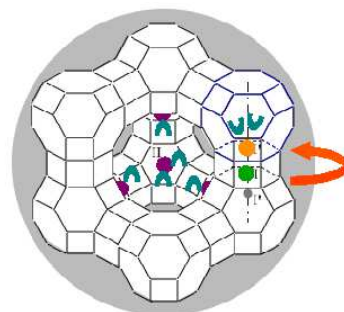
Enfin l'étude de l'adsorption a aussi été menée dans le cas de la M₄₈Y contenant du potassium, du rubidium et du césium. On n'observe pour ces espèces cationiques quasiment aucune redistribution cationique au cours de l'adsorption. La redistribution observée au cours de l'adsorption dépend donc fortement de la nature du cation extracharpente [61].

I.3.3.2 Adsorption des xylènes

Des matériaux de type faujasite sont utilisés industriellement dans les procédés de séparation des xylènes (un aromatique contenant 8 atomes de carbone). Le procédé Eluxyl développé par l'IFP [8] utilise une faujasite échangée avec du baryum alors que le procédé Parex développé par UOP [4–7] utilise un matériau faujasite échangé avec du potassium. Ces deux procédés permettent d'extraire le para-xylène d'un mélange d'hydrocarbures isomères du xylène : l'ortho-, le méta- et le para-xylène ainsi que l'éthylbenzène. Le para-xylène est utilisé par l'industrie pétrochimique, il sert de point de départ dans la synthèse de polyesters. Ces isomères sont difficiles à séparer. En particulier, le para- et le méta-xylène ont des points d'ébullition très proches et ne peuvent pas être séparés par distillation. Le processus de séparation est uniquement basé sur leur différence de propriétés d'adsorption sur les matériaux faujasites.



(a) Isotherme d'adsorption

(b) Localisation des Na^+ 

(c) Mouvement du site I au site I'

FIGURE I.8 : Adsorption d'eau dans la Na_{52}Y . (a) L'isotherme d'adsorption expérimentale est représentée en noir [76] et l'isotherme obtenue par simulation en rouge [61, 62]. (b) Évolution de la répartition des cations extracharpentes sur leurs sites cristallographiques en fonction du nombre de molécules d'eau adsorbées. (c) Représentation schématique du déplacement d'un cation du site I (en vert) au site I' (en jaune) sous l'effet de l'adsorption de molécules d'eau dans les cages sodalites.

Les données expérimentales concernant l'adsorption des xylènes et de leur co-adsorption sont très nombreuses. Un grand nombre de techniques de caractérisation ont été utilisées sur des zéolithes contenant un mélange ortho/para d'isomères du xylène : des études par diffraction des rayons X [15, 92–94], par spectroscopie infrarouge [94, 95], mais aussi l'étude de propriétés thermodynamiques [96–102] et des propriétés de diffusion [103–106] ont été menées. On sait que l'adsorption du méta- ou du para-xylène peut être sélective pour l'un ou l'autre des isomères, en fonction de la nature des cations extracharpentes et de leur nombre [107–109]. Des études ont montrées que les zéolithes LiY [107] et NaY [102, 107, 108] sont sélectives en faveur du méta-xylène alors que KY [107, 109, 110], RbY [107] et CsY [107] sont sélectives pour le para-xylène. Ruthven *et al.* et plus récemment Bellat *et al.* [97, 111] rapportent que la sélectivité de l'adsorption évolue au cours du remplissage pour la zéolithe KY. En ce qui concerne les cations divalents, Cottier *et al.* [102] ont montré que la zéolithe échangée au baryum est sélective pour le para-xylène. Pour les zéolithes X, la NaX ne montre aucune sélectivité en faveur des isomères du xylène, alors que la BaX est faiblement sélective pour le para-xylène [4, 97]. Le taux d'hydratation influence la sélectivité d'adsorption [112, 113]. Il existe des cas où une faible hydratation augmente la sélectivité [114].

Des études par simulation existent sur ce genre de système. Dans notre groupe Lachet *et al.* [115] puis Di Lella *et al.* [61] ont reproduit la différence de sélectivité entre la NaY et la KY. L'inversion de sélectivité entre ces deux matériaux est expliquée par des effets stériques, le cation potassium étant plus gros que le cation sodium.

I.4 Autres structures

D'autres zéolithes ont été étudiées au cours de cette thèse. Il s'agit des structures MFI, MOR, LTA, MEL, TON, FER et LTL, GOO, SCO et ANA. Ces différentes familles de matériaux possèdent une grande diversité de forme et de taille de pores. Pour chacune de ces structures, le nombre et la nature des espèces extracharpentes peuvent varier, donnant lieu à une grande diversité de matériaux. Une revue de 1982 de Mortier *et al.* rassemble les différents résultats obtenus sur les structures connues à ce moment là concernant la localisation des espèces extracharpentes [13].

I.4.1 MFI

La famille des zéolithes MFI (Mobil FIVE) est une famille de zéolithes synthétiques. Elle est divisée en deux catégories : les zéolithes contenant des atomes d'aluminium sont appelées ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil n°5) alors que la zéolithe purement silicée (en pratique de rapport Si/Al supérieur à 100) est appelée Silicalite-1. La formule générale des zéolithes MFI est $\text{Si}_{96-x}\text{Al}_x\text{O}_{192}\text{M}_{x/m}^{m+}$. Le rapport Si/Al des matériaux synthétisés est souvent grand, le nombre d'aluminium ne dépassant pas 8 atomes par maille. Les zéolithes de la famille MFI sont utilisées en catalyse dans l'industrie du pétrole et de plus en plus en chimie fine [116–118].

La structure poreuse des zéolithes de la famille MFI est composée de canaux droits interconnectés par des canaux sinusoïdaux (figure I.9). Les canaux droits ont une section elliptique de diamètre $5,3 \text{ \AA} \times 5,6 \text{ \AA}$. Ils sont dirigés selon l'axe y. Les canaux sinusoïdaux sont situés dans

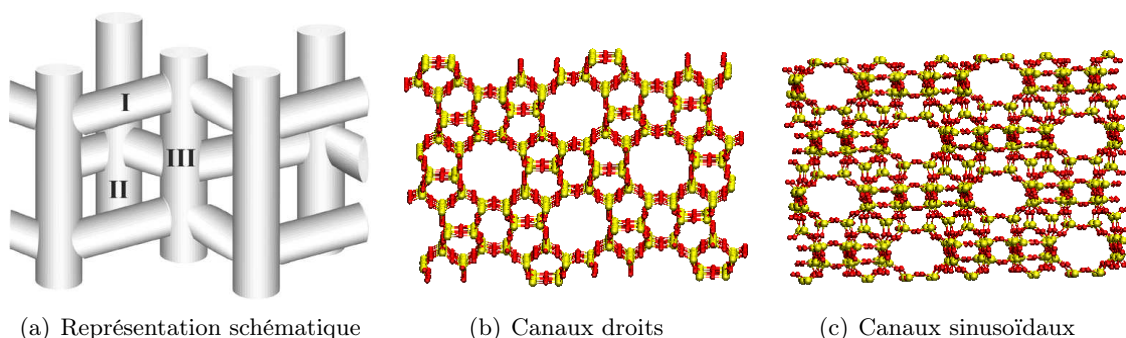


FIGURE I.9 : Représentation de la structure de la MFI. (a) Représentation schématique de la structure de canaux. On distingue les canaux droits verticaux, et les canaux sinusoïdaux représentés horizontalement. Les numéros indiquent la position des sites d'adsorption : I - canal sinusoïdal, II - canal droit, III - intersection. (b) Vue de la structure de la silicalite perpendiculairement aux canaux droits. (c) Vue de la structure de la silicalite perpendiculairement aux canaux sinusoïdaux.

le plan xz . Ils ont un diamètre de $5,2 \text{ \AA} \times 5,5 \text{ \AA}$ d'après l'IZA [3]. On distingue 3 types de sites d'adsorption : un site situé dans les intersections entre les canaux droits et les canaux sinusoïdaux, un site situé dans les canaux droits entre deux intersections et un situé dans les canaux sinusoïdaux entre deux intersections (figure I.9(a)). La structure MFI a été caractérisée dans différentes études par diffraction des rayons X [119–125]. Peu de caractérisations de la localisation des espèces extracharpentes existent, dans la littérature, à notre connaissance [126, 127].

I.4.2 MOR

La famille des zéolithes MOR est une famille qui contient des zéolithes naturelles dont la mordénite. Les zéolithes de la famille MOR sont utilisées comme agents de séparation ou catalyseur [117, 128–131]. La formule générale de la MOR est $\text{Si}_{48-x}\text{Al}_x\text{O}_{96}\text{M}_{\frac{x}{m}}^{m+}$. Le matériau naturel a un rapport Si/Al de 5 et contient du sodium et du calcium.

La mordénite possède un réseau de canaux droits relativement larges de diamètre $7,0 \text{ \AA} \times 6,5 \text{ \AA}$ et parallèles entre eux. Entre deux canaux larges, il existe des canaux ovales plus étroits de diamètre $5,7 \text{ \AA} \times 2,6 \text{ \AA}$ [132] (figure I.10). Les canaux droits larges sont séparés par deux fenêtres octogonales parallèles. La première caractérisation expérimentale de la structure de la mordénite naturelle date de 1961 [132]. Depuis, beaucoup d'autres études ont suivi [133–136]. Ces études rapportent à la fois la structure de la charpente mais aussi la localisation des espèces extracharpentes.

I.4.3 LTA

La famille des zéolithes LTA (Linde Type A) est une famille de zéolithes synthétiques. Elles sont utilisées dans des procédés d'échange ionique mais aussi de séparation. La formule générale de ces matériaux est $\text{Si}_{24-x}\text{Al}_x\text{O}_{48}\text{M}_{\frac{x}{m}}^{m+}$. Le rapport Si/Al le plus courant est 1, mais d'autres matériaux de rapport Si/Al différents (y compris des matériaux purement silicés) ont été synthé-

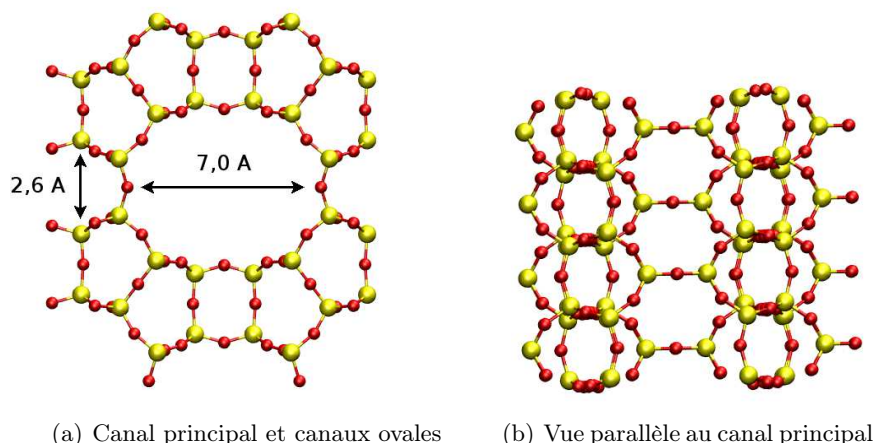


FIGURE I.10 : Représentation de la structure de Mordénite. (a) Vue perpendiculaire au canal principal. On distingue les canaux ovales à la limite entre deux mailles. (b) Vue parallèle au canal principal. On distingue les fenêtres octogonales qui séparent deux canaux principaux.

tisés [137–143]. Les matériaux synthétisés contiennent une grande diversité d'espèces cationiques extracharpenes monovalentes (Na^+ , K^+ , Ag^+ , ...) mais aussi divalentes (Ca^{2+} par exemple).

La structure de la LTA est composée d'un arrangement cubique de cages sodalites (*cf.* figure I.11^I). Cela crée deux types de cages : des cages sodalites de diamètre 6,1 Å et des cages de taille plus importante appelées supercages de diamètre d'environ 10,8 Å.

I.4.4 MEL

La famille des zéolithes MEL (Mobil ELeven) est une famille de zéolithes dont la structure est très proche de celle de la famille MFI. On divise cette famille en deux catégories : les aluminosilicates sont appelés ZSM-11 alors que le matériau purement silicé est nommé Silicalite-2. La formule générale de cette famille est : $\text{Al}_x\text{Si}_{96-x}\text{O}_{192}\text{M}_{x/m}^{m+}$. Comme pour la famille MFI, les rapports Si/Al des matériaux de type MEL sont élevés [3]. Les zéolithes de la famille MEL sont utilisées en catalyse [117].

La structure des zéolithes de la famille MEL est composée de canaux droits analogues à ceux de la MFI connectés par des canaux droits identiques et perpendiculaires (figure I.12) [137, 144–146]. Elle ne possède pas de canaux sinusoïdaux comme la MFI. Les canaux droits ont une structure proche de ceux de la MFI, ils ont une section presque circulaire de diamètre $5,3 \text{ \AA} \times 5,4 \text{ \AA}$. Il n'existe à notre connaissance aucune caractérisation expérimentale de la localisation des cations dans la structure MEL.

I.4.5 TON

La famille des zéolithes TON est une famille de zéolithes synthétiques. Elle inclut les zéolithes Theta-1 et ZSM-22 toutes deux hautement silicées. La première caractérisation expérimentale

I. La Faujasite est composée d'un arrangement tétraédrique de cages sodalites.

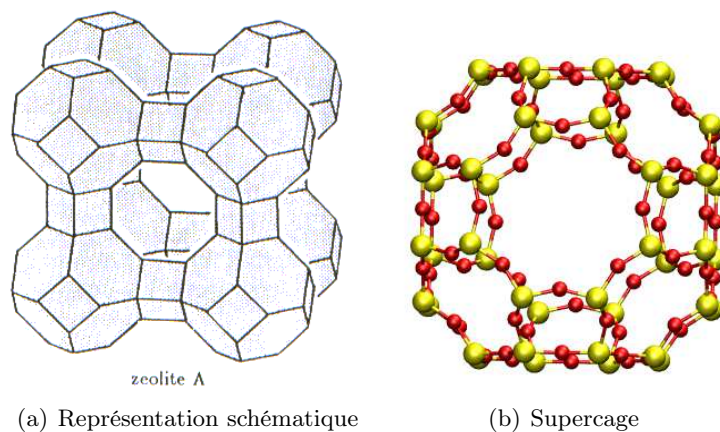


FIGURE I.11 : Structure de la LTA. (a) Représentation schématique de la structure de la LTA. On distingue l'arrangement cubique de cages sodalite. (b) Représentation de la supercage de la LTA.

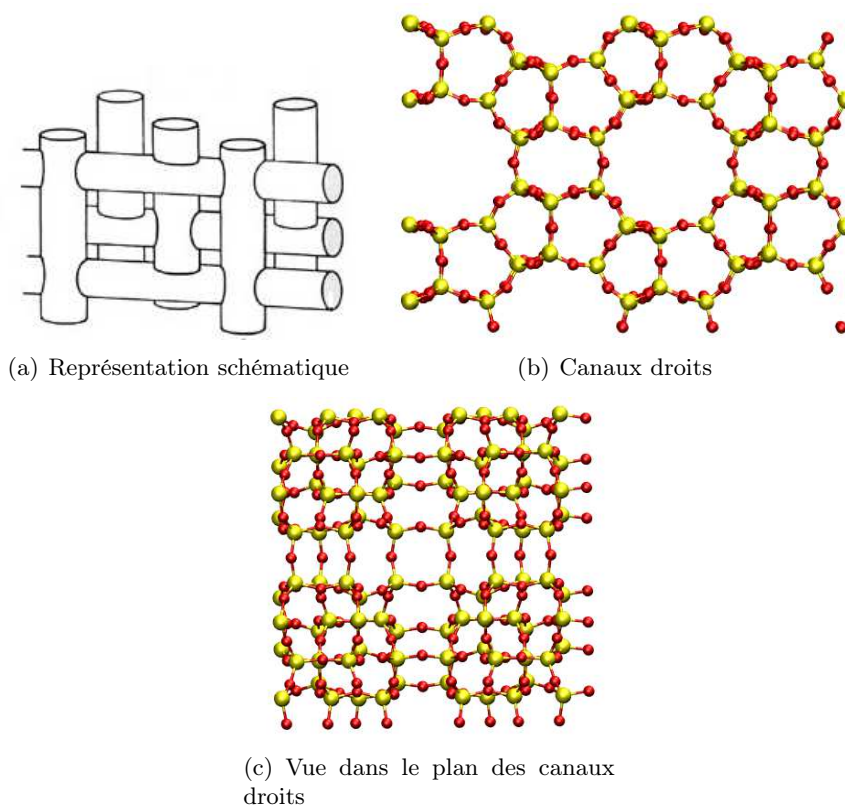


FIGURE I.12 : Structure des zéolithes de la famille MEL. (a) Représentation schématique du réseau de canaux droits. (b) Vue perpendiculaire aux canaux droits. (c) Vue dans le plan des canaux droits. On distingue deux canaux droits perpendiculaires et leur intersection.

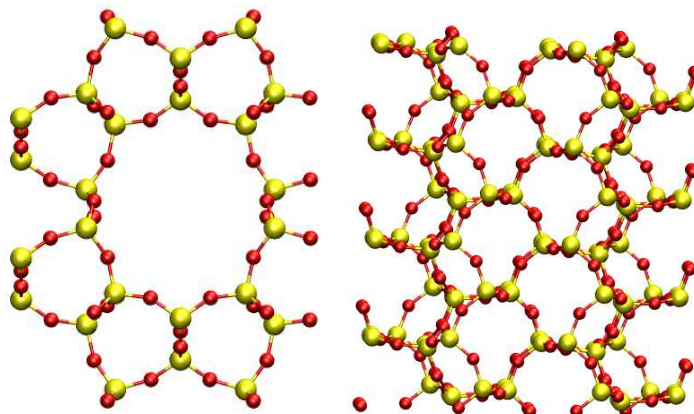


FIGURE I.13 : Structure de la TON. À gauche : vue perpendiculaire au canal droit. À droite : vue parallèle au canal droit.

de la structure TON date de 1984 [147]. De nombreuses autres études ont suivi. Les zéolithes de la famille TON ont en général des rapports Si/Al importants. Les zéolithes TON sont utilisées en catalyse [117]. La formule générale des zéolithes de la famille TON est $\text{Al}_x\text{Si}_{24-x}\text{O}_{48}\text{M}_{x/m}^{m+}$.

Les matériaux de la famille TON possèdent une structure poreuse un peu particulière souvent dite unidimensionnelle. Leur volume poreux est constitué de canaux droits parallèles entre eux et non connectés les uns aux autres (*cf.* figure I.13). Ces canaux ont une section ovale de dimension $4,6 \text{ \AA} \times 5,7 \text{ \AA}$ [147–150]. À notre connaissance il n'existe aucune caractérisation expérimentale de la localisation des cations dans ces matériaux hautement silicés.

I.4.6 FER

La famille des zéolithes FER inclut une zéolithe naturelle appelée ferriérite. La première caractérisation expérimentale de cette zéolithe naturelle date de 1966 [151]. Depuis des analogues synthétiques de cette zéolithe ont été synthétisés, y compris des analogues purement silicés [152–154]. Les rapports Si/Al de ces matériaux sont généralement relativement importants. Le matériau naturel possède un rapport Si/Al de 5. La formule générale des matériaux de la famille FER est $\text{Al}_x\text{Si}_{36-x}\text{O}_{72}\text{M}_{x/m}^{m+}$. Ces matériaux sont utilisés en catalyse [117, 155–161]. La structure FER est constituée de canaux droits de dimension $5,4 \text{ \AA} \times 4,2 \text{ \AA}$ dirigés selon l'axe z interconnectés par des canaux droits plus étroits de dimension $4,8 \text{ \AA} \times 3,5 \text{ \AA}$ (*cf.* figure I.14) [151]. À notre connaissance, il n'existe qu'une seule caractérisation de la localisation des cations dans la structure de la FER [151]. Dans cette étude, la localisation des cations Mg^{2+} dans la ferriérite (matériau naturel de la famille FER) a été déterminée.

I.4.7 LTL

La famille des zéolithes LTL (Linde Type L) est une famille de zéolithes synthétiques. La première synthèse d'une zéolithe de type LTL date de 1958 [162]. Le matériau synthétisé est un matériau bicationique contenant du sodium et du potassium possédant un rapport Si/Al de 3. Depuis cette étude, un matériau naturel de structure analogue à la zéolithe synthétisée a été

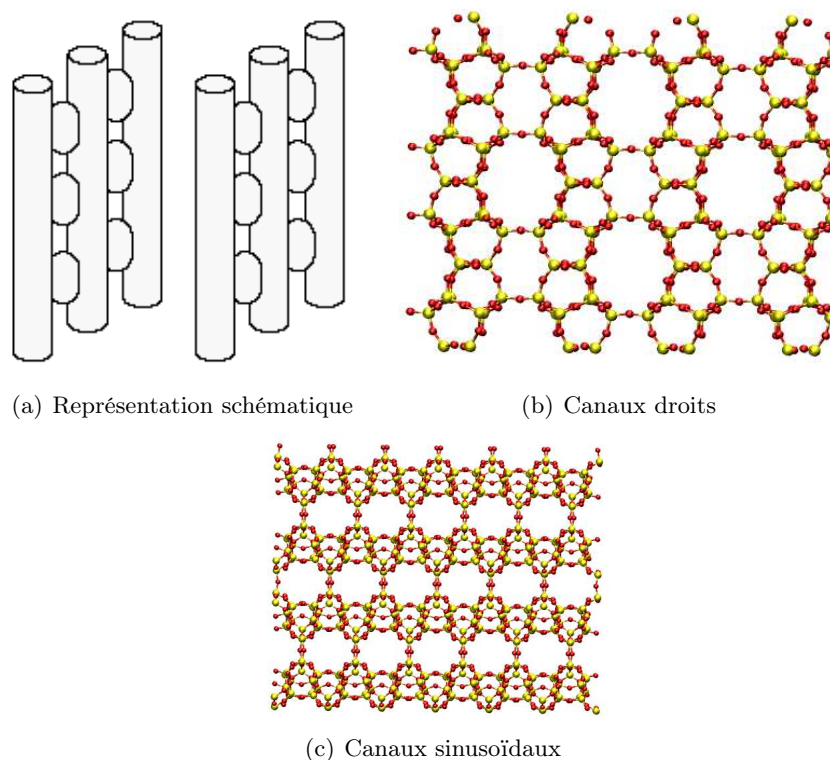


FIGURE I.14 : Réseau de canaux de la FER.

découvert dans le massif Khibina dans la péninsule de Kola en Russie [163, 164] : la périalite. Divers matériaux appartenant à la famille LTL contenant différents cations extracharpentes ont été synthétisés [165, 166]. Ces matériaux ont en général des rapports Si/Al relativement faibles.

La LTL contient des canaux de dimension $7,1 \text{ \AA} \times 7,1 \text{ \AA}$ organisés en hexagone [165]. On peut distinguer dans cette structure d'autres canaux, parallèles aux premiers canaux, mais plus étroits (figure I.15). Le passage d'un canal large à un autre ou entre les deux types de canaux, peut se faire en traversant des fenêtres octogonales. La localisation des espèces extracharpentes, en général relativement nombreuses dans le matériau, est relativement bien caractérisée [165–167].

I.4.8 ANA

La famille des analcimes est une famille de zéolithes naturelles. On la trouve dans des roches volcaniques. La découverte de ces matériaux est très ancienne, ils ont été nommés par Haiüy en 1801 [168]. L'analcime est la première zéolithe dont la structure a été résolue en 1930 [169]. Cette résolution a été une avancée majeure dans la science des zéolithes, notamment grâce à la découverte du fait que la structure des zéolithes était constituée d'arrangements de tétraèdres de $(\text{Si,Al})\text{O}_4$. D'autres résolutions plus précises ont suivi [170]. La composition chimique des analcimes est $\text{Na}_{16-x}(\text{H}_2\text{O})_{16+x}\text{Al}_{16-x}\text{Si}_{32+x}\text{O}_{96}$ où x varie entre $-3,4$ et $+4,3$. On peut aussi trouver des matériaux contenant d'autres types de cations en quantité importante comme Ca^{2+} (wairakite), K^+ (leucite), Cs^+ (pollucite) ou NH_4^+ .

L'analcime a une structure très compacte (*cf.* figure I.16). Elle possède des canaux de section

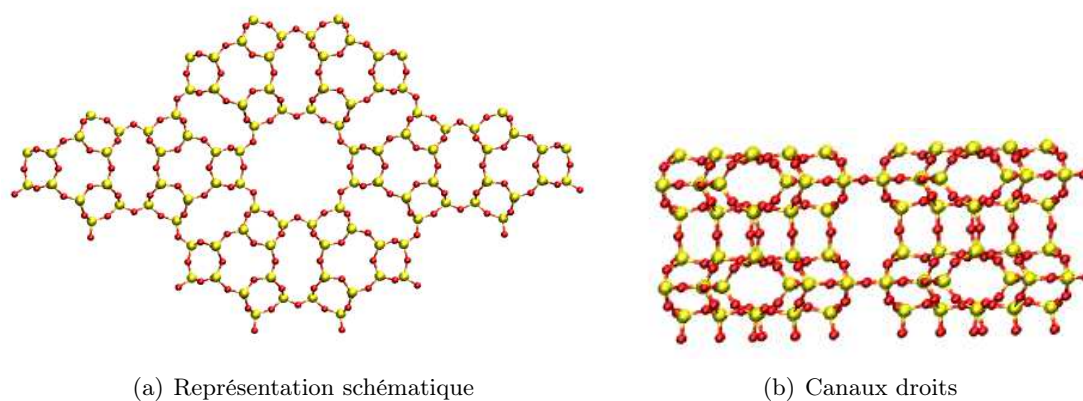


FIGURE I.15 : Réseau de canaux de la LTL.

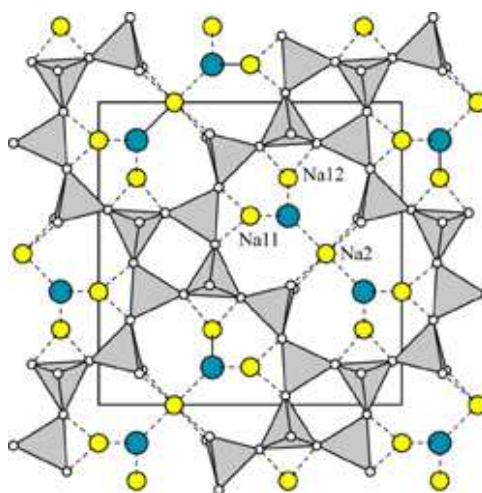


FIGURE I.16 : Structure de l'analcime. On distingue deux sites cristallographiques pour les cations qui sont représentés : le site 1 (souvent divisé en deux sites 11 et 12) et le site 2.

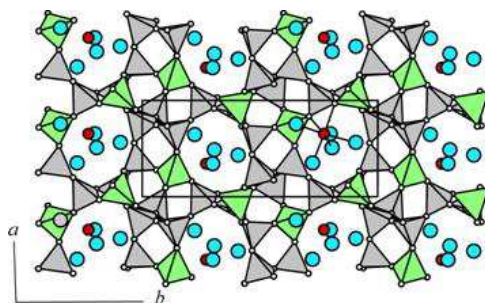


FIGURE I.17 : Structure de la goosescreekite.

très irrégulière, formée par des cycles distordus contenant 8 T-atomes, de diamètre $4,2 \times 1,6 \text{ \AA}$. Du fait de leur faible volume poreux, les analcimes sont peu utilisées dans les applications courantes des zéolithes mettant en jeu leurs propriétés d'adsorption. Toutefois, elles sont parfois utilisées dans des matériaux de construction.

I.4.9 GOO

La goosescreekite est une zéolithe naturelle. Il existe peu de caractérisations de ce matériau [171]. Sa composition chimique est $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}$. Elle possède des canaux droits dans les trois dimensions de l'espace et dont les dimensions sont autour de $2,8 \times 4,3 \text{ \AA}$ (cf. figure I.17). Il n'existe pas à notre connaissance de caractérisation de la structure du matériau déshydraté.

I.4.10 NAT

Le groupe des natrolites inclut la natrolite, la mésolite, la scolécite et la thomsonite qui sont toutes des zéolithes naturelles. Le nom de natrolite a été donné par Klaproth en 1803 en référence à la composition du matériau [172]. Depuis, des analogues synthétiques ont été fabriqués [173–175]. La structure de la natrolite a été postulée en 1930 par Pauling puis confirmée par Taylor *et al.* en 1933 [176, 177]. D'autres déterminations de structure ont suivi [178]. La composition chimique de la natrolite est $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$. La scolécite est l'analogue de la natrolite contenant du calcium.

La structure de la natrolite est composée de canaux droits dirigés selon l'axe x de dimension $3,9 \times 2,6$ et de canaux très distordus dans la direction de l'axe z de dimension $2,5 \times 4,1$.

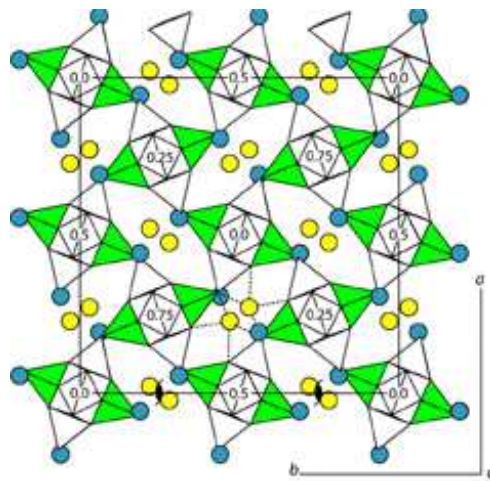


FIGURE I.18 : Structure de la natrolite.

Chapitre II

Méthodes de simulation

Les simulations moléculaires constituent une approche complémentaire aux approches expérimentale, analytique et théorique pour l'étude de systèmes physiques ou chimiques. En effet, dans de nombreux cas, la réalisation d'expériences et leur interprétation restent limitées par la complexité des phénomènes et le nombre de paramètres entrant en jeu. Les approches analytiques permettent une compréhension complète des phénomènes, mais en raison des approximations qui doivent être faites, restent limitées à des systèmes très simples (gaz parfait, modèle d'Ising, cristal d'Einstein ...). Les simulations numériques donnent accès à un certain nombre de grandeurs microscopiques mais aussi macroscopiques, grâce aux lois de la physique statistique.

Les méthodes de simulation existantes sont nombreuses et variées. On peut ainsi avoir accès à différents niveaux de description du système, allant de la description fine des liaisons chimiques grâce aux méthodes quantiques jusqu'à une représentation à l'échelle mésoscopique, où même macroscopique. On peut ainsi avoir accès à différentes informations, des informations dynamiques ou thermodynamiques à différentes échelles, depuis l'énergie de liaison d'une liaison chimique, jusqu'à la vitesse d'écoulement d'un fluide, en passant par les coefficients de diffusion et les enthalpies de solvation des ions. Dans le cas des simulations microscopiques et mésoscopiques, le formalisme de la physique statistique permet de faire le lien entre les grandeurs de sortie de la simulation et les grandeurs macroscopiques.

Les méthodes de simulations sont de plus en plus utilisées en complément des approches expérimentales. Lorsque le modèle et la méthode utilisés permettent de reproduire certaines données expérimentales, on a alors accès au détail microscopique souvent inaccessible expérimentalement. De plus, le contrôle de chacun des paramètres permet de découpler l'effet des différents facteurs, de comprendre l'influence de chacun d'entre eux d'extraire les plus importants, et d'apporter une vue nouvelle sur la compréhension des phénomènes étudiés. Elle permet de comparer les caractéristiques d'un modèle à l'expérience et ainsi d'apporter une meilleure compréhension des phénomènes. La simulation moléculaire peut aussi être utilisée pour la prédiction de résultats expérimentaux. Elle permet d'avoir accès à des conditions qui ne sont pas accessibles expérimentalement (domaine de pression ou de température extrêmes) et permet d'obtenir facilement des informations sur le comportement de systèmes réels pour lesquels la conduite d'une série d'expériences serait complexe et fastidieuse, voire impossible. Enfin, elle est de plus en plus souvent utilisée pour l'interprétation de données expérimentales, notamment en RMN où les déplacements chimiques expérimentaux sont parfois attribués en fonction des

résultats issus de simulations [179], dans le cas de l'étude de l'adsorption de molécules dans les matériaux poreux [180] ou de la localisation des cations dans les zéolithes [181].

La simulation est aussi utilisée en complément des approches théoriques ou analytiques. Ce type d'approche est souvent limité à des systèmes très simples pour lesquels les équations de la thermodynamique statistique sont solubles analytiquement (gaz parfait, modèle d'Ising...). L'étude d'un phénomène passe alors par l'introduction d'un grand nombre d'approximations, qui sont souvent trop draconiennes pour espérer obtenir un modèle s'approchant du système réel. La simulation moléculaire permet de résoudre exactement par voie numérique les problèmes de la physique statistique qui ne sont pas solubles analytiquement. On peut alors tester une théorie ou explorer les propriétés de systèmes modèles afin d'obtenir une meilleure compréhension du système *via* ce que l'on appelle une « expérience » numérique.

Je présenterai ici un aperçu des méthodes de simulation moléculaire classiques, puis j'exposerai en détail le principe de la méthode Monte Carlo et de la dynamique moléculaire, qui sont les méthodes que j'ai utilisées au cours de ma thèse.

II.1 Principes des méthodes de simulation

II.1.1 Calcul de grandeurs thermodynamiques : apports de la physique statistique

D'un point de vue microscopique, un système de N particules se caractérise par un ensemble de microétats, l'ensemble de ces microétats constituant l'espace des phases. Cette espace de dimension $6N$ a pour coordonnées les positions des particules $\{\mathbf{r}_i\}_{\mathcal{C}}$ et leur quantité de mouvements $\{\mathbf{q}_i\}_{\mathcal{C}}$.

Le formalisme de la physique statistique permet de relier les grandeurs accessibles à partir de ces microétats et les grandeurs macroscopiques. Ainsi, la valeur d'une observable A macroscopique correspond à la valeur moyenne de cette observable sur l'ensemble des microétats du système en prenant en compte leurs probabilités d'apparition de ce microétat.

Cela revient à moyenniser sur l'ensemble des configurations microscopiques pondérées par leur probabilité de Boltzmann :

$$\langle A \rangle = \sum_{\mathcal{C}} A_{\mathcal{C}} P_{\text{boltz}}(\{\mathbf{r}_i\}_{\mathcal{C}}, \{\mathbf{q}_i\}_{\mathcal{C}}) \quad (\text{II.1})$$

où \mathcal{C} représente une configuration du système, $\{\mathbf{r}_i\}_{\mathcal{C}}$ correspond à l'ensemble des positions des atomes, $\{\mathbf{q}_i\}_{\mathcal{C}}$ leur quantité de mouvements dans cette configuration et $A_{\mathcal{C}}$ la valeur de la grandeur microscopique correspondant à A en \mathcal{C} . P_{boltz} correspond à la probabilité de se trouver dans l'état \mathcal{C} ^I. Cette expression ne se résout quasiment jamais analytiquement. L'évaluation de la valeur de $A_{\mathcal{C}}$ dans toutes les configurations \mathcal{C} possibles du système (ainsi que de leur probabilité de Boltzmann) est impossible pour des systèmes de taille raisonnable (pour 100 atomes, on a

I. L'expression de la probabilité d'apparition d'un état dépend des conditions dans lesquelles le système se trouve. Ainsi un système pour lequel on a fixé la température, le nombre de particules et le volume (on parle d'ensemble (N,V,T) ou ensemble canonique), cette probabilité de Boltzmann est égale à $\frac{\exp(-\beta E_{\mathcal{C}})}{Q_{N,V,T}}$ où $Q_{N,V,T}$ est la fonction de partition de l'ensemble canonique. Si on impose d'autres contraintes, l'expression de cette probabilité est différente. L'expression de ces probabilités sera détaillée dans la section II.1.3.

100×3 coordonnées dans l'espace et 100×6 coordonnées dans l'espace des phases). Il est alors nécessaire de générer un ensemble de configurations représentatives du système en fonction de leurs probabilités de Boltzmann et on approxime la moyenne de A à la valeur de la moyenne sur ces configurations. On s'affranchit ainsi du calcul de ces probabilités de Boltzmann et donc du calcul explicite de la fonction de partition du système, dont le calcul est en général complexe voire impossible. La valeur de A pourra alors être obtenue en faisant la moyenne de A_C sur les configurations générées par la simulation.

$$\langle A \rangle \simeq \sum_{\substack{\mathcal{C} \text{ générées} \\ \text{suivant Boltzmann}}} A_C \quad (\text{II.2})$$

La difficulté de la simulation réside alors dans la génération de cet ensemble de configurations, suffisamment représentatif du système pour que la description de l'espace des phases soit complète sans pour autant que leur génération ne soit trop coûteuse en temps de calcul.

II.1.2 Échantillonnage de l'espace des phases

Il existe plusieurs méthodes pour explorer l'espace des phases. Je présenterai ici brièvement les deux plus courantes : la dynamique moléculaire et la simulation Monte Carlo.

II.1.2.1 Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est la méthode la plus « naturelle » pour générer des configurations. Elle consiste à suivre le mouvement des particules du système en fonction du temps. Pour cela, il est nécessaire d'intégrer les équations de Newton au cours de la simulation, ce qui conduit à introduire un pas de temps dt pour mener à bien cette intégration. On obtient alors pour chacun des pas le couple $(\{r_i\}_C, \{\frac{dr_i}{dt}\}_C)$. Les configurations ainsi générées peuvent alors être exploitées pour accéder à des grandeurs macroscopiques en calculant la moyenne temporelle de la valeur microscopique correspondante :

$$\langle A \rangle \simeq \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} A_C(t) dt \quad (\text{II.3})$$

où Δt représente la durée simulée et t_0 l'instant initial de la simulation. Il est alors possible d'étudier les propriétés thermodynamiques du système. La simulation de dynamique moléculaire nous apporte également des informations sur la dynamique du système modélisé.

Pour obtenir une valeur de A fiable, il faut que la dynamique générée par simulation couvre un domaine de temps suffisant pour permettre au système de parcourir une partie représentative de l'espace des phases. Suivant les phénomènes que l'on désire étudier et leur temps caractéristique, la durée de la simulation à effectuer varie. L'étude des propriétés de diffusion d'un liquide demande un temps de simulation bien moindre que l'étude de sa diffusion dans les canaux d'une zéolithe ou de son processus de cristallisation. Les phénomènes qui ont des temps caractéristiques trop long ($> 1 \mu\text{s}$) ne pourront jamais être observés avec les moyens de calcul dont nous disposons actuellement. Dans les cas où il existe des grandes barrières de potentiel entre deux états de faible énergie, un échantillonnage trop court par la dynamique moléculaire conduira à l'étude d'un seul des deux puits d'énergie (figure II.1).

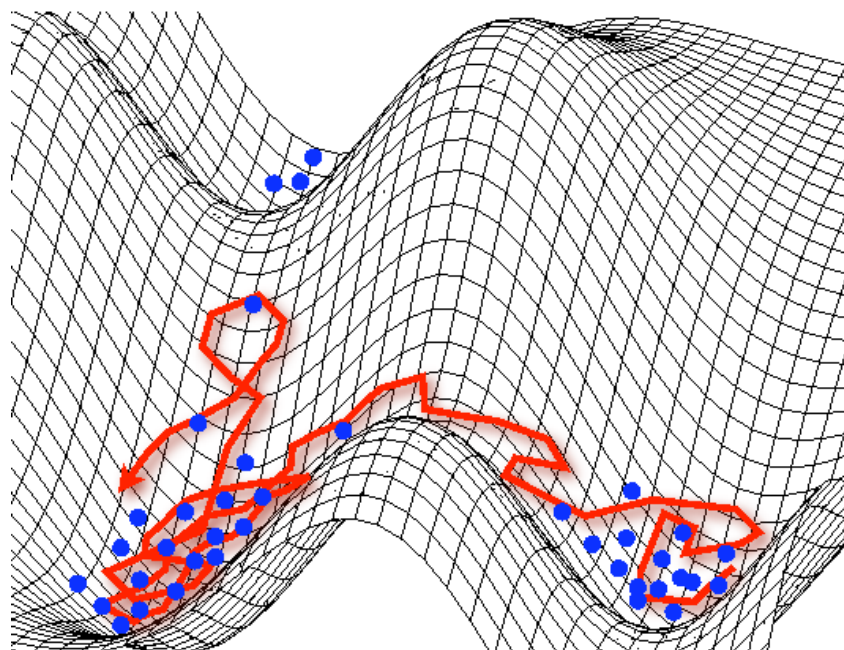


FIGURE II.1 : Représentation d'une surface d'énergie potentielle. La dynamique moléculaire (courbe rouge) explore la surface en suivant les équations du mouvement. Le passage d'un puits de potentiel à un autre se fait en passant par le col d'énergie potentiel les séparant. La simulation Monte Carlo (en bleu) parcourt l'espace des configurations de manière aléatoire en fonction de la probabilité de Boltzmann de chaque état. Le passage entre deux états séparés par des barrières d'énergie importantes peut se faire sans passer par les états intermédiaires de haute énergie.

La méthode de Monte Carlo permet d'échantillonner les états d'énergie faible en traversant les barrières énergétiques sans toutefois obtenir des informations sur leur amplitude. On utilise pour l'étude des phénomènes ayant des temps caractéristiques très grands, d'autres méthodes comme la méthode de *transition path sampling* (échantillonnage de chemin de transition) [182] ou la dynamique biaisée, qui permettent de traverser les cols d'énergie potentielle ou la métadynamique [183] qui permet d'explorer l'ensemble de la surface d'énergie potentielle.

II.1.2.2 La simulation Monte Carlo

La simulation Monte Carlo restreint l'étude de l'espace des phases à l'étude de l'espace des configurations. Elle consiste à générer aléatoirement un ensemble de configurations en respectant leur probabilité de Boltzmann. Chaque configuration est générée à partir de la précédente en utilisant des mouvements type aléatoires (translation, rotation ...). Le choix des mouvements est déterminant pour avoir un bon échantillonnage de l'espace des phases. Ces mouvements peuvent être inspirés de mouvements physiques ou être complètement irréels. Par exemple dans le cas des simulations de zéolithes cationiques, il est nécessaire d'introduire un mouvement de « *jump* », qui consiste en une translation de quelques ångströms du cation. Ces mouvements non physiques permettent de passer des barrières d'énergie potentielle importantes.

Il est nécessaire de bien prendre en compte tous les degrés de liberté du système dans le choix des mouvements Monte Carlo utilisés. La génération aléatoire de configurations par des pas non physiques, permet de passer directement entre deux configurations séparées par une barrière de potentiel importante. On limite alors les problèmes de piégeage dans un état métastable. Toutefois, ce type de problème peut apparaître dans le cas de systèmes très fortement liés, dans le cas où les pas choisis ne sont pas adaptés, ou si leur nombre est insuffisant.

La difficulté est de générer un ensemble de configurations représentatives du système. Pour cela on utilise l'algorithme introduit par Metropolis *et al.* [184] qui permet de générer les configurations en suivant leurs probabilités de Boltzmann^I.

Cette méthode est très utilisée dans l'étude des phénomènes possédant des grandes barrières d'activation. C'est le cas des phénomènes d'adsorption dans les zéolithes cationiques : le passage des cations à travers les fenêtres hexagonales de la faujasite, la diffusion de molécules à l'intérieur d'une maille de zéolithe afin d'atteindre leurs sites d'adsorption sont des phénomènes très lents qui ne pourraient pas être étudiés par dynamique moléculaire. On perd toutefois avec ce type d'approche toute information sur les propriétés du système dépendantes du temps, seules les propriétés à l'équilibre sont accessibles par cette méthode.

II.1.3 Les ensembles statistiques

Un ensemble statistique est un ensemble de copies d'un même système (une infinité), chacune étant dans un état possible du système. La notion d'ensemble statistique fait le lien entre les états discrets du système au niveau microscopique décrits par le formalisme de la mécanique quantique (appelé microétats), et les observables macroscopiques. L'ensemble de ces copies peut être placé dans des conditions thermodynamique variées, on définit alors des ensembles statis-

I. Par exemple, dans l'ensemble canonique la probabilité de Boltzmann d'une configuration \mathcal{C} d'énergie $E_{\mathcal{C}}$ est proportionnelle à $e^{-\beta E_{\mathcal{C}}}$ où $\beta = \frac{1}{k_{\text{B}}T}$.

tiques différents. Ainsi dans l'ensemble microcanonique (N, V, E) le système évolue de manière isolé, à volume et nombre de particules constant. On peut mettre le système en équilibre avec un thermostat, à volume et nombre de particules constant, on est alors dans l'ensemble canonique.

L'expression de la probabilité d'apparition d'un microétat d'un système (ou probabilité de Boltzmann) diffère suivant l'ensemble statistique dans lequel on se place. Suivant les conditions dans lesquelles évolue le système qu'on étudie, il appartient à des ensembles statistiques différents. Je présenterai ici les ensembles statistiques que j'ai utilisés au cours de ma thèse : l'ensemble microcanonique, l'ensemble canonique, l'ensemble grand-canonique, l'ensemble isobare-isotherme et l'ensemble osmotique (*cf.* figure II.2).

II.1.3.1 L'ensemble microcanonique

L'ensemble microcanonique est un ensemble dans lequel on fixe le volume V , l'énergie E et le nombre de particules N du système. Le système n'échange ni énergie ni matière avec l'extérieur^I.

L'ensemble microcanonique est l'ensemble naturel de la dynamique moléculaire dans laquelle on regarde les mouvements internes des particules d'un système globalement immobile^{II}. En revanche, l'utilisation de cet ensemble pour faire des simulations de type Monte Carlo est délicate bien que possible [185].

Les systèmes isolés correspondent à un cas peu courant des systèmes qui nous intéressent. Les systèmes qu'on étudie sont le plus souvent en équilibre avec un milieu extérieur à température constante. On est alors dans l'ensemble canonique (N, V, T) . J'ai utilisé l'ensemble (N, V, E) dans ma thèse pour faire une première relaxation des différentes structures zéolithiques hydratées ou anhydres étudiées en dynamique moléculaire à partir d'une configuration initiale non relaxée, afin de m'affranchir dans un premier temps de l'influence des paramètres du thermostat et du barostat^{III}.

II.1.3.2 L'ensemble canonique

L'ensemble canonique est un ensemble où le système est fermé, et évolue à volume constant en équilibre avec un thermostat (N, V, T) . C'est l'ensemble naturel de la méthode Monte Carlo. Par contre, pour l'utiliser avec la dynamique moléculaire, il faut ajouter aux algorithmes courants l'utilisation explicite d'un « thermostat » qui permet de thermaliser le système. Ce thermostat modélise les échanges d'énergie cinétique du système avec l'extérieur en apportant ou retirant au système de l'énergie cinétique. Il existe plusieurs types de thermostats. Je décrirai le principe du thermostat de Nosé-Hoover que j'ai utilisé dans la section II.3.2.

J'ai utilisé cet ensemble statistique dans toutes les simulations de zéolithes vides et avec un nombre constant de molécules d'adsorbats dans le cas où, dans le modèle utilisé, la zéolithe est considérée rigide. C'est le cas dans toutes les simulations effectuées avec la méthode Monte Carlo, à l'exception des calculs d'isothermes et de sélectivité pour lesquels le nombre de molécules

I. On parle de système isolé.

II. Il existe des techniques pour changer d'ensemble statistique et simuler des systèmes appartenant à d'autres ensembles statistiques, elles seront détaillées dans la section II.3.

III. Les explications relatives à la mise en œuvre d'une dynamique moléculaire dans des ensembles statistiques différents de l'ensemble microcanonique sont données dans la section II.3.

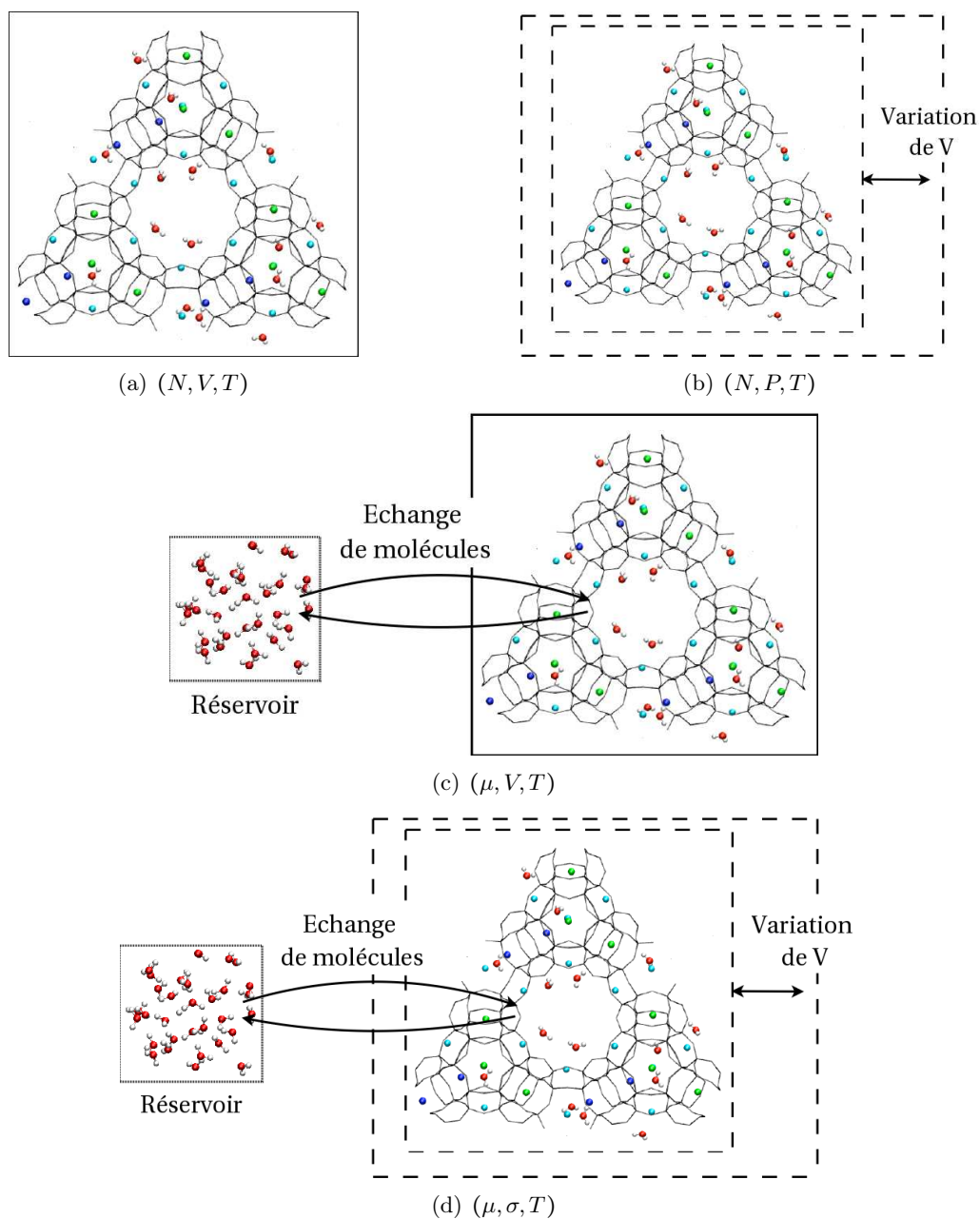


FIGURE II.2 : Représentation schématique des différents ensembles statistiques présentés dans la section II.1.3.

d'adsorbats dans la boîte de simulation varie. Dans ce cas, on se place dans l'ensemble grand-canonique.

Il y a des cas où la prise en compte de la flexibilité du matériau est importante. C'est le cas lorsque l'on étudie les propriétés de diffusion des molécules dans les pores de la zéolithe [186]. En effet dans ce type de phénomènes, la flexibilité de la charpente joue un rôle central dans le processus de diffusion, notamment lors du passage des molécules par des fenêtres étroites [187]. En général, on considère que la prise en compte de cette flexibilité est moins importante pour reproduire les propriétés thermodynamiques du matériau et du fluide confiné. Cependant il existe des cas où l'adsorption de fluide se traduit par un gonflement très important du matériau ou induit des transitions de phases de ce dernier [180, 188]. Dans les processus d'échange ionique, la déformation au cours d'un processus d'échange ionique peut conduire à une réorganisation des cations [181].

II.1.3.3 L'ensemble isotherme-isobare

Afin de prendre en compte la flexibilité, l'utilisation d'un potentiel pour modéliser les interactions entre atomes de la charpente est nécessaire. J'ai au cours de ma thèse optimisé un potentiel pour prendre en compte cette flexibilité^I. Le potentiel optimisé pour la charpente zéolithique a été testé en utilisant la dynamique moléculaire dans l'ensemble isotherme-isobare. L'ensemble isotherme-isobare est, comme son nom l'indique, un ensemble dans lequel le système est en équilibre avec un barostat et un thermostat. Cet ensemble est très facilement utilisable avec la méthode Monte Carlo. Pour l'utiliser en dynamique moléculaire, il est nécessaire d'ajouter à la méthode un algorithme permettant d'imposer une pression constante. Cet algorithme est appelé barostat. Il existe plusieurs algorithmes pour modéliser la contrainte extérieure, je présenterai ici uniquement le barostat de Nosé-Hoover que j'ai utilisé.

II.1.3.4 L'ensemble grand-canonique

L'ensemble grand-canonique est l'ensemble dans lequel le système est en équilibre avec un réservoir de molécules de potentiel chimique donné. Les systèmes placés dans cet ensemble évoluent à température T , volume V et potentiel chimique μ_i de l'espèce i dans le réservoir fixés (ensemble $(\{\mu_i\}, V, T)$). Cet ensemble est très utilisé pour les études de phénomènes d'adsorption pour lesquels une espèce est en équilibre entre une phase fluide et le volume poreux d'un adsorbant. L'utilisation de cet ensemble nécessite l'introduction de pas non physiques, comme l'insertion ou la destruction d'une molécule pour faire varier le nombre de molécules du système. Il est, de ce fait, naturellement utilisé en simulation Monte Carlo. Cependant, il existe quelques études de dynamique moléculaire dans l'ensemble grand-canonique [189–191].

J'ai utilisé cet ensemble dans toutes les simulations d'équilibre d'adsorption par la méthode Monte Carlo. La simulation de ce type d'équilibre en utilisant l'ensemble grand-canonique suppose que le volume de l'adsorbant reste constant et donc que les déformations globales de l'adsorbant au cours de l'adsorption restent faibles. C'est en général le cas avec les zéolithes qui sont des matériaux très rigides et qui ne « gonflent » pas beaucoup au cours de l'adsorption. Dans le

I. Les résultats obtenus en utilisant ce potentiel seront présentés dans le chapitre VI.

cas de certaines MOF (métal organic framework) très flexibles^{II}, le volume varie beaucoup et on est alors obligé de s'affranchir de cette approximation et de se placer dans un nouvel ensemble : l'ensemble osmotique. Dans le cas des zéolithes, le volume ne varie en général pas beaucoup au cours de l'adsorption (de l'ordre de 5 % dans les cas extrêmes), mais des déformations internes de la charpente peuvent dans certains cas avoir des effets sur la localisation des cations ou sur les phénomènes d'adsorption [180, 181]. L'influence de ces déformations sera abordée dans le chapitre VI

II.1.3.5 L'ensemble osmotique

L'ensemble osmotique a été introduit par Brennan et Maden pour la simulation d'adsorption de fluides dans des polymères [193]. Je l'ai utilisé, dans le cadre de mon M2, dans le cas des zéolithes ainsi que des MOFs [181, 188]. Les systèmes placés dans cet ensemble sont des systèmes en équilibre avec un réservoir de particules de potentiel chimique donné, ainsi qu'avec un thermostat, et sur lesquels on exerce une contrainte mécanique σ (ensemble $(\{\mu_i\}, \sigma, T)$). On peut ainsi séparer la contrainte σ de la pression extérieure exercée par la phase adsorbée.

L'utilisation de cet ensemble nécessite de considérer le matériau adsorbant comme flexible, et donc un champ de forces est nécessaire pour modéliser les interactions entre les atomes du matériau. J'ai au cours de ma thèse optimisé un champ de forces pour modéliser la flexibilité de la charpente zéolithique. Ce champ de forces peut être utilisé dans l'étude des équilibres d'adsorption dans des matériaux flexibles. Toutefois, le nombre de degrés de liberté de tels systèmes est très important^I et une exploration de l'espace des phases de manière complètement aléatoire par la méthode Monte Carlo ne permet pas un échantillonnage suffisant. Il est nécessaire de faire des développements algorithmiques pour pouvoir faire ce type de modélisation, je n'en ai pas eu le temps au cours de ma thèse. La dynamique moléculaire permet elle d'atteindre un état d'équilibre relativement rapidement. Cependant, elle ne permet pas d'étudier les équilibres d'adsorption. Des méthodes mixtes MC-MD [194] ou l'introduction d'un biais de force (*force-bias*) [195] peuvent être envisagés pour tirer parti des avantages des deux systèmes.

Dans les cas où le matériau possède un nombre fini de phases cristallines distinctes, on peut restreindre les configurations de l'adsorbant aux différentes structures cristallographiques expérimentales. Dans ce cas, on se place dans un ensemble dit « sous-osmotique » qui est un sous ensemble de l'ensemble osmotique dans lequel on ne considère que les configurations du matériau qui correspondent aux phases cristallines. On n'a alors pas besoin d'utiliser un champ de forces pour modéliser les interactions entre les différents atomes de la charpente zéolithique. Seuls les écarts d'énergie entre les différentes structures, sont nécessaires. Nous avons utilisé avec succès cet ensemble pour calculer des isothermes d'adsorption avec la méthode Monte Carlo. L'utilisation de cette ensemble nous a permis de prédire des transitions de phase du matériau au cours de l'adsorption [180]. On peut aussi utiliser l'ensemble sous-osmotique pour prédire de manière analytique des transitions de phases dans des matériaux poreux au cours de l'adsorption. Ces méthodes, qui ont pour l'instant été utilisées dans le cas des MOF, permettent de prédire les pressions de transitions au cours de l'adsorption de différents constituants [188].

II. Dans le cas des MIL (Matériau Intitut Langevin) on peut observer des variations de volume pouvant atteindre 40 % [192].

I. Les zéolithes contiennent quelques centaines d'atomes par maille.

II.1.4 Conditions périodiques aux limites

L'étude par simulation moléculaire de phases denses, conduit à introduire ce qu'on appelle les « conditions périodiques aux limites ». Une simulation se fait en considérant un nombre N de particules dans une boîte de volume V (variable ou non) dite « boîte de simulation ». La taille de la boîte (le nombre de particules considérées) est limitée par les temps de calcul qui augmentent très rapidement avec le nombre de particules simulées. En effet, le nombre d'interactions intermoléculaires à calculer augmente comme N^2 ce qui rend très cher en temps de calcul la simulation de gros systèmes. Avec les moyens de calcul actuels on peut simuler quelques centaines voire quelques milliers de molécules. On reste très loin de la limite thermodynamique. Un calcul rapide montre qu'un litre d'eau contient 10^{25} molécules.

L'étude de boîtes de simulation de petite taille pose un autre problème : la surface du système augmente comme $N^{\frac{1}{3}}$. Pour une boîte de simulation de 1000 molécules (ce qui correspond déjà à une boîte de taille importante) 49 % des atomes de la boîte sont à la surface. Pour 10^6 atomes, cette proportion ne représente plus que 6 %. Ces effets de surface sont très surestimés dans les calculs par rapport aux fluides réels.

Pour s'affranchir de ce problème, on applique ce que l'on appelle les conditions périodiques aux limites. Cela consiste à répliquer par translation, une infinité de fois la boîte de simulation dans l'espace, pour paver tout l'espace. Ainsi une molécule de la boîte interagit avec les autres molécules de la boîte, mais aussi avec les images de ces molécules. On génère ainsi un système de dimension infinie, ce qui permet de ne plus avoir d'effet de surface et de limiter les effets de taille finie. Toutefois, on crée une périodicité qui n'existe pas expérimentalement, et qui peut avoir un effet sur les résultats des simulations que l'on effectue. Les phénomènes ayant une distance caractéristique plus grande que la taille de la boîte de simulation ne peuvent pas être observés de cette façon. Dans le cas de l'étude de l'adsorption dans les matériaux poreux cristallins, une périodicité existe dans la structure du matériau. Toutefois, cette périodicité ne se retrouve pas forcément complètement lorsque l'on s'intéresse aux espèces extracharpenes et aux molécules adsorbées. On peut étudier l'effet de la taille de la boîte sur les résultats de la simulation en faisant varier la taille de la boîte utilisée dans la simulation. On choisit alors un compromis entre une boîte très grande qui conduirait à des temps de calculs très longs, et une boîte trop petite, pour laquelle les résultats sont biaisés par les effets de taille finie [196]. Dans toutes les simulations décrites par la suite, les conditions périodiques aux limites ont été utilisées.

II.2 Simulation Monte Carlo

II.2.1 Principe

II.2.1.1 Principe de microréversibilité

La méthode de Monte Carlo consiste à explorer l'espace des phases de manière aléatoire en tenant compte des probabilités d'apparition de chaque microétat. Toute la difficulté réside dans la génération d'un ensemble de configurations en respectant leur poids de Boltzmann. Il s'agit ainsi de générer des configurations d'une manière qui ne soit pas totalement aléatoire. Notons $\{\mathcal{C}\}$ cet ensemble de configurations. L'algorithme introduit par Metropolis, Rosenbluth et Teller en 1953 [184] permet de générer cet ensemble de configurations en suivant un processus

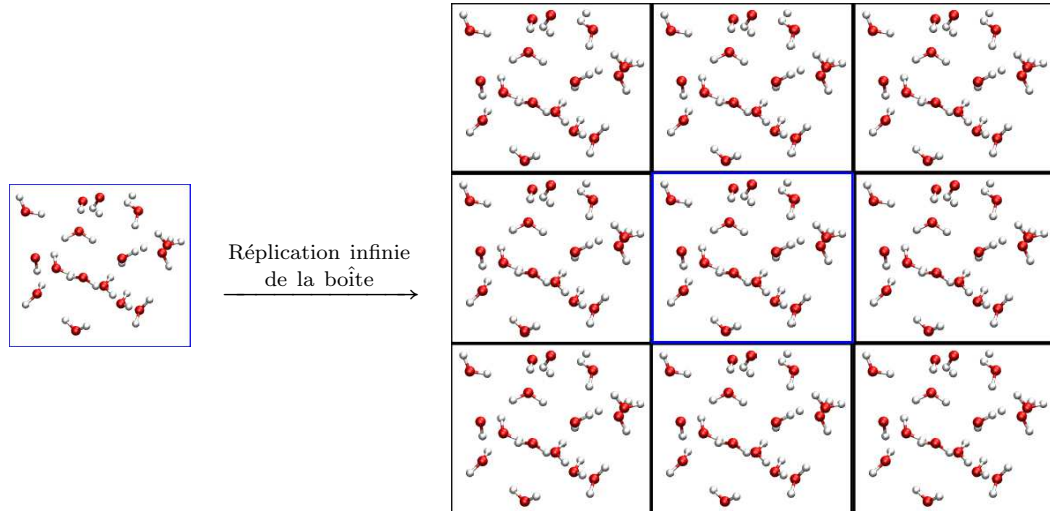


FIGURE II.3 : Illustration schématique de la notion de conditions périodiques. Afin d'éviter les effets de surface, la boîte de simulation (en bleu) est répliquée par translation une infinité de fois dans l'espace. L'énergie totale prend alors en compte les interactions entre molécules de la boîte, mais aussi entre les molécules de la boîte et celles des images. On génère ainsi un système artificiellement périodique.

stochastique Markovien. La probabilité de générer \mathcal{C}' ne dépend pas de toutes les configurations explorées précédemment, mais uniquement de la configuration précédente \mathcal{C} . La configuration \mathcal{C}' est générée aléatoirement, puis elle est acceptée avec une certaine probabilité. Si on note $P(\mathcal{C}, n_{\text{pas}})$ la probabilité d'être dans la configuration \mathcal{C} au pas n_{pas} et $W(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}')$ la probabilité de passer de la configuration \mathcal{C} à la configuration \mathcal{C}' on peut écrire :

$$P(\mathcal{C}, n_{\text{pas}}+1) = P(\mathcal{C}, n_{\text{pas}}) - \sum_{\text{microétats} \neq \mathcal{C}} P(\mathcal{C}, n_{\text{pas}}) W(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') + \sum_{\text{microétats} \neq \mathcal{C}} P(\mathcal{C}', n_{\text{pas}}) W(\mathcal{C}' \rightarrow \mathcal{C}) \quad (\text{II.4})$$

où le premier terme représente la probabilité d'être en \mathcal{C} au pas n_{pas} auquel on soustrait la probabilité d'être passé dans un autre microétat entre n_{pas} et $n_{\text{pas}} + 1$. Les deux premiers termes représentent la probabilité de ne pas avoir changé d'état entre n_{pas} et $n_{\text{pas}} + 1$ et d'être resté dans l'état \mathcal{C} . On ajoute le dernier terme qui représente la probabilité d'être arrivé dans le microétat \mathcal{C} entre n_{pas} et $n_{\text{pas}} + 1$.

À l'état d'équilibre (état « stationnaire ») la probabilité d'être dans l'état \mathcal{C} ne dépend pas du pas auquel on se trouve. L'équation II.4 donne alors :

$$\sum_{\mathcal{C} \neq \mathcal{C}'} P(\mathcal{C}) W(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') = \sum_{\mathcal{C}' \neq \mathcal{C}} P(\mathcal{C}') W(\mathcal{C}' \rightarrow \mathcal{C}) \quad (\text{II.5})$$

où $P(\mathcal{C})$ est la probabilité d'être dans l'état \mathcal{C} , indépendante du pas. Une solution suffisante mais pas nécessaire qui satisfait l'équation II.5 est :

$$P(\mathcal{C}) W(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') = P(\mathcal{C}') W(\mathcal{C}' \rightarrow \mathcal{C}) \quad (\text{II.6})$$

pour chaque couple \mathcal{C}/\mathcal{C}' . Cette relation est appelée principe de microréversibilité. C'est cette solution qui est utilisée dans l'algorithme de Metropolis [184].

II.2.1.2 L'algorithme de Metropolis

L'algorithme de Metropolis se déroule en deux étapes :

1. À partir d'une configuration \mathcal{C} , on génère aléatoirement une configuration \mathcal{C}' avec une probabilité $P_{\text{gén}}(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}')$.
2. Cette configuration est acceptée avec une probabilité $P_{\text{acc}}(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}')$. Cette probabilité d'acceptation dépend de l'ensemble statistique dans lequel on se place et sera explicitée dans la section II.2.2.

La probabilité $\mathcal{W}(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}')$ se décompose alors en deux termes :

$$\mathcal{W}(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') = P_{\text{gén}}(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') P_{\text{acc}}(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') \quad (\text{II.7})$$

La condition de microréversibilité se traduit par l'équation suivante :

$$P(\mathcal{C}) P_{\text{gén}}(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') P_{\text{acc}}(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') = P(\mathcal{C}') P_{\text{gén}}(\mathcal{C}' \rightarrow \mathcal{C}) P_{\text{acc}}(\mathcal{C}' \rightarrow \mathcal{C}) \quad (\text{II.8})$$

Plusieurs choix peuvent être faits à partir de cette équation. La solution choisie par Metropolis est la suivante :

$$P_{\text{acc}}(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') = \min \left[1, \frac{P(\mathcal{C}') P_{\text{gén}}(\mathcal{C}' \rightarrow \mathcal{C})}{P(\mathcal{C}) P_{\text{gén}}(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}')} \right] \quad (\text{II.9})$$

Dans les simulations de Monte Carlo standard, la configuration \mathcal{C}' est générée complètement aléatoirement à partir de \mathcal{C} . On a alors :

$$P_{\text{gén}}(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') = P_{\text{gén}}(\mathcal{C}' \rightarrow \mathcal{C}) \quad (\text{II.10})$$

Ainsi :

$$P_{\text{acc}}(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') = \min \left[1, \frac{P(\mathcal{C}')}{P(\mathcal{C})} \right] \quad (\text{II.11})$$

II.2.2 Simulation Monte Carlo dans différents ensembles

La probabilité d'acceptation de la nouvelle configuration P_{acc} dépend de l'ensemble statistique dans lequel on se place. Je présenterai ici les deux ensembles que j'ai utilisés au cours de ma thèse : l'ensemble canonique (N, V, T) et l'ensemble grand-canonique (μ, V, T) .

II.2.2.1 L'ensemble canonique

L'ensemble canonique (N, V, T) est l'ensemble le plus classique. On fixe la température T , le volume V et le nombre de molécules N dans le système.

II.2.2.1.1 Expression de la fonction de partition : on considère un système où toutes les molécules sont identiques et rigides. La fonction de partition du système, dans la limite classique s'écrit dans l'ensemble canonique :

$$\begin{aligned} Q_{NVT} &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int \dots \int e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N \\ &= \frac{1}{N!h^{Ns}} \int e^{-\beta \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i}} d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N \int e^{-\beta U(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \end{aligned} \quad (\text{II.12})$$

où N est le nombre de particules du système, \mathcal{H} l'hamiltonien du système, s le nombre de degrés de liberté du système (rotationnels et translationnels), \mathbf{r} les positions des molécules et \mathbf{p} leurs quantités de mouvement. La deuxième intégrale correspond à la fonction de partition configurationnelle et sera notée \mathcal{Z} pas la suite. La première intégrale est calculable analytiquement :

$$\int e^{-\beta \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i}} d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N = \mathcal{Q}_{\text{trans}} \mathcal{Q}_{\text{rot}} = \prod_i^N (2\pi m kT)^{\frac{3}{2}} \mathcal{Q}_{\text{rot}} \quad (\text{II.13})$$

où $\mathcal{Q}_{\text{trans}}$ représente la fonction de partition translationnelle du système et \mathcal{Q}_{rot} la fonction de partition rotationnelle. En notant $\Lambda_{\text{trans}} = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}$ la longueur de de Broglie translationnelle on obtient pour l'expression suivante pour la fonction de partition :

$$Q_{NVT} = \frac{\mathcal{Z}}{N!} \mathcal{Q}_{\text{rot}} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} = \frac{\mathcal{Z}}{N!} \mathcal{Q}_{\text{rot}} \left(\frac{1}{\Lambda_{\text{trans}}} \right)^{3N} = \frac{\mathcal{Z}}{N!} \left(\frac{1}{\Lambda_{\text{trans}}^3 \Lambda_{\text{rot}}} \right)^N = \frac{\mathcal{Z}}{N!} \left(\frac{1}{\Lambda} \right)^N \quad (\text{II.14})$$

où \mathcal{Z} représente l'intégrale sur les configurations Λ_{rot} la longueur d'onde de de Broglie rotationnelle, et Λ la longueur d'onde de de Broglie. La valeur de Λ_{rot} dépend de la forme de la molécule. \mathcal{Z} est souvent appelée fonction de partition configurationnelle.

II.2.2.1.2 Probabilité de Boltzmann La probabilité d'être dans l'état i vaut :

$$dP_{NVT}(C) = \frac{1}{N! Q_{NVT}} \prod_i^N \left(\frac{1}{\Lambda_i} \right) e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \propto e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} \quad (\text{II.15})$$

où $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ est l'énergie potentielle de la configuration N . On obtient alors l'expression de la probabilité d'accepter le pas dans l'ensemble canonique :

$$P_{\text{acc}} = \min \left(1, \frac{P_{\text{gén}}(C' \rightarrow C) e^{-\beta U_{C'}}}{P_{\text{gén}}(C \rightarrow C') e^{-\beta U_C}} \right) \quad (\text{II.16})$$

II.2.2.2 L'ensemble grand-canonique

L'ensemble grand-canonique est l'ensemble où on fixe les paramètres $(\{\mu_i\}, V, T)$ où μ_i est le potentiel chimique du constituant i , V le volume du système et T la température. Le nombre de particules n'est pas fixé et peut fluctuer au cours de la simulation. On considère que le système est en équilibre chimique avec un réservoir de taille infini contenant les molécules i dans lequel leur potentiel chimique μ_i est fixé. Cet ensemble est particulièrement bien adapté aux études d'adsorption dans lesquelles on étudie l'équilibre entre un gaz ou un mélange de gaz (ou un

liquide) à une pression fixée et le matériau poreux. L'ensemble grand-canonique est utilisé pour tous les calculs d'isothermes d'adsorption.

II.2.2.2.1 Expression de la fonction de partition La fonction de partition dans l'ensemble grand-canonique s'écrit dans le cas où l'on n'a qu'un seul type de molécule en équilibre entre le réservoir et la boîte de simulation (ensemble (μ, V, T)) :

$$Q_{\mu VT} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N} V^N}{\Lambda_{\text{mol}}^N N!} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)} \quad (\text{II.17})$$

La probabilité de Boltzmann d'une configuration devient :

$$P_{\mu VT}(\mathcal{C}_N) \propto \frac{e^{\beta\mu N} V^N}{\Lambda_{\text{mol}}^N N!} e^{-\beta U(\mathbf{r}_1 \mathcal{C}, \dots, \mathbf{r}_N)} \quad (\text{II.18})$$

II.2.3 Mouvements utilisés

Dans la méthode de Monte Carlo, on génère aléatoirement une configuration à partir de la précédente. Pour cela on utilise un certains nombre de types de mouvements : translation ou rotation d'une molécule, insertion/destruction d'une molécule dans le cas où on se place dans l'ensemble grand-canonique. Ces mouvements doivent être choisis de manière adéquate pour bien parcourir l'espace des phases sans que le temps de simulation nécessaire ne soit trop important. Les mouvements les plus courants sont ceux où la génération de la nouvelle configuration est complètement aléatoire, dans ce cas on a $P_{\text{gén}}(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') = P_{\text{gén}}(\mathcal{C}' \rightarrow \mathcal{C})$. On parle alors de mouvements standards. Il existe également des mouvements dits biaisés pour lesquels la génération de la configuration \mathcal{C}' à partir de la configuration \mathcal{C} n'est plus aléatoire. Je présenterai ici les mouvements que j'ai utilisés dans les simulations que j'ai effectuées : les mouvements de translation et rotation qui sont des mouvements standards utilisés dans tous les ensembles statistiques, le mouvement d'insertion/destruction utilisé dans l'ensemble grand-canonique et le mouvement de saut, et les mouvements d'échange et de remplacement (en anglais *swap*) qui sont utilisés dans des cas spécifiques. Il en existe beaucoup d'autres notamment pour la simulation des molécules flexibles, que je n'ai pas utilisé et que je ne présenterai donc pas ici.

II.2.3.1 Non biaisés

II.2.3.1.1 Translation Le mouvement de translation consiste à choisir une molécule au hasard et à la déplacer selon un vecteur tiré aléatoirement. La conformation interne de la molécule n'est pas modifiée.

Les coordonnées du vecteur de translation $\mathbf{R}(R_x, R_y, R_z)$ sont tirées aléatoirement entre $-\frac{R_0}{2}$ et $\frac{R_0}{2}$. On obtient alors les nouvelles coordonnées de la molécule i :

$$\begin{aligned} x'_i &= x_i + R_0 (\chi_x - 0,5) \\ y'_i &= y_i + R_0 (\chi_y - 0,5) \\ z'_i &= z_i + R_0 (\chi_z - 0,5) \end{aligned} \quad (\text{II.19})$$

où χ_x , χ_y et χ_z sont trois nombres aléatoires tirés entre 0 et 1 et x_i , y_i , z_i les coordonnées du centre de masse de la molécule i avant la translation.

La probabilité d'accepter ce mouvement est :

$$P_{\text{acc}}(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') = \min\left(1, e^{-\beta(U_{\mathcal{C}'} - U_{\mathcal{C}})}\right) \quad (\text{II.20})$$

La valeur de R_0 est ajustée au cours de la simulation pour atteindre un taux d'acceptation de ce type de mouvement d'environ 40 %. Dans des simulations sur des phases condensées on obtient généralement une valeur de R_0 autour de 0,1 Å.

II.2.3.1.2 Rotation Le mouvement de rotation consiste en une rotation de la molécule choisie aléatoirement sans modifier sa conformation interne. L'orientation de la molécule dans l'espace est décrite par les angles d'Euler (Ψ, θ, ϕ) . Comme pour la translation, on tire trois nombres aléatoires : $-\frac{\theta_0}{2} < \chi_\theta, \chi_\phi < \frac{\theta_0}{2}$ et $0 < \chi_\psi < \frac{\theta_0}{2}$. La valeur de θ_0 est ajustée au cours de la simulation pour atteindre un taux d'acceptation de 40 %. L'expression de la probabilité d'accepter le mouvement de rotation est la même que celle obtenue dans le cas du mouvement de translation.

II.2.3.1.3 Insertion/Destruction Une particule est insérée dans une position choisie aléatoirement dans la boîte de simulation. Ce mouvement correspond à un transfert d'une molécule du réservoir fictif vers la boîte de simulation. Ce type de mouvement est utilisé pour faire varier le nombre de molécules dans la boîte. La probabilité d'accepter le mouvement s'écrit :

$$P_{\text{acc}}(\mathcal{C}_N \rightarrow \mathcal{C}_{N+1}) = \min\left(1, \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} e^{-\beta(-\mu + U(\mathcal{C}_{N+1}) - U(\mathcal{C}_N))}\right) \quad (\text{II.21})$$

Le pas de destruction est le pas inverse du pas d'insertion. Il consiste à choisir une molécule au hasard dans la boîte de simulation et à la détruire. La probabilité d'accepter le mouvement est alors :

$$P_{\text{acc}}(\mathcal{C}_N \rightarrow \mathcal{C}_{N-1}) = \min\left(1, \frac{N\Lambda^3}{V} e^{-\beta(\mu + U(\mathcal{C}_{N-1}) - U(\mathcal{C}_N))}\right) \quad (\text{II.22})$$

L'expression de la probabilité d'accepter le mouvement fait intervenir le potentiel chimique du gaz ou liquide dans le réservoir. Le potentiel chimique est un des paramètres d'entrée de la simulation. Il est alors nécessaire de le déterminer dans les conditions que l'on souhaite imposer. En général, on ne s'intéresse pas directement à la valeur du potentiel chimique mais à la valeur de la pression partielle du gaz ou de la concentration du liquide. Il est alors nécessaire de calculer la valeur du potentiel chimique dans les conditions que l'on souhaite imposer. Lors de l'étude des phénomènes d'adsorption, on fixe la pression extérieure du gaz. Dans ce cas, on suppose la plupart du temps (lorsque la pression n'est pas trop grande) que ce gaz est un gaz parfait. L'expression du potentiel chimique peut alors être calculée analytiquement à partir de la pression partielle du constituant P :

$$\mu = \mu^0 + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (\text{II.23})$$

Quand aucun modèle simple ne peut être appliqué, il est nécessaire de calculer ce potentiel chimique dans une simulation préalable pour les conditions que l'on souhaite simuler^I.

I. Les méthodes de calculs de potentiel chimique seront brièvement abordées dans le chapitre IV.

II.2.3.1.4 Échange Le pas d'échange a été introduit lors de la modélisation des zéolithes bicationiques [61]. Ce pas consiste à échanger les positions de deux molécules présentes dans la boîte de simulation choisis aléatoirement. La probabilité d'accepter ce type de mouvement est tout simplement :

$$P_{\text{acc}}(\mathcal{C}_{ij} \rightarrow \mathcal{C}_{ji}) = \min\left(1, e^{-\beta(U_{\mathcal{C}_{ji}} - U_{\mathcal{C}_{ij}})}\right) \quad (\text{II.24})$$

où \mathcal{C}_{ij} représente la configuration dans laquelle la molécule i est en \mathbf{r}_i et la molécule j en \mathbf{r}_j et \mathcal{C}_{ji} la configuration où la molécule i est en \mathbf{r}_j et la molécule j en \mathbf{r}_i . L'introduction de ce nouveau pas a permis de faire converger les simulations de systèmes contenant plusieurs types de cations.

II.2.3.1.5 Swap (substitution) Le swap a été introduit dans le cadre de l'étude de l'adsorption de mélange de xylènes [61, 197, 198]. Il consiste en un remplacement d'une molécule de type i par une molécule de type j , les deux molécules étant choisies aléatoirement. C'est une combinaison d'un pas de destruction de la molécule i suivie par une insertion dans la position occupée précédemment par la molécule i de la molécule j . La probabilité d'accepter ce type de pas s'écrit :

$$P_{\text{acc}}(\mathcal{C}_{N_i, N_j} \rightarrow \mathcal{C}_{N_i-1, N_j+1}) = \min\left(1, \frac{\Lambda_i^3 N_i}{\Lambda_j^3 (N_j + 1)} e^{-\beta(-(\mu_j - \mu_i) + U(\mathcal{C}_{N_i-1, N_j+1}) - U(\mathcal{C}_{N_i, N_j}))}\right) \quad (\text{II.25})$$

L'utilisation du swap améliore sensiblement la convergence des simulations dans le cas de l'adsorption de mélanges de xylènes [198].

II.2.3.2 Biaisés

II.2.3.2.1 Principe Les pas de simulations présentés précédemment sont des pas où la nouvelle configuration est générée complètement aléatoirement. Ils sont dits non biaisés. La probabilité d'acceptation de ces pas peut parfois être très faible. C'est souvent le cas lorsque l'on étudie des molécules de grande taille. Le pas d'insertion par exemple est très peu accepté lorsqu'il n'est pas biaisé. En effet l'insertion d'une molécule de taille importante dans les pores d'une zéolithe a une chance très faible d'être acceptée si on choisit aléatoirement sa position d'insertion. La probabilité de tirer une position qui se trouve dans la charpente du matériau ou trop proche d'une autre molécule est grande, surtout à des forts taux de remplissage du matériau poreux. De manière plus générale, la probabilité de tirer aléatoirement dans un système dense une position suffisamment favorable pour être acceptée est très faible. L'équilibre thermodynamique n'est alors jamais atteint dans les temps de simulation accessibles. Il est alors nécessaire de biaiser la simulation, c'est-à-dire de ne plus générer la nouvelle configuration complètement aléatoirement, mais de la sélectionner parmi plusieurs tirages selon un critère énergétique. Les termes $P_{\text{gén}}(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}')$ et $P_{\text{gén}}(\mathcal{C}' \rightarrow \mathcal{C})$ ne sont alors plus égaux, il est nécessaire de les calculer explicitement dans le calcul de la probabilité d'accepter le mouvement (*cf.* équation II.9). Dans les simulations que j'ai effectuées au cours de ma thèse, deux biais sont utilisés pour favoriser le pas d'insertion : un biais de pré-insertion et un biais configurationnel.

II.2.3.2.2 Biais de pré-insertion Le biais de pré-insertion consiste à choisir préalablement la position du centre de masse de la molécule, parmi plusieurs tirées aléatoirement, selon un critère énergétique, avant d'y insérer la molécule complète. On peut le découper en 4 grandes étapes :

1. On tire aléatoirement k positions dans la boîte de simulation (noté $\mathbf{r}_{\mathcal{C}_{N+1\mathbf{i}}}, \dots, \mathbf{r}_{\mathcal{C}_{N+1\mathbf{k}}}$).
2. On calcule pour chacune de ces positions l'énergie de la configuration obtenue lorsque l'on place en ce point une bille Lennard-Jones (et non pas la molécule complète)^I. On obtient alors les énergies ($u_{LJ}(\mathcal{C}_{N+1\mathbf{i}}), \dots, u_{LJ}(\mathcal{C}_{N+1\mathbf{k}})$) où u représente l'énergie d'interaction de la bille Lennard-Jones insérée avec les autres molécules du système. On calcule alors le facteur de Rosenbluth :

$$W(\mathcal{C}_N \rightarrow \{\mathcal{C}_{N+1\mathbf{i}}\}) = \sum_{i=1}^k e^{-\beta u_{LJ}(\mathcal{C}_{N+1\mathbf{i}})} \quad (\text{II.26})$$

3. On choisit une des configurations (la configuration choisie est notée \mathcal{C}_{N+1}), chacune ayant la probabilité d'être choisie :

$$P(\mathcal{C}_{N+1\mathbf{i}}) = \frac{e^{-\beta U_{LJ}(\mathcal{C}_{N+1\mathbf{i}})}}{\sum_{j=1}^k e^{-\beta U_{LJ}(\mathcal{C}_{N+1\mathbf{j}})}} = \frac{e^{-\beta u_{LJ}(\mathcal{C}_{N+1\mathbf{i}})}}{W(\mathcal{C}_N \rightarrow \{\mathcal{C}_{N+1\mathbf{j}}\})} \quad (\text{II.27})$$

La probabilité de générer \mathcal{C}_{N+1} à partir de \mathcal{C}_N est alors égale à cette probabilité.

4. On calcule la probabilité de générer \mathcal{C}_N à partir de \mathcal{C}_{N+1} c'est-à-dire de déplacer une molécule de la boîte vers le réservoir. Pour cela, on tire k positions dans le réservoir, et on calcule l'énergie de la bille insérée $u_{\text{res LJ}}(\mathcal{C}_{N\mathbf{i}})$. On en déduit le facteur de Rosenbluth $W(\mathcal{C}_{N+1} \rightarrow \{\mathcal{C}_{N\mathbf{i}}\})$ et la probabilité de générer \mathcal{C}_N aléatoirement en partant de \mathcal{C}_{N+1} .

$$P_{\text{gén}}(\mathcal{C}_{N+1} \rightarrow \mathcal{C}_N) = \frac{e^{-\beta u_{\text{res LJ}}(\mathcal{C}_N)}}{W(\mathcal{C}_{N+1} \rightarrow \{\mathcal{C}_{N\mathbf{i}}\})} \quad (\text{II.28})$$

où $\{\mathcal{C}_N\}$ contient l'ensemble des configurations tirées dans le réservoir auxquelles on ajoute la configuration de départ.

5. On effectue alors l'insertion de la molécule dans la position j sélectionnée. On accepte le pas avec la probabilité :

I. Le choix des paramètres Lennard-Jones (paramètres du champ de forces, cf. partie II.4.1.2) de cette bille est laissé à l'utilisateur. Les paramètres sont en général pris parmi les paramètres d'interaction utilisés pour la molécule à insérer. On choisit souvent le potentiel d'interaction de Lennard-Jones ayant le plus petit paramètre σ , plutôt qu'un potentiel d'interaction qui représenterait l'ensemble de la molécule sous la forme d'une bille de type Lennard-Jones dont la sphère engloberait la molécule. Cela permet d'éviter de rejeter des positions proches d'autres atomes qui sont accessibles à la molécule dans certaines orientations particulières mais qui serait refusées en prenant une bille Lennard-Jones de taille trop importante. Par exemple dans le cas de molécules planes comme les xylènes, certaines positions très proches du cation sont très favorables. La distance entre le cation et la molécule de xylène est alors inférieure à la taille d'une molécule de xylène. Le choix d'une bille Lennard-Jones englobant toute la molécule pour faire les tests d'insertion aurait conduit à refuser cette position.

$$\begin{aligned}
P_{\text{acc}}(\mathcal{C}_N \rightarrow \mathcal{C}_{N+1}) &= \min \left(1, \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} e^{-\beta(-\mu+U(\mathcal{C}_{N+1})-U(\mathcal{C}_N))} \frac{P_{\text{gén}}(\mathcal{C}_{N+1} \rightarrow \mathcal{C}_N)}{P_{\text{gén}}(\mathcal{C}_N \rightarrow \mathcal{C}_{N+1})} \right) \\
&= \min \left(1, \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} e^{-\beta(-\mu+U(\mathcal{C}_{N+1})-U(\mathcal{C}_N))} \frac{W(\mathcal{C}_N \rightarrow \mathcal{C}_{N+1}) e^{-\beta(u_{LJ}(\mathcal{C}_{N+1}))}}{W(\mathcal{C}_{N+1} \rightarrow \mathcal{C}_N) e^{-\beta(u_{LJ}^{\text{res}}(\mathcal{C}_N))}} \right)
\end{aligned} \tag{II.29}$$

Ce pas général est applicable dans tous les cas où l'on souhaite faire des transferts de molécules entre deux boîtes de simulation^I. Dans les cas de simulations dans l'ensemble grand-canonique, le réservoir est un réservoir fictif infini qui n'est pas réellement simulé. Dans les simulations des équilibres d'adsorption, on considère souvent le gaz du réservoir comme un gaz parfait^{II}. Les molécules de gaz n'interagissent pas entre elles. Elles ont donc chacune une énergie de configuration égale et nulle. On peut simplifier la probabilité de générer \mathcal{C}_N à partir de \mathcal{C}_{N+1} :

$$P_{\text{gen}}(\mathcal{C}_{N+1} \rightarrow \mathcal{C}_N) = \frac{1}{k} \tag{II.30}$$

On obtient alors la probabilité d'accepter le mouvement biaisé :

$$P_{\text{acc}}(\mathcal{C}_N \rightarrow \mathcal{C}_{N+1}) = \min \left(1, \frac{V e^{\beta\mu}}{\Lambda^3(N+1)} e^{-\beta(U(\mathcal{C}_{N+1})-U(\mathcal{C}_N))} \frac{W(\mathcal{C}_N \rightarrow \mathcal{C}_{N+1})}{k e^{-\beta u_{LJ}(\mathcal{C}_{N+1})}} \right) \tag{II.31}$$

Le nombre de tirages que l'on effectue est fixé par l'utilisateur. Un plus grand nombre de tirages permet d'augmenter la probabilité d'accepter le mouvement mais rend le temps de calcul de la simulation plus longue. Il est donc nécessaire de trouver un compromis. En général on choisit k autour de 10.

II.2.3.2.3 Biais rotationnel Lorsque l'on insère des molécules de taille importante et n'étant pas de « symétrie sphérique » il est parfois nécessaire de tester plusieurs orientations de la molécule sur le site d'insertion choisi pour rendre l'insertion plus favorable. Le principe est le même que dans le cas de l'insertion biaisée :

1. On teste k_{rot} orientations de la molécule à la position choisie précédemment. Pour chacune on calcule l'énergie de la molécule insérée dans le site pour chacune des orientations et on en sélectionne une aléatoirement selon la même loi de probabilité que dans le cas du biais d'insertion.
2. On calcule la probabilité de générer le pas inverse en testant k orientations de la molécule dans la boîte de départ (ici le réservoir) et dans sa position de départ.
3. On calcule la probabilité d'accepter le pas et on l'accepte ou on le refuse.

Ce biais est appliqué pour l'insertion. Dans un premier temps on tire de manière biaisée une position aléatoire et pour cette position on teste k_{rot} orientations.

I. C'est le cas lorsque l'on se place dans l'ensemble de Gibbs pour étudier les propriétés d'équilibre de phases d'un système. On a alors deux boîtes, une pour chaque phase. Des transferts sont possibles entre les deux boîtes. C'est aussi le cas lorsque l'on se place dans l'ensemble grand-canonique, où l'on fait des transferts entre le réservoir fictif infini et la boîte de simulation.

II. Ce sera toujours le cas dans cette thèse.

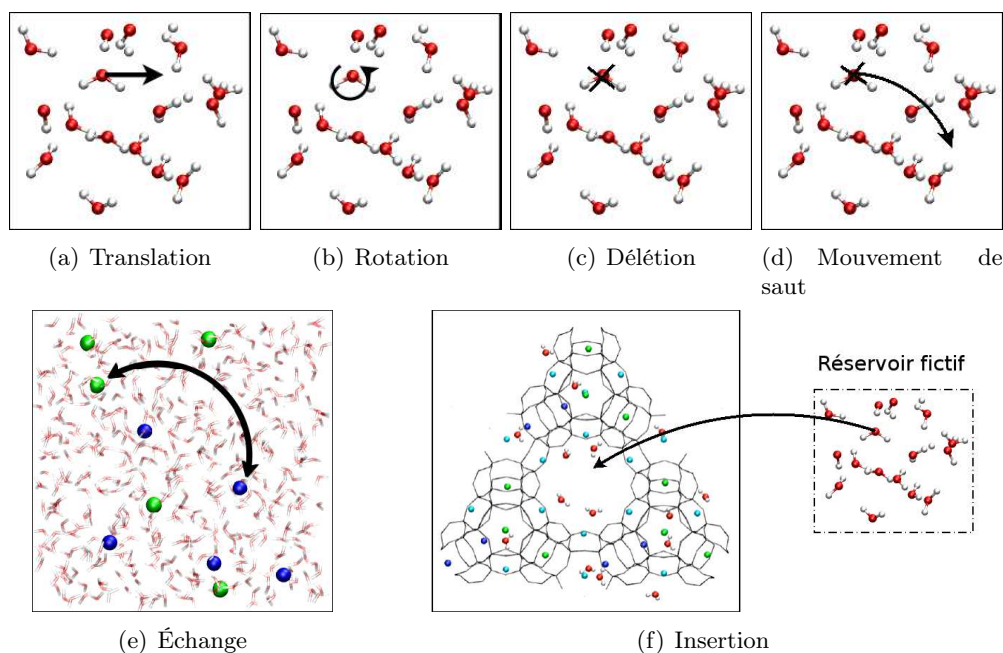


FIGURE II.4 : Représentation schématique des mouvements types de simulation Monte Carlo présentés dans la section II.2.3.

II.2.3.2.4 Mouvement de « saut » Le mouvement de saut a été ajouté dans les simulations des zéolithes cationiques et notamment de la localisation des cations dans leurs pores pour permettre la convergence des simulations. C'est un exemple de pas non physique ajouté pour avoir un bon échantillonnage de l'espace des configurations. Dans les faujasites, les cations se répartissent dans différents type de cages (sodalites et supercages) et dans les prismes hexagonaux ... Le passage d'une cage à l'autre nécessite le passage de fenêtres hexagonales relativement petites, ce qui nécessite le passage par des configurations de très haute énergie. La probabilité que ce phénomène ait lieu est extrêmement faible. Pour permettre le passage de ces fenêtres, on ajoute un pas de saut, qui permet aux cations de franchir ces barrières. Il consiste en une destruction du cation suivie d'une insertion de ce même cation dans une autre position dans la boîte de simulation. La position finale de la molécule est alors indépendante de sa position initiale. Avant l'introduction de ce pas, la convergence des simulations avait pu être atteinte grâce à l'utilisation du *parallel tempering*. L'introduction de ce déplacement a permis de reproduire les résultats obtenus en utilisant le *parallel tempering*. Le *parallel tempering* étant une technique de simulation coûteuse, l'introduction de ce pas permet de limiter fortement les temps de calcul. On utilise dans la phase d'insertion de la molécule les biais de pré-insertion et rotation présentés précédemment pour le cas de l'insertion.

L'ajout de mouvements biaisés et de pas non physiques n'est pas toujours suffisant pour faire converger les simulations. On est alors amené à recourir à d'autres méthodes pour faire converger les simulations comme la méthode du *parallel tempering*.

II.2.4 *Parallel Tempering*

Le *parallel tempering* est utilisé pour la simulation de systèmes pour lesquels la surface de potentiel présente un grand nombre de minima locaux séparés par des barrières de potentiel importantes. Dans ce cas, avec des méthodes de simulation standards, on reste piégé dans un minimum local. C'est le cas lorsque l'on étudie la localisation des cations dans les zéolithes cationiques. La surface de potentiel présente des minima très profonds et étroits qui correspondent aux configurations où les cations se placent dans leur sites cristallographiques, séparés par des barrières de potentiel importantes. Ces barrières correspondant à des passages de fenêtres étroites ou à des passages par des sites moins coordonnés par les atomes d'oxygène de la charpente. Ces barrières ne peuvent être franchies en utilisant uniquement des pas de translation. L'utilisation du *parallel tempering* s'est ainsi avérée nécessaire dans les premières simulations de zéolithes cationiques anhydres. Le pas de *jump*^I a permis de s'affranchir de ces problèmes dans le cas des cations monovalents [61]. Toutefois dans le cas des cations divalents, qui interagissent plus fortement avec la charpente de la zéolithe, et pour lesquels les minima locaux sont donc plus profonds, l'utilisation du *parallel tempering* a été nécessaire.

Le *parallel tempering* (parfois appelé *replica exchange*) a été introduit pour la simulation de verres de spin en 1986 [199,200]. Il a ensuite été appliqué à la recherche de structure zéolithique [60,201] mais aussi dans le domaine des polymères [202–204].

Dans la méthode du *parallel tempering*, on effectue plusieurs simulations indépendantes du même système. Chacune de ces simulations est effectuée comme une simulation de type Monte Carlo standard, utilisant un ou plusieurs processeurs. Dans les différentes simulations, le système est placé dans des conditions thermodynamiques différentes. Ces conditions diffèrent en général par un seul paramètre, le plus souvent la température. On introduit dans la simulation Monte Carlo un nouveau pas qui consiste à échanger les configurations du système dans deux boîtes de simulation différentes. Le pas peut alors être refusé ou accepté comme pour les pas Monte Carlo standards. On peut ensuite analyser chacune des simulations comme une simulation de Monte Carlo standard. La plupart du temps, seule une des simulations correspond au cas qui nous intéresse, les autres ne sont là que pour permettre la convergence des calculs. Dans le cas où le paramètre qui varie est la température, la plus haute température doit être choisie suffisamment élevée pour pouvoir explorer de manière relativement rapide les minima d'énergie potentielle. On est amené dans le cas des zéolithes cationiques à utiliser des températures qui peuvent atteindre 5000K pour assurer une convergence rapide.

Dans le cas de la simulation de zéolithes anhydres échangées avec des cations divalents, on effectue les différentes simulations dans l'ensemble canonique. Dans ce cas, on effectue n simulations Monte Carlo à des températures allant de T_1 à T_n (*cf.* Figure II.5). On définit alors un ensemble étendu $(N, V, \{T_\alpha\})$ dont la fonction de partition est :

$$Q_{N,V,\{T_\alpha\}} = \prod_{\alpha=1}^n Q_{N,V,T_\alpha} = \prod_{\alpha=1}^n \frac{1}{\Lambda_\alpha^{3N} N!} \int d\mathbf{r}_\alpha^N \exp[-\beta_\alpha U(\mathbf{r}_\alpha)]$$

La probabilité d'accepter un pas d'échange entre deux configurations issues de deux températures différentes peut s'écrire :

I. Le pas de *jump* est expliqué dans la section II.2.3.2.4.

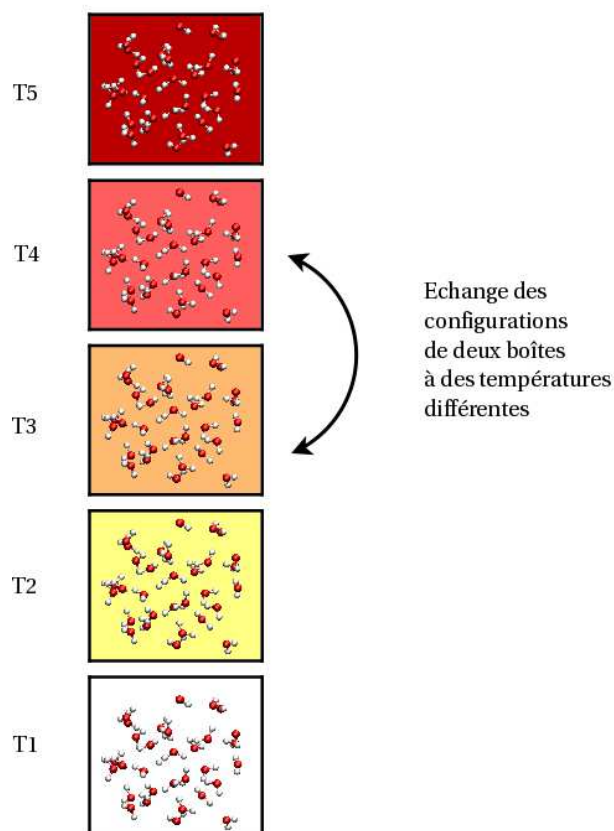


FIGURE II.5 : Principe du *parallel tempering*. On effectue un ensemble de simulations de type Monte Carlo du même système à des températures différentes, chaque simulation étant indépendante des autres. On essaye à une fréquence donnée d'échanger les configurations du système de deux simulations différentes. On peut ensuite pour chacune des températures (bien souvent il n'y en a qu'une qui nous intéresse) analyser les résultats de la simulation. Le choix des températures est un facteur déterminant de l'efficacité de cette méthode.

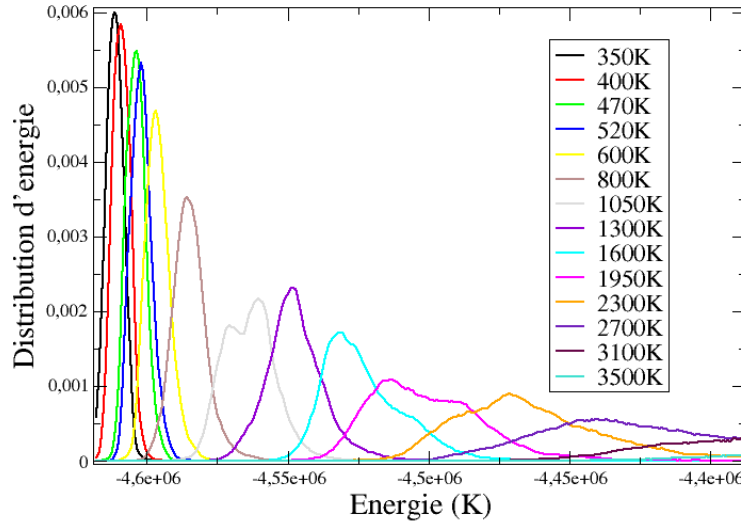


FIGURE II.6 : Distributions d'énergie de la $Ba_{28}Y$ obtenues à différentes températures. Il y a bien recouvrement entre les distributions obtenues aux différentes températures, ce qui permet un échange relativement fréquent entre les différentes boîtes.

$$\begin{aligned}
 P_{\text{acc}}(\{\mathcal{C}, T_\alpha\}, \{\mathcal{C}', T_\gamma\} \rightarrow \{\mathcal{C}', T_\alpha\}, \{\mathcal{C}, T_\gamma\}) &= \min\left(1, e^{-\beta_\alpha(U(\mathcal{C}')-U(\mathcal{C}))}, e^{-\beta_\gamma(U(\mathcal{C})-U(\mathcal{C}'))}\right) \\
 &= \min\left(1, e^{(\beta_\gamma-\beta_\alpha)(U(\mathcal{C}')-U(\mathcal{C}))}\right)
 \end{aligned} \tag{II.32}$$

La probabilité d'accepter le pas s'écrit donc très simplement à partir des énergies des différentes configurations et des différentes températures des simulations. Le coût de l'ajout de ce pas est très faible. On n'utilise, pour calculer la probabilité d'accepter le pas, que des grandeurs qui ont déjà été calculées. Aucun nouveau calcul d'énergie n'est nécessaire. Ce genre de simulation est donc coûteux uniquement par la nécessité de faire plusieurs simulations en même temps. Si on utilise les résultats des différentes simulations, la méthode est très peu coûteuse. Malheureusement, c'est rarement le cas, et bien souvent il n'y a qu'une seule simulation qui nous intéresse. L'utilisation de cette méthode reste donc limitée aux cas où l'échantillonnage de la surface de potentielle reste délicat.

L'efficacité de la méthode dépend des températures utilisées. La température maximale doit être suffisamment élevée pour que les différents minima d'énergie potentielle puissent être explorés. L'écart entre les différentes températures doit lui, être suffisamment faible pour que le terme $\Delta\beta$ soit faible. Il faut aussi que le terme ΔU soit faible. Cela se traduit par le fait que les distributions d'énergie pour les différentes températures doivent se recouvrir (*cf.* figure II.6)

On est obligé de simuler des températures intermédiaires pour que la probabilité d'accepter les échanges soit suffisamment importante. Il a été suggéré que pour obtenir des probabilités d'échange uniformes entre les différentes boîtes de simulation, l'écart entre les températures

devait être choisi de manière à avoir $\frac{1}{\Delta T} = \text{constante}$ [205]. Cependant, chaque température consistant en une simulation différente, le nombre de processeurs à utiliser augmente avec le nombre de températures que l'on étudie. Il y a donc un compromis à trouver sur le nombre de températures intermédiaires entre la température qui nous intéresse et la température maximale pour que l'écart entre les différentes températures soit suffisamment faible sans que le nombre de processeurs à utiliser ne soit trop grand.

Dans le cas où on calcule des isothermes d'adsorption, on peut effectuer plusieurs simulations du système en faisant varier cette fois non plus la température, mais le potentiel chimique. Le principe de cette méthode est identique au cas où on fait varier la température. On effectue les simulations en faisant des pas de Monte Carlo standards, et les configurations obtenues dans les différentes boîtes peuvent être échangées. On définit cette fois un ensemble étendu qui peut s'écrire $(\{\mu_i^\alpha\}, V, T)$ où μ_i^α est le potentiel chimique de l'espèce adsorbée dans la boîte α . Dans le cas où seule une espèce est en équilibre entre le réservoir et le système, on peut alors écrire la probabilité d'acceptation d'un échange :

$$P_{\text{acc}}(\{\mathcal{C}, \{\mu^\alpha\}, \{\mathcal{C}', \mu^\beta\}\} \rightarrow \{\mathcal{C}', \mu^\alpha\}, \{\mathcal{C}, \mu^\beta\}) = \min\left(1, e^{(\beta(\mu^\alpha - \mu^\beta))(N^\alpha - N^\beta)}\right)$$

Dans ce cas, le choix des potentiels chimiques est important. Il faut pour que le pas ait une chance d'être accepté que la différence, à la fois de potentiel chimique, mais aussi de nombre de molécules adsorbées pour ces potentiels chimiques soient suffisamment faibles. Cette méthode est très intéressante pour calculer des isothermes d'adsorption. Dans ce cas précis, on est intéressé par toutes les simulations que l'on effectue, la méthode devient donc extrêmement rentable. Au cours de ma thèse je me suis servie de la méthode du *parallel tempering* en pression dans l'étude de l'adsorption des xylènes dans la faujasite (*cf.* chapitre III), ainsi que dans le cas de la modélisation des phénomènes d'échange ionique dans les zéolithes (*cf.* chapitre IV).

L'utilisation de ce genre de techniques permet d'accélérer la convergence du système. La mise en œuvre de plusieurs simulations de type Monte Carlo qui interagissent nécessite l'utilisation de plusieurs processeurs communiquant les uns avec les autres. De nos jours, l'utilisation d'ordinateurs ayant une architecture parallèle est relativement facile. Le temps de calcul perdu en communication entre les différents processeurs est le plus souvent rattrapé grâce à l'amélioration de la convergence du fait de l'utilisation des techniques de *parallel tempering*.

Il est possible de faire varier plusieurs paramètres entre les différentes simulations. Ainsi Yan et De Pablo [202] ont fait varier à la fois le potentiel chimique et la température. Le choix du paramètre que l'on fait varier n'est pas restreint aux variables thermodynamiques classiques. On trouve dans la littérature des exemples variés du choix de ce paramètre. Par exemple, Yan et de Pablo font varier la taille des chaînes de polymères qu'ils étudient [203] alors que Bunker et Dünweg font varier les interactions intermoléculaires entre les différents systèmes [204].

II.3 Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est une méthode qui permet de calculer les trajectoires des particules d'un système en fonction du temps. Cette méthode est beaucoup plus intuitive que la méthode Monte Carlo et le déroulement de la simulation beaucoup plus proche du déroulement

d'une expérience. Le système est préparé dans un état initial, que l'on choisit, et on calcule son évolution au cours du temps.

II.3.1 Intégration des équations du mouvements

II.3.1.1 L'algorithme de Verlet

II.3.1.1.1 L'algorithme Le système est globalement au repos, les particules du système sont dans un référentiel galiléen. Leurs trajectoires suivent les équations du mouvement de Newton :

$$m_i \mathbf{a}_i = m_i \frac{\partial \mathbf{v}_i}{\partial t} = \frac{\partial \mathbf{p}_i}{\partial t} = \mathbf{F}_i \quad (\text{II.33})$$

où t représente le temps, m_i la masse de la particule i ^I, \mathbf{F}_i la somme des forces qui s'exercent sur la particule i . On s'intéresse à des systèmes contenant plusieurs particules qui interagissent. Dans ce cas, la présence d'un terme en $\frac{1}{r_{ij}}$ empêche toute résolution analytique des équations du mouvement^{II}. On est alors contraint de faire une intégration numérique, et discrète de ces équations. On définit un pas de temps Δt pour faire cette intégration. On peut écrire les vitesses sous forme d'un développement limité :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial t} \Delta t + \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} \frac{\Delta t^2}{2} + \frac{\partial^3 \mathbf{r}_i}{\partial t^3} \frac{\Delta t^3}{3!} + \dots \quad (\text{II.34})$$

On peut écrire le même développement limité pour $\mathbf{r}_i(t - \Delta t)$:

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial t} \Delta t + \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} \frac{\Delta t^2}{2} - \frac{\partial^3 \mathbf{r}_i}{\partial t^3} \frac{\Delta t^3}{3!} + \dots \quad (\text{II.35})$$

En se limitant au troisième ordre et en additionnant les équations II.35 et II.34 on obtient :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) + \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} \Delta t^2 = 2\mathbf{r}_i(t) + \mathbf{a}_i(t) \Delta t^2 = 2\mathbf{r}_i(t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \Delta t^2 \quad (\text{II.36})$$

On a donc :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \Delta t^2 \quad (\text{II.37})$$

C'est la méthode introduite par Verlet en 1967 pour calculer les trajectoires [206, 207]. Une des spécificités de cet algorithme est qu'on obtient la trajectoire en fonction du temps, sans utiliser les vitesses. L'incertitude sur le résultat est de l'ordre de Δt^4 où Δt est le pas de temps.

La vitesse des particules peut ensuite être calculée à partir des coordonnées de la trajectoire :

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (\text{II.38})$$

Le choix du pas de temps est déterminant pour le bon déroulement de la simulation. Un pas de temps trop grand conduira à l'éloignement des trajectoires calculées par rapport aux trajectoires réelles. On observera alors une déviation de l'énergie et une non conservation du volume de

I. Une particule peut être un atome, un groupe d'atomes, une molécule rigide ...

II. Le potentiel d'interaction entre deux particules i et j du système dépend de la distance r_{ij} entre ces particules. La force exercée sur i par j dérive directement du potentiel d'interaction entre i et j : $\mathbf{F}_{ij} = -\nabla_{\mathbf{r}_{ij}} U_{ij}$. On obtient alors des équations du mouvement couplées qui ne sont pas solubles analytiquement.

l'espace des phases. Un pas de temps très court ne posera pas ce problème, mais conduira à des temps réels de simulation très longs pour obtenir une trajectoire de durée raisonnable. Il est ainsi nécessaire de faire un compromis entre un pas de temps suffisamment court et le temps de calcul nécessaire pour obtenir une trajectoire d'une durée suffisante.

Une bonne estimation du pas de temps, peut être obtenue en considérant qu'il doit être très inférieur au temps caractéristique des phénomènes que l'on souhaite étudier. En dynamique moléculaire classique, le temps caractéristique est par exemple le temps que met une particule à se déplacer de sa longueur. À une température de 300 K, ce temps caractéristique est de l'ordre de 10^{-12} s. On prend en général des pas de temps 1000 fois plus faibles, soit 10^{-15} s (une femtoseconde). C'est le pas de temps que j'ai utilisé pour toutes les simulations que j'ai faites en dynamique moléculaire.

II.3.1.1.2 Avantages et inconvénients de l'algorithme de Verlet L'algorithme introduit par Verlet est un algorithme très simple, facile à implémenter. De plus, il est rapide. La rapidité de l'algorithme d'intégration des équations du mouvement n'est cependant pas un facteur essentiel, dans la mesure où la majorité du temps d'une simulation de dynamique moléculaire se passe dans le calcul des interactions (et donc des forces). Cet algorithme est de plus réversible par rapport au temps (on peut remplacer Δt par $-\Delta t$ sans changer les équations). Il ne demande que peu d'espace mémoire (ce qui là encore de nos jours n'est pas en général un argument déterminant) il est seulement nécessaire de stocker $3 \times 3N^I$ paramètres de trajectoire.

L'efficacité d'un algorithme est surtout liée aux possibilités de choix du pas de temps. Ainsi, un algorithme qui permet l'utilisation d'un pas de temps relativement grand sans générer de grandes dérives, permet un gain de temps de calcul considérable. L'algorithme de Verlet permet le choix d'un pas de temps relativement grand avec une dérive d'énergie sur les temps longs très faible. Un algorithme qui prend en compte plus de termes du développement limité permet en général une moins grande dérive d'énergie aux temps courts, mais n'améliore pas la dérive d'énergie aux temps longs.

L'algorithme de Verlet pose cependant un problème de dérive numérique. En effet, dans le calcul de \mathbf{r}_i , on additionne un terme d'ordre 0 avec un terme d'ordre 2. Cela conduit à l'introduction d'incertitudes numériques qui entraînent des imprécisions dans le calcul des trajectoires. Afin de s'affranchir de ce problème, des variantes de l'algorithme de Verlet ont été introduites [208–210]. Je présenterai l'algorithme Verlet *Leapfrog* que j'ai utilisé au cours de ma thèse.

II.3.1.2 Une variante : le Verlet *Leapfrog*

L'algorithme Verlet *Leapfrog* est directement inspiré de l'algorithme de Verlet. On calcule cette fois les vitesses à partir des forces et les positions à partir des vitesses. La précision des différentes quantités calculées est la même, mais on évite la dérive des trajectoires due à des problèmes purement numériques.

Dans cet algorithme on commence par calculer la vitesse au pas $t + \frac{\Delta t}{2}$ de la particule i :

$$\mathbf{v}_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \mathbf{v}_i \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \Delta t \quad (\text{II.39})$$

I. où N est le nombre total d'atomes ou de particules du système. Pour un système contenant 1000 atomes cela représente $1000 \times 9 \times 8$ octets ce qui fait 72 ko, c'est un espace mémoire très faible sur les machines actuelles.

On calcule alors sa trajectoire :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \cdot \Delta t \quad (\text{II.40})$$

On obtient les coordonnées des particules à l'instant $t + \Delta t$ et leurs vitesses à l'instant $t + \frac{\Delta t}{2}$. On a en général besoin, pour calculer les propriétés du système^I, des vitesses à l'instant t . On les obtient dans cet algorithme en moyennant les vitesses aux instants $t - \frac{\Delta t}{2}$ et $t + \frac{\Delta t}{2}$:

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2} \left(\mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \mathbf{v}_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) \right) \quad (\text{II.41})$$

II.3.1.3 Choix des vitesses initiales

Pour intégrer les équations du mouvement, il est nécessaire de fournir les coordonnées et les vitesses d'une configuration initiale. Les coordonnées des molécules ont été dans toutes les simulations que j'ai effectuées dans cette thèse, issues de configurations Monte Carlo. Les vitesses initiales, en revanche, ne sont pas connues dans les simulations Monte Carlo. Il est donc nécessaire de les générer au début de la simulation. La procédure généralement utilisée est assez simple :

- On tire aléatoirement un ensemble de vitesses $\{\mathbf{v}_i\}$ selon une distribution gaussienne de façon à ce que la température du système corresponde à la température choisie par l'utilisateur^{II} ;
- On calcule le moment total de la boîte. On décale alors toutes les vitesses de manière à annuler le moment total car le système global doit être au repos ;
- On pondère alors toutes les vitesses de manière à retrouver la température imposée par l'utilisateur.

Le moment total qui est nul au début de la simulation est conservé tout au long de la simulation par l'algorithme Verlet *Leapfrog*. Il est très important que le moment total reste nul, tout d'abord d'un point de vue physique, pour que le système simulé soit dans les mêmes conditions que le système réel, mais aussi d'un point de vue pratique pour l'analyse des résultats. En effet, dans les analyses des phénomènes de diffusion, on est intéressé par le coefficient d'autodiffusion correspondant aux déplacements des molécules par rapport au référentiel interne de la boîte et non pas par un déplacement global du système.

II.3.2 Dynamique moléculaire dans différents ensembles statistiques

L'ensemble statistique naturel de la simulation moléculaire est l'ensemble (N, V, E) . Mais, en général, on s'intéresse à des systèmes dont la température est imposée (et non pas l'énergie) ou par des systèmes à pression donnée (et dont le volume varie). On introduit donc dans la modélisation un thermostat et un barostat pour contraindre la température et la pression du système à être, en moyenne, constantes. Il existe plusieurs thermostats et barostats dont les caractéristiques sont différentes. Je présenterai ici ceux que j'ai utilisés.

I. comme par exemple l'énergie totale, pour laquelle on a besoin à la fois de la vitesse pour calculer l'énergie cinétique et de la position des particules pour calculer l'énergie potentielle.

II. Les vitesses des particules sont liées à la température par la relation : $\left\langle \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right\rangle = \frac{3}{2} kT$.

II.3.2.1 Thermostat de Nosé-Hoover

Un thermostat permet d'imposer au système que sa température moyenne soit égale à celle choisie par l'utilisateur. Ainsi, il faut rajouter dans la méthode des transferts d'énergie cinétiques depuis ou vers l'extérieur. Dans le système réel, ces transferts ont lieu grâce aux chocs entre les molécules du système et les molécules extérieures. Plusieurs algorithmes ont été développés. La méthode la plus simple est de corriger à chaque pas (ou avec une fréquence fixée) les vitesses des particules pour atteindre la température imposée. Cette méthode est relativement brutale et ne permet pas de reproduire des fluctuations réalistes de la température au cours du temps. On ne peut donc pas mesurer des grandeurs d'équilibre qui sont basées sur les fluctuations. On s'en sert parfois dans les périodes d'équilibration du système et qui seront exclues des moyennes statistiques. D'autres méthodes modélisent les chocs avec l'extérieur en introduisant une force stochastique qui agit sur une particule sélectionnée aléatoirement [211]. L'introduction de cette force perturbe les trajectoires des particules et les propriétés dynamiques du système ne sont pas modélisées correctement.

Nosé et Hoover ont proposé d'ajouter dans le modèle des échanges d'énergie avec un thermostat extérieur, qui se traduisent sous la forme de l'existence d'une force supplémentaire qui s'applique au système [212–214]. On écrit alors les les équations du mouvement sous la forme :

$$\frac{\partial \mathbf{v}_i}{\partial t} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} - \chi(t) \mathbf{v}_i(t) \quad (\text{II.42})$$

où le coefficient de friction $\chi(t)$ est contrôlé par l'équation du premier ordre^I :

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} = \frac{N_{\text{lib}} k_B}{\mathcal{Q}} (T(t) - T_{\text{ext}}) \quad (\text{II.43})$$

où N_{lib} représente le nombre de degrés de liberté du système, $T(t)$ la température instantanée du système et T_{ext} la température choisie par l'utilisateur. \mathcal{Q} représente la masse effective du thermostat et s'écrit :

$$\mathcal{Q} = N_{\text{lib}} k_B T_{\text{ext}} \tau_T^2 \quad (\text{II.44})$$

τ_T est une constante de temps spécifiée par l'utilisateur qui contrôle la force du thermostat. Un τ_T grand et donc un \mathcal{Q} grand, font que les transferts d'énergie sont très lents, et la température fluctue beaucoup. Inversement, une valeur de τ_T faible conduit à des transferts très rapides ce qui conduit à des oscillations de l'énergie, et perturbe les fluctuations des grandeurs du système^{II}. Le paramètre τ_T doit être ajusté par tâtonnement pour chaque système. La « bonne » valeur dépend des temps caractéristiques d'évolution du système.

La vitesse à l'instant t est nécessaire dans l'équation II.43 pour calculer la température $T(t)$. Or cette équation permet de calculer $\chi(t)$ qui est lui même nécessaire dans l'équation II.42 pour calculer la vitesse. L'algorithme requiert donc un certain nombre d'itérations afin d'être autocohérent. Dans DLPOLY ce nombre d'itérations est fixé à 4.

I. Le coefficient de friction peut être vu comme un degré de liberté supplémentaire du système.

II. Pour un système contenant N particules on s'attend à avoir une amplitude des fluctuations d'une grandeur thermodynamique A qui varie comme : $\frac{\Delta A}{A} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$.

II.3.2.2 Barostat de Nosé-Hoover

Un barostat est comme son nom l'indique un algorithme qui permet d'imposer au système une contrainte mécanique extérieure. Cette contrainte, dans le système réel est, en général, créée par la pression extérieure qui est imposée au système. Cette contrainte est dans ce cas isotrope. Toutefois, il est aussi possible d'imposer des contraintes non isotropes comme des contraintes de cisaillement par exemple.

Plusieurs algorithmes ont été développés pour modéliser la contrainte extérieure qui s'exerce sur le système [214, 215]. Je détaillerai ici la méthode proposée par Nosé et Hoover. Le principe est le même que celui du thermostat de Nosé-Hoover. On ajoute au système une force supplémentaire^I qui s'exerce sur toutes les particules du système pour modéliser l'effet de la contrainte. Dans la suite, je développerai le cas d'un système pour lequel on autorise uniquement une déformation isotrope.

Les équations du mouvement s'écrivent, pour un système en équilibre avec un thermostat et un barostat :

$$\frac{\partial \mathbf{v}_i}{\partial t} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} - \chi(t)\mathbf{v}_i(t) - \eta(t)\mathbf{v}_i(t) \quad (\text{II.45})$$

où $\eta(t)$ représente le coefficient de friction du barostat à l'instant t , $\chi(t)$ le coefficient de friction du thermostat introduit précédemment. Dans le cas où la contrainte n'est pas isotrope $\eta(t)$ s'exprime sous la forme d'un tenseur.

Le coefficient de friction du thermostat $\chi(t)$ est alors contrôlé par l'équation :

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} = \frac{N_{\text{lib}}k_B}{\mathcal{Q}}(T(t) - T_{\text{ext}}) + \frac{1}{\mathcal{Q}}(W\eta(t)^2 - k_B T_{\text{ext}}) \quad (\text{II.46})$$

Et celui du barostat $\eta(t)$ vérifie l'équation :

$$\frac{\partial \eta(t)}{\partial t} = \frac{3}{\mathcal{W}}V(t)(P(t) - P_{\text{ext}}) - \chi(t)\eta(t) \quad (\text{II.47})$$

où $P(t)$ représente la pression qui s'exerce sur le système à l'instant t , et P_{ext} la pression extérieure, choisie par l'utilisateur, \mathcal{Q} la masse effective du thermostat.

Comme pour le thermostat, l'utilisation du barostat nécessite l'ajustement d'un paramètre : \mathcal{W} qui est appelé masse effective du barostat. \mathcal{W} s'écrit :

$$\mathcal{W} = N_{\text{lib}}k_B T_{\text{ext}} \tau_P^2 \quad (\text{II.48})$$

où τ_P est une constante de temps qui contrôle les fluctuations de pression.

Le volume du système est contrôlé par l'équation :

$$\frac{\partial V}{\partial t} = 3\eta(t)V(t) \quad (\text{II.49})$$

I. Comme dans le cas du thermostat, l'utilisation du barostat de Nosé-Hoover conduit à introduire un degré de liberté supplémentaire du système qui est cette fois le coefficient de friction du barostat $\eta(t)$.

Les dimensions de la boîte $\underline{\mathbf{h}}_{\text{boîte}}^{\text{II}}$ suivent une équation similaire :

$$\frac{\partial \underline{\mathbf{h}}_{\text{boîte}}}{\partial t} = \eta(t) \underline{\mathbf{h}}_{\text{boîte}} \quad (\text{II.50})$$

Dans le cas d'une déformation anisotrope, les équations sont les mêmes. Il suffit de remplacer $\eta(t)$ par un tenseur $\underline{\boldsymbol{\eta}}(t)$ et les termes de pression du système et extérieure par des tenseurs de pression.

Comme dans le cas de l'utilisation d'un thermostat, il y a un paramètre à ajuster τ_P dont la valeur doit être adaptée au système que l'on souhaite étudier.

ICI

II.3.3 Algorithmes utilisés pour les molécules rigides

II.3.3.1 Un nouveau formalisme : les quaternions

La dynamique moléculaire a été utilisée dans cette thèse pour étudier les déformations des matériaux poreux en fonction de la nature des cations extracharpenes, mais aussi en fonction de la présence ou non d'adsorbats. Le seul adsorbat que j'ai eu le temps d'étudier par dynamique moléculaire pendant ma thèse est l'eau, et j'ai utilisé pour le décrire un modèle rigide, le modèle TIP4P, comme dans les simulations Monte Carlo (*cf.* paragraphe II.4.4.3.1).

On décrit le mouvement d'une molécule rigide comme le mouvement d'une particule de masse $M_i = \sum_j m_{j,i}$, où j est le numéro de l'atome appartenant à la molécule i . Cette molécule possède en plus des trois degrés de liberté translationnels, trois degrés de liberté rotationnels. En général, on décrit la position et l'orientation de la molécule par les coordonnées de son centre de masse, et les angles d'Euler (φ, θ, Ψ). Les équations du mouvement s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi}{\partial t} &= -\omega_x \frac{\sin \varphi \cos \theta}{\sin \theta} + \omega_y \frac{\cos \varphi \cos \theta}{\sin \theta} + \omega_z \\ \frac{\partial \theta}{\partial t} &= \omega_x \cos \varphi + \omega_y \sin \varphi \\ \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= \omega_x \frac{\sin \varphi}{\sin \theta} - \omega_y \frac{\cos \varphi}{\sin \theta} \end{aligned} \quad (\text{II.51})$$

où $\boldsymbol{\omega} = (\omega_x, \omega_y, \omega_z)$ est le vecteur de vitesse angulaire par rapport à un référentiel fixe ($\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$). La résolution de ces équations de manière discrète pose un problème du fait de la présence, entre autres, du terme en $\sin \theta$ au dénominateur, qui fait que la fraction diverge en 0 et π , alors que les angles d'Euler, bien évidemment, ne divergent pas. Afin d'éviter une divergence artificielle des

II. Dans le cas d'une boîte orthorhombique de dimensions (a, b, c) on note $\underline{\mathbf{h}}_{\text{boîte}}$:

$$\underline{\mathbf{h}}_{\text{boîte}} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}$$

Dans le cas général, pour une boîte de dimension $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$:

$$\underline{\mathbf{h}}_{\text{boîte}} = \begin{pmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix}$$

où a_x, a_y et a_z sont les coordonnées du vecteur \mathbf{a} dans une base orthonormée.

coordonnées d'Euler du système, résultant de la présence de ces singularités, lors de l'intégration discrète, on définit un autre système de coordonnées pour lesquelles les équations du mouvement ne divergent pas. On introduit alors ce qu'on appelle un quaternion Q . Un quaternion est un quadruplet de nombres réels :

$$Q = (q_0, q_1, q_2, q_3) \quad (\text{II.52})$$

Dans le cas qui nous intéresse, les coordonnées sont définies comme suit [216, 217] :

$$\begin{aligned} q_0 &= \cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{(\varphi + \Psi)}{2} \\ q_1 &= \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{(\varphi - \Psi)}{2} \\ q_2 &= \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{(\varphi - \Psi)}{2} \\ q_3 &= \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{(\varphi - \Psi)}{2} \end{aligned} \quad (\text{II.53})$$

et sont liées par la relation :

$$q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 1 \quad (\text{II.54})$$

II.3.3.2 Les équations du mouvement

Les équations du mouvement dans ce nouveau système de coordonnées s'écrivent sous la forme :

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial q_0}{\partial t} \\ \frac{\partial q_1}{\partial t} \\ \frac{\partial q_2}{\partial t} \\ \frac{\partial q_3}{\partial t} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} q_0 & -q_1 & -q_2 & -q_3 \\ q_1 & q_0 & -q_3 & q_2 \\ q_2 & q_3 & q_0 & -q_1 \\ q_3 & -q_2 & q_1 & q_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \omega_x^b \\ \omega_y^b \\ \omega_z^b \end{pmatrix} \quad (\text{II.55})$$

où $\omega_{\mathbf{b}}$ est la vitesse de rotation par rapport à un système d'axes lié à la molécule où le tenseur d'inertie de la molécule \mathbf{I} est diagonal^I.

Le passage du système d'axes liés à la molécule à un système d'axes fixes se fait grâce par la formule de changement de coordonnées :

$$\boldsymbol{\omega} = \mathbf{A}^{-1} \boldsymbol{\omega}^b \quad (\text{II.56})$$

où \mathbf{A} est la matrice de rotation :

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 & 2(q_1 q_2 + q_0 q_3) & 2(q_1 q_3 - q_0 q_2) \\ 2(q_1 q_2 - q_0 q_3) & q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 & 2(q_2 q_3 + q_0 q_1) \\ 2(q_1 q_3 + q_0 q_2) & 2(q_2 q_3 - q_0 q_1) & q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 \end{pmatrix} \quad (\text{II.57})$$

La combinaison des équations II.57 et II.55 donne des équations différentielles du premier

I. Les axes sont définis de façon à ce que $I_{xx} \geq I_{yy} \geq I_{zz}$.

ordre qui ne font apparaître aucune singularité et qui peuvent être résolues par des méthodes discrètes.

L'algorithme de résolution des équations du mouvement est basé sur l'algorithme Verlet *Leapfrog* un peu modifié. La version de cet algorithme adapté pour les molécules rigides s'appelle *Fincham Implicit Quaternion Algorithm* [218]. Les détails concernant cet algorithme peuvent être trouvés dans le manuel de DLPOLY [219] ou dans le livre de Allen et Tildesley [220].

II.4 Calcul des interactions

La modélisation des systèmes réels nécessite la prise en compte des interactions intermoléculaires et intramoléculaires. Le calcul « exact » de ces interactions par la résolution de l'équation de Schrödinger est très coûteux en temps de calcul et reste limité à des systèmes relativement petits. Il est alors nécessaire de proposer un modèle analytique pour calculer ces interactions de la manière la plus pertinente possible.

II.4.1 Interactions intermoléculaires

L'énergie d'interaction entre les molécules d'un système représenté classiquement peut être décomposée en quatre termes :

$$U_{\text{tot}} = U_{\text{él}} + U_{\text{pol}} + U_{\text{disp}} + U_{\text{rép}} \quad (\text{II.58})$$

Le terme électrostatique $U_{\text{él}}$ prend en compte les interactions entre charges ponctuelles, celle entre charges ponctuelles et multipôles permanents (dipôles, quadripôles). Les termes U_{pol} et U_{disp} sont deux termes purement attractifs. Le terme U_{pol} est appelé énergie de polarisation. Il correspond à la prise en compte de l'énergie qui résulte de l'interaction entre le champ \mathbf{E} créé par le système et le nuage électronique des molécules déformé par ce champ \mathbf{E} . Cette interaction est une interaction attractive et est en général appelée interaction de Keesom. Le terme U_{disp} correspond à l'interaction entre dipôles induits instantanés créés par la déformation instantanée (fluctuations) des nuages électroniques des molécules. Ce terme correspond à l'interaction dite de London. Le dernier terme $U_{\text{rép}}$ permet de prendre en compte la répulsion entre les électrons de deux molécules lorsque leurs nuages électroniques sont trop proches. Les termes de dispersion et de répulsion sont en général regroupés dans un seul terme dit « dispersion-répulsion ». Le terme de dispersion peut se décomposer sous la forme d'un terme d'interaction à deux corps, un terme à trois corps et ainsi de suite. Le terme d'interaction à deux corps est celui qui a la plus grande importance. Le terme à trois corps bien que plus faible n'est cependant pas négligeable dans certains cas. Une étude montre que ce terme représente 10 % de l'énergie de réseau de l'argon [221, 222]. Dans le cas de l'adsorption dans les zéolithes, Pellenq *et al.*, montrent que ce terme n'est pas négligeable dans le cas de l'adsorption de l'argon dans la silicalite [223]. Les termes à quatre, cinq ... corps sont eux négligeables devant ceux à deux et trois corps. Pour des raisons de temps de calcul, on ne calcule dans la simulation que des interactions à deux corps. Toutefois, les termes d'ordres supérieurs sont partiellement pris en compte de manière implicite dans l'ajustement des paramètres du potentiel à deux corps, ces paramètres étant ajustés pour

reproduire les propriétés du système^I.

Dans la suite je ne détaillerai pas les méthodes et les potentiels que l'on peut utiliser pour prendre en compte la polarisabilité des molécules, ne les ayant pas explicitement utilisés pendant ma thèse. Dans le cas où ne considère pas explicitement les molécules comme polarisables, le terme de polarisation est implicitement pris en compte dans les autres termes du potentiel.

II.4.1.1 Interactions électrostatiques

Afin de prendre en compte la polarité des liaisons, ou la présence d'ions, on modélise les interactions électrostatiques entre molécules, en plaçant des charges ponctuelles sur certains atomes, ou sur une liaison. Ces charges peuvent être issues de calculs *ab initio* ou ajustées sur certaines propriétés physiques des molécules comme le moment dipolaire dans la phase gaz, ou sur des propriétés thermodynamiques (densité, température de changement d'état) ou dynamiques (propriétés de diffusion...).

L'énergie d'interaction électrostatique s'écrit alors :

$$U_{\text{el}} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (\text{II.59})$$

où i et j sont des charges ponctuelles placés sur les molécules de la boîte et q_i et q_j les valeurs de ces charges. ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide, r_{ij} la distance entre i et j .

II.4.1.2 Énergie de dispersion-répulsion

L'énergie de dispersion est due à l'interaction entre dipôles instantanés créés par la déformation des nuages électroniques des molécules. Ce terme peut s'écrire en première approximation sous la forme d'un terme en $-\frac{C}{r^6}$. Cette interaction est toujours attractive, le terme C est donc toujours positif.

Le terme répulsif est un terme à très courte portée, résultant de l'impossibilité pour les nuages électroniques des molécules de s'interpénétrer. Comme il est de très courte portée, la forme analytique utilisée pour le décrire n'a pas beaucoup d'importance, seule sa portée influe sur le résultat. Il existe plusieurs modèles pour prendre en compte cette répulsion.

Deux formes analytiques sont souvent utilisées : la forme la plus courante est celle qui modélise les interactions de répulsion sous la forme d'un terme en $\frac{C'}{r^{12}}$. La somme du terme attractif et du terme répulsif conduit alors au potentiel de Lennard-Jones très utilisé en simulation :

$$U_{\text{LJ}} = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (\text{II.60})$$

Le terme ϵ permet de contrôler la profondeur du puits, c'est-à-dire l'intensité de l'interaction. Le terme σ contrôle la position de la distance d'équilibre.

Toutefois, une autre forme analytique couramment utilisée pour modéliser les interactions répulsives est la fonction exponentielle. Le potentiel de dispersion-répulsion résultant est dit potentiel de Buckingham et s'écrit alors :

I. On parle alors de potentiel effectif.

$$U_{Buck} = \alpha e^{-\frac{\beta}{r}} - \frac{\gamma}{r^6} \quad (\text{II.61})$$

Dans ce cas, trois paramètres sont à ajuster pour reproduire les interactions expérimentales : α contrôle l'intensité de la répulsion, β sa portée et γ l'intensité des interactions de dispersion.

II.4.2 Interactions intramoléculaires

Les degrés de liberté interne (vibration, rotation) d'une molécule peuvent être pris en compte, ce qui conduit à modéliser les interactions entre atomes de la molécule sous la forme de potentiels analytiques. Ces degrés de liberté peuvent avoir une influence importante sur certains phénomènes. Par exemple, dans le cas des matériaux poreux, il est connu que la flexibilité des molécules, mais aussi du matériau influe sur les propriétés diffusives de la molécule dans les pores du matériau. En revanche, si l'on s'intéresse seulement aux propriétés thermodynamiques des phénomènes d'adsorption, l'influence de cette flexibilité est en général relativement faible et il n'est pas nécessaire de les prendre en compte pour comprendre le phénomène dans le cas de zéolithes purement silicées [186]. Nous nous sommes rendus compte au cours de ce travail que la flexibilité de la charpente zéolithique pouvait avoir une influence sur la localisation des cations, et sur les propriétés d'adsorption du matériau, spécialement dans le cas de zéolithes échangées avec certains cations bivalents. Nous avons été amenés dans ce travail à ajuster un champ de forces pour modéliser les interactions entre les atomes de la zéolithe. Cette partie de mon travail sera présentée dans le chapitre VI. Les adsorbats étudiés (eau, xylènes) ont eux toujours été considérés rigides.

II.4.3 Ajustement des paramètres

Afin de reproduire correctement les propriétés d'un système par simulation il est crucial d'avoir un modèle qui reproduise bien les propriétés thermodynamiques et dynamiques^I du système. La valeur des paramètres (charges partielles, σ et ϵ dans le cas du potentiel de Lennard-Jones ou α , β et γ dans le cas de celui de Buckingham) doit alors être choisie de manière judicieuse. Le modèle utilisé peut varier suivant les propriétés que l'on souhaite étudier : certains modèles reproduisent mieux les propriétés dynamiques, d'autres les propriétés thermodynamiques, leur adéquation peut varier en fonction des conditions de la simulation : température, pression. La richesse et la complexité du modèle est à contrebalancer par la durée de la simulation qui en résulte. Ainsi pour l'eau, il existe une grande diversité de modèles dans lesquels le nombre de charges partielles considérées varie, certains incluant la polarisabilité de la molécule, d'autres pas [224]. Le choix d'un modèle dépend donc des propriétés du système que l'on souhaite étudier.

Dans le cas où aucun modèle n'existe, il est nécessaire d'ajuster les paramètres du potentiel. Cela est souvent fait sur les propriétés thermodynamiques ou dynamiques du corps pur. Lorsque l'on étudie des mélanges, des paramètres sont nécessaires pour modéliser les interactions croisées. Ces paramètres peuvent être ajustés sur les propriétés du mélange. Toutefois, il est commode de les obtenir à partir des paramètres des différents corps purs grâce à des règles dites de

I. dans le cas d'une dynamique moléculaire.

combinaisons. Les plus couramment utilisées pour un potentiel de type Lennard-Jones sont celles de Lorentz-Berthelot :

$$\begin{aligned}\sigma_{ij} &= \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \\ \varepsilon_{ij} &= \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}\end{aligned}\tag{II.62}$$

Au cours de ma thèse j'ai été amenée à ajuster des paramètres de potentiel intermoléculaires et intramoléculaires. À chaque fois l'ajustement du potentiel s'est avéré nécessaire pour reproduire les données expérimentales. Ainsi l'interaction baryum-xylène a été réajustée pour reproduire l'adsorption préférentielle du para-xylène par rapport au méta-xylène dans les zéolithes échangées au baryum. L'interaction potassium-eau a elle aussi été réajustée pour reproduire les propriétés d'échange ionique de la NaY avec du potassium. Dans ces deux cas, le potentiel d'interaction croisée utilisé initialement avait été obtenu à partir des règles de Lorentz-Berthelot. Afin de ne pas modifier les paramètres utilisés dans d'autres études, mon choix a été de m'affranchir des règles de Lorentz-Berthelot, et d'ajuster ces paramètres pour reproduire les données expérimentales.

Enfin, j'ai développé un nouveau champ de forces, pour prendre en compte la flexibilité de la zéolithe, les champs de forces existants n'étant pas compatibles avec les champs de forces développés dans notre groupe pour calculer les propriétés d'adsorption des zéolithes. Dans ce cas, le champ de forces a nécessité un grand nombre d'ajustements successifs afin de reproduire des données structurales concernant différents matériaux. J'ai été amenée dans ce cadre à réajuster les potentiels cations-zéolithes proposés par Angela Di Lella pour les cations monovalents, dans le cas des cations bivalents afin de reproduire cette fois des données structurales de la charpente du matériau mais aussi la localisation des cations. L'ajustement des paramètres sera présenté plus en détail dans le chapitre VI consacré à cette étude.

II.4.4 Potentiels utilisés

Dans cette partie je ne présenterai que les potentiels développés au cours des différentes études antérieures à ce travail. Les potentiels que j'ai développés au cours de ma thèse seront présentés directement dans les chapitres résultats où ils sont utilisés. Dans le cadre des études précédentes, tous les composés zéolithes et adsorbats ont été considérés rigides. Ce sera aussi le cas dans cette thèse, à l'exception du dernier chapitre où la flexibilité de la charpente zéolithique sera prise en compte. Seules les interactions intermoléculaires étaient prises en compte, et elles étaient modélisées sous la forme de deux types d'interactions : les interactions de dispersion-répulsion et les interactions électrostatiques.

II.4.4.1 Charges de la zéolithe

Les charges électrostatiques calculées le plus souvent avec des méthodes quantiques varient pour l'atome de silicium entre $+4|e|$ (charge formelle) et $+0,5|e|$ selon la méthode de calcul utilisée [225–237]. Des valeurs de charges ont été déterminées expérimentalement par diffraction des rayons X : les valeurs $1,17 \pm 0,15$ [238] et $1,1 \pm 0,1$ ont été obtenues [239, 240]. Ces valeurs sont proches de celles obtenues par Mortier *et al.* pour deux matériaux zéolithiques : la faujasite

Composition	méthode	q_{Si}	q_{Al}	q_O	réf.
$CuSiO_3$	Expérience	1,17			[238]
$Na_{96}Si_{96}Al_{96}O_{384}$	Expérience	1,1	1,45	-0,89	[240]
$Na_{96}Si_{96}Al_{96}O_{384}$	Mortier(EEM)	1,27	1,19	-0,85	[235]

TABLEAU II.1 : Valeurs des charges déterminées expérimentalement et par la méthode EEM proposée par Mortier *et al.* [50]. Les valeurs obtenues sont en bon accord.

$Na_{48}Y$ et la faujasite $Na_{96}X$ par une méthode appelé *Electronegativity Equalisation Method* (EEM) [49].

Plusieurs modèles de charges électrostatiques ont été proposés pour modéliser la charpente zéolithique. Les charges partielles placées sur les atomes de silicium, d'aluminium et d'oxygène varient beaucoup suivant le modèle que l'on utilise [49, 52, 236, 241]. Nous avons choisi d'utiliser les charges issues du travail de Mortier [49]. Ces charges obtenues par la méthodes EEM sont calculées dans ce travail pour les différents atomes de la charpente (Al, Si et O) dans deux matériaux zéolithiques de type faujasite de rapports Si/Al différents : un matériau de rapport Si/Al de 3 (48 atomes d'aluminium par maille dans le cas de la faujasite) et un autre de rapport Si/Al de 1 (96 atomes d'aluminium par maille). Nous les avons étendues par extrapolation linéaire pour chaque type d'atome aux autres rapports Si/Al et utilisées pour différentes charpentes zéolithiques. Ces charges sont en bon accord avec les charges déterminées expérimentalement par Porcher *et al.*, dans le cas de la faujasite NaX [240] (*cf.* tableau II.1).

Dans ce modèle, les charges partielles du silicium et de l'aluminium sont différentes. Les atomes d'aluminium ne sont pas répartis de manière homogène sur les différentes positions (appelées sites T) dans la charpente zéolithique : leur localisation varie d'une maille à l'autre (sauf dans le cas d'un rapport Si/Al de 1^I). Peu de données expérimentales existent sur cette répartition. On ne sait pas s'il existe des sites privilégiés pour ces atomes d'aluminium ou s'ils se répartissent de manière aléatoire. Cette répartition dépend sans doute en plus du matériau considéré, de sa structure et de son rapport Si/Al. La prise en compte de l'inhomogénéité de répartition entre les mailles du matériau est rendue impossible par la périodicité artificielle créée par l'utilisation des conditions périodiques aux limites. De plus, le manque d'informations expérimentales sur la répartition des atomes d'aluminium dans la charpente fait que, même à l'intérieur d'une maille, la distribution est difficile à choisir. Le choix le plus simple est alors de supposer que les atomes d'aluminium sont répartis de manière aléatoire dans la structure. On peut générer aléatoirement, à partir de là, une configuration d'atomes d'aluminium dans la maille et faire la simulation pour cette configuration. C'est la méthode utilisée le plus couramment, car elle est peu coûteuse en temps de calcul [52, 236, 241–244]. Afin de limiter le risque de choisir une configuration d'atomes d'aluminium qui biaise la simulation, certains groupes utilisent plusieurs répartitions d'atomes d'aluminium pour obtenir des résultats de simulation pour chaque répartition qu'ils moyennent ensuite pour obtenir des grandeurs physiques comparables à celles mesurées expérimentalement [242, 245, 246]. Toutefois, ce genre d'approche reste limitée par le temps de calcul nécessaire pour obtenir les résultats, et le nombre de configurations considérées

I. Le problème de la différenciation entre silicium et aluminium sera l'objet du chapitre V.

Nombre d'Al (FAU)	Rapport Si/Al	charge Si	charge Al	charge T	charge O
48	3	1,452410	1,226850	1,396020	-0,8230100
52	2,69	1,437253	1,218733	1,378071	-0,8244521
56	2,43	1,422097	1,210617	1,360415	-0,8260408
64	2	1,391783	1,194383	1,325983	-0,8296583
80	1,4	1,331157	1,161917	1,260640	-0,8386533
96	1	1,270530	1,129450	1,2	-0,85

TABLEAU II.2 : Charges obtenues pour les différents atomes de la charpente zéolithique par extrapolation linéaire des charges proposées par Mortier. Les charges des T-atomes ont été obtenues en faisant la moyenne des charges du silicium et de l'aluminium pondérées par le nombre d'atomes respectivement de silicium et d'aluminium dans la maille. La grande précision des valeurs numériques est là pour assurer la neutralité du matériau.

ne dépasse jamais quelques dizaines ce qui reste très inférieur au nombre possible de répartitions des atomes d'aluminium dans la charpente du matériau.

Jusqu'à présent, dans notre groupe, nous avons choisi de nous affranchir du choix de la répartition des atomes d'aluminium en considérant que chaque T-atome peut être considéré comme un atome « moyen » dont la charge est intermédiaire entre celle d'un atome d'aluminium et d'un atome de silicium. La charge du T-atome moyen varie en fonction du rapport Si/Al du matériau. Les valeurs de charges issues de la moyenne pondérée des charges de l'atome de silicium et de l'aluminium sont reportées dans le tableau pour quelques rapports Si/Al II.2. Les simulations effectuées par Christelle Beauvais, Séverine Buttefey et Angela Di Lella ont utilisé cette approximation. Je présenterai dans le chapitre V des simulations prenant en compte la différence de charges entre les atomes de silicium et d'aluminium. La comparaison des résultats donnés par les deux modèles montre que dans le cas des faujasites, le modèle considérant tous les sites T identiques est un bon modèle.

II.4.4.2 Potentiel d'interactions utilisés pour les cations extracharpentes

II.4.4.2.1 Avec la zéolithe Pour limiter les temps de calcul et le nombre de paramètres à ajuster, seules les interactions entre cations extracharpentes et atomes d'oxygène de la charpente sont prises en compte dans le cas des interactions à courte portée^I. En effet dans les structures zéolithiques, les oxygènes à la surface des canaux ou des pores sont orientés vers le centre des pores et donc plus proches des espèces extracharpentes que les T-atomes (Figure II.7). Cette approximation est aussi utilisée dans le calcul de l'énergie d'interaction entre la charpente et les molécules adsorbées. L'énergie totale d'interaction entre un cation et la charpente est ainsi constituée d'une interaction coulombienne avec tous les atomes de la charpente à laquelle s'ajoute une interaction de dispersion répulsion avec les oxygènes de la charpente.

- Cas du sodium : plusieurs paramètres de potentiel existent pour modéliser l'énergie d'interaction de dispersion-répulsion entre le sodium et la charpente zéolithique [51, 52, 236].

Nous avons choisi d'utiliser celui proposé par Jaramillo *et al.* [51]. Dans ce modèle, les

I. Cette approximation est appelée approximation de Kiselev [247].

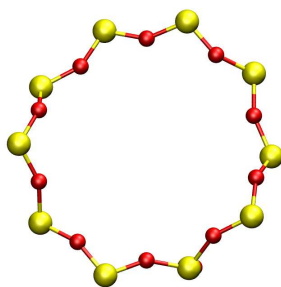


FIGURE II.7 : Coupe d'un canal droit de la silicalite. Les atomes d'oxygène (en rouge) sont orientés vers le centre du canal droit, et sont donc plus proches des espèces extracharpentes situées dans le canal. Les interactions non électrostatiques entre les espèces extracharpentes et les T-atomes (silicium et aluminium) sont négligées pour limiter le temps de calcul et surtout le nombre de paramètres à ajuster.

interactions entre le sodium et l'oxygène sont modélisées par un potentiel de type Buckingham (pour plus de détails se reporter à la section II.4). Les paramètres de potentiel sont reportés dans le tableau II.3.

- Cas des autres cations : le potentiel introduit par Jaramillo *et al.* a été étendu à d'autres cations différents du sodium^I en utilisant pour cela des propriétés physiques des cations (rayon ionique et polarisabilité). On utilise le même paramètre α que dans le cas du sodium, seuls les paramètres β et γ sont ajustés. Le paramètre β contrôle la position du puits de potentiel. Il est ajusté en fonction du rayon ionique du cation :

$$\beta_{\text{cation-O}} = \beta_{\text{Na-O}} \frac{r_{\text{cation}} + r_{\text{O}}}{r_{\text{Na}} + r_{\text{O}}} \quad (\text{II.63})$$

γ contrôle l'intensité des interactions attractives de type London entre le cation et l'oxygène. Il est ajusté en fonction de la polarisabilité du cation α_{pol} :

$$\gamma_{\text{cation-O}} = \gamma_{\text{Na-O}} \frac{\alpha_{\text{pol cation-O}}}{\alpha_{\text{pol Na-O}}} \quad (\text{II.64})$$

Les paramètres obtenus par cette approche sont reportés dans le tableau II.3. Ils ont été calculés en utilisant les rayons ioniques proposés par Shannon [70]. Cette méthode permet d'obtenir des potentiels d'interaction entre la charpente et les différents cations sans nécessiter d'ajustement sur les données expérimentales. Elle a été appliquée dans le cas des cations alcalins pour l'étude des faujasites anhydres monocationiques ou bicationiques et pour l'étude de l'adsorption d'eau ou de xylènes dans ces zéolithes avec des résultats très satisfaisants [61].

I. Pour l'instant, seule l'étude des cations alcalins (potassium, rubidium et césium) a été menée dans le cadre de la thèse d'Angela Di Lella. L'approche peut être généralisée pour tout type de cation dont la polarisabilité et le rayon ionique sont connus. Cela a été fait dans le cas du baryum au cours de cette thèse (*cf.* chapitre III) [61].

Cation	r_{cation} (Å) [70]	α_{pol} (bohr) ³ [248]	α (K)	β (Å)	γ (K·Å ⁶)
Li ⁺	0,76	0,192 [249]	61, 1.10 ⁶	4, 54	33, 05.10 ⁴
Na ⁺	1,02	1,002	61, 1.10 ⁶	4, 05	76, 52.10 ⁴
K ⁺	1,38	5,339	61, 1.10 ⁶	3, 53	18, 00.10 ⁵
Rb ⁺	1,52	9,05	61, 1.10 ⁶	3, 35	23, 00.10 ⁵
Cs ⁺	1,67	15,28	61, 1.10 ⁶	3, 20	28, 31.10 ⁵

TABLEAU II.3 : Paramètres de potentiel entre les cations extracharpentes et la charpente (seules les interactions entre le cation et les oxygènes de la charpente sont prises en compte). Les paramètres d'interaction entre le sodium et l'oxygène sont extraits d'une étude d'Auerback. Ils ont été extrapolés pour les autres cations en fonction de leur polarisabilité et de leur rayon ionique (*cf.* section II.4.4.2).

II.4.4.2 Entre cations On considère deux contributions à l'énergie d'interaction entre cations : un terme électrostatique et un terme de dispersion-répulsion. Le terme de dispersion-répulsion est modélisé par un potentiel de type Lennard-Jones. Les paramètres sont issus d'une étude de Dang [250] dans laquelle ils sont utilisés pour modéliser l'interaction entre l'eau et les cations sodium dans des solutions aqueuses d'éther couronne. La contribution dominante à l'énergie d'interaction entre cations est le terme de répulsion coulombienne. L'interaction de dispersion-répulsion est une interaction à courte portée, les paramètres du potentiel n'ont que peu d'influence sur le comportement des cations dans une zéolithe vide. Toutefois, ces valeurs sont utilisées pour obtenir les paramètres d'interactions avec les molécules adsorbées grâce à des règles de combinaisons. Il est donc important de bien les choisir.

Ces paramètres sont étendus à d'autres cations par des méthodes similaires à celles exposées dans la section précédente. Le terme σ contrôle la distance d'équilibre ($r_{\text{éq}}$) et peut donc être relié au rayon ionique du cation :

$$r_{\text{éq}} = 2^{\frac{1}{6}} \sigma_{\text{cation}} \propto r_{\text{Na}} \quad (\text{II.65})$$

On peut alors prendre comme règle d'extrapolation des paramètres σ :

$$\sigma_{\text{cation}} = \frac{r_{\text{Na}} - r_{\text{cation}}}{2^{\frac{1}{6}}} + \sigma_{\text{Na}} \quad (\text{II.66})$$

Le paramètre ε contrôle l'intensité de l'interaction. Il est comme précédemment ajusté sur la polarisabilité du cation :

$$\varepsilon_{\text{cation}} = \varepsilon_{\text{cation}} \sqrt{\frac{\alpha_{\text{cation}}}{\alpha_{\text{Na}}}} \left(\frac{\sigma_{\text{Na}}}{\sigma_{\text{cation}}} \right)^6 \quad (\text{II.67})$$

Ces paramètres ont été calculés pour les cations alcalins et sont reportés dans le tableau II.4.

II.4.4.3 Modèles pour les adsorbats

Seules deux types d'adsorbats ont été étudiés : l'eau et les xylènes. Nous avons utilisé pour les modéliser des potentiels de la littérature, que nous avons combiné avec les potentiels qui ont

cation	ϵ (K)	σ (Å)
Li ⁺	38,68	2,354
Na ⁺	50,27	2,586
K ⁺	57,54	2,907
Rb ⁺	58,22	3,031
Cs ⁺	59,72	3,165

TABLEAU II.4 : Paramètres du potentiel de Lennard-Jones utilisé pour modéliser l'interaction entre deux cations du même type. Les paramètres du sodium sont issus d'une étude de Dang [250].

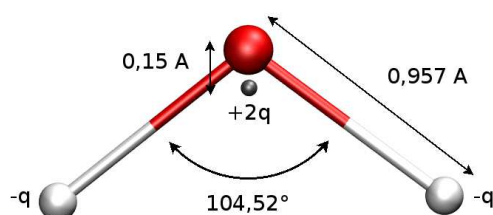


FIGURE II.8 : Représentation de la géométrie du modèle d'eau TIP4P. Le point gris représente la position du centre de force. Les paramètres du modèle sont donnés dans le tableau II.5.

été développés dans notre groupe pour la zéolithe et les cations extracharpentes. Les adsorbats ont toujours été considérés comme rigides.

II.4.4.3.1 Eau Il existe de nombreux potentiels pour modéliser l'eau, certains flexibles, d'autres rigides; certains sont polarisables, d'autres ne le sont pas. Nous avons utilisé le modèle TIP4P introduit par Jorgensen pour l'eau liquide [251]. Ce potentiel très simple est utilisé pour des systèmes très variés et reproduit relativement bien les propriétés dynamiques et thermodynamiques de l'eau liquide.

Ce modèle contient un centre de forces et trois charges (*cf.* II.8). Le centre de forces est placé sur l'atome d'oxygène. Les deux charges positives sont placées sur les atomes d'hydrogène et la charge négative est placée à 0,15 Å de l'atome d'oxygène sur la bissectrice de l'angle \widehat{HOH} . Les charges et les paramètres du centre de forces sont reportés dans le Tableau II.5.

Ce modèle a été utilisé précédemment dans la modélisation des matériaux poreux pour étudier l'adsorption d'eau dans les zéolithes cationiques, mais aussi dans les zéolithes hydrophobes. Il permet de bien reproduire les propriétés de l'eau confinée dans des matériaux poreux variés [62, 252–254]. Des variantes du modèle TIP4P ont été obtenues par des petites modifications des paramètres du potentiel (charges et centre de forces) pour reproduire plus précisément certaines propriétés. C'est le cas des modèles TIP4P-Ew [255], optimisé pour l'utilisation de la sommation d'Ewald, TIP4P-Ice pour la simulation d'eau solide [256], et de TIP4P-2005 qui permet de mieux

Modèle TIP4P		
centre de force	$\sigma = 3,154$	$\varepsilon = 0.648 kJ.mol^{-1}$
charges	$q_H = 0,52 e $	$q_O = -1,04 e $

TABLEAU II.5 : Paramètres de potentiel et charges partielles utilisées dans le modèle d'eau TIP4P. La géométrie du modèle est représentée dans la Figure II.8.

	$\varepsilon(K)$	$\sigma (\text{Å})$
C...C	35.24	3.55
CH ₃ ...CH ₃	85.47	3.80
H...H	15.08	2.42

TABLEAU II.6 : Paramètres Lennard-Jones pour les interactions xylène-xylène. Ces paramètres sont issus du champ de forces OPLS [259].

reproduire le diagramme de phase de l'eau [257]. Des modèles ayant un plus grand nombre de sites ont aussi été développés comme par exemple le modèle TIP5P qui contient quatre charges et un centre de forces et qui reproduit mieux la structure de l'eau liquide et la température du maximum de densité [258]. Nous avons continué à utiliser le modèle TIP4P d'origine car tous les autres potentiels que nous utilisons ont été ajustés pour être utilisés avec ce potentiel, et que nous obtenons avec TIP4P des résultats satisfaisants.

Les paramètres d'interaction de dispersion-répulsion entre l'eau et les cations sont obtenus par les règles de combinaison de Lorentz-Berthelot (section II.4.3).

II.4.4.3.2 Xylènes Pour modéliser les interactions entre molécules de xylène, nous avons utilisé un modèle de la littérature : le modèle OPLS [259]. Ce modèle donne les paramètres de potentiel à utiliser pour modéliser l'interaction entre deux molécules de xylène, ainsi que les charges à placer sur chacun des atomes. Les paramètres d'interaction croisée avec les cations et la zéolithe ont été obtenus avec les règles de Lorentz-Berthelot. Ce champ de forces a été testé sur des zéolithes contenant du sodium et échangées au potassium, et ont permis d'obtenir des résultats satisfaisants, et notamment de reproduire l'inversion de sélectivité du p-xylène par rapport au m-xylène observée expérimentalement entre ces deux matériaux [61]. Les paramètres du potentiel sont reportés dans le tableau II.6 ainsi que sur la figure II.9.

II.4.5 Méthodes de sommation

Le calcul de l'énergie du système se fait en sommant toutes les interactions à deux corps entre molécules de la boîte de simulation. Dans le cas où on applique les conditions périodiques aux limites, on doit aussi prendre en compte les interactions entre les molécules de la boîte et celles de ses répliquats. On doit alors calculer une somme infinie :

$$U_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{n}_{\mathbf{box}}=0}^{\infty} U_{ij}(\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}_{\mathbf{box}}) \quad (\text{II.68})$$

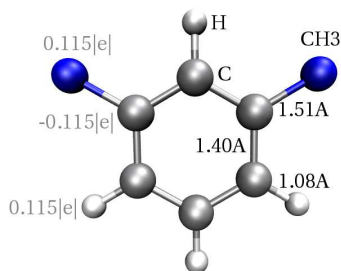


FIGURE II.9 : Charges et géométrie utilisés dans le modèle de xylène OPLS.

avec $i \neq j$ quand $\mathbf{n}_{\text{box}} = 0$. \mathbf{n}_{box} est un vecteur de translation pour passer d'une maille à son image. On peut l'écrire $\mathbf{n}_{\text{box}} = (\alpha a, \beta b, \gamma c)$ où α , β , et γ sont des entiers et a , b , c les dimensions de la boîte de simulation.

La prise en compte des conditions périodiques pose ainsi un problème pour calculer l'énergie du système. Toutefois, dans le cas d'interactions dites à courte portée ($\propto r^{-\kappa}$ avec $\kappa \geq 6$), les interactions décroissent très rapidement avec la distance et il est ainsi possible de négliger l'interaction entre deux espèces séparées par une distance suffisamment grande. Cette méthode est appliquée aux termes de dispersion-répulsion. Dans le cas des interactions électrostatiques, la troncation n'est pas possible, il est alors nécessaire de calculer la somme infinie. Il est dans ce cas possible de se servir astucieusement de la périodicité du système pour calculer cette somme grâce à la méthode introduite par Ewald en 1921 [260].

II.4.5.1 Interactions à courte portée

Dans le cas des interactions à courte portée (dans notre cas cela correspond aux interactions de dispersion-répulsion), le potentiel devient très faible pour une distance relativement courte. Il est alors possible de prendre en compte uniquement l'interaction entre deux molécules plus proches que r_c (r_c est appelé rayon de coupure).

$$U_{ij}(r_{ij}) = \begin{cases} U_{\text{disp-rép}}(r_{ij}) & \text{si } r_{ij} \leq r_c \\ 0 & \text{si } r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (\text{II.69})$$

Le choix de r_c est une donnée importante de la simulation. Il est nécessaire de trouver le bon compromis entre la prise en compte des interactions intermoléculaires les plus importantes, et le temps de calcul. Dans un grand nombre de cas, on choisit r_c égal à la taille d'une demi-boîte. Cela revient, dans le cas d'une boîte cubique, à ne prendre en compte l'interaction de i qu'avec la molécule j la plus proche de i , en prenant en considérations les conditions périodiques aux limites, et à négliger celles avec les autres images de j .

La troncation des interactions conduit à une erreur sur le calcul de l'énergie du système qui vaut :

$$\Delta E_{\text{err}} = \int_{r_c}^{\infty} g(r) 4\pi r^2 U(r) dr \quad (\text{II.70})$$

Si r_c est suffisamment grand, on peut considérer que $g(r) = 1$ pour $r > r_c$. On ajoute alors un terme de correction à l'énergie totale pour minimiser l'erreur due à la troncation :

$$U_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{\text{mic } ij}(r_{ij}) + \frac{N\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} dr U(r) 4\pi r^2 \quad (\text{II.71})$$

Dans le cas d'une interaction de type Lennard-Jones, l'expression du terme correctif devient :

$$\Delta U_{\text{LJcorr}} = \frac{8}{3} \pi \rho \varepsilon \sigma^3 \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right] \quad (\text{II.72})$$

Dans le cas où on utilise des grilles (en général pour calculer les interactions entre les molécules adsorbées ou les cations et la zéolithe), les corrections à longue distance ne sont pas incluses explicitement dans le calcul de l'énergie. On utilise alors un rayon de coupure plus grand pour calculer les interactions de type dispersion-répulsion lors du calcul de la grille, afin de pouvoir vraiment négliger cette correction.

II.4.5.2 Interactions à longue portée

Les interactions électrostatiques sont des interactions dites à longue portée. Dans ce cas, une simple troncation ne peut pas être utilisée. Il est nécessaire de prendre en compte tous les termes de la somme. En effet l'erreur due à la troncation peut être estimée par l'intégrale :

$$U_{\text{corr}} = \frac{N\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} U(r) 4\pi r^2 dr \quad (\text{II.73})$$

Ce terme d'erreur diverge pour des potentiels en $r^{-\kappa}$ avec $\kappa \leq 2$. C'est le cas pour les interactions coulombiennes et les interactions dipolaires. Il existe différentes techniques pour calculer la somme de ces interactions. La plus utilisée est la méthode introduite par Ewald en 1921 [260]. Cette méthode est relativement peu coûteuse en temps de calcul pour des systèmes de taille inférieure à $10^3 - 10^4$ particules. Pour des systèmes de taille plus importante (protéines, ...) on utilise d'autres méthodes comme la méthode PPPM (*Particule Particule/Particule-Mesh*) [261] ou la méthode particule-mesh Ewald summation [262] que je ne détaillerai pas ici.

Je présenterai brièvement la méthode introduite par Ewald pour le calcul des interactions coulombiennes du système dans le cas d'un système neutre ($\sum_{i=1}^{N_q} q_i = 0$ où N_q est le nombre de charges du système). Il s'agit de calculer la somme :

$$E_{\text{el}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}=1}^{\infty} \sum_{i=1}^{N_q} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i \text{ si } n=\vec{0}}}^{N_q} \frac{1}{4\pi \varepsilon_0} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|} \quad (\text{II.74})$$

Cette somme est seulement semi convergente. Elle ne converge que grâce à la compensation des termes positifs et négatifs qu'elle contient. Dans cette somme les charges sont considérées comme ponctuelles. La méthode introduite par Ewald consiste à considérer chaque charge comme la somme de deux charges :

- une charge ponctuelle écrantée par une charge gaussienne de signe opposé
- la charge gaussienne de même signe que la charge ponctuelle pour compenser la gaussienne d'écrantage (Figure II.10).

La densité de charge se décompose alors en deux termes :

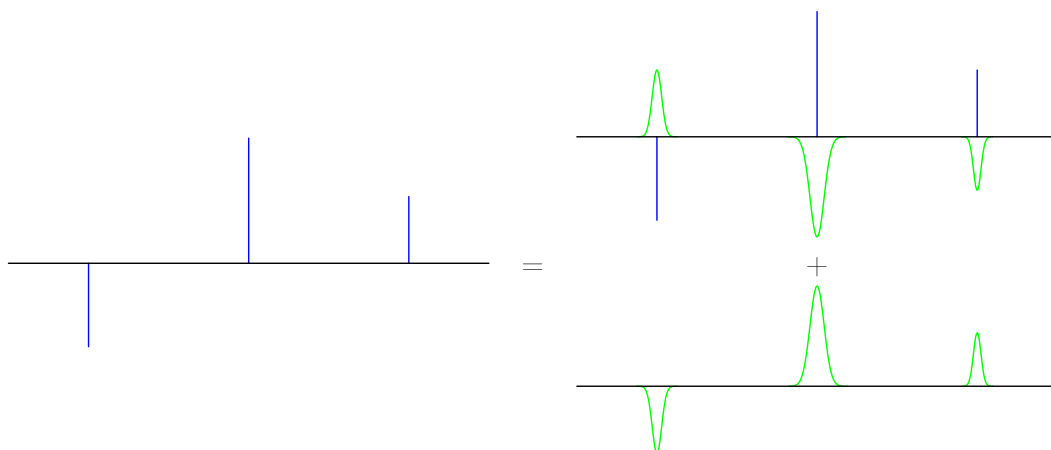


FIGURE II.10 : Représentation schématique du principe de la sommation d'Ewald. La distribution de charge $\rho(r)$ correspondant à une distribution de charges ponctuelles (en bleu) est décomposée en deux termes : un terme correspondant à une distribution de charges ponctuelles écrantées par des gaussiennes (figure en haut à droite) et un terme correspondant à une distribution de charges gaussiennes ajoutée pour compenser les gaussiennes d'écrantage (figure en bas à droite).

$$\begin{aligned} \rho_i(r) &= \sum_i q_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \\ &= \sum_i q_i \left(\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) - \left(\frac{\alpha_{ew}}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{(-\alpha_{ew}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i))^2} \right) + \sum_i q_i \left(\frac{\alpha_{ew}}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\alpha_{ew}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)^2} \end{aligned} \quad (\text{II.75})$$

où α_{ew} contrôle la largeur de la gaussienne.

L'énergie électrostatique peut se décomposer en deux contributions : celle due aux charges écrantées et celle due aux charges gaussiennes. La première converge rapidement dans l'espace direct. Elle peut donc être tronquée et est facilement calculable. La deuxième contribution ne converge pas rapidement dans l'espace direct, mais il est possible de l'écrire comme une série de Fourier rapidement convergente dans l'espace réciproque.

L'équation de Poisson nous permet de calculer le potentiel électrostatique correspondant à la distribution de charge du système pour lequel on peut distinguer deux contributions :

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{direct}}(r) &= \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^{N_q} \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - (\mathbf{r}_i + \mathbf{n})|} \operatorname{erfc}(\alpha_{ew} |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \mathbf{n}|) \\ \Phi_{\text{réciproque}}(r) &= \frac{4\pi}{\epsilon_0 V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0 \mathbf{k}^2} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)} e^{-\mathbf{k}^2 4\alpha_{ew}^2} \end{aligned} \quad (\text{II.76})$$

L'énergie électrostatique peut alors se décomposer en trois termes :

$$E_{\text{él}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_q} q_i \Phi_{\text{direct}} + \Phi_{\text{réciproque}} - E_{\text{self}} \quad (\text{II.77})$$

Dans cette équation le premier terme correspond à l'interaction entre les charges ponctuelles i et les charges écrantées. Le deuxième terme correspond à l'interaction entre les charges ponctuelles i et les charges gaussiennes introduites par la méthode d'Ewald. Dans le premier terme calculé par simple sommation dans l'espace direct, il est facile de retirer de l'expression du potentiel l'interaction entre la charge écrantée i et la charge ponctuelle i correspondante qui n'a pas de sens physique. En revanche, dans le cas de la somme calculée dans l'espace réciproque $\Phi_{\text{réciproque}}$ la contribution correspondant à l'interaction de la charge ponctuelle i avec la charge gaussienne correspondante ne se présente plus sous la forme d'un seul terme. Elle est alors nécessairement incluse dans la somme dans l'espace réciproque. Il est alors nécessaire de corriger l'énergie totale en retranchant la somme des interactions entre une charge ponctuelle et la gaussienne correspondante. Cette interaction appelée E_{self} peut s'exprimer sous la forme :

$$E_{\text{self}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \Phi_{\text{self}}(r_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\alpha_{\text{ew}}}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (\text{II.78})$$

On retranche aussi dans le cas où on a des molécules, l'interaction entre une charge i et les gaussiennes qui sont placées sur les autres centres de charge de même molécule. On obtient alors pour l'énergie totale :

$$\begin{aligned} E_{\text{coul}} &= \frac{1}{8\pi\epsilon_0 V} \sum_{i,j} \sum_{k \neq 0} q_i q_j \frac{4\pi}{k^2} |\rho(k)|^2 e^{-\frac{k^2}{4\alpha_{\text{ew}}}} && \text{terme direct} \\ &+ \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha_{\text{ew}}} r_{ij})}{r_{ij}} && \text{terme réciproque} \\ &- \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha_{\text{ew}}^{\frac{1}{2}}}{(\pi)} \sum_{i=1}^N q_i^2 - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} q_i q_j \frac{\operatorname{erf}(\alpha_{\text{ew}} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} && \text{self term} \end{aligned} \quad (\text{II.79})$$

Dans la pratique, la première somme calculée dans l'espace direct en utilisant un rayon de coupure r_c qui est en général choisi, comme pour les interactions à courtes portées, égal à la longueur d'une demi-boîte de simulation. Cela permet de ne prendre en compte que les plus proches voisins dans la somme. La valeur de α_{ew} contrôle la dispersion des gaussiennes. Plus α_{ew} est petit, plus la gaussienne est resserrée et plus l'écrantage est efficace. La somme dans l'espace direct converge d'autant plus vite que α_{ew} est petit. C'est malheureusement le contraire pour la somme dans l'espace réciproque. Une fois r_c fixé on choisit α_{ew} de manière à ce que la somme dans l'espace direct converge. La somme dans l'espace réciproque est aussi tronquée. On choisit alors k_{max} pour que la somme dans l'espace réciproque soit convergée. Dans toutes nos simulations on utilise $n_{\alpha} = 2,5^{\text{I}}$ et $k_{\text{max}} = 12$.

I. $\alpha_{\text{ew}} = \frac{n_{\alpha}\pi}{L}$ où L correspond à la plus petite dimension de la boîte.

Chapitre III

Adsorption dans les faujasites

Les zéolithes sont utilisées dans des procédés de séparation ou en tant que catalyseurs. Dans ces deux applications, leurs propriétés d'adsorption jouent un rôle majeur. Ces propriétés sont dépendantes de la structure du matériau, mais aussi de sa composition chimique. La présence de cations extracharpentes dans les zéolithes cationiques crée des sites d'adsorption très favorables, et la capacité d'adsorption d'un constituant varie suivant la nature du cation extracharpente du matériau. La recherche du meilleur matériau pour un procédé donné est compliquée du fait de la grande diversité de matériaux de type zéolithique existants. Il est donc nécessaire de rationaliser ces phénomènes d'adsorption, ce qui passe notamment par l'utilisation et le développement de méthodes de simulation pour modéliser les phénomènes d'adsorption. L'IFP avec le LCP se sont lancés, depuis un peu plus d'une décennie, dans le développement de champs de forces et de méthodes pour décrire et prédire les phénomènes d'adsorption.

Les zéolithes de structure faujasite, par exemple, sont utilisées dans les procédés de séparation dans l'industrie pétrochimique. Le procédé Eluxyl développé par l'IFP [8] et le procédé Parex développé par UOP [4-7, 263, 264] sont deux procédés de séparation des isomères du xylène utilisant des zéolithes de type faujasite. Le para-xylène, utilisé comme composé de base pour la synthèse de polyesters, doit être séparé des trois autres isomères du xylène : le méta- et l'ortho-xylène et l'éthyl-benzène. L'étape la plus délicate du procédé de séparation est la séparation du para-xylène et du méta-xylène ; leurs points d'ébullition étant très proches, l'utilisation de techniques de distillation est impossible. L'utilisation de matériaux poreux de type faujasite est nécessaire pour mener à bien cette opération.

Les études expérimentales de l'adsorption de xylène dans les faujasites sont nombreuses. La nature des cations extracharpentes du matériau est d'une grande importance : la sélectivité de la séparation dépend de la nature de ce cation. Les faujasites de type Y contenant du lithium [107] et du sodium [102, 107, 108] sont sélectives pour le méta-xylène alors que ces mêmes matériaux échangés au potassium [107, 109, 110], au rubidium [107], au césium [107] ou au baryum [102] sont sélectifs pour le para-xylène. Le procédé Eluxyl développé par l'IFP utilise comme tamis moléculaire une zéolithe de type faujasite complètement échangée au baryum alors que le procédé Parex met, lui en jeu, un matériau faujasite échangé au potassium.

Les études expérimentales d'adsorption et de co-adsorption dans des faujasites complètement échangées avec du baryum ont permis de mettre en évidence différentes caractéristiques du processus de co-adsorption :

- La sélectivité d’adsorption dépend du rapport Si/Al du matériau. La zéolithe BaY est plus sélective vis-à-vis du para-xylène que la zéolithe BaX.
- La sélectivité d’adsorption évolue au cours du remplissage du matériau en para- et méta-xylène.
- La sélectivité d’adsorption dépend du taux d’hydratation de la structure. Le plus souvent, une faible quantité d’eau peut diminuer la sélectivité d’adsorption mais il existe des cas où elle augmente, comme par exemple dans le cas de la zéolithe BaY [114].

La modélisation moléculaire a été principalement centrée sur l’étude des propriétés des faujasites contenant uniquement du sodium [52, 58, 62]. Toutefois, dans une étude récente, Di Lella *et al.* ont développé des champs de forces pour modéliser des zéolithes contenant des cations différents du sodium [61]. Cette étude propose une méthode générale pour le calcul d’un champ de forces à partir de propriétés physiques du cation^I, elle peut être facilement appliquée au cas du baryum. L’étude de la co-adsorption de méta et de para xylène en utilisant ces champs de forces permet de retrouver l’inversion de sélectivité observée expérimentalement entre les faujasites contenant du sodium et celles contenant du potassium. Dans ce modèle, les cations sont représentés sous forme classique, contenant une charge électrostatique et un centre de force de type Lennard-Jones. La polarisabilité des molécules adsorbées (en particulier des molécules d’eau) et celle des cations n’est prise en compte qu’implicitement. Enfin les phénomènes de transfert de charges, sans doute existant dans le cas de zéolithes contenant du baryum (notamment dans l’interaction entre le baryum et les molécules d’eau) ne sont pas pris en compte explicitement par un modèle classique.

L’influence de l’eau sur la sélectivité d’adsorption des xylènes dans la faujasite reste encore relativement mal comprise. L’augmentation de la sélectivité est expliquée par des effets entropiques créés par la gêne stérique engendrée par la présence de molécules d’eau dans les supercages [112, 265]. La localisation des molécules d’eau à l’intérieur de la porosité du matériau reste relativement mal connue. Afin de comprendre l’effet de l’eau sur la sélectivité d’adsorption, des méthodes et des modèles de simulation moléculaires ont été développés conjointement par l’IFP et le Laboratoire de Chimie Physique d’Orsay (LCP). La première étape de cette étude est de construire un modèle capable de reproduire les aspects thermodynamiques de l’adsorption d’eau dans les faujasites [62, 81]. Séverine Buttefey, Christelle Beauvais et Angela Di Lella dans le cadre de leurs thèses, ont développé des potentiels pour étudier l’adsorption de l’eau dans les faujasites [61]. Ces modèles permettent de prédire les réorganisations cationiques qui ont lieu au cours de l’adsorption. L’adsorption d’eau dans des faujasites de différents Si/Al contenant du sodium mais aussi d’autres cations monovalents ont pu être modélisés. L’étape suivante est de reproduire l’influence d’une faible quantité d’eau sur la thermodynamique de l’adsorption des xylènes.

Nous avons poursuivi l’étude de l’adsorption d’eau dans les faujasites. Dans une étude expérimentale récente, Jean-Pierre Bellat *et al.*, ont observé la présence d’une hystérésis dans l’isotherme d’adsorption pour les basses pressions. Nous avons, en utilisant des simulations de type Monte Carlo, pu expliquer la présence de cette hystérésis. Les résultats obtenus dans cette étude seront présentés dans la première partie de ce chapitre. Dans un deuxième temps, nous nous concentrerons sur l’étude des zéolithes échangées au baryum. Nous étudierons l’adsorp-

I. Pour plus de détails, voir la section II.4.4.2.

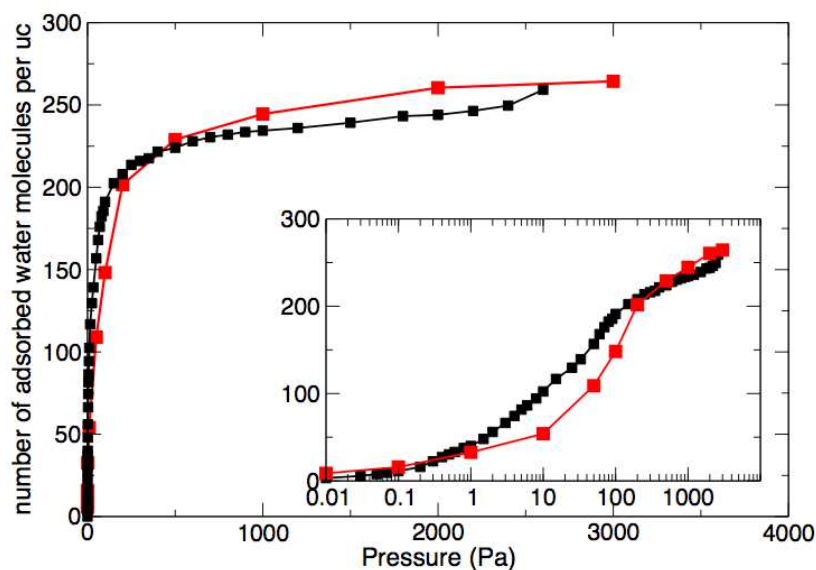


FIGURE III.1 : Isotherme d'adsorption de l'eau dans la Na_{52}Y obtenus par simulation (en rouge). Les données expérimentales obtenues par Jean-Pierre Bellat sont aussi représentées (courbe noire) [266].

tion des xylènes, corps purs ou en mélange, puis nous essayerons de comprendre l'influence de l'hydratation de la zéolithe sur le phénomène d'adsorption.

III.1 Faujasite contenant du sodium

L'adsorption d'eau a été étudiée dans la zéolithe Na_{52}Y par simulation moléculaire de type Monte Carlo par Christelle Beauvais, puis Angela Di Lella dans le cadre d'une collaboration entre le LCP, l'IFP et le groupe de Jean-Pierre Bellat à l'Institut Carnot de Bourgogne (Dijon). Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés plus particulièrement au phénomène d'adsorption à basse pression dans la faujasite où nous avons cherché à expliquer la présence d'une hystérésis. Dans un premier temps, je rappelle les résultats obtenus par Angela Di Lella dans le cadre de sa thèse, puis j'exposerai en détail les résultats expérimentaux obtenus par Jean-Pierre Bellat et je montrerai les résultats obtenus par simulation dans cette étude.

III.1.1 Adsorption dans la Na_{52}Y

Angela Di Lella a, dans le cadre de sa thèse, calculé l'isotherme d'adsorption de l'eau dans la Na_{52}Y . Les résultats obtenus par simulation ainsi que les données expérimentales obtenues par Jean-Pierre Bellat *et al.* [266] sont reportées sur la figure III.1.

L'accord entre les données expérimentales et la simulation est très bon. Par simulation, les quantités adsorbées à haute pression calculées par simulation sont légèrement surestimées par rapport aux données expérimentales. Inversement, les quantités adsorbées à basse pression sont légèrement sous-estimées. Il faut noter que le modèle utilisé n'a fait l'objet d'aucun ajustement

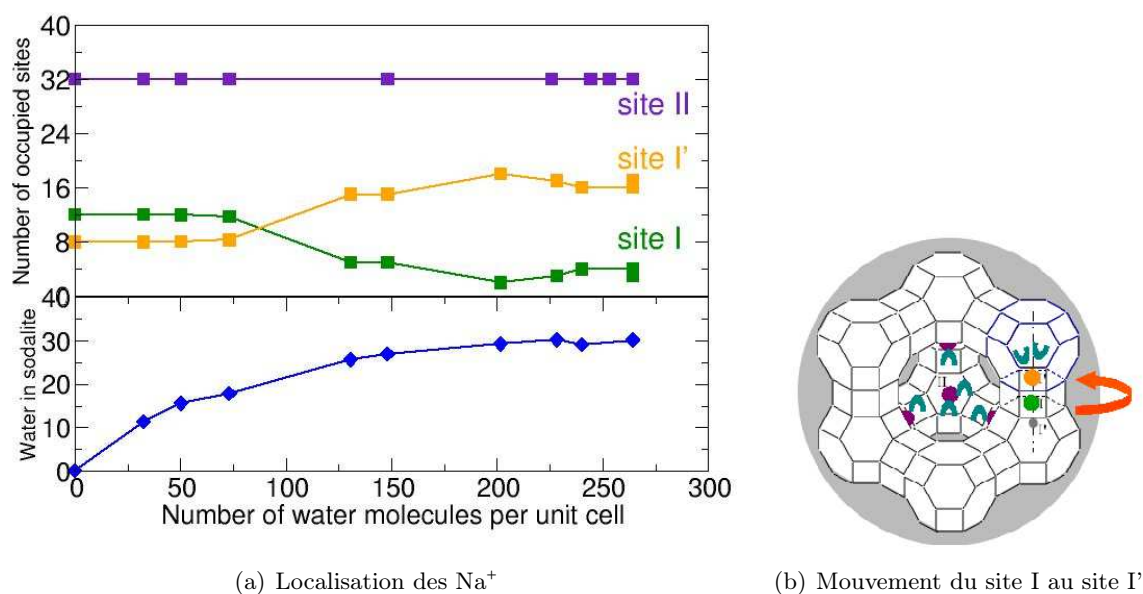


FIGURE III.2 : Localisation des cations dans la Na₅₂Y au cours de l'adsorption d'eau. On observe un déplacement des cations des sites I aux sites I' corrélé avec la présence de molécules d'eau dans les cages sodalites.

particulier pour reproduire ces données. Le potentiel est issu d'une combinaison de potentiels utilisés d'une part pour étudier l'adsorption d'alcanes dans les zéolithes purement silicées et d'autre part pour étudier des solutions aqueuses contenant des cations. Ce champ de forces reproduit correctement la thermodynamique de l'adsorption.

La localisation des cations extracharpentes au cours de l'adsorption d'eau a été calculée à partir des résultats de la simulation. Les résultats sont reportés sur la figure III.2. Dans la zéolithe anhydre, les cations occupent les sites I, I' et II, la configuration est $(12,8,32)^I$. On observe ensuite un déplacement des cations, depuis les sites I vers les sites I' lorsque le nombre de molécules d'eau situées dans les cages sodalites augmente. En effet, les molécules d'eau présentes dans les cages sodalites «tirent» les cations situés dans les sites I vers les sites I' où ils peuvent être solvatés. On observe une corrélation entre le nombre de molécules d'eau dans les cages sodalites et le nombre de cations situés en site I'. Le mécanisme d'adsorption dans les cages sodalites peut être décomposé en deux étapes :

- Les premières molécules d'eau qui s'adsorbent dans les cages sodalites se placent autour des 8 cations qui sont déjà en site I'.
- Ensuite l'adsorption des molécules suivantes se traduit par un déplacement des cations des sites I au sites I', jusqu'à atteindre 16 cations en sites I' et 32 molécules d'eau dans les sodalites.

I. Cette notation est couramment utilisée pour décrire la répartition des cations extracharpentes dans les zéolithes de type faujasite. Le premier nombre représente le nombre de cations en site I, le deuxième en site I' et le troisième en site II.

En moyenne, tout au long de l'adsorption, chaque cation en site I' est solvaté par deux molécules d'eau.

III.1.2 Hystérésis à basse pression

Le phénomène d'adsorption/désorption dans les zéolithes est connu pour être parfaitement réversible. Du fait de la taille de leurs pores, on ne s'attend pas à observer d'hystérésis dans ces matériaux. Dans les faujasites par exemple, il est communément admis qu'aucune boucle d'hystérésis n'est observée à condition que le matériau ne soit pas modifié^I. Contrairement à ce qui était attendu, Jean-Pierre Bellat *et al.*, ont récemment observé la présence d'une boucle d'hystérésis à basse pression lors de l'adsorption d'eau dans la zéolithe faujasite Na₅₂Y [266]. Le même type d'hystérésis avait déjà été observé par les mêmes auteurs dans deux autres matériaux de type faujasite, la BaY et la BaX [77]. L'hypothèse avancée à l'époque par ces auteurs était que cette hystérésis était liée à l'existence d'un déplacement de cations lors de l'adsorption, sans qu'aucune preuve expérimentale ne soit apportée. Je présente ici le travail que nous avons fait au cours de l'été 2007, avec le groupe de Jean-Pierre Bellat pour expliquer l'origine de cette boucle d'hystérésis.

III.1.2.1 Isotherme d'adsorption

Les résultats obtenus par le groupe de Jean-Pierre Bellat concernant l'adsorption d'eau dans la zéolithe Na₅₂Y (notée NaY par la suite) sont reportés sur la figure III.3. Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, l'isotherme d'adsorption d'eau dans la NaY est une isotherme de type I. Elle est réversible entre 0.1 et 30 hPa. Dans la partie des faibles pressions cependant, une boucle d'hystérésis est observée. La désorption n'est pas complète ; une petite quantité d'eau (≈ 18 molécules par maille) n'est pas désorbée, à très faible pression et à température ambiante. Seule une réactivation du matériau permet d'éliminer ces molécules d'eau. Une nouvelle adsorption, sans réactivation intermédiaire, conduit à une isotherme similaire à celle obtenue lors de la désorption. Les cycles suivants d'adsorption/désorption sont réversibles. 18 molécules d'eau par maille ne sont pas éliminées à température ambiante, même à pression très faible. Si on réactive l'échantillon, on reproduit alors la première courbe d'adsorption, puis de désorption.

De tels phénomènes d'hystérésis ont été observés dans d'autres matériaux comme les carbons actifs, les silicates lamellaires et les polymères [268–275]. Dans ces matériaux, l'existence de l'hystérésis est expliquée par la présence de très petites cavités existantes ou qui peuvent être créées par le gonflement du matériau lors de l'adsorption par exemple, dans lesquelles les molécules s'adsorbent et sont ensuite piégées. Cependant, dans le cas de la faujasite NaY, la déformation du matériau au cours de l'adsorption est faible, et il n'y a pas la possibilité de créer ce type de cavités, qui n'existent pas dans un matériau bien cristallisé.

III.1.2.2 Localisation des molécules d'eau

À partir de ce type d'expérience, on a donc accès à deux échantillons différents contenant 18 molécules d'eau par maille. Le premier est obtenu par adsorption d'eau dans le matériau activé,

I. Par exemple, une boucle d'hystérésis est observée lorsque la zéolithe subit un processus de désalumination [267].

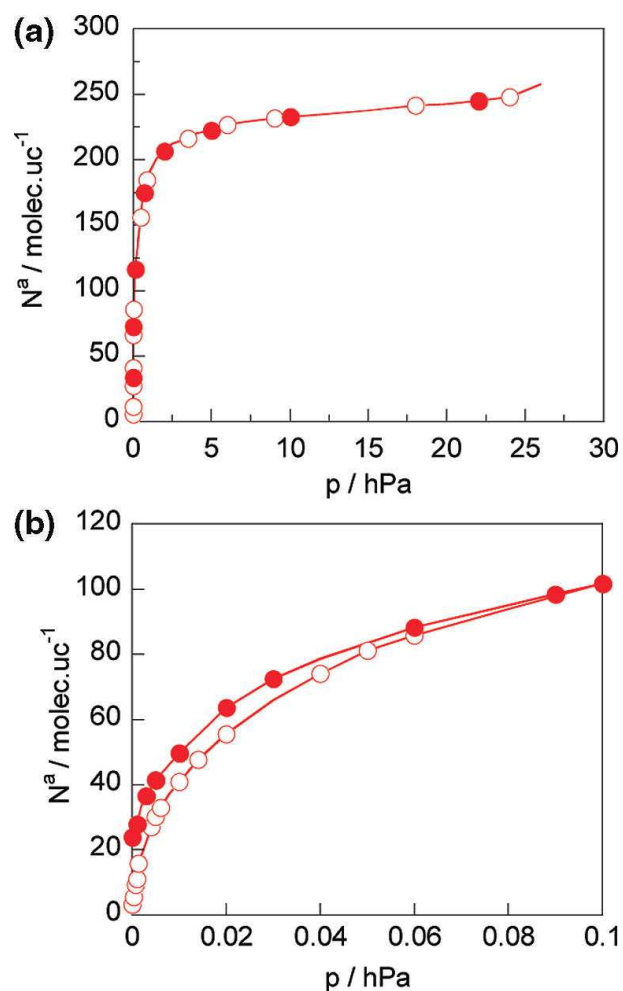


FIGURE III.3 : Hystérésis observée à basse pression lors de l'adsorption d'eau dans la faujasite Na₅₂Y. La courbe avec les points blancs représente la phase d'adsorption et la courbe avec les points rouges la phase de désorption. (a) Isotherme d'adsorption. (b) Zoom sur les basses pressions.

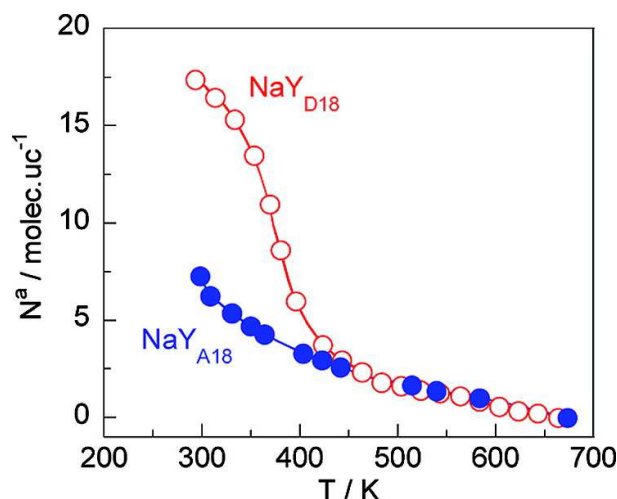


FIGURE III.4 : Expérience de thermodésorption sous vide. Les résultats obtenus pour l'échantillon NaY_{A18} sont représentés en bleu, ceux obtenus pour l'échantillon NaY_{D18} en rouge. Dans l'échantillon NaY_{A18}, dix molécules sont désorbées à température ambiante.

il est noté par la suite NaY_{A18}. Le deuxième est obtenu par désorption sous vide du matériau complètement hydraté et sera appelé NaY_{D18}. Afin d'obtenir des informations sur les propriétés de ces deux échantillons, et notamment sur la localisation des molécules d'eau situées dans la porosité de la zéolithe, Jean-Pierre Bellat *et al.* ont mesuré l'énergie d'interaction des molécules d'eau de ces deux échantillons. Pour cela, ils ont réalisé des expériences de thermodésorption sous vide (*cf.* figure III.4). Dans l'échantillon NaY_{A18} onze molécules sont désorbées immédiatement en pompant sous vide. Les sept suivantes sont ensuite désorbées progressivement en chauffant jusqu'à 673 K. Dans l'échantillon NaY_{D18} aucune molécule d'eau n'est désorbée en mettant l'échantillon sous vide. Toutes les molécules sont désorbées progressivement en chauffant.

La nature des interactions entre les molécules d'eau et la zéolithe dans les deux échantillons est différente. Les molécules d'eau situées dans l'échantillon NaY_{A18} sont moins fortement liées au matériau que les molécules adsorbées dans l'échantillon NaY_{D18}. De plus dans l'échantillon NaY_{A18} on a deux types de molécules d'eau, celles qui se désorbent à température ambiante sous vide, et qui sont donc peu liées à la charpente, et celles pour lesquelles il est nécessaire de chauffer pour les désorber. L'hypothèse formulée par Jean-Pierre Bellat est que les molécules qui sont désorbées le plus facilement sont situées dans les supercages, alors que celles qui sont le plus fortement adsorbées sont situées dans les cages sodalites. Il y aurait donc plus de molécules situées dans les cages sodalites dans l'échantillon NaY_{D18} que dans l'échantillon NaY_{A18}.

Afin de vérifier cette hypothèse, Jean-Pierre Bellat *et al.*, ont fait des expériences d'adsorption de pentane dans les deux échantillons NaY_{A18} et NaY_{D18}. Les molécules de pentane ne peuvent pas pénétrer dans les cages sodalites du fait de leur taille importante. On peut ainsi, en mesurant la quantité de pentane adsorbée dans le matériau à saturation, estimer le volume poreux accessible dans les supercages. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.5.

La quantité maximale de pentane adsorbée est de 37,4 molécules par maille dans l'échantillon NaY_{A18} alors qu'elle est de 39,4 molécules par maille dans l'échantillon NaY_{D18}, comme dans

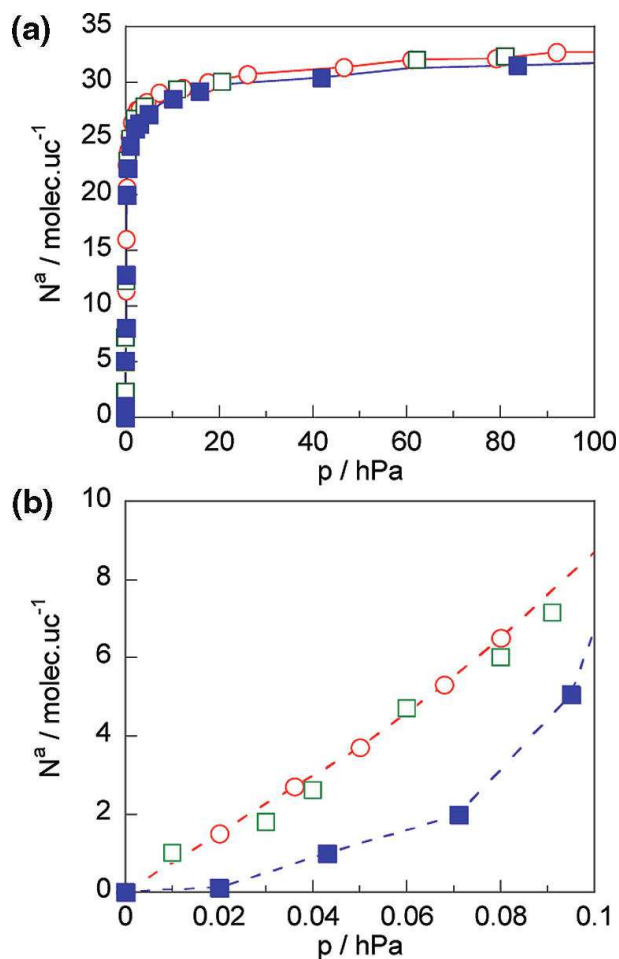


FIGURE III.5 : Isothermes d'adsorption expérimentales du pentane dans la Na₅₂Y contenant 18 molécules d'eau : l'adsorption dans l'échantillon Na₅₂Y_{A18} est représentée en bleu, celle dans l'échantillon Na₅₂Y_{D18} en rouge. La courbe d'adsorption dans le matériau anhydre est représenté en vert. (a) Isotherme d'adsorption complète. (b) Zoom sur les basses pressions.

l'échantillon anhydre. Comme l'interaction entre le pentane et le matériau est moins forte que celle entre les molécules d'eau et le matériau, on peut faire l'hypothèse que les molécules d'eau ne sont pas déplacées lors de l'adsorption de molécules de pentane^I. On peut alors en déduire que dans l'échantillon NaY_{D18} toutes les molécules d'eau sont situées dans les cages sodalites, alors que dans l'échantillon NaY_{A18}, certaines molécules sont situées dans les supercages. À partir du calcul du volume poreux occupé par les molécules d'eau dans les supercages, on peut estimer leur nombre à 11 molécules par maille.

On sait d'après les simulations moléculaires sur ce type de système que le nombre de molécules d'eau adsorbées dans les cages sodalites est corrélé avec le nombre de cations extracharpentes situés en sites I'. On peut donc penser que l'échantillon NaY_{D18} contient plus de cations en sites I' que l'échantillon NaY_{A18}. Le mécanisme proposé pour expliquer l'hystérésis est alors le suivant :

- Lors de l'adsorption, les cations extracharpentes se déplacent des sites I aux sites I' pour atteindre la répartition (4,16,32). D'après les simulations effectuées par Angela Di Lella, la réorganisation commence pour un nombre de molécules adsorbées autour de 100 molécules par maille. La réorganisation des cations n'a donc pas encore eu lieu dans l'échantillon NaY_{A18} ;
- Les molécules adsorbées dans les cages sodalites bloquent les cations en sites I'. Lors de la désorption, les cations ne reviennent pas en sites I, mais restent en sites I'. Une partie des molécules d'eau situées dans les cages sodalites n'est pas désorbée. On suppose alors que la localisation des cations dans l'échantillon NaY_{D18} est la même que celle obtenue à saturation, c'est-à-dire (4,16,32).

Une autre hypothèse pour expliquer la présence de l'hystérésis est la création de défauts de surface (et notamment des hydroxyles) au cours de la première adsorption. Ces défauts de surface créent une plus forte interaction entre les molécules d'eau et le matériau et pourraient expliquer la présence d'une hystérésis. De plus, ces défauts ne sont éliminés que lorsque le matériau est réactivé. Toutefois, il est difficile d'expliquer à partir de cette hypothèse la présence de molécules d'eau plus nombreuses dans les cages sodalites lors de la désorption. Cela suppose que les défauts de surface sont plus nombreux dans les cages sodalites, ce qui est difficilement concevable.

III.1.2.3 Localisation des cations

Afin de vérifier qu'un blocage des cations en sites I' lors de la désorption permettrait d'expliquer un nombre plus important de molécules d'eau adsorbées dans les cages sodalites, nous avons effectué des simulations d'adsorption d'eau dans la NaY. Nous avons étudié deux échantillons, un dans lequel les cations sont initialement dans la configuration (12,8,32) et sont libres de se déplacer et un autre dans lequel les cations ont été bloqués dans la configuration (4,16,32)^I. Nous avons calculé pour chacun des échantillons les isothermes d'adsorption d'eau à basse pression. On compare alors l'isotherme calculée avec la configuration (4,16,32) avec l'isotherme obtenue lors de la désorption et celui avec la configuration (12,8,32) avec celle obtenue lors de la pre-

I. Cela est vérifié par les simulations moléculaires que nous avons faites (*cf.* section III.1.2.3)

I. Par simulation Monte Carlo on obtient uniquement des informations sur l'équilibre, ce qui veut dire que, quelle que soit la configuration initiale choisie, on arrive toujours au même état final. On est donc obligé de fixer les cations dans des états métastables pour éviter toute réorganisation au cours de la simulation.

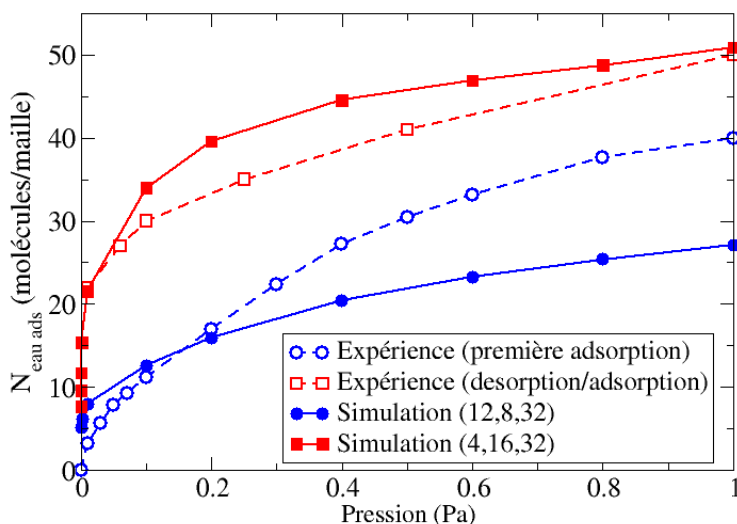


FIGURE III.6 : Isotherme d'adsorption d'eau calculée dans la Na_{52}Y en considérant les cations extracharpentes dans deux positions différentes : la première en considérant les cations dans les positions qu'ils occupent dans la zéolithe anhydre (12,8,32) et en les laissant mobiles et la deuxième en considérant que les cations sont fixes dans les positions qu'ils occupent dans la zéolithe hydratée (4,16,32). Les isothermes expérimentales concernant l'adsorption et la désorption sont aussi représentées.

mière adsorption. Les résultats sont représentés sur la figure III.6. L'accord entre l'expérience et la simulation est bon. On voit qu'une plus grande population des sites I' par les cations extracharpentes permet d'expliquer une plus grande quantité d'eau adsorbée aux basses pressions. La branche bleue (d'adsorption) correspond à l'état thermodynamiquement le plus stable, alors que la branche rouge (désorption) correspond à un état métastable. De plus, on observe qu'à faible pression, la quantité d'eau adsorbée dans l'échantillon NaY_{A18} est d'environ 20 molécules d'eau par maille.

Nous avons alors calculé, à partir des configurations obtenues, la répartition des molécules d'eau entre les cages sodalites et les supercages. Dans les échantillons contenant au total une vingtaine de molécules d'eau, on observe :

- 5 molécules d'eau dans les supercages et 15 molécules d'eau dans les cages sodalites dans l'échantillon ayant plus de cations en sites I' ;
- 9 molécules d'eau dans les cages sodalites et 11 dans les supercages dans l'autre cas (*cf.* Figure III.7).

On observe bien, par simulation, une plus grande population de molécules d'eau dans les cages sodalites lorsque le nombre de cations situés en sites I' est plus important.

L'évolution du nombre de molécules d'eau situées dans les cages sodalites au cours de l'adsorption dans les deux échantillons étudiés, est reportée sur la figure III.8. On observe comme je

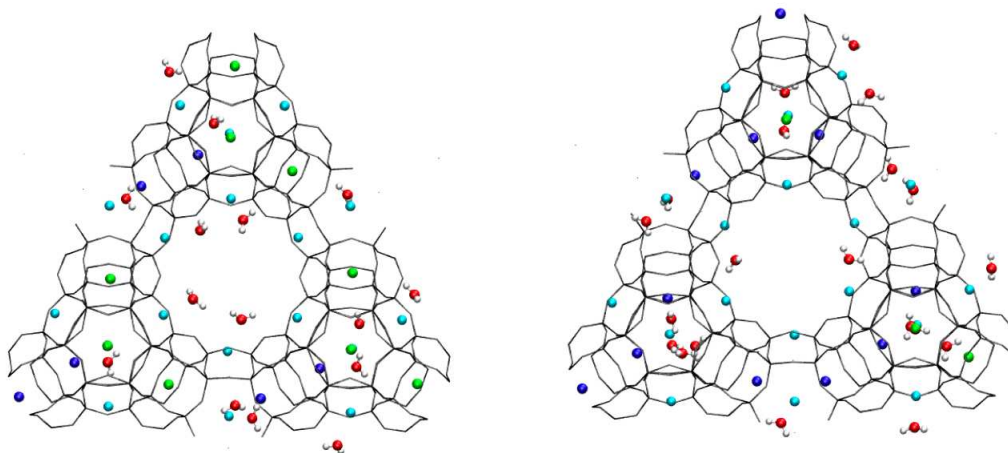


FIGURE III.7 : Représentation d'une tranche de zéolithe dans une direction perpendiculaire à l'axe (111). La figure de droite représente la position des cations et des molécules d'eau dans le cas où les cations sont en (12,8,32) et la seconde dans le cas où les cations sont fixes en (4,16,32). Dans les deux cas, la zéolithe contient environ 18 molécules d'eau. Les cations situés en sites I sont représentés en vert, ceux en sites I' en bleu et ceux en sites II en cyan.

l'ai dit précédemment que le nombre de molécules d'eau situées dans les cages sodalites est plus important lorsque l'on fixe les cations dans la configuration (4,16,32). L'augmentation nette de la quantité d'eau adsorbée dans les cages sodalites observée sur la courbe bleue correspond au moment où les cations se réorganisent.

Par simulation nous avons aussi calculé la quantité de pentane adsorbée dans les deux échantillons contenant 18 molécules d'eau par maille. Nous avons utilisé pour le pentane le modèle AUA [276]. Les paramètres d'interactions croisées ont été obtenus en utilisant les règles de croisement de Lorentz-Berthelot. Nous avons obtenu des quantités adsorbées de pentane à saturation de 45 molécules par maille pour l'échantillon NaY_{A18} et 48 molécules par maille NaY_{D18} . Le champ de forces utilisé n'est pas parfait et il surestime la quantité adsorbée à saturation. La tendance est tout de même reproduite. L'augmentation du nombre de molécules d'eau situées dans les supercages se traduit par une diminution du volume poreux accessible qui est comparable à celle observée expérimentalement. De plus, comme je l'ai dit précédemment, on n'observe aucune réorganisation des molécules d'eau au cours de l'adsorption de pentane. Cette expérience permet donc bien de caractériser la localisation des molécules d'eau dans le matériau.

Ainsi, grâce à la combinaison d'études expérimentales et de simulation, nous avons pu comprendre un peu mieux les phénomènes d'adsorption d'eau qui ont lieu dans les zéolithes, et notamment caractériser le comportement des molécules et des cations au niveau microscopique. On voit bien dans cette étude la complémentarité entre les deux approches, par simulation, et expérimentale. Les phénomènes d'adsorption d'eau dans les zéolithes sont donc maintenant bien

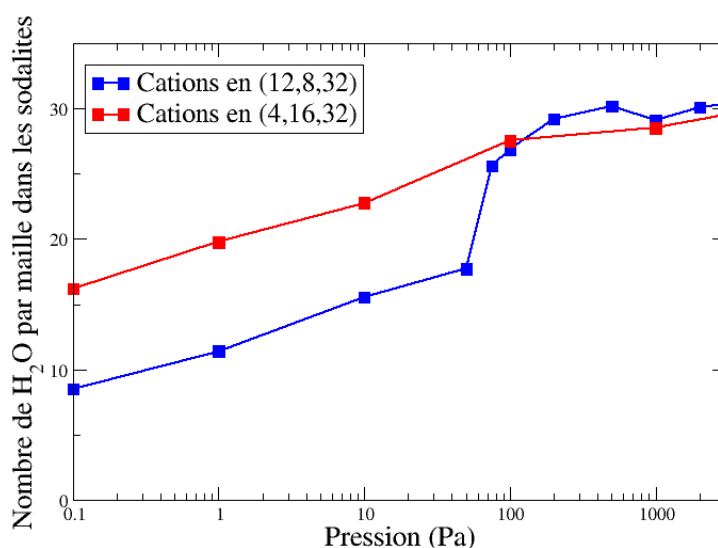


FIGURE III.8 : Évolution du nombre de molécules d'eau situées dans les cages sodalites en fonction de la pression. Le nombre de molécules d'eau adsorbées dans les sodalites est représenté pour la zéolithe dans laquelle on a fixé les cations en (4,16,32) et pour la zéolithe dans laquelle les cations sont libres de bouger.

caractérisés. Les propriétés des matériaux partiellement hydratés sont maintenant prédictibles par simulation.

III.2 Faujasites échangées au baryum

Les faujasites contenant du baryum sont utilisées pour séparer les xylènes dans le procédé Eluxyl développé par l'IFP. La modélisation du phénomène d'adsorption des xylènes dans les faujasites intéresse donc tout particulièrement l'IFP. L'adsorption des xylènes dans les faujasites a tout d'abord été étudiée par Véronique Lachet dans le cadre de sa thèse [115,197,198,277,278]. Elle a ainsi pu reproduire et expliquer l'inversion de sélectivité observée dans les zéolithes de types faujasite contenant 48 cations, les zéolithes contenant du baryum ou du potassium étant sélectives pour le para-xylène, et les zéolithes contenant des cations sodium sélectives pour le méta-xylène. Dans le modèle qu'elle a utilisé, les cations extracharpentes étaient considérés fixes. Cela limitait les matériaux que l'on pouvait étudier. Seuls les matériaux pour lesquels la localisation des cations était connue et limitée à une seule configuration, peuvent être étudiés par ce type de modèle. C'est pourquoi l'étude s'est donc limitée aux zéolithes de type $M_{48}Y$. De plus, cette approche est applicable pour des phénomènes où les réorganisations des cations au cours de l'adsorption sont faibles. Cela exclut, par exemple, la possibilité d'étudier les phénomènes d'adsorption d'eau dans les matériaux pour lesquels on observe une réorganisation de cations [61,62,81].

Lors des trois thèses suivantes, Séverine Buttefey, Christelle Beauvais et Angela Di Lella ont développé des méthodes de simulation et un modèle pour permettre de reproduire la localisation des cations sodium, mais aussi potassium, rubidium et césium dans les faujasites [58–61, 82]. Au cours de ces travaux de thèse, les phénomènes d’adsorption d’eau dans les faujasites et notamment les réorganisations des cations qui pouvaient avoir lieu lors de ces phénomènes d’adsorption ont pu être modélisés. Angela Di Lella a développé une méthode pour obtenir des potentiels d’interaction pour les cations extracharpentes à partir uniquement de leurs propriétés physiques. Ces potentiels ont été validés par comparaison avec des données expérimentales de localisation des cations dans les zéolithes anhydres monocationiques et bicationiques dans le cas des cations alcalins. Elle s’est aussi intéressée à l’étude de l’adsorption de xylènes en utilisant une combinaison de ces potentiels avec le modèle OPLS développé par Jorgensen *et al.*, [259] et a ainsi pu reproduire l’inversion de sélectivité observée expérimentalement entre une faujasite contenant du potassium et une faujasite contenant du sodium [61].

A partir de ces différents travaux, nous avons étendu les méthodes de simulation et le modèle d’interaction pour étudier les zéolithes contenant des cations bivalents comme le baryum. Je montrerai les résultats obtenus concernant la localisation des cations baryum dans les faujasites anhydres. Ensuite je détaillerai les résultats d’adsorption des xylènes obtenus dans deux zéolithes particulières, la $Ba_{28}Y$ et la $Ba_{42}X$ pour lesquels des données expérimentales ont été obtenues par Moise *et al.*, [265].

III.2.1 Localisation des cations dans les matériaux anhydres

La localisation des cations baryum dans les faujasites a été calculée en utilisant la procédure proposée par Angela Di Lella pour déterminer les paramètres de potentiel [61]. Ce potentiel a été réajusté au cours de cette thèse pour reproduire des déformations de charpente observées dans les zéolithes contenant des cations bivalents de type $M_{48}X$. Les détails concernant ce réajustement et les paramètres de potentiel utilisés peuvent être trouvés dans le chapitre VI.

Le baryum est un cation divalent qui interagit de manière très forte avec la charpente zéolithique. L’état d’équilibre est difficile à atteindre pour des systèmes composés d’un matériau contenant uniquement du baryum (du moins en ce qui concerne la localisation des cations) et nous avons utilisé la méthode du *parallel tempering* pour y arriver (*cf.* section II.2.4). Les températures que nous avons utilisées vont de 300 K à 1500 K.

On voit que les cations baryum ne remplissent pas tous les sites II dans ce cas. Lors de l’étude de l’adsorption des xylènes dans la $Ba_{28}Y$, nous nous sommes rendus compte que la localisation des cations baryum a une influence sur le phénomène d’adsorption. Par exemple, la quantité maximale adsorbée quand la zéolithe contient 16 cations en sites II est de 2,7 molécules par maille alors qu’elle est de 3 molécules par maille dans la zéolithe contenant 24 cations en sites II.

L’évolution de localisation des cations baryum en fonction du rapport Si/Al du matériau est représentée sur la figure III.9. Les données expérimentales disponibles sont aussi reportées pour comparaison. L’accord entre les simulations et les expériences est très satisfaisant. Le potentiel reproduit bien les tendances d’évolution de la localisation en fonction du rapport Si/Al.

On peut comparer la localisation des cations baryum à celle obtenue par simulation dans le

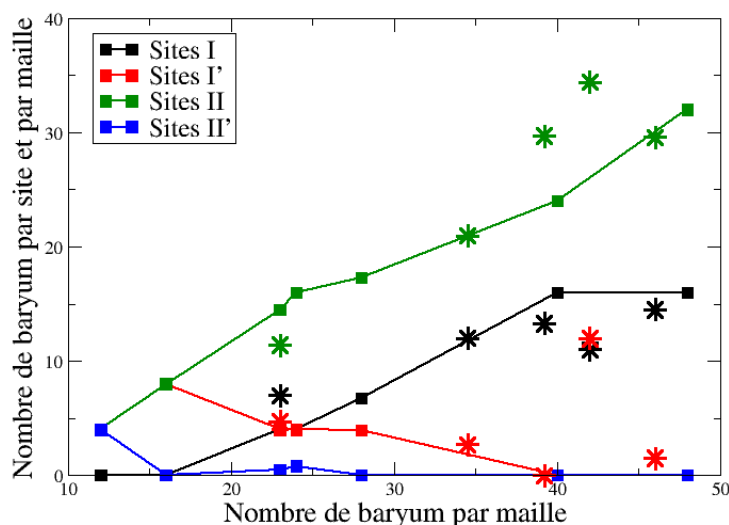


FIGURE III.9 : Évolution de la localisation des cations baryum dans les faujasites vides, en fonction du nombre de baryums par maille. Les résultats ont été obtenus en utilisant le *parallel tempering* pour arriver à atteindre l'équilibre. Les résultats concernant la détermination expérimentale de la localisation des cations sont aussi reportés (*) [21, 40, 64, 71, 72].

cas du sodium. On observe que pour les grands rapports Si/Al (petit nombre de baryums par maille) les baryums se placent dans les sites I' et II, jusqu'à environ 12 baryums par maille. Ensuite le nombre de baryums en sites I' diminue au profit des cations baryum en sites I. Le nombre de baryums en sites II augmente régulièrement lorsque le rapport Si/Al diminue. On peut noter la différence avec le cas du sodium, où les premiers cations se placent dans les sites II, jusqu'à ce que ceux-ci soient complètement pleins. Enfin, dans les zéolithes X les cations baryum remplissent complètement les sites I et partiellement les sites II.

III.2.2 Adsorption de xylènes dans la BaY

Nous avons ensuite étudié l'adsorption du méta et du paraxylène dans la faujasite Ba₂₈Y. L'adsorption des xylènes dans ce matériau a été étudiée par l'équipe de Jean-Pierre Bellat. Des mesures de sélectivité avec et sans eau ont été réalisées [102, 265].

III.2.2.1 Ajustement du potentiel

Angela Di Lella a proposé une méthode pour obtenir des termes de potentiel afin de modéliser l'interaction entre deux cations mais aussi entre un cation et la zéolithe uniquement à partir des propriétés physiques des cations. Elle a ensuite montré que l'on pouvait combiner ces termes avec les termes proposés par le potentiel OPLS [259] en utilisant les règles de combinaison de Lorentz-Berthelot pour obtenir un champ de forces permettant d'étudier l'adsorption des xylènes dans les faujasites. En utilisant ce potentiel et sans réajustement, l'inversion de sélectivité observée

	σ (Å)	ϵ (K)
C-xyl ... Ba	3.5	90
H-xyl ... Ba	3.2	20
CH ₃ -xyl ... Ba	3.9	90

TABLEAU III.1 : Paramètres d'interactions croisées utilisés pour décrire l'interaction de dispersion-répulsion modélisée par un potentiel de type Lennard-Jones entre les centres de forces des molécules de xylènes et celui du cation baryum.

entre les faujasites contenant du potassium et celles contenant du sodium a pu être reproduite.

Nous avons suivi le même cheminement pour construire le potentiel que nous utilisons. L'interaction xylène-xylène a été modélisée par le potentiel OPLS. Les interactions entre cations baryum sont celles utilisées pour la zéolithe anhydre (*cf.* section III.2.1). L'interaction entre cations baryum et molécules de xylène est modélisée par des termes de potentiel qui sont obtenus directement par des règles de combinaison, à partir des champs de forces utilisés pour les corps purs. En utilisant directement ce jeu de paramètres de potentiel, nous obtenons une sélectivité de matériaux contenant du baryum en faveur de méta-xylène, alors qu'expérimentalement elle est en faveur du para-xylène.

Comme nous le verrons par la suite, les molécules de xylènes s'adsorbent principalement sur les cations baryum situés en sites II. La sélectivité entre méta- et para-xylène dépend donc fortement des termes d'interactions entre le baryum et les molécules de xylènes. Or ces termes ont été obtenus en combinant le potentiel OPLS avec le terme d'interaction entre deux cations. Dans le cas des zéolithes anhydres, sur lesquelles ces potentiels ont été testés, l'interaction entre deux cations est principalement de nature électrostatique et le terme d'interaction de type dispersion-répulsion a une contribution très faible à l'énergie totale. Ce terme de dispersion-répulsion n'a jamais été validé sur des expériences, ce qui peut expliquer qu'il ne permette pas d'obtenir des résultats satisfaisants dans le cas de l'adsorption des xylènes.

Nous avons donc choisi de réajuster les termes croisés baryum-xylène afin de reproduire la sélectivité observée expérimentalement dans la zéolithe BaY. Les termes ont de plus été choisis pour que l'on observe une augmentation de sélectivité lorsque l'on adsorbe des xylènes dans un matériau partiellement hydraté. Les termes d'interactions obtenus sont reportés dans le tableau III.1.

III.2.2.2 Adsorption dans la zéolithe anhydre

III.2.2.2.1 Isothermes d'adsorption des corps purs Les isothermes d'adsorption du para-xylène et du méta-xylène ont été calculées dans la faujasite Ba₂₈Y. Les résultats comparés aux résultats expérimentaux sont reportés sur la figure III.10.

On observe un bon accord entre l'expérience et les résultats de simulation en utilisant la distribution cationique d'équilibre. On observe expérimentalement que les isothermes d'adsorption sont presque identiques pour le para-xylène et le méta-xylène, ce qui est bien reproduit par simulation. Les deux isothermes sont des isothermes de type I. La quantité adsorbée à saturation est de 2,5 molécules par maille, ce qui est plus faible que la quantité adsorbée à saturation dans

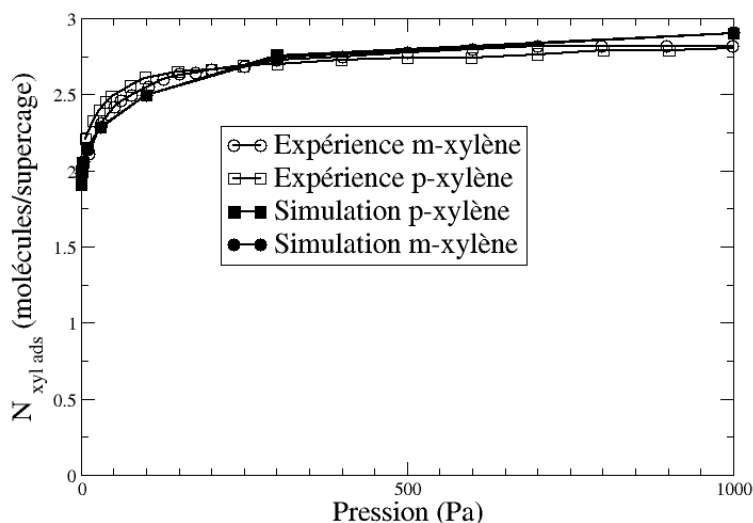


FIGURE III.10 : Isothermes d'adsorption des xylènes purs (méta- et para-xylène) calculées par simulation et comparées aux isothermes expérimentales.

le cas de la faujasite NaY qui est de 4 molécules par maille. Le potentiel que nous utilisons reproduit bien la quantité adsorbée à saturation pour les différents matériaux étudiés de type faujasite.

La localisation des molécules de xylène au cours de l'adsorption a été étudiée en observant les configurations afin de déterminer les différentes positions accessibles aux molécules de xylènes. Deux vues d'une configuration typique obtenue dans une supercage sont représentées sur la figure III.11. Les premières molécules de xylène s'adsorbent directement sur les cations baryum situés en sites II. Elles ne pénètrent pas dans les cages sodalites. Ensuite, lorsque tous les cations baryum en sites II sont occupés, les molécules de xylènes se placent dans les fenêtres dodécagonales entre deux supercages.

Nous n'avons pas observé de réorganisation des cations au cours de l'adsorption. Cependant, cela peut être dû à un problème de convergence. En effet, nous avons vu dans la partie précédente que la convergence était très difficile à atteindre pour des systèmes composés de matériaux échangés au baryum. Dans le cas des zéolithes anhydres, nous avons été contraints d'utiliser la technique du *parallel tempering* pour faire converger les simulations. L'utilisation du *parallel tempering* lors de l'étude de phénomènes d'adsorption est difficile et coûteuse, et nous ne nous en sommes pas servi. La configuration initiale utilisée pour les cations est la configuration d'équilibre obtenue pour la zéolithe anhydre, et nous avons supposé que le réarrangement était faible au cours de l'adsorption. On observe que les isothermes d'adsorption des deux isomères du xylène étudiés sont quasiment identiques, et surtout que la quantité adsorbée à saturation pour chaque isomère est la même.

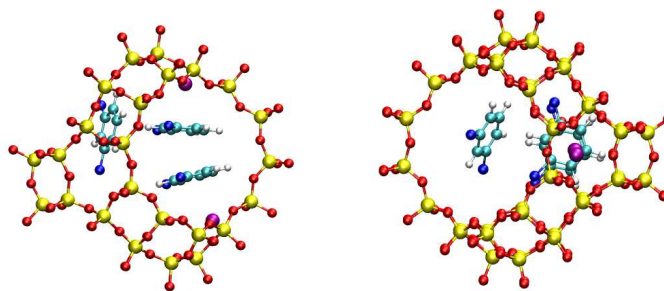


FIGURE III.11 : Deux vues d'une configuration typique de méta-xylène adsorbé dans une zéolithe de type BaY, à saturation. Deux molécules de méta-xylène sont adsorbées sur des cations baryum situés en sites II alors que la troisième se situe dans une fenêtre dodécagonale.

III.2.2.2 Sélectivité d'adsorption L'étape suivante a été d'étudier l'adsorption de mélange d'isomères méta- et para-xylène. On peut calculer à partir des isothermes de co-adsorption (*cf.* figure III.12) des sélectivités d'adsorption. Nous avons choisi de calculer la sélectivité d'adsorption par rapport au para-xylène. Cette sélectivité s'écrit :

$$\alpha_{\text{pxyl}} = \frac{x_{\text{zéol}}^{\text{pxyl}} x_{\text{gaz}}^{\text{mxy}}}{x_{\text{zéol}}^{\text{mxy}} x_{\text{gaz}}^{\text{pxyl}}} \quad (\text{III.1})$$

où $x_{\text{zéol}}^{\text{pxyl}}$ est la fraction molaire en para-xylène dans la zéolithe, $x_{\text{zéol}}^{\text{mxy}}$ la fraction molaire en méta-xylène dans la zéolithe, $x_{\text{gaz}}^{\text{pxyl}}$ la fraction molaire en para-xylène dans le gaz en équilibre avec la zéolithe, et $x_{\text{gaz}}^{\text{mxy}}$ la fraction molaire en méta-xylène dans la phase gazeuse. Une valeur de α_{pxyl} supérieure à 1 indique que le matériau est sélectif en faveur du para-xylène alors qu'une valeur de α_{pxyl} inférieure à 1 indique que le matériau est sélectif en faveur du méta-xylène. La sélectivité a été calculée pour un mélange de composition 50 %-50 % en fonction de la pression totale en méta-xylène et para-xylène. Les résultats, comparés aux résultats expérimentaux obtenus par Bellat *et al.*, [265] sont reportés sur la figure III.13.

La sélectivité est en faveur du para-xylène, quelle que soit la quantité adsorbée dans le matériau, que ce soit expérimentalement ou par simulation. Il est surprenant de voir que malgré le fait que les isothermes d'adsorption en corps purs du para-xylène et du méta-xylène dans la BaY soit quasiment identiques, il existe une sélectivité d'adsorption en faveur du para-xylène dans ce matériau.

La sélectivité à basse pression est bien reproduite par nos calculs. On observe pour un nombre de molécules adsorbées inférieur à 16 que la sélectivité de la BaY est faible (autour de 1,2), que ce soit dans les résultats de simulation ou dans les mesures expérimentales. Au-delà de 16 molécules adsorbées par maille, la sélectivité mesurée expérimentalement augmente fortement, ce qui n'est pas reproduit par nos simulations. Il faut noter que dans ce matériau, 16 cations baryum se trouvent en sites II. Les 16 premières molécules de xylène sont donc adsorbées sur ces cations. La sélectivité du matériau dépend donc de la sélectivité d'adsorption de ces sites.

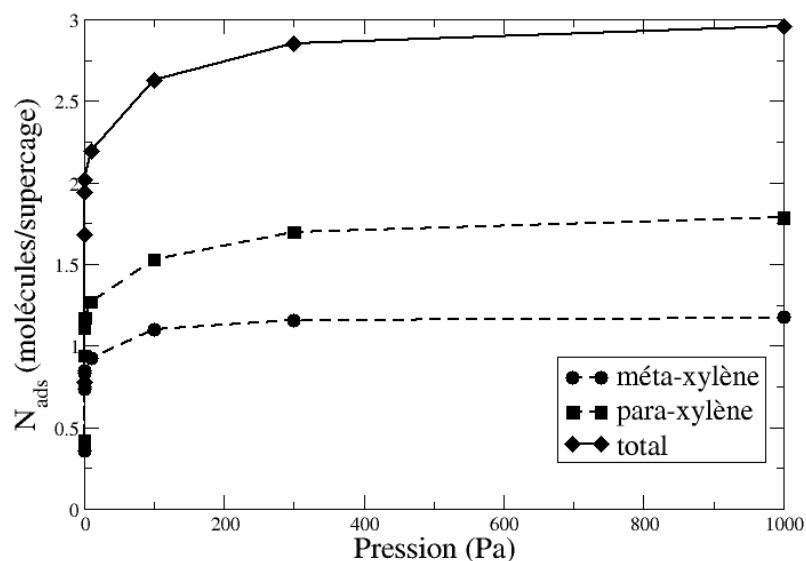


FIGURE III.12 : Isothermes de co-adsorption calculés par simulation du méta- et du para-xylène dans la zéolithe faujasite BaY.

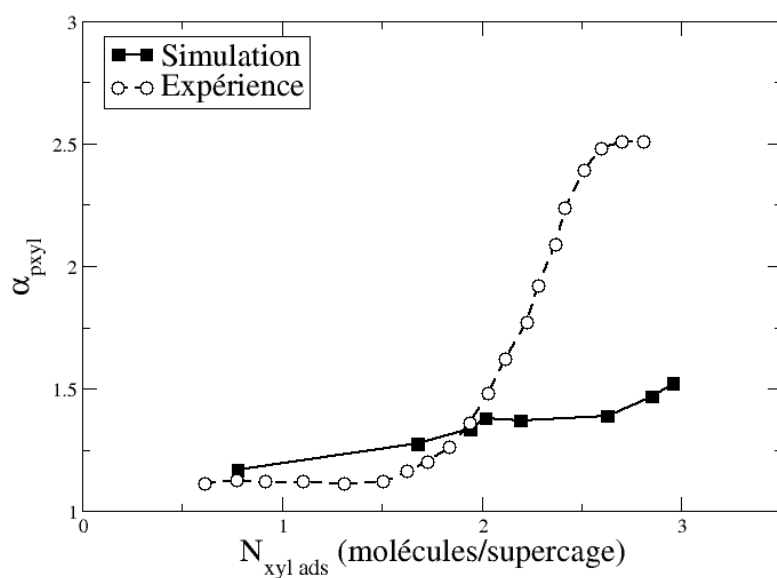


FIGURE III.13 : Évolution de la sélectivité en fonction de la composition de la pression du mélange pour un mélange m-xylène/p-xylène de composition 50 %-50 % dans la zéolithe Ba₂₈Y. Les résultats obtenus par simulation sont comparés aux résultats obtenus par Moise *et al.*, [265].

Au-delà de 16 molécules adsorbées, les molécules se placent dans les fenêtres dodécagonales. Les interactions importantes pour la sélectivité ne sont alors plus les interactions cations-xylènes mais les interactions zéolithe-xylènes ou xylène-xylène. Les interactions zéolithe-xylène ne sont sans doute pas très bien reproduites dans notre modèle. Il faut rappeler qu'aucun ajustement n'a été effectué pour reproduire ces interactions. Les paramètres d'interactions sont issus d'une combinaison de paramètres concernant la zéolithe et de paramètres ajustés pour les xylènes. Les paramètres concernant la zéolithe ont été optimisés pour étudier l'adsorption d'alcanes dans des zéolithes purement silicées. Les paramètres utilisés pour les molécules de xylènes sont issus du potentiel OPLS dans lequel ils sont optimisés pour reproduire les propriétés des corps purs. Un ajustement de ces termes croisés permettrait sans doute d'améliorer la prédiction de la sélectivité à forte pression. Il faut noter que la prédiction de ces sélectivités est très délicate, et que les résultats sont souvent très sensibles à de très petites variations des paramètres de potentiel, sans que le mécanisme d'adsorption ne soit affecté par ces changements. Avec notre potentiel, nous avons une prédiction correcte de la sélectivité du matériau, du moins à faible pression.

Il faut noter que lors des mesures expérimentales, on contrôle uniquement la composition du mélange gazeux initialement introduit. En effet, lors des mesures expérimentales on introduit une certaine quantité d'un mélange de para-xylène/méta-xylène de composition 50 %/50 %. On laisse alors l'équilibre se faire, tout en maintenant la pression constante en injectant régulièrement du gaz de composition fixée, puis on mesure la composition de la phase gazeuse par chromatographie en phase vapeur (CPV) et on en déduit la composition de la phase adsorbée. La composition de la phase gazeuse est alors différente de la composition initiale. Inversement par simulation, la composition de la phase gazeuse est fixée au cours de l'adsorption. Cette différence peut être à l'origine de petits désaccords entre les données expérimentales et la simulation.

Pour s'affranchir de ce problème, on peut aussi étudier l'évolution de la sélectivité en fonction de la composition en xylènes dans la phase gazeuse, pour une pression totale extérieure constante. On représente alors les résultats sous forme d'un diagramme de sélectivité. L'évolution de la fraction molaire en para-xylène dans la zéolithe $x_{zéo}^{pxyl}$ en fonction de la fraction molaire en para-xylène dans le mélange gazeux x_{gaz}^{pxyl} est représentée. Les résultats obtenus par simulation pour une pression totale de gaz de 0,01 Pa et de 1000 Pa sont reportés sur la figure III.14 avec les résultats obtenus expérimentalement par Cottier *et al.*, [102].

La lecture de ce type de diagramme permet d'obtenir des informations sur la sélectivité du matériau. Ainsi si $x_{zéo}^{pxyl}$ est supérieur à x_{gaz}^{pxyl} alors le matériau est sélectif en faveur du paraxylène. La courbe est alors au-dessus de la droite d'équation $y = x$ qui est représentée en pointillés sur la figure III.14. Inversement, si $x_{zéo}^{pxyl}$ est inférieure à x_{gaz}^{pxyl} , alors la zéolithe est sélective en faveur du méta-xylène et la courbe est en dessous de la droite $y = x$.

Pour les faibles pressions, on observe expérimentalement que la sélectivité s'inverse autour de $x_{gaz}^{pxyl} = 0,5$. Pour des valeurs de $x_{gaz}^{pxyl} < 0,5$ la sélectivité est en faveur du méta-xylène alors que pour $x_{gaz}^{pxyl} > 0,5$ on observe que la sélectivité est en faveur du para-xylène. On observe le même type de comportement dans le cas de la co-adsorption de xylènes dans la zéolithe NaY, à faible pression. Cette inversion de sélectivité n'est pas reproduite par simulation. Notre modèle prédit une sélectivité toujours en faveur du para-xylène, quelle que soit la composition du mélange gazeux.

A forte pression, la sélectivité expérimentale est toujours en faveur du para-xylène quelle que

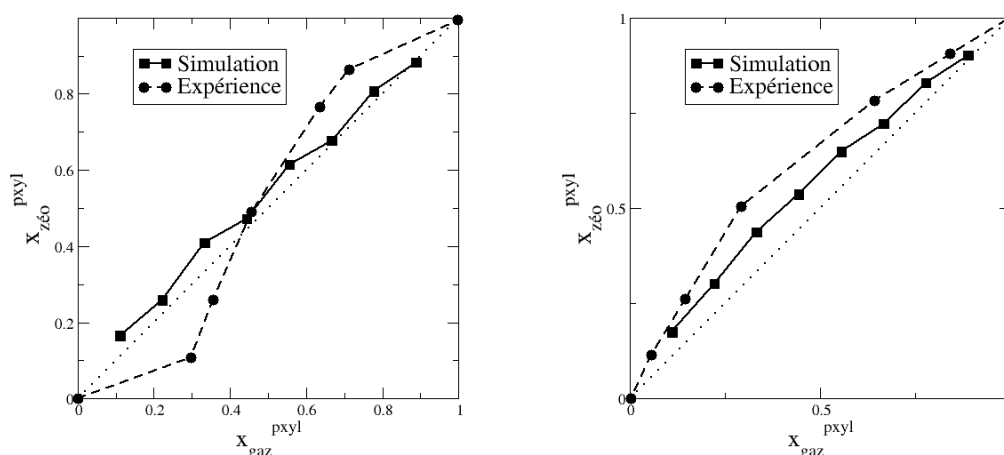


FIGURE III.14 : Évolution de la sélectivité en fonction de la composition du mélange gazeux en équilibre avec la zéolithe $Ba_{28}Y$ pour une pression totale de gaz de 0.01 Pa et 1000 Pa. Les résultats obtenus par simulation sont comparés aux résultats obtenus par Cottier *et al.*, [102].

soit la composition du mélange gazeux. Notre modèle reproduit bien cette évolution. Toutefois la sélectivité est sous-estimée pour toutes les compositions étudiées. Cela est cohérent avec les sélectivités calculées pour le mélange de composition 50 %-50 %.

III.2.2.3 Adsorption dans la zéolithe partiellement hydratée

Expérimentalement, une augmentation de sélectivité est observée dans le matériau partiellement hydraté par rapport au matériau anhydre. Afin de comprendre cette augmentation, nous avons étudié l'adsorption de xylènes purs, et de mélanges de xylènes dans une zéolithe faiblement hydratée. Nous avons comparé ces résultats aux résultats expérimentaux obtenus par l'équipe de Jean-Pierre Bellat [265]. Afin de pouvoir comparer nos résultats aux résultats expérimentaux, nous avons étudié un matériau contenant une molécule d'eau par cation, soit 28 molécules d'eau par maille. Le nombre de molécules adsorbées dans le matériau est fixe (taux d'hydratation constant). La configuration initiale de la zéolithe contenant uniquement les cations et les molécules d'eau a été obtenue en utilisant le *parallel tempering*. Aucune réorganisation des cations baryum par rapport au matériau anhydre n'a été observée. Cela est cohérent avec le cas de l'adsorption d'eau dans la zéolithe NaY, pour laquelle la réorganisation est observée pour un nombre de molécules d'eau supérieur à 100 molécules par maille [61,62]. On s'attend donc à ce que la réorganisation des cations dans la zéolithe BaY, si elle existe, ait lieu pour un nombre de molécules d'eau plus important.

III.2.2.3.1 Isotherme d'adsorption des corps purs Les isothermes d'adsorption des corps purs, calculées pour la zéolithe partiellement hydratée, sont reportées sur la figure III.15. Les résultats obtenus par simulation sont comparés aux données expérimentales obtenues par

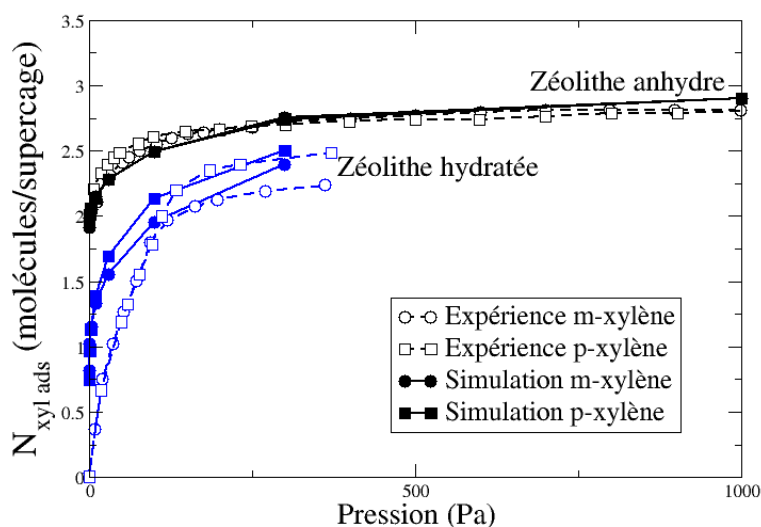


FIGURE III.15 : Isothermes d'adsorption des corps purs mesurés dans la zéolithe BaY anhydre et partiellement hydratée (28 molécules d'eau par maille). Les résultats obtenus par simulation sont comparés aux résultats expérimentaux obtenus par Moise *et al.*, [265].

Moise *et al.*, [265].

L'accord entre les expériences et les résultats de simulation est très bon. On observe que l'adsorption est moins favorable dans la zéolithe hydratée que dans la zéolithe anhydre. La quantité adsorbée à saturation est de $\sim 2,2$ molécules par supercage dans la zéolithe hydratée alors qu'elle est de $\sim 2,6$ molécule par supercage dans la zéolithe anhydre. Cette diminution est liée à la présence de molécules d'eau dans les supercages qui diminuent le volume accessible. De manière surprenante, que ce soit expérimentalement ou par simulation, la présence de molécules d'eau conduit à une diminution plus importante du nombre de molécules de méta-xylène adsorbées que du nombre de molécules de para-xylène.

On observe dans nos simulations environ 12 molécules d'eau dans les cages sodalites et 16 dans les supercages. Les molécules d'eau situées dans les supercages sont liées aux cations baryum situés en sites II. Elles gênent ainsi l'adsorption des xylènes sur les sites II. Deux vues d'une configuration typique de molécules de para-xylène à forte pression est représentée sur la figure III.16. On observe qu'une des molécules de xylène se place entre les deux cations baryum en sites II. Les deux autres molécules sont, pour l'une adsorbée sur un site II, l'autre dans une fenêtre dodécagonale. Les xylènes adsorbés sur les sites II sont décalés par la présence de molécules d'eau, ils ne sont plus, comme dans le cas de la zéolithe anhydre, quasiment parallèles à la fenêtre hexagonale de la charpente zéolithique proche du cation. L'adsorption est donc moins favorable.

III.2.2.3.2 Sélectivité d'adsorption L'évolution de la sélectivité d'adsorption en fonction du nombre de molécules de xylènes adsorbées par maille est reportée sur la figure III.17 pour

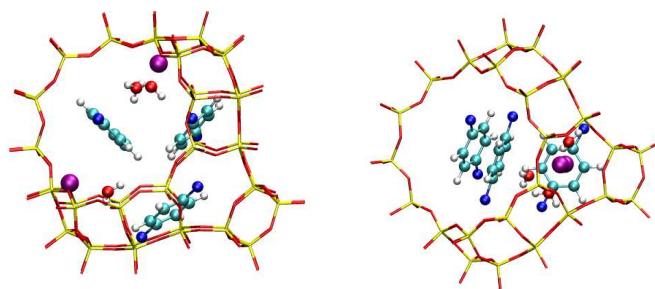


FIGURE III.16 : Représentation d'une configuration typique de para-xylène adsorbée dans la zéolithe BaY partiellement hydratée, à forte pression en para-xylène. On observe une molécule de para-xylène entre deux baryums situés en sites II. Les deux autres molécules sont situées à proximité d'un baryum situé en sites II, tout en étant gênées par la présence de molécules d'eau.

un mélange de composition 50 %-50 %. Les résultats obtenus par simulation sont comparés aux résultats expérimentaux obtenus par Moise *et al.*, [265].

On observe un bon accord entre les résultats expérimentaux et les résultats issus de la simulation, surtout à faible pression. La sélectivité d'adsorption est augmentée par la présence d'eau dans la zéolithe. Cette sélectivité passe de $\sim 1,2$ dans le matériau anhydre à $\sim 1,5$ dans le matériau partiellement hydraté. À forte pression on observe expérimentalement dans les deux matériaux une forte augmentation de la sélectivité qui n'est pas reproduite par notre modèle.

La présence de molécules d'eau modifie la nature du site d'adsorption des xylènes sur les baryum en sites II, et rend l'adsorption des molécules de para-xylène sur ces sites plus favorable que celle des molécules de méta-xylène.

III.2.3 Adsorption des xylènes dans la BaX

Nous avons étudié l'adsorption du méta- et du para-xylène dans une zéolithe de type X, la $Ba_{42}X$. Nous avons choisi ce matériau pour pouvoir comparer nos résultats aux résultats expérimentaux obtenus par Moise *et al.*, [265].

Nous avons utilisé pour la zéolithe la structure déterminée par Mellot *et al.*, [21] d'une zéolithe anhydre de type BaX.

III.2.3.1 Adsorption dans la zéolithe anhydre

III.2.3.1.1 Isothermes d'adsorption Les isothermes calculées dans la BaX sont reportées sur la figure III.18. Les résultats obtenus par simulation ainsi que ceux obtenus expérimentalement par Moise *et al.*, [265] sont représentés sur cette figure.

On observe que la quantité maximale adsorbée est de $\sim 3,3$ molécules/supercage. Ce nombre est supérieur à celui observé dans la zéolithe BaY, en accord avec les observations expérimentales. Les isothermes pour le méta-xylène et le para-xylène sont parfaitement superposées, que ce soit les isothermes expérimentales ou obtenues par simulation. À faible pression, la quantité adsorbée

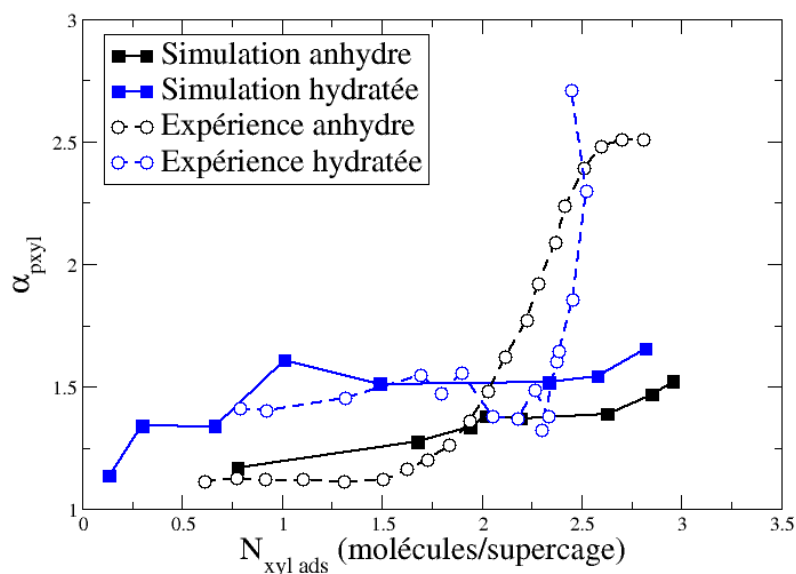


FIGURE III.17 : Évolution de la sélectivité en fonction de la composition de la pression du mélange pour un mélange m-xylène/p-xylène de composition 50 %-50 % dans la zéolithe $Ba_{28}Y$ partiellement hydratée. Les résultats obtenus par simulation sont comparés au résultats obtenus par Moise *et al.*, [265].

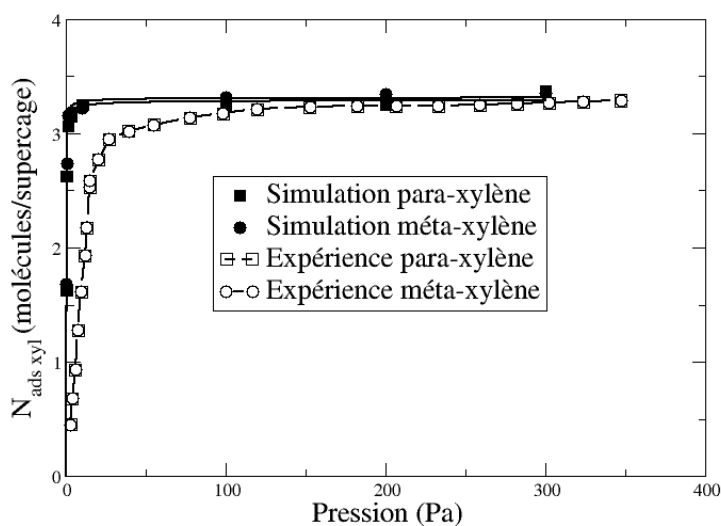


FIGURE III.18 : Isothermes d'adsorption du méta et du para-xylène dans la BaX. Les résultats obtenus par simulation ainsi que ceux mesurés expérimentalement par Moise *et al.* [265] sont représentés.

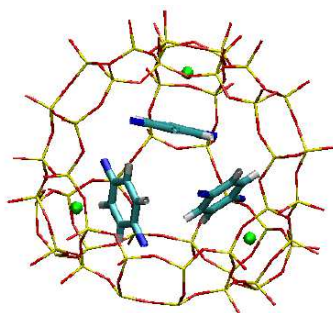


FIGURE III.19 : Représentation d'une configuration typique de la localisation des molécules de para-xylène dans la zéolithe BaX. Les trois molécules de xylène sont adsorbées sur les baryum situés en sites II.

prédite par nos simulations est surestimée, ce qui montre que l'adsorption est trop favorable dans notre modèle.

Les cations se répartissent en (16,0,26). Les molécules de xylène se placent toutes sur les cations en sites II. Les sites II sont donc les sites les plus favorables, comme dans le cas de la BaY. Une vue d'une configuration typique est représentée sur la figure III.19.

III.2.3.1.2 Sélectivité d'adsorption Comme dans le cas de la BaY, la sélectivité a été calculée en fonction du nombre total de molécules adsorbées dans la zéolithe. Les résultats obtenus par simulation et dans les expériences sont représentés dans la figure III.20.

La sélectivité mesurée est toujours en faveur du para-xylène dans les mesures expérimentales. Dans nos simulations on observe une inversion de sélectivité autour de 1 molécule/supercage. Pour un nombre de molécules inférieur à 1 molécules par supercage, elle est légèrement inférieure à 1, alors qu'elle devient supérieure à 1 pour un nombre de molécules plus important. On voit que, comme dans le cas de la BaY, malgré le fait que les isothermes des corps purs soient parfaitement superposées, on obtient une sélectivité de co-adsorption.

III.2.3.2 Adsorption dans la zéolithe partiellement hydratée

Comme dans le cas de la BaY, nous avons étudié l'adsorption et la co-adsorption de molécules de xylènes dans la zéolithe partiellement hydratée. Nous avons ajouté une molécule d'eau par cation baryum, soit 42 molécules par maille.

III.2.3.2.1 Isothermes d'adsorption Les isothermes d'adsorption en présence d'eau ont été calculées et comparées aux résultats expérimentaux de Moise *et al.* [265]. Les résultats sont reportés sur la figure III.21.

L'accord entre les résultats expérimentaux et issus de la simulation est bon. On observe comme dans le cas de BaY une diminution de la quantité adsorbée à saturation dans la zéolithe hydratée par rapport au cas de la zéolithe anhydre. La quantité adsorbée à saturation passe de $\sim 3,3$ molécules/supercage dans la zéolithe anhydre à $\sim 2,2$ molécules/supercage dans la zéolithe hydratée. Contrairement au cas de la BaY, dans la BaX hydratée les isothermes du para-xylène

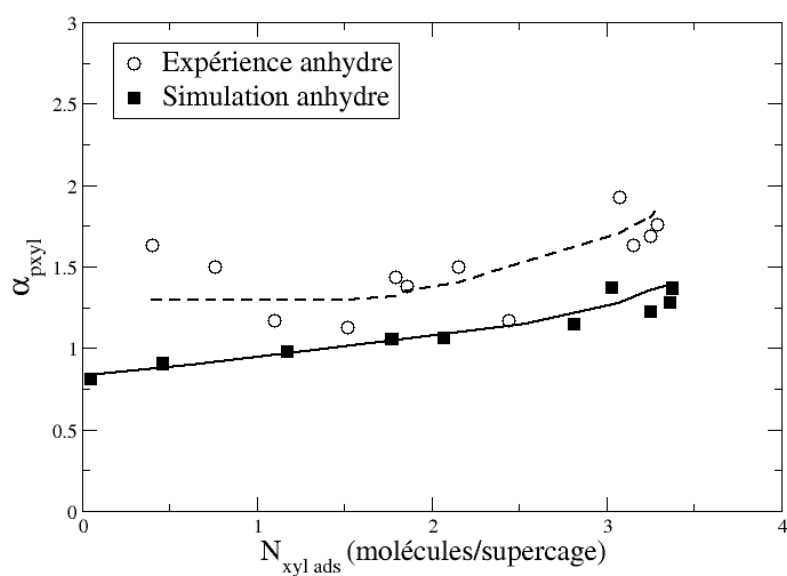


FIGURE III.20 : Sélectivité d'adsorption en faveur du para-xylène mesurée en fonction du nombre total de molécules adsorbées dans la zéolithe BaX par supercage de zéolithe. Le mélange est composé de 50 % de para-xylène et 50 % de méta-xylène. Les résultats expérimentaux obtenus par Moise *et al.* sont aussi représentés [279].

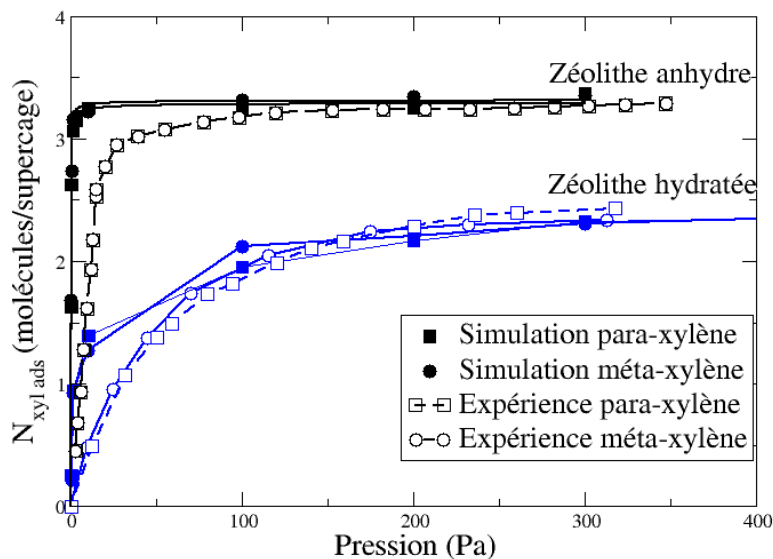


FIGURE III.21 : Isothermes d'adsorption obtenues pour l'adsorption du méta- et du para-xylènes purs dans la zéolithe BaX anhydre et partiellement hydratée. Les résultats obtenus par simulation sont comparés aux résultats mesurés expérimentalement [265].

et du méta-xylène restent pratiquement superposées que ce soit dans les résultats expérimentaux ou obtenus par simulation. Par ailleurs, l'adsorption dans la zéolithe hydratée est moins favorable que dans la zéolithe anhydre.

Les sites d'adsorption observés pour les molécules de xylène dans la BaX hydratée sont très similaires à ceux observés dans la BaY hydratée. Une configuration typique est représentée sur la figure III.22. On observe qu'une partie des molécules d'eau se placent sur les cations baryum en site II, gênant ainsi l'adsorption des molécules de xylènes sur ces cations. Les sites observés sont très similaires à ceux observés dans le cas de la BaY.

La répartition des molécules d'eau a été analysée en fonction de la quantité de xylène adsorbée (*cf.* figure III.23). On voit qu'à faible nombre de molécules de xylène adsorbées, le nombre de molécules d'eau situées dans les cages sodalites est très faible (environ 2 molécules par maille, sur 42 molécules d'eau au total). Les cations baryum qui se trouvent dans les sodalites sont situés dans les sites I dans cette zéolithe, et les molécules d'eau ne peuvent donc pas les solvater, ce qui défavorise l'adsorption de molécules d'eau dans les cages sodalites. Au cours de l'adsorption, la présence de molécules de xylène dans les supercages conduit à une augmentation du nombre de molécules d'eau dans les cages sodalites, mais celle-ci reste très faible. Ce grand nombre de molécules d'eau présentes dans les supercages explique la plus grande diminution de la quantité de xylène dans la BaX hydratée par rapport à la BaX anhydre (on passe de 3,3 molécules/supercage à 2,2 molécules/supercage) par rapport au cas de la BaY (on passe de 2,6 molécules/supercage à 2,2 molécules par supercage).

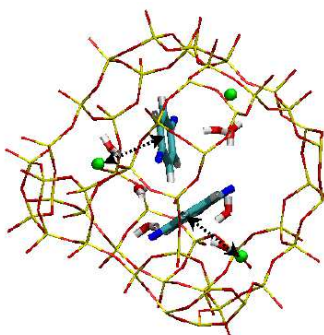


FIGURE III.22 : Représentation d'une configuration de para-xylène adsorbée dans la BaX partiellement hydratée. Les deux molécules de xylène sont adsorbées sur des baryums en sites II, mais sont gênées par la présence de molécules d'eau adsorbées sur ces mêmes sites.

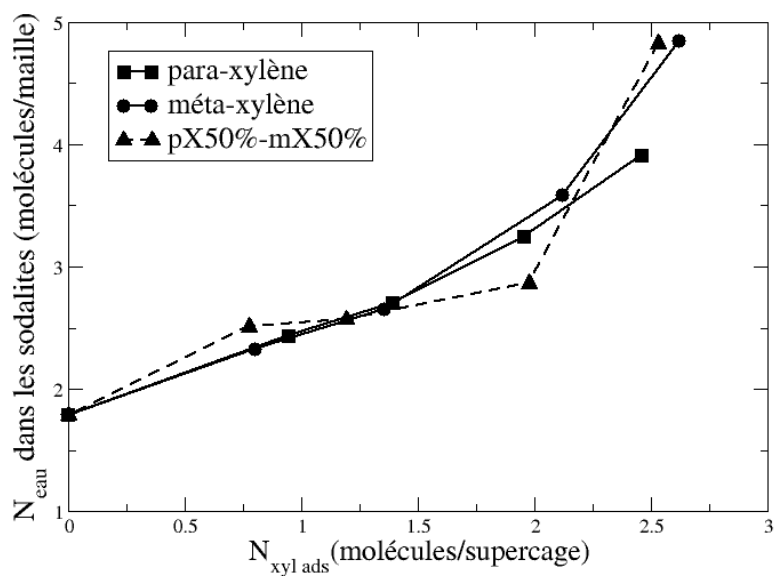


FIGURE III.23 : Localisation des molécules d'eau en fonction du nombre de molécules de xylène adsorbées par maille dans la BaX. L'évolution du nombre de molécules d'eau dans les sodalites est représentée pour l'adsorption de méta-xylène pur, de para-xylène et pour l'adsorption d'un mélange de composition 50 %-50 %.

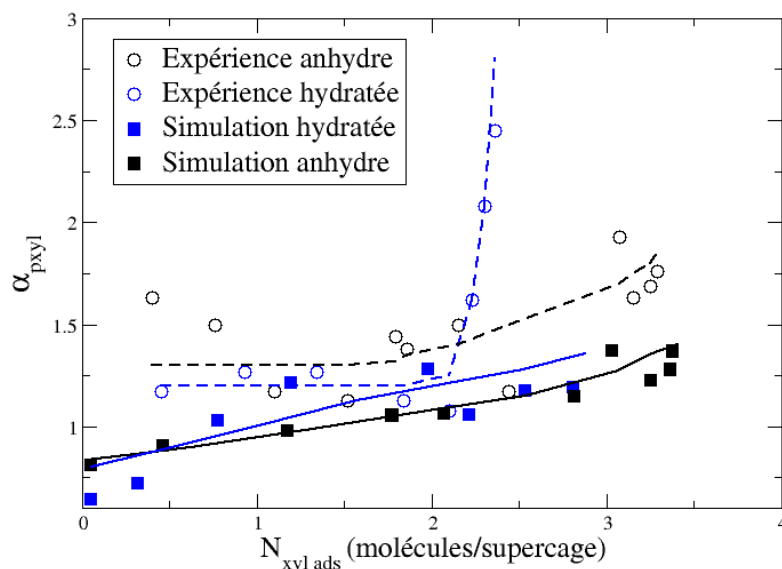


FIGURE III.24 : Évolution de la sélectivité d'adsorption d'un mélange de composition 50 %-50 % en méta- et para-xylène dans la BaX anhydre et partiellement hydratée. Les résultats obtenus par simulation sont comparés aux résultats expérimentaux [265].

III.2.3.2.2 Sélectivité d'adsorption Des équilibres de co-adsorption des xylènes ont été étudiés par simulation. Nous nous sommes uniquement intéressés au mélange de composition 50 %-50 % pour lequel des données expérimentales sont disponibles. La sélectivité d'adsorption en fonction du nombre total de molécules adsorbées est reportée sur la figure III.24. Les données expérimentales obtenues par Moise *et al.* sont aussi reportées [265].

On observe expérimentalement que la sélectivité ne varie quasiment pas lorsque l'on passe du matériau anhydre au matériau partiellement hydraté. Cette absence de variation est reproduite par nos simulations, dans lesquelles la sélectivité est quasiment la même dans le matériau anhydre et dans le matériau hydraté. À forte pression, dans le matériau hydraté, la sélectivité augmente très fortement, ce qui n'est pas reproduit par nos simulations.

Dans la BaX, contrairement au cas de la BaY, et bien que les sites d'adsorption soient similaires, les sélectivités d'adsorption ne sont pas modifiées de la même façon par la présence d'une faible quantité de molécules d'eau.

III.2.4 Adsorption des xylènes dans la KBaY

Angela Di Lella a étudié durant sa thèse des zéolithes bicationiques anhydres. Elle a montré que les potentiels qu'elle a proposés permettent de reproduire la localisation des cations dans une zéolithe bicationique. Nous avons donc souhaité utiliser notre potentiel dans le cas d'une zéolithe bicationique la KBaY, utilisée dans la séparation du para- et du méta-xylène pour des mélanges très pauvres en para-xylène. Nous avons calculé la sélectivité d'adsorption du méta et du para-

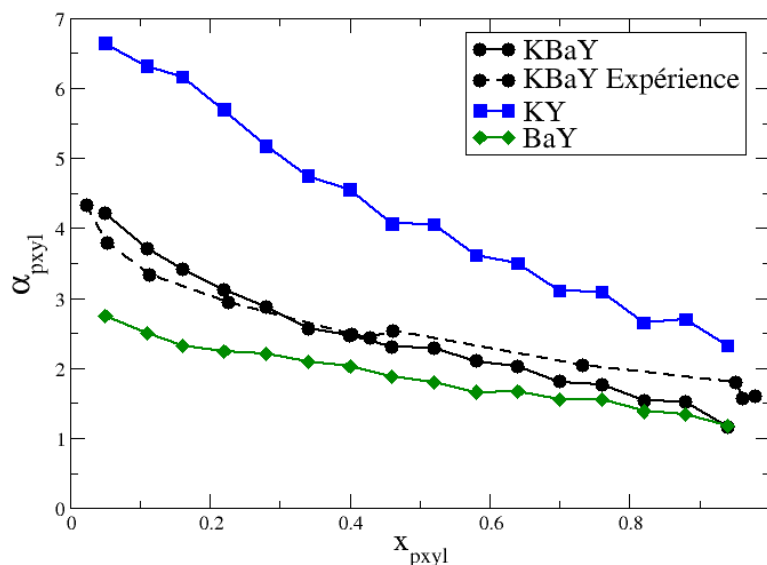


FIGURE III.25 : Sélectivité d'adsorption calculée par simulation d'un mélange de méta- et para-xylène en fonction de la composition du mélange pour une pression totale de 1000 Pa pour trois zéolithes de type faujasite : la BaY, la KY et la KBaY. Les résultats expérimentaux obtenus pour la KBaY par Hélène Tournier sont aussi représentés [280].

xylène dans la zéolithe bicationique $K_{23}Ba_{14}Y$ à haute pression et les résultats ont été comparés avec ceux obtenus par Hélène Tournier *et al.* [280]. Les résultats comparés avec les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure III.25. Les sélectivités ont aussi été calculées dans la $K_{51}Y$ et dans la $Ba_{26}Y$, qui correspondent à des rapport Si/Al presque identiques.

On observe que la sélectivité mesurée expérimentalement est très bien reproduite par la simulation. À forte fraction molaire en para-xylène, la sélectivité observée est très proche de celle observée pour la zéolithe BaY. À faible fraction molaire, on observe une sélectivité intermédiaire entre celles de la BaY et de la KY. Dans la KBaY, les sites II, sur lesquels les xylènes s'adsorbent *a priori* sont occupés par 3 cations potassium et 12 baryum. Il est donc logique d'avoir une sélectivité mixte entre celle de la KY et celle de la BaY. Une étude plus précise du mécanisme microscopique (et notamment d'éventuelles préférences d'adsorption dans les différents sites des deux isomères) permettrait de comprendre au niveau microscopique le phénomène, mais n'a pas été faite, faute de temps.

Toutefois, on voit que notre modèle permet de prédire des sélectivités d'adsorption dans un matériau plus complexe telle qu'une zéolithe bicationique.

BaY				
N _{ads,max}				
	méta-xylène		para-xylène	
	exp	sim	exp	sim
anhydre	2,8	2,9	2,8	2,9
hydratée	2,2	2,4	2,5	2,5
α_{pxyl} (2 molécules/supercage)				
	exp		Sim	
anhydre	1,36		1,35	
hydratée	1,55		1,50	
BaX				
N _{ads,max}				
	méta-xylène		para-xylène	
	exp	sim	exp	sim
anhydre	3,3	3,4	3,3	3,4
hydratée	2,4	2,3	2,5	2,4
α_{pxyl} (2 molécules/supercage)				
	exp		Sim	
anhydre	1,06		1,07	
hydratée	1,32		1,37	

TABLEAU III.2 : Comparaison de quelques données obtenues expérimentalement par l'équipe de Jean-Pierre Bellat et nos simulations.

Conclusion

Les propriétés d'adsorption des zéolithes sont utilisées dans un grand nombre d'applications de ces matériaux, comme par exemple dans le procédé de séparation. La compréhension de ces phénomènes passe par la mise en œuvre d'expériences mais aussi de simulations, qui permettent d'avoir accès notamment au détail microscopique des phénomènes étudiés.

Les méthodes de simulation et les modèles dont nous disposons permettent aujourd'hui de reproduire mais aussi de prédire les propriétés d'adsorption des matériaux. Par exemple, les phénomènes d'adsorption d'eau dans les faujasites sont maintenant bien connus. Le mouvement des cations des sites I aux sites I' au cours de l'adsorption est montré par simulation, et permet d'expliquer la présence d'une hystérésis à faible pression dans l'isotherme d'adsorption. Dans la première partie de ce chapitre, j'ai montré comment la mise en œuvre conjointe d'expériences et de simulations a permis d'obtenir des informations précises sur ce phénomène.

Les méthodes de simulation et le modèle dont nous disposons ont ensuite été appliqués au cas de l'adsorption des xylènes dans les faujasites échangées au baryum. L'optimisation d'un jeu de potentiel pour les cations baryum avec la zéolithe, mais aussi avec les molécules de xylène a été réalisée. Les résultats montrent que le potentiel permet de bien reproduire les propriétés des zéolithes contenant du baryum. Ainsi avec notre modèle on reproduit les phénomènes suivants :

- Les isothermes d'adsorption des corps purs de para- et méta-xylène sont identiques que ce soit dans la BaY ou dans la BaX. Malgré cela, on observe une sélectivité d'adsorption en faveur du para-xylène dans ces deux zéolithes. La sélectivité est plus importante dans la

BaY que dans la BaX.

- Lorsque l'on hydrate la zéolithe, on diminue la capacité d'adsorption du matériau, de manière plus importante dans la BaX que dans la BaY (mais la quantité d'eau ajoutée est plus importante). Les isothermes d'adsorption du para-xylène et du méta-xylène deviennent alors différentes dans le cas de la BaY, et restent quasiment identiques dans le cas de la BaX. La sélectivité d'adsorption en faveur du para-xylène est plus importante dans la BaY hydratée que dans la BaY anhydre, alors qu'il n'y a pas d'effet sensible résultant de l'hydratation dans le cas de la BaX.

Une analyse plus détaillée des mécanismes qui ont lieu lors de ces phénomènes est encore à mener pour expliquer les différents comportements observés. L'observation des configurations a permis de mettre en évidence quelques sites d'adsorption préférentiels des molécules de xylènes, mais une analyse plus exhaustive des résultats de la simulation reste encore à faire. On peut aussi envisager une étude énergétique, afin de différencier les effets entropiques des effets enthalpiques. Véronique Lachet a ainsi mis en évidence dans le cas de faujasites anhydres contenant des cations monovalents que les effets entropiques sont à l'origine de la sélectivité observée. Une étude préliminaire des chaleurs d'adsorption dans notre cas montre qu'elles sont très proches pour les deux isomères du xylène, ce qui suggère la même interprétation. L'effet de l'eau pourra sans doute être mieux compris par ce type d'étude.

Chapitre IV

Échange ionique

Les cations extracharpentes des zéolithes ne sont pas liés de manière « chimique » avec la charpente et peuvent donc être échangés. Cette propriété des zéolithes est connue depuis plus de cent ans et est aujourd'hui utilisée dans le traitement et l'adoucissement des eaux, notamment dans les lessives. Actuellement, 30 % des lessives commercialisées dans l'Union Européenne contiennent des zéolithes, qui sont de plus en plus utilisées pour remplacer les tripolyphosphates [281]. La zéolithe la plus utilisée est la zéolithe A, pour sa capacité à séquestrer les ions calcium des solutions aqueuses [282]. Les propriétés d'échange ionique des zéolithes sont aussi utilisées dans le traitement des déchets radioactifs afin d'éliminer certains ions radioactifs. Dans ce cadre, la zéolithe la plus utilisée est la clinoptilolite.

Au niveau industriel, les zéolithes sont moins utilisées que les résines échangeuses d'ions. Cependant, dans certains cas, elles sont plus adaptées que ces dernières, du fait de leur grande sélectivité d'échange, de leur résistance à la chaleur et aux radiations. Les propriétés d'échangeur d'ions des zéolithes sont aussi utilisées dans la majorité des synthèses de zéolithes. En effet, les matériaux synthétisés contiennent en général un seul type de cation, le plus souvent du sodium. Ces cations sont ensuite échangés pour donner une large gamme de matériaux totalement ou partiellement échangés.

Les phénomènes d'échange sont encore relativement mal compris. Pour les caractériser, on étudie expérimentalement les équilibres d'échange d'un matériau avec des solutions contenant des cations de nature différente. On trace alors ce que l'on appelle des isothermes d'échange, où le taux d'échange atteint à l'équilibre est reporté en fonction de la concentration du cation dans la solution. La forme de la courbe nous donne des indications sur l'évolution de la sélectivité de l'échange au cours de la substitution, et sur les aspects thermodynamiques du phénomène. Il n'existe pas actuellement de modèle permettant de prédire les sélectivités d'échange. Ces sélectivités dépendent du matériau considéré, du rapport Si/Al, et de la nature des cations échangés.

Les simulations des processus d'échange ionique dans les matériaux poreux sont rares. Manon Higgins *et al.* ont étudié par des minimisations d'énergie l'évolution de la structure de la zéolithe A pour différents taux d'échange. La localisation des cations extracharpentes a été déterminée [88,283]. Krishnamurthy *et al.* ont étudié par dynamique moléculaire l'échange ionique de cation lithium et calcium dans la zéolithe NaA. Cependant, la durée des simulations ne leur permet pas d'atteindre l'équilibre [284,285]. La cinétique de ce type de phénomène est en effet relativement

lente. L'approche par simulation des phénomènes d'échange et notamment l'étude des équilibres reste encore à développer. Pour la première fois, nous avons pu lors de ce travail, modéliser en utilisant la simulation Monte Carlo des isothermes d'échange.

Récemment, Angela Di Lella, dans le cadre de sa thèse, a développé et validé des potentiels d'interaction de type dispersion-répulsion pour modéliser l'interaction entre les cations extracharpentes et la charpente zéolithique. Ces potentiels testés pour reproduire la localisation des cations dans la faujasite, ainsi que les phénomènes d'adsorption d'eau, donnent de très bons résultats [61,62]. Pour la première fois, les propriétés de zéolithes bicationiques ont pu être calculées.

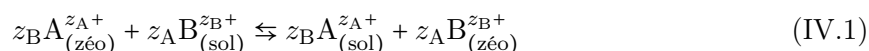
Nous proposons ici d'utiliser la méthode Monte Carlo pour calculer les propriétés thermodynamiques d'échange des zéolithes. Nous avons utilisé les potentiels développés par Angela Di Lella pour calculer les isothermes d'échange des cations alcalins dans deux faujasites de rapport Si/Al différents, une zéolithe X et une Y.

IV.1 Données expérimentales

IV.1.1 Formalisme et isothermes d'échange

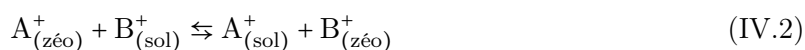
Je décris dans cette partie le formalisme que l'on utilise pour représenter les équilibres d'échange ionique en phase aqueuse. Je me limite au cas des cations monovalents qui est le cas qui nous intéresse, mais le formalisme est facilement généralisable à des cas où la charge des cations est différente de 1. Pour des questions de clarté, je ne décrirai que les cas où les ions négatifs ne peuvent pas pénétrer dans la zéolithe.

On représente en général l'équilibre d'échange ionique entre A^{z_A+} et B^{z_B+} par l'équation suivante :



où z_A et z_B sont les charges de A et B, et les indices sol et zéo indiquent que le cation considéré est dans la solution ou dans la zéolithe.

Pour des cations monovalents (le cas qui nous intéresse), on obtient :



On définit alors les fractions molaires des ions en solution :

$$x_{sol}^A = \frac{n_{sol}^A}{n_{sol}^A + n_{sol}^B} \quad (IV.3)$$

$$x_{sol}^B = \frac{n_{sol}^B}{n_{sol}^A + n_{sol}^B} \quad (IV.4)$$

et dans la zéolithe

$$x_{zéo}^A = \frac{n_{zéo}^A}{n_{zéo}^A + n_{zéo}^B} \quad (IV.5)$$

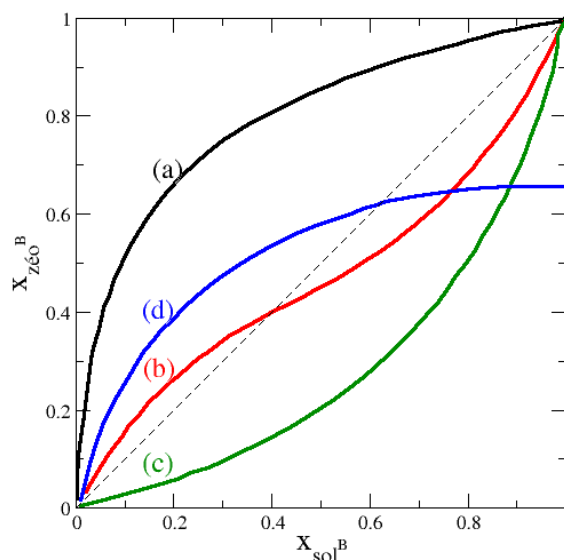


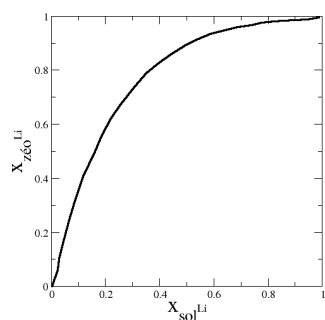
FIGURE IV.1 : Représentation des différents types d'isothermes que l'on peut obtenir expérimentalement pour les équilibres d'échange. L'isotherme (a) correspond à un cas où le matériau est sélectif pour le cation B. Dans l'isotherme (b) la sélectivité s'inverse au cours du processus d'échange. Dans l'isotherme (c) la sélectivité est toujours en faveur de A. Enfin, dans l'isotherme (d), l'échange n'est pas total.

$$x_{zéo}^B = \frac{n_{zéo}^B}{n_{zéo}^A + n_{zéo}^B} \quad (IV.6)$$

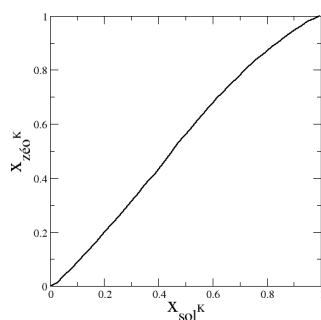
On étudie l'évolution à température constante du taux d'échange à l'équilibre (fraction molaire en B) pour différentes compositions de la solution. On peut alors, à concentration totale en cations fixée, tracer des isothermes d'échange, sur lesquels on représente le taux d'échange dans la zéolithe (la fraction molaire en B) en fonction de la fraction molaire en B dans la solution. On obtient alors un isotherme d'échange dont l'aspect est représenté sur la figure IV.1.

Ce type d'isotherme se lit comme les diagrammes de sélectivité d'adsorption dans les zéolithes. Si l'isotherme est au dessus de la droite $y = x$ alors le matériau est sélectif en faveur de B. C'est le cas de l'échange caractérisé par l'isotherme de type (a), dans toute la gamme de concentration étudiée. Si l'isotherme est en dessous de la droite $y = x$, alors le matériau est sélectif pour le cation A. C'est le cas de l'échange caractérisé par la courbe (c). On peut aussi avoir comme dans le cas (b) des changements de sélectivité au cours de l'adsorption, qui sont en général attribués à des changements de sites cationiques des cations échangés. Enfin, l'échange n'est parfois pas total comme dans le cas (c). En fonction de la nature du cation, mais aussi de la structure de la zéolithe et de son rapport Si/Al, on peut obtenir différents isothermes d'échange. La figure IV.2 représente les isothermes d'échange des cations monovalents de la première colonne de la classification périodique dans une faujasite et dans la LTA.

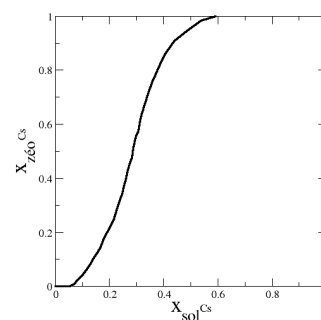
On s'aperçoit que suivant la structure et la composition du matériau, l'allure de l'isotherme change. Par exemple, la LTA est sélective en faveur du lithium alors que la faujasite Y ne l'est



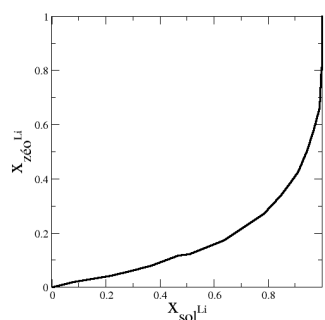
(a) LTA, NaLi



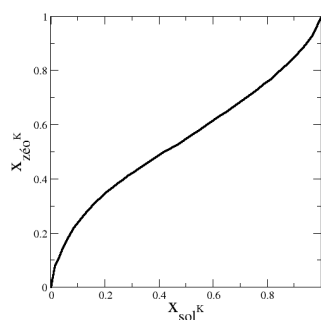
(b) LTA, NaK



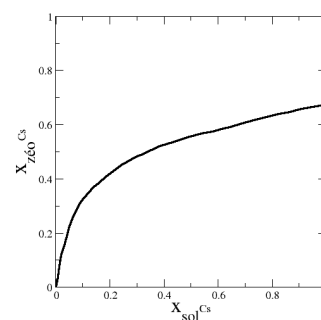
(c) LTA, NaCs



(d) FAU Y, NaLi



(e) FAU Y, NaK



(f) FAU Y, NaCs

FIGURE IV.2 : Isothermes d'échange des cations monovalents de la première colonne de la classification périodique dans la zéolithe A (en haut, [286]) et la faujasite NaY (en bas, [287]). La nature du cation ainsi que le type de matériau changent complètement l'allure de l'isotherme, et donc la thermodynamique du phénomène.

Cation	Taille (Å) [70]	zéolithe	Échange total	Amorphisation	Échange max	Réf.
Co ²⁺	0,55	X	Non	Oui	83 %	[19]
Ni ²⁺	0,69	Y	Non	Oui	75 %	[288]
Zn ²⁺	0,74	Y	Oui			[289]
Li ⁺	0,76	X et Y	Oui			[29]
Ca ²⁺	1,00	X et Y	Oui			[290, 291]
Ba ²⁺	1,35	X et Y	Oui			[66, 72]
K ⁺	1,38	X et Y	Oui			[27, 67, 69]
Rb ⁺	1,52	X et Y	Non	Non	81 et 69 %	[292]
Cs ⁺	1,67	X et Y	Non	Non	81 et 69 %	[292]

TABLEAU IV.1 : Taux maximum d'échange cationique dans la faujasite. Dans le cas des cations les plus petits on observe une amorphisation de l'échantillon avant d'atteindre l'échange total.

pas. L'échange du césium dans la LTA est complet alors qu'il est limité dans la faujasite Y. La thermodynamique de l'échange dépend donc de la nature des cations, mais aussi de la structure du matériau échangé.

On peut à partir des isothermes calculer le facteur de séparation α_A^B qui est analogue à la sélectivité que l'on calcule en adsorption :

$$\alpha_A^B = \frac{x_{zéo}^B x_{sol}^A}{x_{sol}^B x_{zéo}^A} \quad (IV.7)$$

Une valeur de α_A^B supérieure à un indique que l'échange est favorable pour B, alors qu'une valeur inférieure indique qu'il est en faveur de A.

IV.1.2 Taux d'échange maximum

Pour un même matériau, la thermodynamique de l'échange dépend de la nature du cation. Dans le cas des faujasites (auquel je vais me limiter à partir de maintenant), l'échange peut être soit complet soit incomplet. Dans certains cas, une amorphisation de l'échantillon est observée au cours de l'échange. C'est le cas pour des petits cations très chargés comme le cobalt [73]. Le tableau IV.1 regroupe les résultats concernant les échanges de différents cations dans les faujasites Y et X.

Dans le cas des cations bivalents les plus petits, l'échange n'est pas total. L'échantillon s'amorphise avant d'atteindre l'échange total. Dans le cas des cations les plus gros, l'échange total n'est jamais atteint, sans qu'aucune perte de cristallinité de l'échantillon ne soit observée.

IV.2 Méthode proposée

Nous avons proposé une méthode Monte Carlo pour calculer des isothermes d'échange. Dans cette partie, je décris la méthode, en expliquant les difficultés que nous avons rencontrées. La méthode décrite ici ne s'applique qu'à l'échange entre deux cations de même charge. Pour l'étendre

à des échanges entre cations de charges différentes, quelques développements méthodologiques supplémentaires sont nécessaires.

IV.2.1 Nouveau pas Monte Carlo

Le phénomène d'échange implique une variation du nombre de cations de la zéolithe ou du moins de leur nature, tout en maintenant le système électrostatiquement neutre. Dans le cas où on échange des cations ayant la même charge, cela revient à maintenir constant le nombre de cations^I. Le système étudié est de plus en équilibre avec une solution dans laquelle on a fixé les concentrations des ions et donc les potentiels chimiques de A^+ et de B^+ . La quantité d'eau adsorbée dans la zéolithe est elle aussi libre de fluctuer. Le système appartient donc à l'ensemble $(\mu_A, \mu_B, \mu_{\text{eau}}, N_{\text{cations}}, V, T)$ où $N_{\text{cations}} = N_A + N_B$ est le nombre total de cations dans le système, et μ_{eau} le potentiel chimique de l'eau dans la solution.

Afin de permettre aux fractions molaires des cations dans la zéolithe de varier, tout en gardant le nombre total de cations constant, nous avons implémenté un pas d'échange, similaire au pas utilisé pour les xylènes dans la faujasite. Le pas consiste à remplacer un cation de type i par un cation de type j , le cation de type j étant introduit à la position précédemment occupée par le cation de type i . C'est une destruction du cation de type i simultanée avec une insertion du cation de type j . La probabilité d'accepter le pas est donc :

$$P_{\text{acc}}(\mathcal{C}_{N_i, N_j} \rightarrow \mathcal{C}_{N_i-1, N_j+1}) = \frac{N_i}{N_j + 1} \frac{m_j^{\frac{3}{2}}}{m_i^{\frac{3}{2}}} e^{\beta(\mu_j - \mu_i)} e^{-\beta(U_{\mathcal{C}_{N_i-1, N_j+1}} - U_{\mathcal{C}_{N_i, N_j}})} \quad (\text{IV.8})$$

où m_i et m_j sont les masses des cations de type i et j . Seule la différence de potentiel chimique des cations A^+ et B^+ est nécessaire pour calculer la probabilité d'accepter le pas. Cette différence doit être calculée préalablement à la simulation. Je détaillerai la méthode que nous avons utilisée dans la section suivante.

Lors de l'échange en phase liquide que l'on étudie, la zéolithe est saturée en eau. Angela Di Lella, dans le cadre de sa thèse, s'est intéressée au phénomène d'adsorption d'eau dans des zéolithes contenant du potassium, du rubidium et du césium. Elle a montré que la quantité d'eau à saturation varie de ~ 260 molécules/maille pour une zéolithe contenant uniquement du sodium à ~ 230 molécules/maille pour une zéolithe complètement échangée au potassium. Le nombre de

I. Pour échanger des cations de charges différentes, il faut modifier un peu le pas d'échange. Prenons par exemple le cas d'un cation monovalent qu'on échange avec un cation bivalent. Le pas d'échange doit garder la neutralité du système et être microréversible. On doit donc échanger deux cations monovalents par un cation bivalent. On a alors la combinaison dans le même pas d'un pas d'échange du cation monovalent par un cation bivalent et d'un pas d'insertion/destruction du cation monovalent. On peut alors implémenter le pas de la manière suivante :

- Pour l'échange de deux cations monovalents par un cation bivalent, on choisit aléatoirement deux cations monovalents dans la boîte de simulation et on les enlève de la boîte. On insère alors le cation bivalent dans l'une des deux positions, choisie aléatoirement,
- Le pas inverse est un peu plus compliqué. On commence par remplacer le cation bivalent par un cation monovalent. On insère le deuxième cation monovalent dans une position choisie aléatoirement. Cette insertion a très peu de chance d'être acceptée. En effet, on est dans un système où la densité de molécules est importante, et donc la probabilité de trouver une position favorable est faible. De plus, dans le cas des cations extracharpentes, les sites favorables sont très localisés, ce qui réduit d'autant plus la probabilité de tirer aléatoirement la position d'un de ces sites. Il sera donc nécessaire d'utiliser des biais efficaces.

molécules d'eau dans la zéolithe est donc susceptible de varier au cours de l'échange.

Afin d'étudier l'effet des fluctuations de la quantité d'eau sur les isothermes d'échange, plusieurs simulations ont été lancées pour calculer l'isotherme d'échange de la NaX par le lithium^I. Dans la première, la quantité d'eau est libre de fluctuer au cours de l'échange. Nous avons ensuite calculé les isothermes d'échange à quantité d'eau fixée pour deux quantités d'eau différentes : 230 et 270 molécules par maille. Dans les trois cas, l'isotherme obtenue est identique. Nous avons donc choisi de fixer la quantité d'eau dans le système pour accélérer la convergence en augmentant le nombre de pas d'échange dans la simulation.

IV.2.2 Calcul des potentiels chimiques

Le calcul des potentiels chimiques de A et B, ou du moins la différence de potentiel chimique entre A et B est nécessaire pour effectuer une simulation. Dans cette section je présente la méthode introduite par Sindzingre *et al.* que nous avons utilisée pour calculer la différence de potentiel chimique [293,294] en phase liquide. Cette méthode est basée sur la méthode d'insertion de Widom [295,296].

IV.2.2.1 Méthode d'insertion de Widom

La méthode d'insertion de Widom est une méthode très astucieuse pour calculer des potentiels chimiques par simulation [295,296]. Pour plus de clarté, je détaillerai ici la méthode de Widom appliquée au cas d'un système contenant un seul type de molécule. La méthode est aisément généralisable dans le cas d'un système contenant plusieurs types de particules. On calcule le potentiel chimique μ de l'espèce présente. Je détaille ici la méthode de Widom utilisée dans l'ensemble (N, V, T) .

La thermodynamique nous donne une relation entre le potentiel chimique et l'énergie libre F :

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V, T} \quad (\text{IV.9})$$

Or F peut se calculer à partir de la fonction de partition du système dans l'ensemble (N, V, T) :

$$F(N, V, T) = -k_B T \ln Q_{(N, V, T)} \quad (\text{IV.10})$$

D'après l'équation IV.9 dans la limite où N est grand on peut écrire :

$$\mu = F(N+1, N, V, T) - F(N, V, T) = -k_B T \ln \left(\frac{Q_{(N+1, V, T)}}{Q_{(N, V, T)}} \right) \quad (\text{IV.11})$$

On peut alors décomposer le potentiel chimique en deux termes :

$$\begin{aligned} \mu &= -k_B T \ln \frac{V}{N+1} \Lambda - k_B T \ln \left(\frac{\int \dots \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{N+1} e^{-\beta U(N+1, V, T)}}{\int \dots \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U(N, V, T)}} \right) \\ &= \mu_{\text{id}} + \mu_{\text{ex}} \end{aligned} \quad (\text{IV.12})$$

I. C'est le cas qui converge le plus facilement.

où μ_{id} représente la contribution du gaz idéal au potentiel chimique et μ_{ex} le potentiel chimique d'excès. μ_{id} est calculable analytiquement.

On peut réécrire la partie d'excès sous la forme :

$$\begin{aligned}\mu_{\text{ex}} &= -k_{\text{B}}T \ln \left(\frac{\int d\mathbf{r}_{\mathbf{N}+1} e^{-\beta u(N+1)} \int \dots \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{\mathbf{N}} e^{-\beta U(N,V,T)}}{\int \dots \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{\mathbf{N}} e^{-\beta U(N,V,T)}} \right) \\ &= -k_{\text{B}}T \int d\mathbf{r}_{\mathbf{N}+1} \left\langle e^{-\beta u(N+1)} \right\rangle_{(N,V,T)}\end{aligned}\quad (\text{IV.13})$$

où $u(N+1)$ est l'énergie de la molécule $N+1$, c'est à dire la somme des énergies d'interaction entre la molécule $N+1$ et les autres. Le terme $\langle \dots \rangle_{(N,V,T)}$ représente la moyenne dans l'ensemble (N,V,T) . Il peut être évalué par une simulation de type Monte Carlo dans l'ensemble (N,V,T) . La méthode est assez simple. On fait une simulation de type Monte Carlo standard du système dans l'ensemble (N,V,T) . De temps en temps on insère une particule dans une position choisie aléatoirement. On calcule alors l'énergie de la particule insérée et on évalue le terme $e^{-\beta u(N+1)}$. On retire la particule insérée et on continue la simulation. À la fin de la simulation on calcule la moyenne du terme exponentiel sur toutes les positions d'insertion essayées. Il faut bien noter que l'insertion n'est que « fictive », la particule sert de sonde mais n'est pas vraiment insérée, et le nombre de particules du système ne varie pas. Cette méthode est relativement simple à implémenter mais longue à converger, en particulier dans le cas des phases denses.

Il existe une variante de la méthode d'insertion de Widom qui consiste à remplacer l'insertion fictive par une destruction fictive. On peut alors évaluer le potentiel chimique en évaluant l'énergie moyenne de la particule supprimée.

La méthode d'insertion consiste à insérer (fictivement) une particule du type de l'espèce dont on veut évaluer le potentiel chimique. Dans notre cas, cette espèce est chargée, il s'agit d'un cation. Si on insère cette particule, le système n'est plus neutre. La méthode n'est donc pas applicable directement au cas des espèces chargées. Cependant, on n'a besoin que de la différence de potentiel chimique entre les deux espèces et pas du potentiel chimique de chaque espèce. On peut alors appliquer une variante de la méthode de Widom introduite par Sindzingre *et al.* pour calculer des différences de grandeurs thermodynamiques d'excès entre deux espèces d'un mélange [293, 294].

IV.2.2.2 Échange

La méthode introduite par Sindzingre *et al.* permet de calculer des différences de grandeurs thermodynamiques d'excès entre deux espèces A et B d'un mélange et notamment leur différence de potentiel chimique. Notons A et B les deux espèces chimiques auxquelles on s'intéresse.

Cette fois, on introduit un pas fictif qui consiste en une substitution de A en B. Ce pas consiste à simultanément insérer une particule de type B et à supprimer une particule de type A. On peut alors évaluer la différence d'énergie $\Delta u^{\text{A}^- \text{B}^+}$ qui est la différence d'énergie entre la configuration contenant le cation A et la configuration contenant le cation B.

On peut alors, comme précédemment, écrire la différence de potentiel chimique :

$$\mu_{\text{B}} - \mu_{\text{A}} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_{\text{B}}} \right)_{V,T,N_{\text{A}}} - \left(\frac{\partial F}{\partial N_{\text{A}}} \right)_{V,T,N_{\text{B}}}\quad (\text{IV.14})$$

Dans la limite thermodynamique on peut écrire :

$$\mu_B - \mu_A = \left(\frac{\partial F}{\partial N_B} \right)_{V,T,N_A-1} - \left(\frac{\partial F}{\partial N_A} \right)_{V,T,N_B} \quad (\text{IV.15})$$

Donc on obtient pour $\mu_B - \mu_A$:

$$\begin{aligned} \mu_B - \mu_A &= F_{N_A-1, N_B+1, V, T} - F_{N_A-1, N_B, V, T} - (F_{N_A, N_B, V, T} - F_{N_A-1, N_B, V, T}) \\ &= F_{N_A-1, N_B+1, V, T} - F_{N_A, N_B, V, T} \\ &= -k_B T \ln \left(\frac{Q_{N_A-1, N_B+1, V, T}}{Q_{N_A, N_B, V, T}} \right) \end{aligned} \quad (\text{IV.16})$$

On peut de la même façon que précédemment montrer facilement que :

$$\frac{Q_{(N_A-1, N_B+1, V, T)}}{Q_{(N_A, N_B, V, T)}} = \left(\frac{m_B}{m_A} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{N_A}{N_B + 1} \left\langle \exp(-\beta \Delta u^{A^-, B^+}) \right\rangle_{(N_A, N_B, V, T)} \quad (\text{IV.17})$$

On obtient donc :

$$\mu_{B, \text{ex}} - \mu_{A, \text{ex}} = -k_B T \ln \left\langle \exp(-\beta \Delta u^{A^-, B^+}) \right\rangle_{(N_A, N_B, V, T)} \quad (\text{IV.18})$$

Ce terme peut être évalué de manière simple en faisant des échanges fictifs de A en B dans le système et en évaluant la différence d'énergie entre ces deux configurations.

De la même manière, on peut évaluer la différence de potentiel chimique entre B et A en échangeant cette fois B par A. On obtient alors de manière similaire :

$$\mu_{A, \text{ex}} - \mu_{B, \text{ex}} = k_B T \ln \left\langle \exp(-\beta \Delta u^{A^+, B^-}) \right\rangle_{(N_A, N_B, V, T)} \quad (\text{IV.19})$$

Les deux équations IV.18 et IV.19 doivent conduire au même résultat. C'est un bon test pour vérifier la convergence des calculs.

Nous avons appliqué cette méthode pour calculer la différence de potentiel chimique entre le sodium et le potassium. Les données expérimentales d'équilibres d'échange ionique dont nous disposons concerne des solutions de concentration totale en cations de 0,1 mol/L. Cela représente 2 cations pour 1000 molécules d'eau. Les calculs de potentiel chimique sont alors très longs à converger. Nous n'avons pas réussi à atteindre l'équilibre après 15 jours de calcul sur 8 processeurs.

Nous ne sommes pas parvenus à faire converger ce type de calcul pour les autres cations qui nous intéressent. Nous avons donc utilisé une autre méthode, indirecte pour calculer la différence de potentiel chimique.

IV.2.2.3 Calcul indirect

On ne cherche pas à calculer la valeur de la différence de potentiel chimique en tant que telle mais la correspondance entre les valeurs de potentiel chimique dans la solution et les concentrations en cation dans la solution correspondante. L'idée de la méthode est de remplacer le calcul des potentiels chimiques à partir des concentrations des solutions, par un calcul de concentration à partir des potentiels chimiques. Au lieu d'imposer les concentrations des cations dans

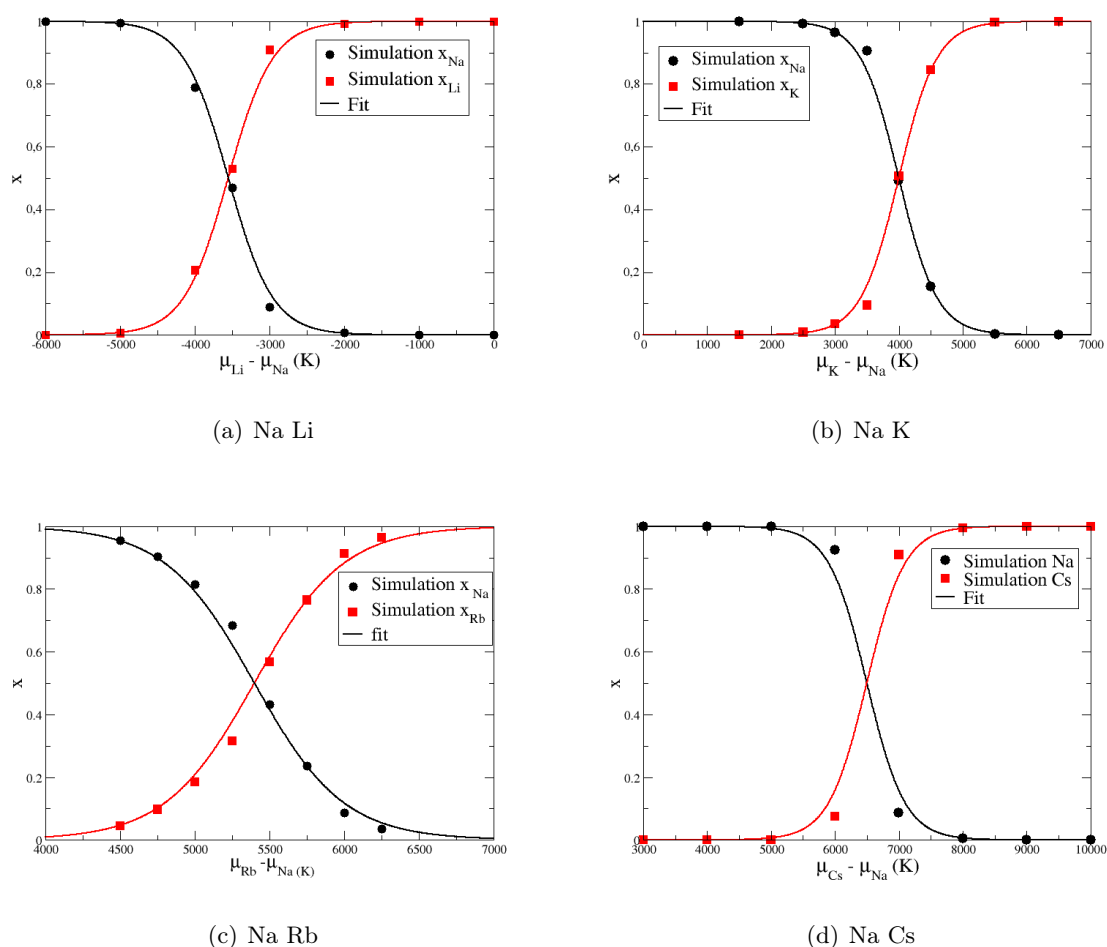


FIGURE IV.3 : Fractions molaires des cations dans la solution en fonction de la différence de potentiel chimique entre les cations. Les résultats sont approchés par l'équation IV.21. La concentration totale en cation est de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

le système on impose la différence de potentiel chimique entre les cations. On calcule alors les concentrations moyennes en cation dans la boîte de simulation.

Les simulations sont menées pour plusieurs valeurs de différences de potentiel chimique entre A et B. On fait varier la concentration en A et B dans le système, tout en maintenant la concentration totale constante, pour cela on utilise le pas d'échange présenté dans la partie IV.2.1. La concentration moyenne de chacun des ions est alors relevée.

Les résultats obtenus pour les différents couples Na/cation pour une solution de concentration totale en cation de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sont reportés sur la figure IV.3. Dans chaque solution, le contre ion considéré est toujours l'ion chlorure. Le potentiel utilisé pour le contre ion est issu du travail de Dang [297]. Les paramètres sont reportés dans le tableau IV.2. Ces paramètres sont ensuite combinés avec les autres potentiels que nous utilisons grâce aux règles de combinaison de Lorentz-Berthelot.

Les potentiels chimiques des deux espèces peuvent s'exprimer en fonction des coefficients

	σ (Å)	ε (K)
$\text{Cl}^- \cdots \text{Cl}^-$	4,45	50,28

TABLEAU IV.2 : Paramètres d'interaction pour le potentiel de Lennard-Jones utilisé pour modéliser l'interaction de type dispersion-répulsion entre deux ions chlorures. Ces paramètres sont issus du travail de Dang *et al.* [297].

Cations	$\Delta\mu^0 + \Delta\mu(\text{ex})$ (K)
Li^+	-3550
K^+	4000
Rb^+	5400
Cs^+	6500

TABLEAU IV.3 : Valeurs de la constante $\Delta\mu(\text{ex}) = \mu_{\text{M}}(\text{ex}) - \mu_{\text{Na}}(\text{ex})$ obtenue lors du calcul du potentiel chimique (*cf.* équation IV.21) .

d'activité γ_{A} de A et γ_{B} de B en solution.

$$\begin{aligned}\mu_{\text{A}} &= \mu_{\text{A}}^0 + RT \ln(\gamma_{\text{A}} x_{\text{A}}) \\ \mu_{\text{B}} &= \mu_{\text{B}}^0 + RT \ln(\gamma_{\text{B}} x_{\text{B}})\end{aligned}\tag{IV.20}$$

On obtient alors l'expression suivante pour la différence de potentiel chimique :

$$\begin{aligned}\mu_{\text{B}} - \mu_{\text{A}} &= \mu_{\text{B}}^0 - \mu_{\text{A}}^0 + RT \ln\left(\frac{\gamma_{\text{B}} x_{\text{B}}}{\gamma_{\text{A}} x_{\text{A}}}\right) \\ &= \mu_{\text{B}}^0 - \mu_{\text{A}}^0 + RT \ln\left(\frac{\gamma_{\text{B}}}{\gamma_{\text{A}}}\right) + RT \ln\left(\frac{x_{\text{B}}}{x_{\text{A}}}\right) \\ &= \Delta\mu^0 + \Delta\mu(\text{ex}) + RT \ln\left(\frac{x_{\text{B}}}{x_{\text{A}}}\right)\end{aligned}\tag{IV.21}$$

On peut parfaitement utiliser cette dernière équation pour modéliser les points obtenus par simulation en considérant le terme d'excès constant^I. On obtient alors pour chacun des couples sodium/cation une valeur du terme $\Delta\mu^0 + \Delta\mu(\text{ex})$. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau IV.3.

La différence de potentiel chimique augmente avec la taille du cation. La comparaison de ces valeurs avec des valeurs expérimentales n'est pas évidente. Les valeurs expérimentales sont en général mesurées par rapport à des références différentes pour les différents cations. On ne peut donc pas calculer directement la différence de potentiel chimique standard.

I. Il existe des modèles pour calculer ce terme d'excès en fonction de la nature de cation. Dans le modèle de Debye-Huckel, qui est un modèle classique très simple, le coefficient d'activité d'un ion dépend de la force ionique de la solution et de la charge de l'ion. Ici, on est à concentration en ions monovalents constante, donc la force ionique de la solution est constante. Dans ce cas, le coefficient d'activité prédit par le modèle ne varie pas en fonction des concentrations relatives.

IV.3 Résultats

En utilisant la méthode présentée précédemment nous avons calculé les isothermes d'échange des cations monovalents dans deux zéolithes de type faujasite : la Na_{52}Y et la Na_{86}X . Les résultats ont été comparés avec des résultats expérimentaux obtenus par Sherry [287].

IV.3.1 Cas des zéolithes Y

IV.3.1.1 Influence du potentiel

En calculant les isothermes d'adsorption, nous nous sommes rendus compte que les résultats sont très sensibles aux termes de champs de force choisis et notamment aux termes d'interaction croisés entre le cation et l'eau. Ce terme influence entre autre la valeur de la constante obtenue dans l'expression du potentiel chimique en fonction de la composition de la solution (*cf.* équation IV.21).

Par exemple, dans le cas de l'échange de la zéolithe faujasite Na_{52}Y par une solution de concentration totale en ion de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, l'isotherme calculée montre que notre modèle conduit à une surestimation de la quantité d'ions sodium échangés pour toutes les fractions molaires en potassium dans la solution (*cf.* Figure IV.4).

Nous avons réajusté le terme d'interaction entre le potassium et l'eau pour avoir une meilleure correspondance entre les données expérimentales et les résultats de simulation. Les termes d'interactions de type dispersion-répulsion entre le cation et l'eau utilisés pour la première simulation sont obtenus en combinant le terme d'interaction entre deux cations, et les termes du centre de force donnés par le potentiel TIP4P. Le potentiel obtenu a été testé par Dang *et al.* [298] pour reproduire les propriétés de solutions de chlorure de sodium. Les termes obtenus pour les autres cations et proposés par Angela Di Lella n'ont été validés sur aucune donnée expérimentale. Ils sont uniquement obtenus à partir des propriétés physiques des cations.

Nous avons donc réajusté le terme d'interaction de type dispersion-répulsion entre deux cations potassium. Les nouveaux paramètres ont ensuite été combinés avec les termes du potentiel TIP4P utilisés pour l'eau. Les nouveaux paramètres de potentiel sont reportés dans le tableau IV.4. On s'aperçoit que la constante obtenue dans l'expression du potentiel chimique en fonction de la composition de la solution est très sensible à la valeur des termes d'interaction potassium-eau. Les résultats obtenus avec les deux potentiels, celui obtenu par la procédure proposée par Angela, et le potentiel réajusté sont reportés sur la figure IV.4. L'accord entre l'expérience et les résultats de simulation est meilleur en utilisant le potentiel réajusté.

Ces termes de potentiel d'interaction entre les molécules d'eau et les cations sont relativement délicats à ajuster. En général on les ajuste sur les propriétés structurales ou thermodynamiques des solutions aqueuses de cations, ou sur des données d'adsorption d'eau dans les zéolithes cationiques. L'ajustement nécessite que des données expérimentales soient disponibles. Comme nous l'avons vu, les isothermes d'échange ioniques sont sensibles à la valeur des paramètres utilisés. On peut alors imaginer ajuster ces termes de potentiel pour reproduire des phénomènes d'échange. C'est ce que nous avons fait dans le cas du potassium. Nous ne l'avons toutefois pas fait dans les cas des autres cations étudiés (lithium, rubidium et césium). Les résultats obtenus sont alors le plus souvent qualitatifs. Toutefois, nous verrons par la suite que l'ensemble des

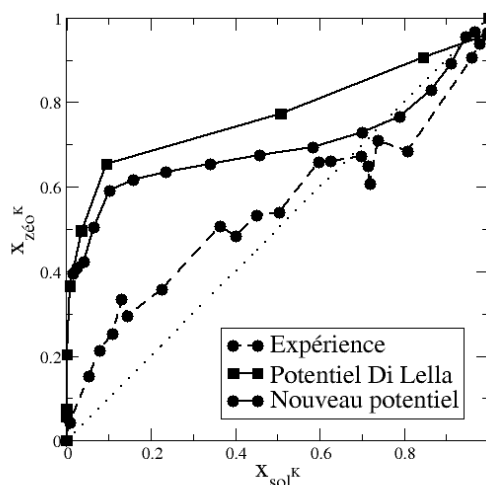


FIGURE IV.4 : Isotherme d'échange de la Na_{52}Y avec du potassium. L'isotherme obtenue avec les potentiels développés par Angela Di Lella est représentée par la courbe noire avec des symboles carrés. Les résultats expérimentaux obtenus par Sherry sont aussi représentés [292].

paramètres de potentiel que nous utilisons permettent de reproduire les grandes tendances du phénomène de manière très satisfaisante.

		σ (Å)	ε (K)	$\Delta\mu^0 + \Delta\mu(\text{ex})$
$\text{K}^+ \dots \text{K}^+$	Ce travail	2,82	62	3250
$\text{K}^+ \dots \text{K}^+$	Thèse Angela [61]	2,907	57,54	4000

TABLEAU IV.4 : Potentiel de type dispersion-répulsion utilisé pour l'interaction entre deux cations potassium. Le deuxième jeu a été ajusté pour mieux reproduire l'isotherme d'échange. La différence de potentiel chimique entre Na et K est très sensible aux termes de potentiel.

IV.3.1.2 Isothermes d'échange

En utilisant ces potentiels, nous avons calculé les isothermes d'échange de la NaY par des cations alcalins. La procédure suivie est la suivante. On souhaite calculer pour différentes compositions de la solution la quantité de cations échangée dans la zéolithe. Pour chaque composition de la solution que l'on souhaite étudier, on calcule la différence de potentiel chimique $\Delta\mu$ entre les deux cations pour cette composition à partir de l'équation IV.21. On impose alors cette différence de potentiel chimique au système, et on calcule la quantité de cations échangés dans la zéolithe en utilisant le pas d'échange dont la probabilité d'acceptation est exprimée dans l'équa-

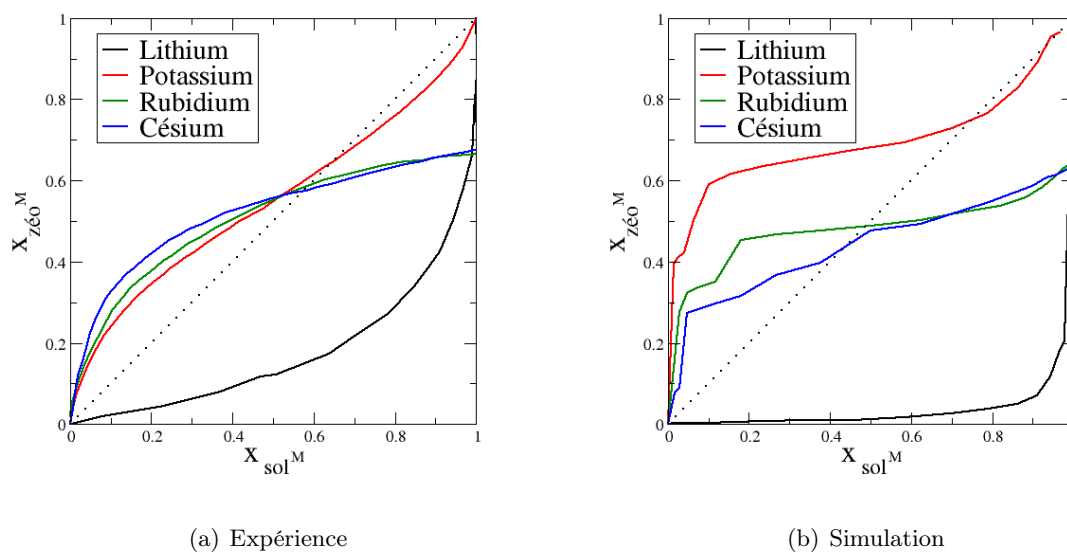


FIGURE IV.5 : Représentation des isothermes d'échange obtenues expérimentalement et par simulation pour la zéolithe NaY.

tion IV.8. Pour accélérer la convergence nous avons utilisé le *parallel pressure* entre les différentes boîtes de simulation. De plus, les configurations initiales utilisées sont issues de configurations de matériaux hydratés partiellement échangés.

IV.3.1.2.1 Tendances générales Les isothermes d'échange obtenues pour les différents cations alcalins obtenus expérimentalement et par simulation sont représentés sur la figure IV.5. Ces isothermes sont les isothermes obtenues lors de l'échange de la NaY avec une solution de concentration totale en ions alcalins de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'accord entre l'expérience et la simulation est très bon. Toutes les tendances sont reproduites par simulation. L'isotherme d'échange de la NaY avec du lithium montre que l'échange par du lithium est toujours défavorable. Dans le phénomène d'échange de la NaY avec du potassium, on observe une inversion de sélectivité ; l'échange est favorable pour des faibles fractions molaires en potassium dans la solution, et défavorables pour des fortes fractions molaires en potassium. Enfin dans le cas du rubidium et du césium, l'échange n'est pas total.

On remarque que les potentiels dont nous disposons permettent de bien reproduire les différents isothermes d'échange pour les cations étudiés. Même si les résultats ne sont pas complètement quantitatifs, les tendances sont bien reproduites. Il faut noter que pour bien reproduire les phénomènes d'échange ionique dans les zéolithes, il faut utiliser des potentiels qui modélisent de manière satisfaisante, à la fois les phénomènes ayant lieu dans la zéolithe (et notamment la localisation des cations), mais aussi le comportement des solutions aqueuses contenant les cations. Les écarts entre l'expérience et la simulation peuvent ainsi venir des termes de potentiel utilisés pour les cations, mais aussi d'un décalage en potentiel chimique par rapport au potentiel expérimental, comme nous l'avons vu précédemment dans le cas du potassium.

IV.3.1.2.2 Comparaison avec l'expérience Les isothermes obtenues pour chacun des cations pour les isothermes d'échange des différents cations sont reportées sur la figure IV.6. Les résultats expérimentaux obtenus par Sherry pour ce matériau sont reportés sur le même graphique [292]. L'accord entre les résultats expérimentaux et issus de la simulation est bon.

L'isotherme d'échange avec le lithium montre que le phénomène d'échange est très sélectif en faveur du sodium quelle que soit la fraction molaire en lithium dans la solution. L'isotherme du potassium montre un changement de sélectivité pour $x_{\text{sol}}^K = 0,6$ qui est reproduit par simulation. En effet, dans l'isotherme calculé, on observe ce changement de sélectivité pour une fraction molaire autour de $x_{\text{sol}}^K = 0,75$. Les isothermes obtenues pour le rubidium et le césium sont très similaires. On observe que la sélectivité de l'échange est en faveur du césium ou du rubidium pour les échanges avec des solutions de faible fraction molaire en rubidium ou césium. La sélectivité de l'échange s'inverse ensuite autour de $x_{\text{sol}}^M = 0,5$. Dans les deux cas l'échange n'est pas total. La fraction molaire maximale en rubidium ou en césium dans la zéolithe est d'environ 0,65. Dans les deux cas l'accord avec l'expérience est très bon.

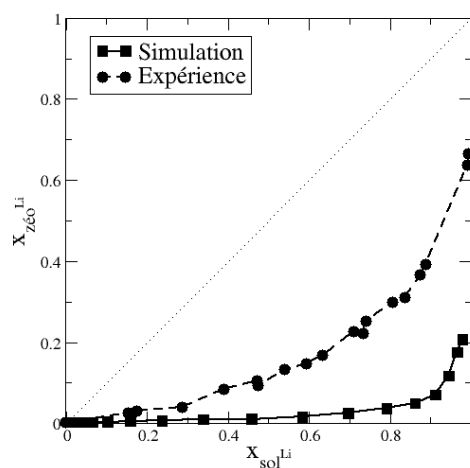
IV.3.1.3 Localisation des cations

IV.3.1.3.1 Résultats Afin de comprendre la forme des isothermes d'échange, nous avons analysé l'évolution de la localisation des cations au cours de l'échange. Cela permet d'avoir des informations intéressantes sur les mécanismes d'échange.

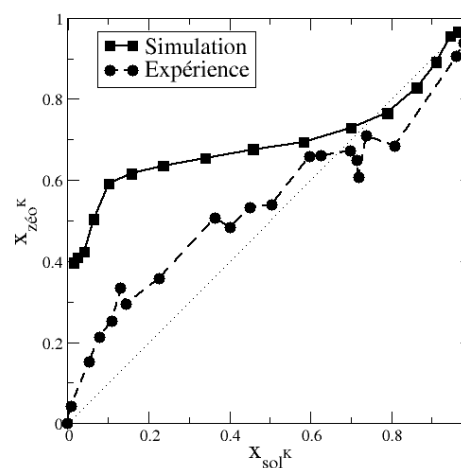
Pour chaque simulation nous avons calculé la répartition moyenne sur les différents sites cristallographiques cationiques, des deux types de cations étudiés, le sodium et le cation d'échange. Les résultats obtenus pour les différents cations sont reportés sur les figures IV.7, IV.8, IV.9 et IV.10.

Les résultats concernant l'échange de la zéolithe NaY par une solution contenant du lithium sont reportés dans la figure IV.7. L'échange dans la NaY du lithium est très sélectif en faveur du sodium (la courbe est très en dessous de la droite d'équation $y = x$). Les cations lithium introduits se placent uniquement en site I'. Ils n'occupent ni les sites I ni les sites II. Cette localisation des cations lithium est en bon accord avec les données de la littérature. Les rares études de zéolithes de type NaLiY montrent que le lithium occupe uniquement les sites I' et II, avec (contrairement au cas du sodium) une occupation des sites II qui n'est pas totale [299,300]. Les sodium échangés sont les sodium situés dans les sites I, I' et II. Les sites I sont laissés complètement vides à la fin de l'échange. Les trois types de sites sont dépeuplés sans que l'on discerne de nette préférence de dépeuplement d'un site par rapport à un autre.

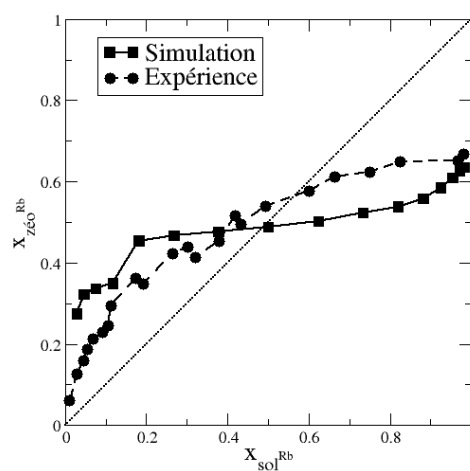
La localisation des cations au cours de l'échange dans la NaY par du potassium est reportée sur la figure IV.8. Contrairement au lithium, l'échange est sélectif en faveur du potassium. Le potassium occupe les sites I, I', II et II'. Cette localisation est en accord avec les résultats obtenus par Angela Di Lella pour différentes zéolithes hydratées [61]. Les sites I occupés par les cations sodium dans la zéolithe non échangée sont immédiatement remplacés par des cations potassium. Cela montre la forte affinité du potassium pour les sites I. Le nombre de potassium dans les sites I augmente jusqu'à atteindre 14 sites I occupés. Cette forte affinité du potassium pour les sites I avait déjà été soulignée par Angela Di Lella lors de l'étude de zéolithes bicationiques contenant du sodium et du potassium. Le potentiel que nous utilisons pour l'interaction



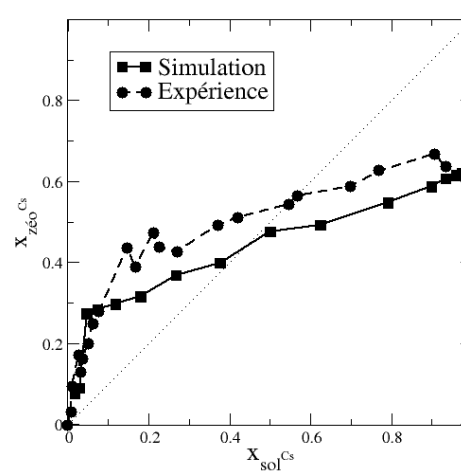
(a) Li



(b) K



(c) Rb



(d) Cs

FIGURE IV.6 : Isothermes d'échange obtenues par simulation dans la NaY. La concentration totale en cations dans la solution est prise égale à 0,1 M. Les résultats obtenus expérimentalement par Sherry sont aussi représentés [292].

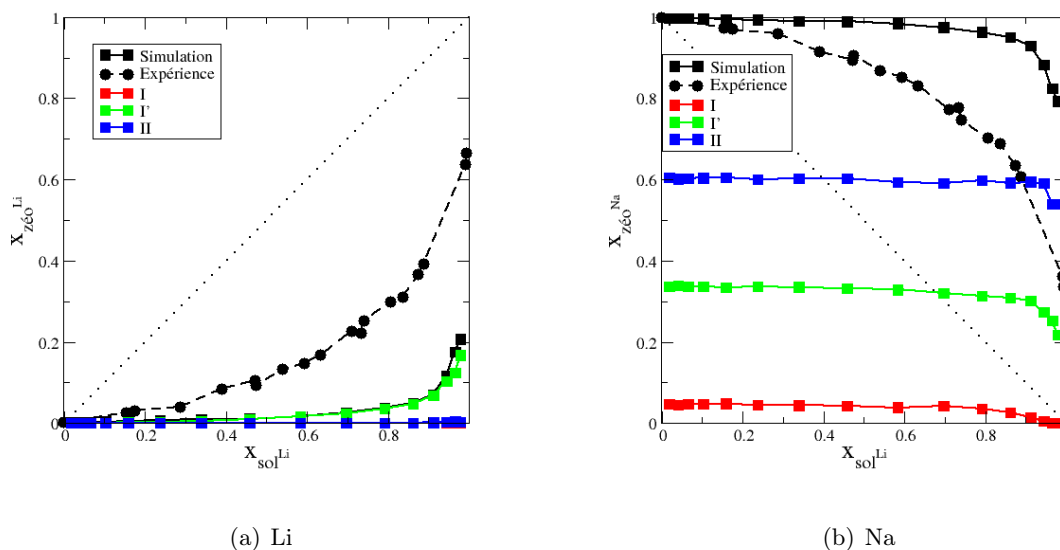


FIGURE IV.7 : Localisation des cations au cours de l'échange sur les différents sites cristallographiques de la NaY dans le cas de l'échange par du lithium. Le nombre de sites occupés est renormalisé par le nombre total de cations dans la zéolithe. Seuls les sites occupés sont représentés. (a) Localisation des cations lithium. (b) Localisation des cations sodium.

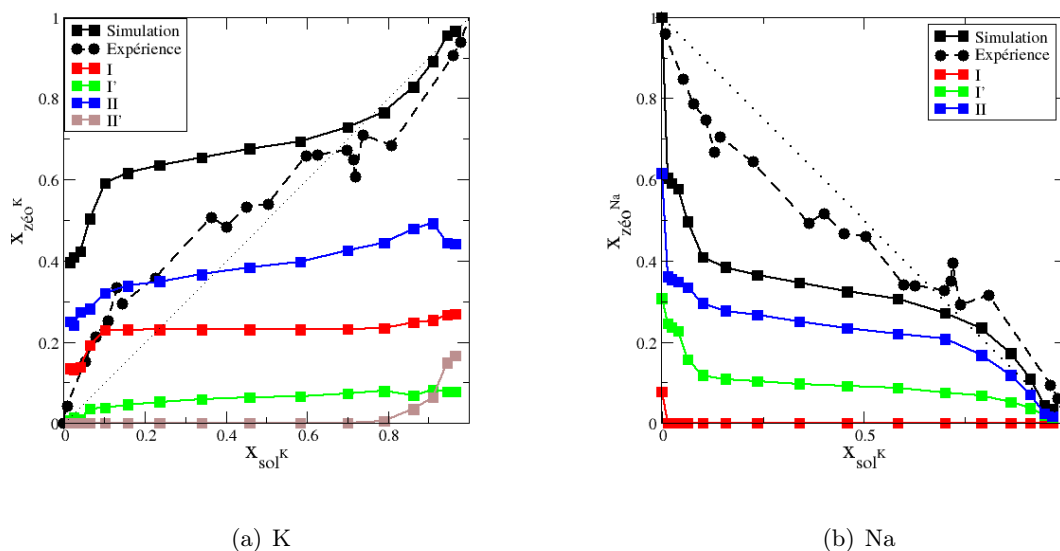


FIGURE IV.8 : Localisation des cations au cours de l'échange sur les différents sites cristallographiques de la NaY dans le cas de l'échange par du potassium. Le nombre de sites occupés est renormalisé par le nombre total de cations dans la zéolithe. Seuls les sites occupés sont représentés. (a) Localisation des cations potassium. (b) Localisation des cations sodium.

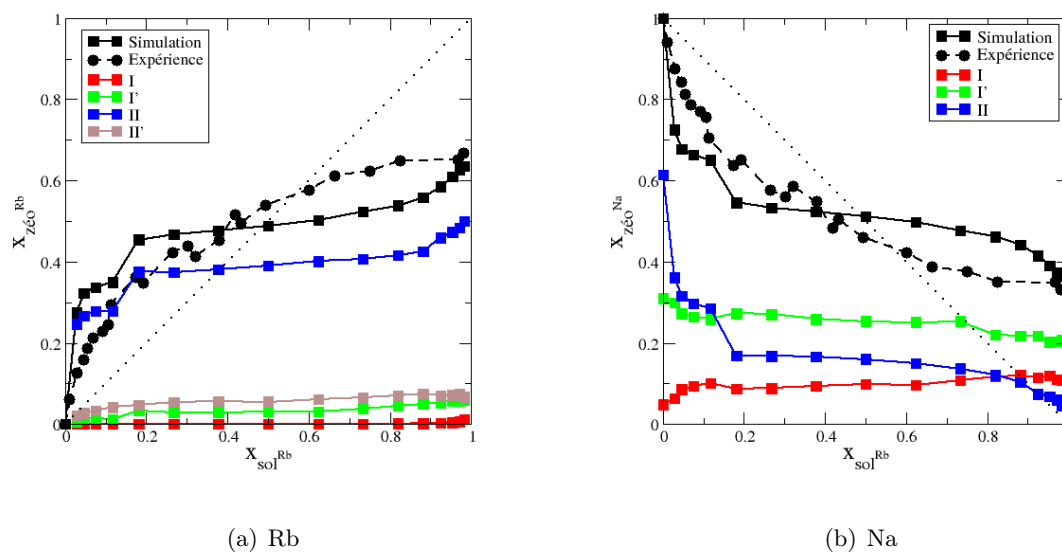


FIGURE IV.9 : Localisation des cations au cours de l'échange sur les différents sites cristallographiques de la NaY dans le cas de l'échange par du rubidium. Le nombre de sites occupés est renormalisé par le nombre total de cations dans la zéolithe. Seuls les sites occupés sont représentés. (a) Localisation des cations rubidium au cours de l'échange. (b) Même chose pour les cations sodium.

potassium-zéolithe favorise probablement un peu trop le site I. Les cations potassium occupent ensuite simultanément les sites I' et II, de manière moins favorable que les sites I. Enfin, dans un dernier temps les cations potassium remplissent partiellement les sites II'. C'est à ce moment là que la sélectivité s'inverse dans l'isotherme.

La localisation des cations dans la NaRbY au cours de l'échange est reportée sur la figure IV.9. Les cations rubidium occupent majoritairement les sites II. Les sites II', et I' ne sont quasiment vides, et les sites I ne sont pas du tout occupés par les cations rubidium. Les rubidium substituent les sodium situés en site I alors que la population de cations sodium en site I+I' ne varie quasiment pas. Curieusement la population en site I augmente même faiblement. Cette augmentation de la population des cations sodium en site I est simultanée avec la faible diminution de cations sodium en sites I'. Le peuplement des sites II' par les rubidium, sites qui sont situés dans les cages sodalites entraînent un déplacement des cations sodium en sites I' vers les sites I. La substitution des cations sodium en site I et I' par les rubidium n'a pas lieu. C'est ce qui explique que l'échange ne soit pas total. Lors de la mesure des isothermes d'échanges par Sherry, l'hypothèse d'une impossibilité pour les cations rubidium de pénétrer dans les cages sodalites avait été avancée pour expliquer l'observation d'un échange partiel [292]. Or on voit que les cations occupent quelques sites II'. Toutefois, ils ne se placent pas dans les sites I et I'.

Le phénomène d'échange de la NaY par le césium est très similaire au cas du rubidium. L'échange n'est pas total. Le césium remplace uniquement les cations qui se trouvent dans les sites II. La population de sodium dans les sites I+I' reste constante. La population de cations

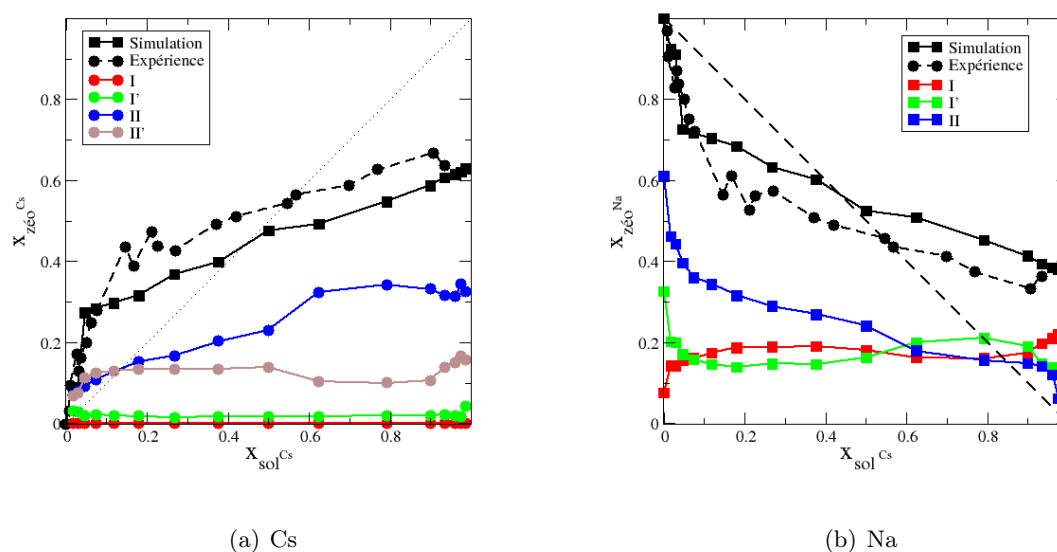


FIGURE IV.10 : Localisation des cations au cours de l'échange sur les différents sites cristallographiques de la NaY dans le cas de l'échange par du césium. Le nombre de sites occupés est renormalisé par le nombre total de cations dans la zéolithe. Seuls les sites occupés sont représentés. (a) Localisation des cations césium au cours de l'échange. (b) Même chose pour les cations sodium.

échangés dans les sites II' est plus importante dans le cas du césium que dans le cas du rubidium. La population du site I en cation sodium augmente lorsque l'on augmente le taux d'échange. Cela est la conséquence du peuplement des sites II' par les césiums. Les cations sodium en site I' se décalent vers les sites I, s'éloignant ainsi des césiums en site II'. La population en sodium des sites I' est corrélée avec la population césium des sites II'. Comme dans le cas du césium la limitation du taux d'échange vient du non remplacement par les césiums des cations sodium en site I et I'.

IV.3.1.3.2 Discussion par rapport aux suppositions expérimentales Sherry a mesuré les isothermes d'échange [292] des différents cations dans la NaY. Il a supposé qu'il existait un mécanisme en deux temps^I :

1. Dans un premier temps, les cations remplacent les sodiums situés en sites II (dans les supercages. Cette étape a lieu pour tous les cations étudiés, y compris le césium et le rubidium.
2. Dans un deuxième temps les cations remplacent les cations situés dans les cages sodalite (sites I, I' et II').

On voit que le mécanisme d'échange est beaucoup plus complexe, quel que soit le cation que l'on considère. Dans le cas du lithium et du potassium, les cations sodium qui sont remplacés par ces cations ne sont pas substitués dans un ordre défini. On substitue en même temps les cations en site I, I' et II. De plus, le cation introduit n'occupe pas forcément le même site que le cation que l'on échange. Par exemple, dans le cas de la substitution par du césium, un sodium en site II peut être remplacé par un cation en site II'. Des réorganisations des cations peuvent aussi se produire au cours de l'échange. Dans le cas de l'échange par du potassium, le nombre total de cations en site I augmente au cours de l'échange. Il n'est donc pas facile de prédire l'allure des isothermes.

On peut quand même tirer quelques tendances qui avaient déjà été observées par Sherry :

- Les plus gros cations (césium et rubidium)^{II} n'occupent pas les sites I et I'. L'échange n'est donc pas total.
- La substitution des sites II par les cations potassium, rubidium et césium est sélective en faveur du cation utilisé pour l'échange et non pas en faveur du sodium.

Il est relativement difficile de donner des tendances d'évolution de la sélectivité d'échange en fonction de la nature du cation d'échange pour chaque type de site cationique étant donnée que le cation sodium que l'on substitue et le cation que l'on introduit ne sont pas forcément situés sur le même type de site cristallographique.

I. Il faut bien comprendre ce que j'entends ici par mécanisme. Il ne s'agit pas du mécanisme qui a lieu lorsque l'on place la zéolithe dans une solution concentrée en cation d'échange et qu'on regarde l'ordre de substitution des différents cations sodium au cours de l'échange. Dans ce cas on parlerait de mécanisme « cinétique » c'est-à-dire qu'on regarde quels sont les sites les plus rapidement substitués. Ici il s'agit d'un mécanisme « thermodynamique ». On regarde quels sont les sites qui sont les plus favorables à substituer. Pour cela, on étudie pour des concentrations qui augmentent de la solution en cation à substituer l'état d'équilibre, et on regarde quels sont les sites qui sont substitués. C'est aussi ce que fait Sherry. Mais il faut bien faire attention au sens du mot mécanisme qui peut être ambigu dans ce cas.

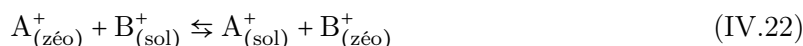
II. Expérimentalement on observe le même comportement pour le thallium (Tl^+) et l'ion ammonium (NH_4^+) qui sont des ions de taille importante.

IV.3.1.4 Analyse thermodynamique : calcul de constantes thermodynamiques

Les isothermes d'échange permettent d'obtenir un certain nombre d'informations sur la thermodynamique du phénomène d'échange. On peut notamment calculer la constante thermodynamique de l'échange, ainsi que des grandeurs standards de « réaction » liées à l'échange.

IV.3.1.4.1 Modèle de Gaines et Thomas Gaines et Thomas ont proposé un modèle couramment utilisé pour calculer des grandeurs thermodynamiques à partir de l'isotherme d'échange. Je donne ici les grandes lignes de la méthode et les principales approximations qui sont liées. Pour plus de clarté dans les expressions, je me limiterai au cas où les cations sont tous monovalents. La méthode est bien sûr générale et peut être appliquée au cas de cations de charges différentes de 1. Plus de détails peuvent être trouvés dans l'article présentant la méthode [301].

L'équation bilan de l'équilibre d'échange s'écrit :



On peut alors écrire la constante d'équilibre de l'échange :

$$K_A^B = \frac{a_{sol}^A a_{z\acute{e}o}^B}{a_{z\acute{e}o}^A a_{sol}^B} = \frac{\gamma_{sol}^A x_{sol}^A \gamma_{z\acute{e}o}^B x_{z\acute{e}o}^B}{\gamma_{z\acute{e}o}^A x_{z\acute{e}o}^A \gamma_{sol}^B x_{sol}^B} \quad (IV.23)$$

Les termes γ_{sol}^A et γ_{sol}^B sont accessibles analytiquement à partir de modèles classiques. On peut donc les calculer. Dans le cas de cations monovalents de même charge, on peut considérer que les coefficients d'activité sont égaux^I.

On peut alors regrouper tous les termes connus dans une constante $K'_A{}^B$ que l'on appelle coefficient de sélectivité corrigé :

$$K'_A{}^B = \frac{\gamma_{sol}^B x_{z\acute{e}o}^A x_{sol}^B}{\gamma_{sol}^A x_{sol}^A x_{z\acute{e}o}^B} \quad (IV.25)$$

Donc, on peut réécrire la constante d'équilibre sous la forme :

$$K_A^B = \frac{\gamma_{z\acute{e}o}^B}{\gamma_{z\acute{e}o}^A} K'_A{}^B \quad (IV.26)$$

Dans le cas où les deux cations sont monovalents, le coefficient de sélectivité corrigé peut-être considéré égal au coefficient de sélectivité.

I. Par exemple dans le cas d'une solution de concentration de 0,1 mol·L⁻¹ de MCl, on obtient les coefficients d'activité suivants :

Sel	γ_{\pm}	Ref.
NaCl	0,778	[302]
LiCl	0,790	[303]
KCl	0,769	[304]

La référence est une référence soluté infiniment dilué de concentration 1 mol·L⁻¹. Le coefficient d'activité moyen γ_{\pm} est la moyenne des coefficients d'activité des deux ions :

$$\gamma_{\pm} = \gamma_{sol}^M \cdot \gamma_{sol}^{Cl^-} \quad (IV.24)$$

Les différentes données sont regroupées dans le livre de Harned et Owen [305].

$$K'_A{}^B = \alpha_A^B = \frac{x_{zéo}^B x_{sol}^A}{x_{zéo}^A x_{sol}^B} \quad (IV.27)$$

On peut alors écrire la constante d'équilibre :

$$K_A^B = \frac{\gamma_{zéo}^B}{\gamma_{zéo}^A} \alpha_A^B \quad (IV.28)$$

La constante K_A^B ne dépend pas du taux d'échange de la zéolithe. Il est intéressant de noter qu'on retrouve dans cette équation que les variations de la sélectivité α_A^B sont liées au changement du coefficient d'activité des cations dans la zéolithe, et donc au changement de leur localisation. On retrouve que les variations de sélectivité reflètent des changements de sites cationiques dans le matériau.

Pour calculer la constante K_A^B il est nécessaire de calculer les coefficients d'activité des cations A^+ et B^+ dans la zéolithe. En différenciant la relation IV.26 on obtient :

$$d \ln K_A^B = d \ln K'_A{}^B - d \ln \gamma_{zéo}^A + d \ln \gamma_{zéo}^B = 0 \quad (IV.29)$$

La relation de Gibbs-Duhem appliquée à la zéolithe nous donne :

$$x_{zéo}^A d \ln \gamma_{zéo}^A + x_{zéo}^B d \ln \gamma_{zéo}^B + x_{zéo}^{eau} d \ln \gamma_{zéo}^{eau} = 0 \quad (IV.30)$$

où $x_{zéo}^{eau}$ désigne le nombre de molécules d'eau adsorbées dans la zéolithe par site échangeable :

$$x_{zéo}^{eau} = \frac{N_{zéo}^{eau}}{N_{zéo}^A + N_{zéo}^B} \quad (IV.31)$$

En remplaçant le terme $d \ln \gamma_{zéo}^A$ dans l'équation IV.30 par son expression obtenue à partir de l'équation IV.29 et en intégrant le long de l'isotherme (de $x_{zéo}^A = 1$, état noté a à $x_{zéo}^B = 1$, état noté b) on obtient pour des cations monovalents :

$$\ln K_A^B = \ln \frac{\gamma_{zéo}^A(a)}{\gamma_{zéo}^B(b)} + \int_0^1 \ln K'_A{}^B dx_{zéo}^B - \int_a^b x_{sol}^{eau} d \ln \gamma_{eau} \quad (IV.32)$$

Il reste à évaluer la valeur du terme $\ln \frac{\gamma_{zéo}^A(a)}{\gamma_{zéo}^B(b)}$ et $d \ln \gamma_{eau}$. À partir des relations de Gibbs-Duhem appliquées à la phase liquide et à la phase vapeur en équilibre avec elle¹ et en faisant plusieurs approximations :

- On suppose que le solide ne se désintègre pas au cours de l'échange ;
- On suppose que la phase vapeur peut être considérée comme un gaz parfait ;
- On suppose que le volume de la solution contenant une mole de cations B^+ est négligeable devant le volume de la phase vapeur ;
- On suppose que l'activité du solvant dans la zéolithe ne dépend pas de la fraction échangée. Cette approximation est basée sur le fait que la concentration molaire totale en ions est constante.

On obtient alors la relation suivante :

I. On suppose que seul le solvant peut passer en phase vapeur.

$$\begin{aligned}\ln K_A^B &= \int_0^1 \ln K_A^B dx_{zéo}^B \\ &= \int_0^1 \ln \alpha_A^B dx_{zéo}^B\end{aligned}\tag{IV.33}$$

Par une simple intégration de la sélectivité d'échange, calculée directement à partir de l'isotherme d'échange, on peut obtenir des informations sur la thermodynamique de l'échange. L'intégration doit se faire entre $x_{zéo}^B = 0$ et $x_{zéo}^B = 1$. Dans les cas où l'échange n'est pas total, il est courant de renormaliser l'isotherme d'échange entre 0 et 1 pour calculer la constante d'équilibre. Les valeurs obtenues par cette méthode sont toutefois contestées [306]. C'est la méthode que j'utiliserai pour calculer les constantes d'équilibre et les comparer avec les constantes expérimentales obtenues de la même façon.

On peut à partir de la valeur de la constante d'échange calculer la valeur de l'enthalpie libre d'échange :

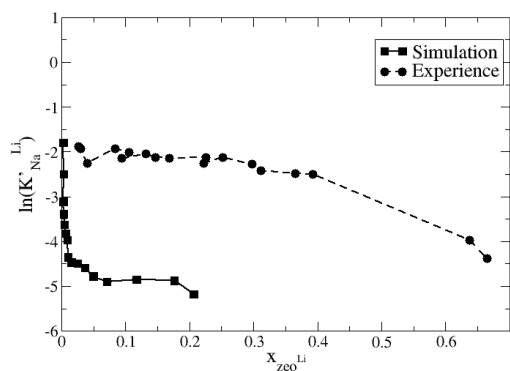
$$\Delta_{\text{éch}} G_A^B = -RT \ln K_A^B\tag{IV.34}$$

IV.3.1.4.2 Résultats Les sélectivités d'échange α_A^B ont été calculées pour chacun des équilibres étudiés pour différents taux d'échange. Les résultats obtenus pour les différents équilibres sont reportés sur la figure IV.11.

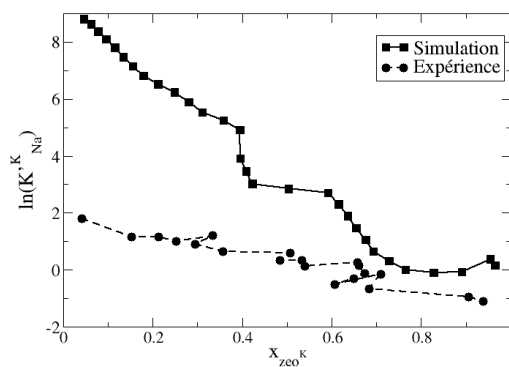
Dans le cas de l'échange avec le lithium, la sélectivité d'échange est très faible quelle que soit la valeur de la fraction molaire en solution, que ce soit expérimentalement ou par simulation. Cela est cohérent avec l'allure de l'isotherme obtenue et présentée précédemment. Expérimentalement, la valeur de la sélectivité diminue au cours de l'échange, ce qui est aussi le cas dans les résultats de simulation. Toutefois la constante obtenue par simulation est beaucoup plus faible que celle obtenue dans les expériences. On obtient uniquement un accord qualitatif dans ce cas.

L'évolution de la sélectivité d'échange en fonction de la fraction molaire en potassium dans la zéolithe est représentée sur la figure IV.11(b). Expérimentalement comme en simulation, on observe que la constante diminue au cours de l'échange, ce qui est cohérent avec l'allure de l'isotherme. La constante obtenue par simulation est surestimée. Cela est due à la forte affinité du potassium pour les sites I, affinité qui est sans doute surestimée par rapport à l'expérience. Cela était déjà visible sur l'isotherme d'échange, pour lequel les taux d'échange à faible fraction molaire en potassium dans la solution était plus important que ceux observés expérimentalement. Toutefois, on a, là encore, un accord qualitatif avec l'expérience.

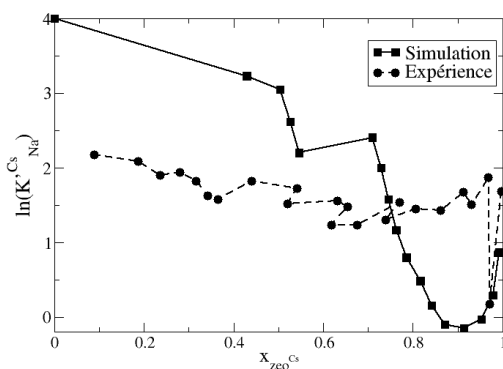
Dans le cas du rubidium et du césium, les fractions molaires dans la zéolithe ont été renormalisées pour atteindre un taux d'échange de 100 % comme décrit dans la section IV.3.1.4.1. Cette renormalisation est nécessaire pour calculer les grandeurs thermodynamiques de l'échange. L'évolution de la sélectivité d'échange obtenue dans le cas du rubidium est représentée sur la courbe IV.11(c). Les valeurs de sélectivité d'échange à forte fraction molaire en rubidium dans la solution sont très sensibles à la valeur choisie pour faire la normalisation de l'isotherme. Cela peut expliquer l'allure étrange de la sélectivité pour des valeurs proches de 1 de $x_{\text{sol}}^{\text{Rb}}$. On peut tout de même commenter l'allure générale de la courbe. La sélectivité d'échange diminue au cours de l'échange. Cette sélectivité d'échange est supérieure à 1. Cela peut paraître en contra-



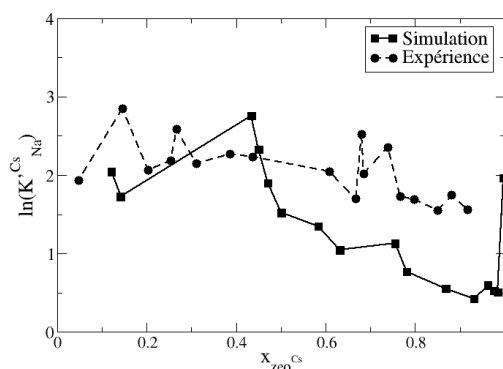
(a) Li



(b) K



(c) Rb



(d) Cs

FIGURE IV.11 : Évolution de la sélectivité d'échange dans la NaY en fonction du taux d'échange pour les différents cations étudiés. Les valeurs expérimentales obtenues par Sherry sont reportées sur le même graphique [292].

Cation	lnK	$\Delta_{\text{éch}}G$ (kJ·mol ⁻¹)
Li ⁺	-5,08	12,68
K ⁺	3,09	-7,70
Rb ⁺	1,29	-6,02
Cs ⁺	2,42	-3,24

TABLEAU IV.5 : Valeurs de la constante d'échange ainsi que de l'enthalpie libre d'échange calculées à partir des isothermes obtenues par simulation dans la NaY pour les différents cations. Les valeurs sont obtenues par intégration des constantes de sélectivité.

diction avec l'allure de l'isotherme présentée précédemment, à partir de laquelle on observait une sélectivité d'échange inférieure à un pour $x_{\text{sol}}^{\text{Rb}} > 0.5$. C'est la renormalisation de l'isotherme qui crée ces valeurs supérieures à 1.

Les résultats obtenus dans le cas de l'échange avec du césium sont présentés sur la figure IV.11(d). Comme dans le cas du rubidium, l'isotherme d'échange a été renormalisée. On obtient des valeurs de sélectivité supérieures à 1 quelle que soit la valeur de la fraction molaire en césium dans la zéolithe. La sélectivité de l'échange diminue au cours de l'échange, comme dans les cas précédents. Les résultats expérimentaux et issus de la simulation sont en bon accord.

Dans tous les cas, on obtient un accord qualitatif entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales. Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine des différences entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées. Les potentiels d'interaction utilisés ne sont pas parfaits. Nous avons utilisé les potentiels proposés par Angela Di Lella, qui sont calculés en tenant uniquement compte des propriétés physiques des cations et sans aucun réajustement ultérieur. Ces potentiels peuvent être à l'origine de décalages en potentiel chimique par rapport à l'expérience comme nous avons pu le voir dans le cas du potassium par exemple. Dans ce cas, nous avons réajusté le potentiel de dispersion-répulsion entre deux cations potassium pour améliorer l'accord. Toujours dans le cas du potassium, le potentiel d'interaction entre la zéolithe et le potassium, surestime la stabilité des cations potassium situés dans les sites I du matériau [62]. Cela explique les valeurs de sélectivité qui sont surestimées pour les faibles taux d'échange. De manière générale, ces valeurs de sélectivité sont très sensibles à des petits désaccords à la fois dans le calcul des valeurs de $x_{\text{zéo}}^{\text{M}}$ mais aussi dans le calcul de $x_{\text{sol}}^{\text{M}}$, qui interviennent toutes deux dans le calcul de la sélectivité.

Les valeurs des constantes d'échange et des enthalpies libres d'échange sont reportées dans le tableau IV.5. Les constantes d'échange ont été calculées par la méthode introduite par Gaines et Thomas. Ces valeurs sont obtenues par intégration des courbes présentées sur la figure IV.11, et il faut noter que cette intégration reste imprécise. Seules les tendances observées sont significatives. On remarque que tous les équilibres d'échange étudiés sont favorables pour le cation d'échange, exception faite du cas du lithium. Les valeurs obtenues pour le rubidium et le césium sont obtenues en renormalisant l'isotherme.

Les valeurs obtenues sont comparées aux valeurs expérimentales obtenues par Sherry [292]. Les différentes valeurs sont reportées sur la courbe IV.12. On observe expérimentalement une diminution des enthalpies libres d'échange quand on augmente la taille du cation. En simulation

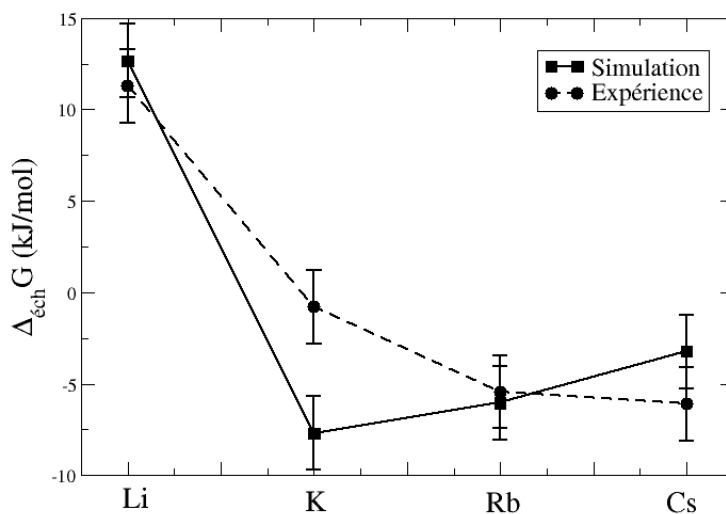


FIGURE IV.12 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs obtenues par simulation d'enthalpie libre d'échange en fonction de la nature du cation pour la NaY. Les valeurs expérimentales sont issues d'une étude de Sherry [292].

l'échange le plus favorable est observé pour le potassium. Cela est sans doute lié à la trop forte affinité du potassium pour les sites I selon notre modèle. Les valeurs obtenues pour le césium et le rubidium sont proches. Ces valeurs sont à prendre avec précaution. En effet elles ont été obtenues en utilisant des isothermes renormalisées. La valeur du taux d'échange maximale utilisée pour la renormalisation peut changer l'enthalpie libre d'échange. Ainsi dans le cas de l'échange de la NaX avec du césium, à partir de la courbe expérimentale on obtient une valeur de $360 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ en renormalisant et de $2500 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ sans renormaliser [292]. Les valeurs utilisées pour renormaliser les isothermes expérimentales et de simulation ne sont pas forcément les mêmes, ce qui peut expliquer les tendances inverses observées. Cependant, on obtient par simulation des valeurs du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales et des tendances d'évolution comparables.

Il faut noter que ces valeurs sont très sensibles aux données utilisées pour intégrer les sélectivités d'échange. Comme nous l'avons vu, la valeur utilisée pour la renormalisation est très importante. De même, on peut intégrer les données brutes ou une courbe de tendance. Dans ce dernier cas, le choix de la courbe influence la valeur finale. De plus, il est souvent nécessaire de faire des extrapolations à faible ou forte fractions molaires. Dans ce cas, les valeurs choisies pour extrapoler sont elles aussi importantes. Les valeurs directement issues du travail de Sherry sont reportées sur la courbe [292]. En refaisant le traitement des données expérimentales depuis l'isotherme mesurée, j'ai obtenu des valeurs différentes de celles publiées, avec des écarts pouvant aller jusqu'à $1\text{-}2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ suivant les points utilisés.

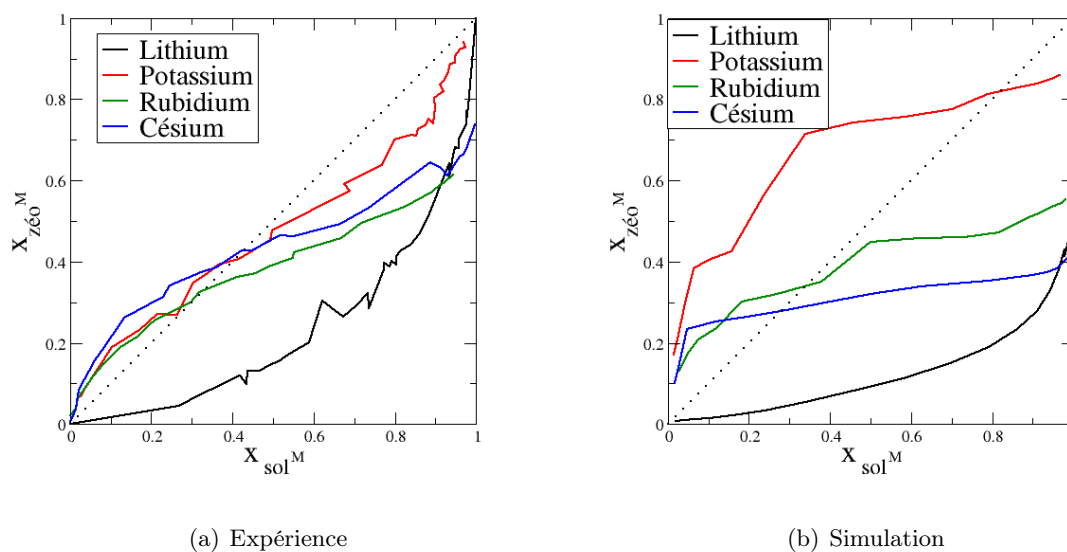


FIGURE IV.13 : Représentation des isothermes d'échange obtenues expérimentalement et par simulation pour la zéolithe NaX.

IV.3.2 Cas des zéolithes X

Les phénomènes d'échange ont été étudiés dans la faujasite Na_{86}X . Les cations utilisés pour l'échange sont les cations de la première colonne de la classification périodique, comme dans le cas de la faujasite NaY.

IV.3.2.1 Isothermes d'échange

IV.3.2.1.1 Tendances générales Les isothermes d'échange de la NaX par les différents cations alcalins obtenues expérimentalement et par simulation, sont représentées sur la figure IV.13. Ces isothermes sont les isothermes obtenues lors de l'échange de la NaY avec une solution de concentration totale en ions alcalins de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'accord entre l'expérience et la simulation est bon.

Comme dans le cas de la NaY, l'échange de la NaX par du lithium est défavorable, quelle que soit la composition de la solution. L'échange de la NaX par du potassium est favorable pour les faibles valeurs de $x_{\text{sol}}^{\text{K}}$ et une inversion de sélectivité est observée lorsque $x_{\text{sol}}^{\text{K}}$ augmente. On peut atteindre un échange total. Dans le cas du rubidium et du césium, l'échange total n'est jamais atteint. On peut noter que l'allure des isothermes obtenues est très similaire à celle que l'on obtenait dans la NaY, bien que, comme nous le verrons par la suite, les sites cristallographiques occupés par les cations extracharpentes soient différents.

IV.3.2.1.2 Comparaison avec les résultats expérimentaux Les isothermes calculés pour la Na_{86}X par du lithium, du potassium, du rubidium et du césium ont été comparés avec les résultats expérimentaux obtenus par Sherry [292]. Les résultats sont reportés dans la figure

IV.14.

L'échange de la NaX par du lithium est, comme dans le cas de la NaY, défavorable. On atteint un échange total uniquement pour des très hauts $x_{\text{sol}}^{\text{Li}}$.

L'isotherme expérimentale obtenue pour le potassium montre une inversion de sélectivité pour $x_{\text{sol}}^{\text{K}} \simeq 0,5$. Par simulation, on surestime la proportion de cations échangés, comme dans le cas de la NaY. On observe par simulation un échange relativement favorable en faveur du potassium avec une inversion de sélectivité pour $x_{\text{sol}}^{\text{K}} \simeq 0,8$.

Les phénomènes d'échange observés pour le rubidium et le césium ne sont pas complets. Dans le cas du rubidium, l'accord entre l'expérience et la simulation est très bon. On observe un échange favorable en faveur du rubidium pour de faibles fractions molaires en rubidium dans la solution, et une inversion de sélectivité vers $x_{\text{sol}}^{\text{Rb}} \simeq 0,3$. Le taux maximum d'échange est de 0,65.

Dans le cas du césium, comme dans le cas du rubidium, on observe une inversion de sélectivité entre $x_{\text{sol}}^{\text{Cs}} = 0,3$ et 0,4 et une saturation de l'échange. Le taux maximum d'échange est sous-estimé par simulation.

IV.3.2.2 Localisation des cations

IV.3.2.2.1 Résultats Comme pour la NaY, la localisation des cations au cours de l'échange a été déterminée à partir des résultats de simulation. La convergence des simulations faites pour la NaX était plus lente (du fait du plus grand nombre de cations). Le bruit statistique est plus important, mais on peut tout de même extraire de ces résultats un certain nombre de tendances. Les résultats obtenus pour les différents cations sont reportés sur les figures IV.15, IV.16, IV.17 et IV.18.

Dans le cas du lithium, la convergence est relativement rapide. Le bruit statistique est donc plus faible. Comme dans le cas de la NaY, le lithium substitue d'abord les sites I', qui sont les sites les plus favorables. Les lithiums remplacent ensuite les cations sodium situés en sites III et III'. Enfin dans un dernier temps, les cations en sites II sont remplacés.

La localisation des cations sodium et potassium au cours de l'échange est reportée sur la figure IV.16. Les cations potassium ont une forte affinité pour les sites III et III'. Les sites III et III' occupés par le sodium sont immédiatement remplacés par des potassium. Les cations sodium situés en sites I' et II le sont ensuite de manière relativement continue. Les potassium se placent dans les sites I', II, III et III' laissés libres par les cations sodium, mais aussi dans des sites II' et I qui n'étaient pas occupés par les cations sodium. La forte affinité des cations potassium pour les sites I se retrouve ici.

La localisation des cations rubidium et sodium au cours de l'échange est reportée dans la figure IV.17. Les cations rubidium remplacent les cations sodium situés en sites III et III', ainsi qu'une partie des cations situés en site II. Contrairement au cas de la NaY, les cations rubidium occupent une partie des sites I. Ils occupent aussi une partie des sites II'. Les cations rubidium situés dans les sodalites induisent un déplacement des cations sodium situés en sites I' vers les sites I. Les rubidium ne remplacent pas une partie des sites II ainsi que les sites I, ce qui explique que l'on ait un échange incomplet. Il est intéressant de remarquer que l'échange non complet n'est pas dû aux mêmes raisons que dans le cas de la NaY. Dans la NaY, les rubidiums ne remplaçaient pas les cations sodium situés dans les cages sodalites et les prismes hexagonaux en

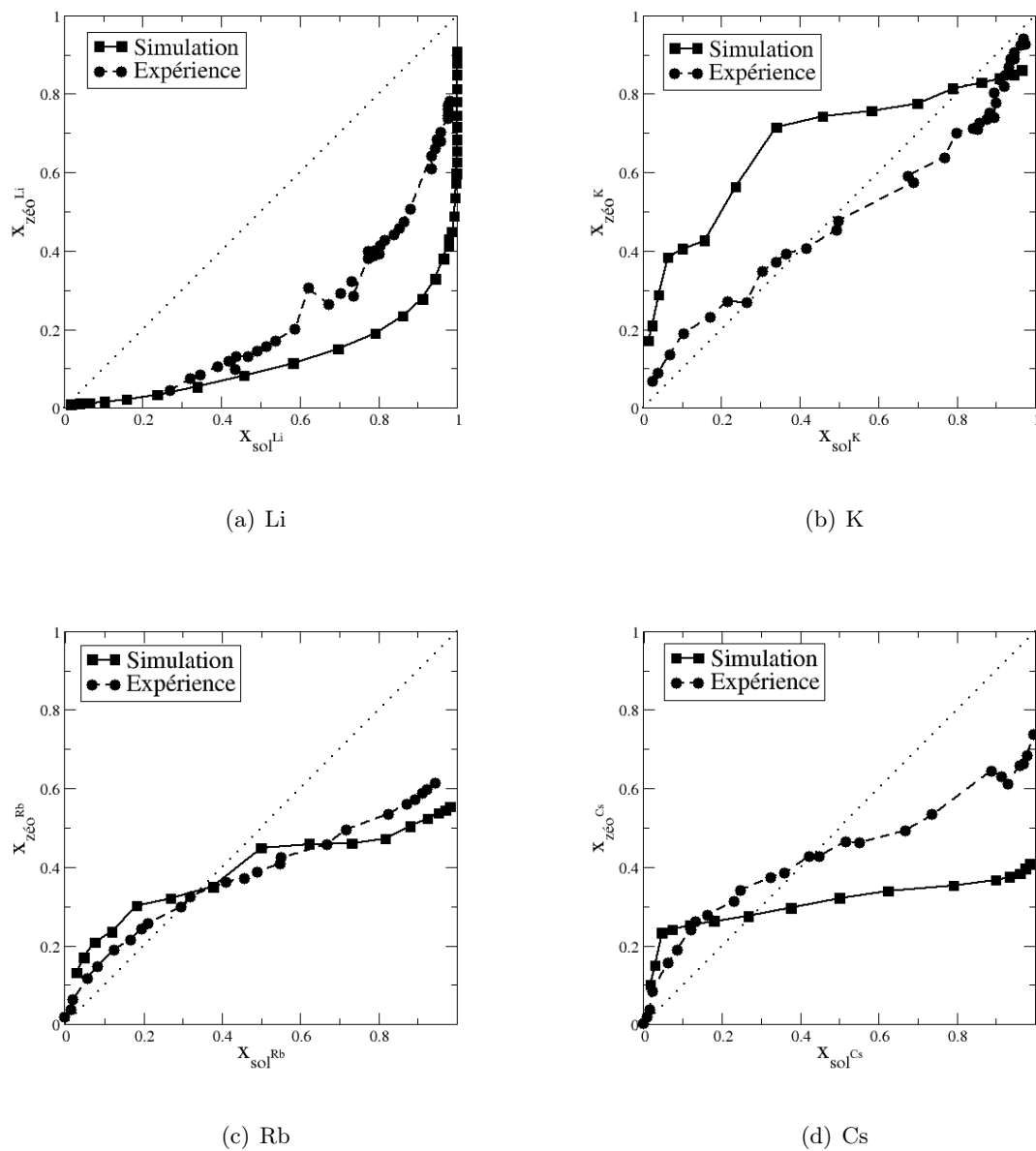


FIGURE IV.14 : Isothermes calculées par simulation pour la zéolithe NaX. Les résultats obtenus par simulation pour les différents cations étudiés sont reportés, avec les résultats obtenus expérimentalement par Sherry [292].

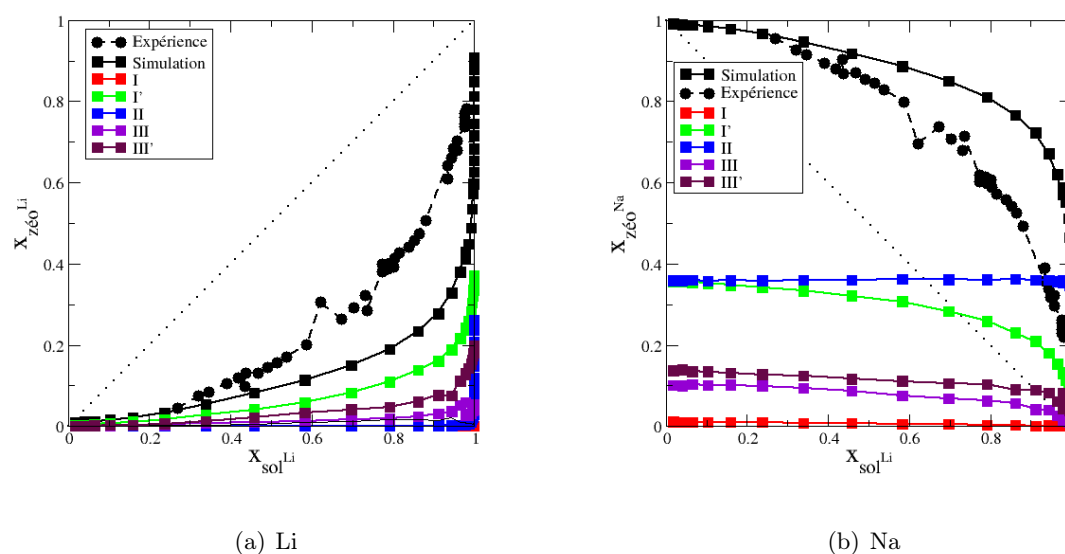


FIGURE IV.15 : Localisation des cations au cours de l'échange sur les différents sites cristallographiques de la NaX dans le cas de l'échange par du lithium. Le nombre de sites occupés est renormalisé par le nombre total de cations dans la zéolithe. Seuls les sites occupés sont représentés. (a) Localisation des cations lithium au cours de l'échange. (b) Localisation des cations sodium au cours de l'échange.

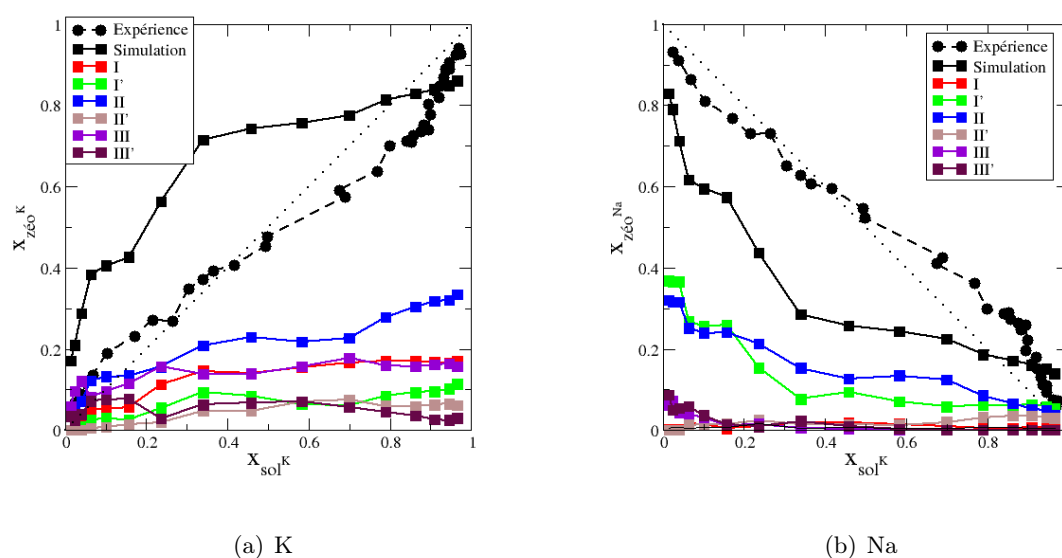


FIGURE IV.16 : Localisation des cations au cours de l'échange sur les différents sites cristallographiques de la NaX dans le cas de l'échange par du potassium. Le nombre de sites occupés est renormalisé par le nombre total de cations dans la zéolithe. Seuls les sites occupés sont représentés. (a) Localisation des cations potassium au cours de l'échange. (b) Même chose pour les cations sodium.

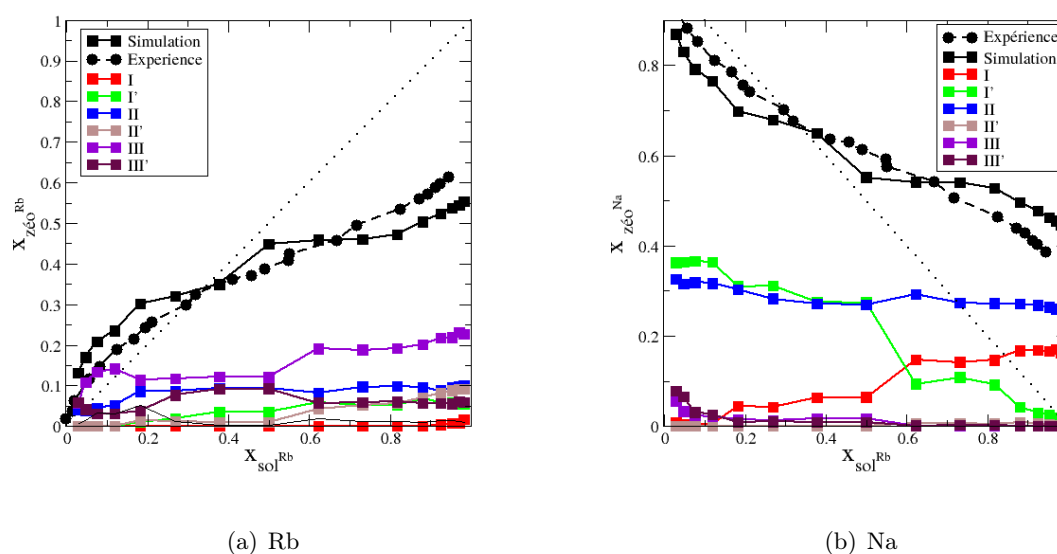


FIGURE IV.17 : Localisation des cations au cours de l'échange sur les différents sites cristallographiques de la NaX dans le cas de l'échange par du rubidium. Le nombre de sites occupés est renormalisé par le nombre total de cations dans la zéolithe. Seuls les sites occupés sont représentés. (a) Localisation des cations rubidium au cours de l'échange. (b) Même chose pour les cations sodium.

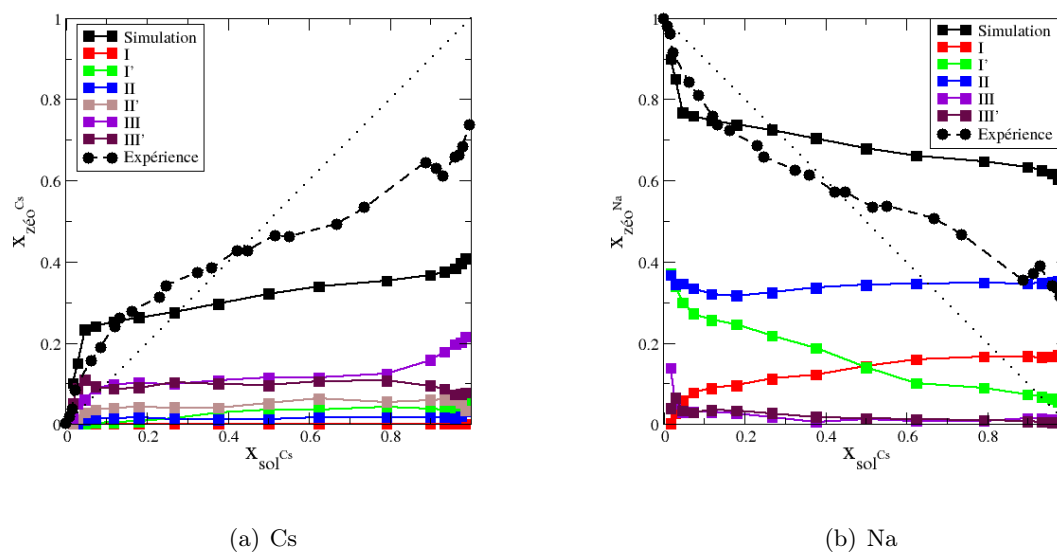


FIGURE IV.18 : Localisation des cations au cours de l'échange sur les différents sites cristallographiques de la NaX dans le cas de l'échange par du césium. Le nombre de sites occupés est renormalisé par le nombre total de cations dans la zéolithe. Seuls les sites occupés sont représentés. (a) Localisation des cations césium au cours de l'échange. (b) Même chose pour les cations sodium.

sites I et I', alors que dans le cas de la NaX, ils ne remplacent pas les cations situés en sites I et II.

Comme dans le cas du rubidium, l'échange de la NaX par le césium n'est pas total. Les cations césium remplacent dès le début de l'échange les cations sodium situés en site III et III'. Ensuite, une partie des cations en sites I' sont remplacés par des cations en sites I' et II'. La présence de cations césium dans les cages sodalites induit, comme dans le cas du rubidium, un déplacement des cations sodium des sites I aux sites I'. On observe, comme dans le cas du rubidium, que les cations césium ne remplacent pas les cations sodium situés en sites I et II. Il est étonnant de voir que les sites II, qui étaient relativement facilement échangés dans le cas de la NaY sont difficiles à échanger dans la NaX.

IV.3.2.2.2 Discussion sur les localisations observées A partir de la mesure des isothermes d'adsorption, Sherry a fait un certain nombre de suppositions en ce qui concerne le mécanisme de l'échange.

Dans le cas du potassium, du rubidium et du césium, il a supposé un mécanisme en trois temps :

- Sherry suppose que l'échange a tout d'abord lieu dans les supercages, pour les sites III et III'. On voit à partir des résultats de localisation de cations au cours de l'échange que c'est effectivement le cas. Les sites situés dans les supercages sont les sites les plus facilement

échangés pour des raisons cinétiques^I mais aussi pour des raisons thermodynamiques.

- Ensuite Sherry suppose que l'on échange les sodiums en sites II puis en sites I. Il faut d'abord noter que, d'après notre modèle, dans la NaX non échangée, les sites I ne sont pas occupés par les cations sodium, les cations sodium occupent dans ce matériau tous les sites I'. Toutefois, au cours de l'échange, les cations sodium se déplacent partiellement des sites I' aux sites I, du fait de la présence de cations en sites II'. L'hypothèse formulée par Sherry est donc partiellement vérifiée. La réalité est un peu plus complexe. Certes, les cations sodium situés en sites I dans le matériau substitué à la fin de l'échange ne sont pas substitués. Toutefois, ces cations n'étaient pas en site I au début de l'échange. De plus, certains cations situés en sites I' et I sont remplacés au cours de l'échange, par des cations rubidium ou césium qui se placent dans des sites différents. Sherry suppose que dans le cas du rubidium et du césium, du fait de la non substitution des sodiums en site I, le taux maximum d'échange sera de 82 % (ce qui correspond à 16 cations sodium en sites I). Toutefois, le taux maximal d'échange observé dans ces expériences est plus faible. On observe par simulation que dans le cas du rubidium et du césium, les sites II ne sont quasiment pas échangés. Le taux maximum d'échange est de 65 %.

Il est courant dans la littérature d'ordonner les cations par sélectivité d'échange sur les différents types de sites. Ainsi Sherry prédit pour les sites III et III' des séries de sélectivité qui s'écrivent :



Cet ordre de sélectivité est l'ordre obtenu pour des taux d'échange inférieurs à 40 %. Sherry suppose que les sites III, III' sont les premiers échangés (ce que l'on observe aussi par simulation) et attribue donc ces sélectivités aux sites III/III'. Il faut être prudent quant à ces résultats. Tout d'abord on voit que le plus souvent plusieurs types de sites sont substitués simultanément. De plus, le cation introduit n'occupe par forcément le même site que celui qu'il remplace. Dans ce cas, il est difficile de parler de sélectivité d'un type de site. De plus, ces valeurs de sélectivité pour un type de site donné peuvent varier en fonction du rapport Si/Al. Ainsi, dans le cas du césium, les sites II sont facilement échangés dans la NaY, et quasiment pas dans la NaX. On ne peut donc pas, à partir du mécanisme d'échange du césium de la NaY, prédire le mécanisme d'échange du césium dans la NaX.

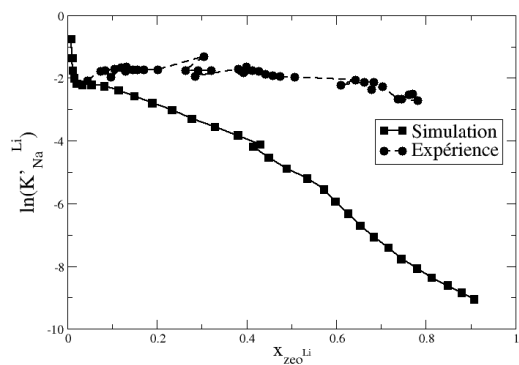
IV.3.2.3 Analyse thermodynamique

Les sélectivités d'échange calculées et mesurées au cours de l'échange sont reportées sur la figure IV.19.

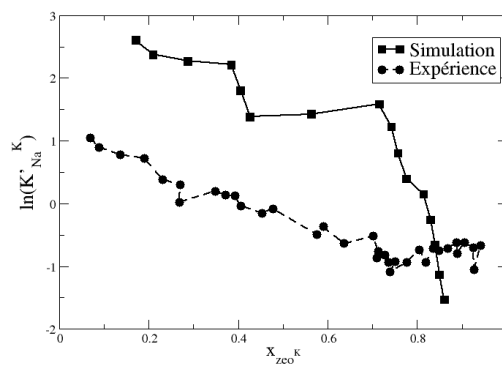
L'échange est très défavorable dans le cas du lithium. Les valeurs calculées montrent que dans la simulation on sous-estime la sélectivité d'échange en faveur du lithium, comme dans le cas de la NaY. La linéarité de la courbes de sélectivité expérimentales et issues des résultats de simulation reflète dans les deux cas un mécanisme d'échange relativement homogène.

L'échange de la NaX par le potassium est favorable pour les faibles valeurs de $x_{\text{sol}}^{\text{K}}$. Le modèle que nous utilisons conduit à une surestimation de cette sélectivité. Cela peut être dû à un

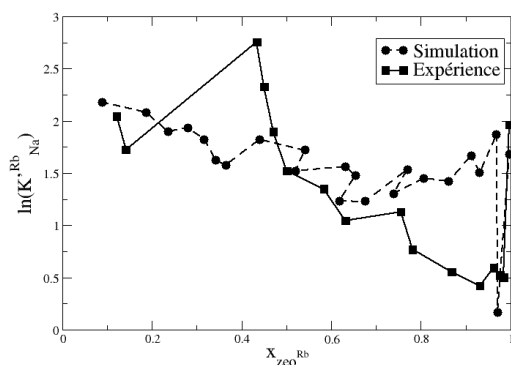
I. Ils sont plus facilement accessibles. Il faut remarquer que notre méthode de simulation ne nous donne aucune information sur la cinétique du phénomène, nous n'avons accès qu'aux propriétés du système à l'équilibre.



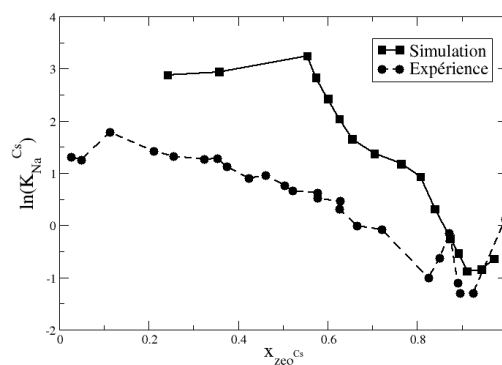
(a) Li



(b) K



(c) Rb



(d) Cs

FIGURE IV.19 : Évolution de la sélectivité d'échange en fonction du taux d'échange pour les différents cations étudiés dans la zéolithe NaX. Les valeurs expérimentales sont issues d'une étude de Sherry [292].

Cation	lnK	$\Delta_{\text{éch}}G^0$ (kJ·mol ⁻¹)
Li ⁺	-4,49	11,2
K ⁺	1,03	-2,6
Rb ⁺	0,88	-2,2
Cs ⁺	1,33	-3,3

TABLEAU IV.6 : Valeurs de la constante d'échange ainsi que de l'enthalpie libre d'échange calculées à partir des isothermes obtenues par simulation dans la NaX pour les différents cations. Les valeurs sont obtenues par intégration des constantes de sélectivité.

problème de décalage de potentiel chimique, comme mentionné précédemment. Un changement de pente est observé pour $x_{\text{sol}}^{\text{K}} \simeq 0,7$ sans qu'il soit très facile d'en déterminer l'origine.

L'accord entre les valeurs simulées et expérimentales concernant l'échange de la NaX par du rubidium est très bon. On observe dans les deux cas que la sélectivité d'échange décroît au cours de l'échange de manière quasiment linéaire.

Dans le cas du césium, les résultats sont à prendre avec précaution. En effet les taux maximums d'échange obtenus expérimentalement et par simulation sont différents. La renormalisation des isothermes expérimentales et issues de la simulation n'a pas été faite avec les mêmes facteurs. Toutefois on peut commenter les évolutions de la sélectivité. On observe un accord relativement bon entre l'expérience et la simulation. Les tendances d'évolution de la sélectivité d'échange au cours de l'échange sont reproduites. La simulation surestime légèrement la valeur de la sélectivité, mais la différence peut être due à la différence de facteur de renormalisation. On observe expérimentalement et par simulation que la sélectivité d'échange diminue au cours de l'échange, jusqu'à atteindre des valeurs inférieures à 1 pour les taux d'échange maximums.

Les constantes thermodynamiques relatives aux différents équilibres d'échange ont été calculées à partir des courbes représentant les sélectivités d'échange. Les valeurs sont reportées dans le tableau IV.6. On observe que l'échange est favorable pour le potassium, le rubidium et le césium, alors qu'il est défavorable dans le cas du lithium. Les valeurs d'enthalpie libre standard d'échange ont été calculées à partir des valeurs des constantes d'équilibre. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau IV.6.

Les enthalpies libres standards d'échange sont reportées dans la figure IV.20. Les valeurs obtenues par Sherry [292] ainsi que celles reportées par Ames *et al.* [307] sont elles aussi représentées. On observe un bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs obtenues par simulation. La comparaison entre la valeur obtenue pour les césium et la valeur expérimentale est à prendre avec précaution, en raison de la renormalisation des deux isothermes par un facteur différent. Toutefois, avec notre modèle, on reproduit bien la tendance d'évolution du phénomène d'échange dans la NaX lorsque l'on descend dans la première colonne de la classification périodique. On observe une diminution des enthalpies libres d'échange, très forte lorsque l'on passe du lithium au potassium. Notre modèle surestime cette diminution. On observe ensuite des enthalpies d'échange relativement similaires pour les trois autres cations.

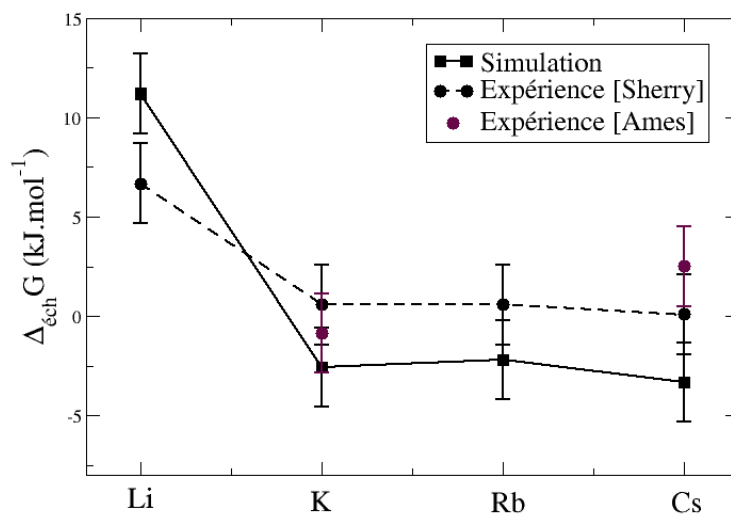


FIGURE IV.20 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs obtenues par simulation d'enthalpie libre d'échange en fonction de la nature du cation pour la zéolithe NaX. Les valeurs expérimentales sont issues d'une étude de Sherry [292].

Conclusion

Les phénomènes d'échange ioniques dans les zéolithes ont pu être étudiés pour la première fois, à notre connaissance, par simulation Monte Carlo. L'introduction d'un nouveau type de pas, consistant à échanger la molécule de type i par une molécule de type j a été introduit. La différence de potentiel chimique entre les deux cations étudiés a été calculée pour les différents types de cations, en utilisant une méthode indirecte.

Les isothermes d'échange ont été calculées et comparées avec les isothermes expérimentales. On observe un bon accord entre les résultats de simulation et les données expérimentales. Ces résultats valident les potentiels proposés par Angela Di Lella, que nous avons utilisés ici. Ces potentiels, basés uniquement sur des propriétés physiques des cations, permettent de reproduire, au moins qualitativement, les données expérimentales.

On observe dans les deux cas étudiés que l'échange entre le sodium et le lithium dans la faujasite n'est pas favorable. L'échange de cette même zéolithe avec le potassium est lui relativement favorable, même si notre potentiel a tendance à surestimer la quantité échangée. Enfin dans le cas du rubidium et du césium, l'échange n'est pas total. L'analyse du mécanisme d'échange (facilement accessible par simulation) permet de montrer que les cations rubidium et césium ne remplacent pas les cations sodium situés en sites I et I' dans le cas de la NaY et en sites I et II dans la NaX. Le mécanisme d'échange peut ainsi être très différent d'un matériau à l'autre. En effet, les sites II qui sont échangés par les cations césium dans la NaY ne le sont pas dans la NaX.

Les constantes thermodynamiques d'échange ont été calculées par la méthode introduite

par Gaines et Thomas [301]. L'accord entre les données expérimentales et la simulation est raisonnable, les tendances sont reproduites, ce qui confirme la validité du modèle.

Chapitre V

Prise en compte explicite des atomes d'aluminium dans la modélisation des zéolithes cationiques

La modélisation des zéolithes cationiques et en particulier des faujasites a fait l'objet de nombreuses études dans notre groupe. La plus récente est celle effectuée dans le cadre de la thèse d'Angela Di Lella, qui s'est particulièrement intéressée à l'adsorption d'eau dans les faujasites contenant des cations divers tels que le sodium, mais aussi le potassium, le rubidium ou le césium [61]. Toutes ces études ont permis l'établissement de méthodes de simulation pour modéliser ces matériaux. L'une des approximations utilisées est la description des atomes d'aluminium et de silicium de la charpente sous la forme d'un « T-atome » moyen^I. Ces T-atomes ont une charge intermédiaire entre celle de l'atome d'aluminium et celle de l'atome de silicium. Cette charge dépend du rapport Si/Al, ce qui permet de respecter l'électroneutralité du matériau. Cette représentation simplifie la modélisation de ces matériaux. En effet, pour modéliser explicitement les atomes de silicium et d'aluminium de la charpente zéolithique, il est nécessaire d'avoir accès à un certain nombre d'informations sur leur répartition dans la maille, difficilement mesurables expérimentalement. Les questions à considérer sont les suivantes : où se placent les atomes d'aluminium dans la maille, sont-ils répartis de manière homogène sur les différents sites T de la structure ou existe-t-il des inhomogénéités ? La répartition dans une maille est-elle périodique ou varie-t-elle d'une maille à l'autre ? Comment prendre en compte les éventuelles différences de répartition sur les différentes mailles du matériau ? Dans certains matériaux, les différents sites T cristallographiques ne sont pas équivalents (ils ne peuvent pas être obtenus à partir des coordonnées d'un même site en appliquant des opérations de symétrie). Dans ce cas l'énergie d'un atome d'aluminium placé sur deux sites T différents n'aura pas la même valeur. Des inhomogénéités de répartition des atomes d'aluminium sont alors attendues.

De nombreuses études expérimentales ont été dédiées aux zéolithes. Les déterminations de structure par diffraction des rayons X et des neutrons ont permis d'établir une base de données de structures zéolithiques [3]. Bien qu'il soit relativement facile de déterminer la structure moyenne et la composition chimique d'une zéolithe, la répartition des atomes d'aluminium et de

I. Des détails sur les charges utilisées peuvent être trouvés dans la section II.4.4.1.

silicium est très difficile à mesurer expérimentalement. Les atomes d'aluminium et de silicium sont presque impossibles à distinguer par les méthodes conventionnelles de Rayons X, utilisées pour la détermination de structures. Par ces méthodes on a uniquement accès aux distances TO et angles $\widehat{\text{TOT}}$ moyens pour les différents sites T de la structure.

La répartition des atomes d'aluminium dans les zéolithes reste un sujet d'actualité, et un grand nombre d'études lui sont dédiées. Seule la règle de Lowenstein qui dit que deux atomes d'aluminium ne peuvent être voisins du même atome d'oxygène est communément admise [308], même si certains matériaux ne satisfaisant pas cette règle ont pu être synthétisés dans des conditions très spécifiques [309]. Hormis les matériaux qui ont un rapport Si/Al proche de 1, pour lesquels la règle de Lowenstein impose une répartition alternée des atomes d'aluminium et de silicium, la répartition des atomes d'aluminium dans la charpente zéolithique est très mal connue. Toutefois, des études de RMN du silicium ou de l'aluminium ainsi que l'analyse des distances moyennes obtenues dans les structures mesurées par la diffraction des rayons X montrent que cette distribution n'est sans doute pas aléatoire [310–313].

Les méthodes de RMN du silicium et de l'aluminium ont été très utilisées pour étudier la répartition des atomes d'aluminium dans la charpente de nombreux matériaux zéolithiques [136, 179, 310, 311, 313–324]. Ces études permettent de distinguer les atomes d'aluminium en fonction de leur environnement. Sklenak *et al.* montrent que la répartition des atomes d'aluminium dépend du mode de synthèse utilisé [179]. Dans des matériaux simples, ayant un nombre de sites T différents faibles, l'attribution des différents pics peut être faite [310]. Cependant, la détermination de l'occupation des différents sites identifiés reste délicate [315]. Bien souvent, l'attribution reste limitée voire impossible par le manque de résolution des spectres obtenus [311]. Récemment, la répartition des atomes d'aluminium a pu être déterminée par RMN pour des matériaux de grands rapports Si/Al [179]. Cette détermination n'est pour l'instant pas possible pour des matériaux ayant des rapports Si/Al plus faibles [324].

Les techniques utilisant les rayons X comme l'EXAFS ont aussi été utilisées. L'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) donne des informations sur l'environnement direct des atomes d'aluminium comme le nombre de plus proches voisins, leur nature et leur distance de l'atome d'aluminium considéré. Ces informations ne peuvent malheureusement pas être utilisées directement pour déterminer la localisation des atomes d'aluminium [325–327]. En revanche, un technique utilisant des ondes stationnaires de Rayons X a permis à Van Bokhoven *et al.* de déterminer la répartition des atomes d'aluminium dans un matériau zéolithique : la scolécite [328].

La liaison Al-O est plus longue que la liaison Si-O ; on peut donc avoir des informations indirectes sur la répartition des atomes d'aluminium dans la charpente à partir de la structure moyenne déterminée par diffraction des rayons X ou des neutrons. Une distance T-O plus grande indiquerait ainsi une plus grande occupation par les atomes d'aluminium du site T considéré. Jones et Ribbes proposent ainsi d'utiliser une relation linéaire pour déterminer l'occupation du site T considéré par les atomes d'aluminium à partir des longueurs de liaison mesurées expérimentalement [329, 330]. Toutefois, ces relations ne tiennent pas compte de la localisation des cations extracharpentes, or on sait qu'ils influencent les longueurs de liaison [331]. Alberti *et al.* proposent une autre relation pour tenir compte de leur position ainsi que des angles $\widehat{\text{TOT}}$ [312].

Les simulations ont aussi été très utilisées pour prédire la répartition des atomes d'aluminium dans la charpente. De nombreuses études calculent l'énergie nécessaire pour substituer un atome de silicium par un atome d'aluminium dans les différents sites T du matériau, en utilisant des potentiels d'interaction classiques ou des méthodes quantiques [332–338]. Dans ces études, l'énergie de substitution d'un atome de silicium par un atome d'aluminium dans la structure purement silicée est calculée pour les différents type de site T du matériau étudié. On obtient alors des valeurs d'énergie de structures contenant un seul atome d'aluminium. Ce genre de calcul ne permet pas de prédire la localisation des atomes d'aluminium dans des matériaux de faible rapport Si/Al, pour lesquels l'interaction Al-Al joue un rôle important [339, 340].

Lewis *et al.* ont étudié la répartition des atomes d'aluminium dans différents matériaux naturels en calculant l'énergie de différentes structures avec un champ de forces classique. Ruiz-Salvador *et al.* ont montré que la répartition des atomes d'aluminium la plus stable pour un matériau ayant un faible rapport Si/Al ne peut pas être prédite en calculant l'énergie de substitution d'un atome de silicium par un atome d'aluminium dans le matériau purement silicé [339]. Ils calculent alors pour un matériau donné, l'énergie des différentes répartitions d'atomes d'aluminium (en éliminant les configurations qui ne respectent pas la règle de Lowenstein) et en déduisent la configuration la plus stable. Cette méthode donne des résultats en accord avec l'expérience dans le cas de l'heulandite et de la clinoptilolite [339, 341, 342]. Cependant son application au cas de la goosecreechite ne permet pas de retrouver la répartition des atomes d'aluminium observée expérimentalement [343].

Une approche différente a été introduite par Soukoulis, utilisant des simulations de type Monte Carlo [344]. Cette méthode a ensuite été reprise par Herrero *et al.* en utilisant des modèles plus ou moins sophistiqués incluant ou non des interactions à longue portée [317, 345–350]. Cependant la méthodologie proposée ne permet de modéliser que les matériaux contenant un seul type de T-atomes. Dans le cas de matériaux contenant plusieurs types de T-atomes, une extension de la méthode consiste à contrôler le taux d'occupation des différents sites T en ajoutant un terme énergétique correspondant à l'énergie d'un atome d'aluminium sur les différents sites [351, 352]. Le problème est alors de déterminer les valeurs d'énergie à introduire.

Les méthodes de simulation moléculaire et les modèles existants ont été adaptés pour pallier le défaut d'informations disponibles sur la localisation des atomes d'aluminium. De nombreux champs de forces ont été développés pour calculer les propriétés des zéolithes par dynamique moléculaire ou par simulation de type Monte Carlo, prenant en compte ou non la flexibilité de la charpente [35, 51, 52, 60, 62, 81, 186, 236, 241, 244, 353–357]. Deux approches ont été adoptées en ce qui concerne la modélisation des atomes d'aluminium et de silicium :

- La première consiste à modéliser explicitement les atomes d'aluminium et de silicium de la charpente [52, 236, 241–244]. Les simulations sont alors généralement faites pour une seule répartition des atomes d'aluminium dans la maille, répartition qui est le plus souvent choisie aléatoirement. Certaines études utilisent plusieurs répartitions aléatoires d'aluminium afin de représenter l'inhomogénéité du matériau. Les propriétés calculées pour chacune des répartitions sont ensuite moyennées sur l'ensemble des répartitions considérées. Le problème est alors de choisir des répartitions d'aluminium représentatives du matériau. Dans la plupart des études, ces configurations sont choisies aléatoirement, supposant ainsi que les atomes d'aluminium se répartissent en moyenne uniformément sur les différents

sites T, ce qui n'est en général pas le cas.

- La deuxième approche, celle que nous avons utilisée jusqu'à présent, consiste à considérer les atomes d'aluminium et de silicium sous la forme d'un atome moyen, de charge intermédiaire entre celle d'un atome d'aluminium et de silicium, appelé en général T-atome [58, 62, 354, 355].

L'influence du choix du modèle sur la distribution des cations extracharpentes a été étudiée par Mellot *et al.* [54]. Les auteurs comparent la localisation des cations extracharpentes dans la NaX en utilisant deux modèles différents : un modèle utilisant des T-atomes et un autre différenciant les atomes de silicium et d'aluminium. Le choix du modèle influence fortement la répartition calculée des cations entre les sites III et III' de la faujasite. Cependant les deux modèles considérés diffèrent par le choix du champ de forces et non uniquement par la considération des atomes d'aluminium et de silicium sous forme de T-atomes ou non. Dans une étude récente Calero *et al.* se sont intéressés à l'influence de la répartition dans la charpente des atomes d'aluminium sur l'adsorption d'alcanes linéaires ayant des chaînes de 1 à 8 atomes de carbone [358, 359]. Les isothermes d'adsorption de ces différents composés ont été calculées dans huit matériaux différents (FAU, LTA, MOR, MFI, FER, TON, LTL, MEL) pour plusieurs (ou toutes quand cela est possible) répartitions d'atomes d'aluminium dans la charpente. Les résultats obtenus pour chacune des distributions sont comparés, lorsque c'est possible, à l'expérience. Dans quatre matériaux, FAU, LTA, MEL et MFI, les isothermes d'adsorption ne dépendent pas de la distribution d'aluminium choisie. Dans les quatre autres, LTL, FER, TON et MEL, les isothermes d'adsorption calculés dépendent de la répartition d'atomes d'aluminium choisie. Dans ces cas, en comparant les résultats avec l'expérience, Calero *et al.* en déduisent la répartition des atomes d'aluminium dans le matériau utilisé expérimentalement. Cette méthode reste limitée aux cas où le nombre de configurations d'aluminium est faible. Enfin, elle ne permet de considérer qu'une seule répartition des atomes d'aluminium, ne permettant pas de prendre en compte les inhomogénéités de répartition sur le matériau.

Nous avons proposé ici une méthode pour prédire les répartitions des aluminium dans la charpente et calculer pour ces répartitions les propriétés macroscopiques du matériau. Dans une première partie de ce chapitre je présenterai la méthode, puis cette méthode sera appliquée à différentes zéolithes et les résultats seront détaillés dans les parties V.2 et V.3.

V.1 Présentation des méthodes de Monte Carlo utilisées pour prédire la répartition des atomes d'aluminium dans les zéolithes

La répartition des atomes d'aluminium dans un matériau est variable d'une maille à l'autre. Quelques grammes d'un matériau contiennent de l'ordre de 10^{23} mailles. Il existe donc un très grand nombre de répartitions d'atomes d'aluminium dans le matériau, et si on veut faire une modélisation adéquate, il est nécessaire de représenter ces variations.

La taille des systèmes étudiés par simulation moléculaire est limitée, pour des raisons de temps de calcul, à quelques dizaines d'ångströms. On prend en compte dans une boîte de simulation au maximum une dizaine de mailles de zéolithe. On ne peut pas reproduire ainsi

l'inhomogénéité sur la répartition des atomes d'aluminium. Il est alors nécessaire de moyenner sur plusieurs répartitions d'atomes d'aluminium dans la charpente pour obtenir des résultats appropriés. Le choix des configurations sur lesquelles on moyenne (une centaine maximum si l'on fait une simulation par configuration) est crucial pour la validité de la simulation. La génération de ces configurations représentatives du système est très importante. La méthode de Monte Carlo permet d'introduire des pas non physiques, comme par exemple un pas de changement de configuration d'atomes d'aluminium. Au lieu de représenter plusieurs mailles de configurations différentes d'atomes d'aluminium (comme dans le matériau réel), on fait varier cette répartition dans la ou les mailles représentées dans la boîte de simulation. Au final, on peut ainsi moyenner dans la simulation les résultats sur plusieurs configurations d'atomes d'aluminium non plus de manière spatiale (comme dans le matériau réel) mais de manière « temporelle » sur une maille au cours de la simulation^I.

La première étude utilisant la méthode Monte Carlo pour étudier la répartition des atomes d'aluminium dans les zéolithes est la méthode introduite par Soukoulis [344]. Elle a ensuite été reprise et modifiée par Herrero *et al.* Je commencerai par présenter les méthodes introduites par Soukoulis et Herrero, et enfin je détaillerai la méthode et le modèle qu'on propose en essayant de bien faire ressortir les différences et les points communs des différentes méthodes.

V.1.1 Méthode de Soukoulis

V.1.1.1 Principe

La méthode de Soukoulis consiste à générer aléatoirement un certain nombre de configuration par la méthode Monte Carlo. Ces configurations sont générées dans la structure vide (en particulier sans espèces extra-charpentes) et rigide. Les atomes d'aluminium sont distribués de manière aléatoire sur la maille. Les configurations sont générées pour différents rapports Si/Al et comparées à des expériences de RMN du silicium. Celles-ci permettent d'étudier l'environnement local des siliciums dans le matériau. Ainsi le déplacement chimique d'un silicium donné dépend principalement du nombre d'aluminium qui sont ses plus proches voisins (un seul oxygène entre le silicium et l'aluminium). On observe alors un pic pour chacun des cinq environnements possibles dans lesquels l'atome de silicium possède de 0 à 4 atomes d'aluminium parmi ses plus proches voisins. L'aire des différents pics permet d'accéder à la distribution Si- n -Al où n désigne le nombre d'atomes d'aluminium voisins directs d'un atome de silicium donné.

Les résultats de la répartition aléatoire sont présentés dans le tableau V.1 pour la zéolithe MOR (distribution binomiale) [242]. Si la génération reste complètement aléatoire, on ne retrouve pas les distributions expérimentales.

V.1.1.2 Règle de Lowenstein

Une des premières études de la localisation des atomes d'aluminium dans les zéolithes cationiques a été celle de Lowenstein [308]. Lowenstein conclut sur l'existence d'une règle qui est générale pour tous les matériaux zéolithiques : « deux aluminiums ne peuvent être liés au même

I. Par temporelle, je veux dire qu'on moyenne sur les différents pas de simulation, mais un pas de simulation Monte Carlo n'a rien à voir avec une unité de temps. C'est un abus de langage de parler de moyenne temporelle.

oxygène ». Cette règle est difficile à vérifier expérimentalement. La meilleure preuve expérimentale est l'impossibilité observée de synthétiser des zéolithes avec un rapport Si/Al plus petit que 1.

La substitution d'un silicium par un aluminium conduit à une déformation de la structure : les distances entre un atome d'aluminium et un atome d'oxygène sont plus grandes que celles entre un atome de silicium et un atome d'oxygène. Cette variation des distances autour du site où l'on fait la substitution s'accompagne d'une distorsion locale de la charpente qui se traduit par une variation des angles T-O-T autour de ce site. La déformation locale introduite cause de nouvelles contraintes mécaniques sur la structure. L'impossibilité de synthétiser des matériaux contenant des atomes d'aluminium plus proches voisins résulte sans doute, entre autres, de l'existence de fortes distorsions dans le matériau qui serait synthétisé^I.

Cette contrainte n'est pas prise en compte dans le modèle de Soukoulis. Elle a été rajoutée *via* une interaction répulsive entre deux aluminiums premiers voisins de l'ordre de $k_B T/3$.

$$\hat{\mathcal{H}} = -J_{Al,Al} \sum_{T \text{ voisins}} \delta_{n_i,Al} \delta_{n_j,Al}$$

où $\hat{\mathcal{H}}$ représente l'énergie répulsive résultante de la présence d'atomes d'aluminium voisins, $J_{Al,Al}$ est la valeur de l'énergie de répulsion pour deux aluminiums voisins de valeur négative pour représenter l'interaction répulsive et δ_{Al} le delta de Kronecker qui vaut 1 si le site T est occupé par un atome d'aluminium et 0 sinon. On fait la somme sur les sites T plus proches voisins.

On obtient alors pour la mordénite le résultat indiqué dans le tableau V.1 dans la colonne Modèle 1. L'ajout de cette règle diminue la proportion d'atomes de silicium n'ayant pas d'atomes d'aluminium voisins. Toutefois cette proportion reste plus forte que celle observée expérimentalement.

V.1.1.3 Contrainte sur deux aluminiums non voisins

La déformation introduite par la substitution d'un atome de silicium par un atome d'aluminium conduit à l'impossibilité d'introduire dans la structure deux aluminiums plus proches voisins. On constate également expérimentalement l'existence d'une contrainte sur la présence de deux atomes d'aluminium seconds voisins. Cette contrainte est beaucoup moins forte que celle qui est liée à la présence de deux atomes d'aluminium voisins. Cette règle d'évitement de deux atomes d'aluminium est appelé règle de Dempsey [41].

Soukoulis introduit dans son modèle une deuxième pénalité pour reproduire la « répulsion » entre deux atomes d'aluminium seconds voisins. Cette pénalité est beaucoup plus faible que celle utilisée pour satisfaire la règle de Lowenstein. Elle est choisie autour de $0,02 k_B T$, ce qui la rend 10 fois plus faible que la pénalité précédente. Les résultats obtenus avec ce modèle sont reportés dans le tableau V.1 dans la colonne Modèle 2.

Ce dernier modèle reproduit très bien les données expérimentales de RMN. On retrouve précisément la distribution des Si-*n*-Al pour la mordénite [242,360]. Ces méthodes ont été testées sur d'autres zéolithes notamment la faujasite [344].

I. Cette règle peut aussi résulter de l'existence d'interactions répulsives entre les précurseurs des atomes d'aluminium en solution lors de la synthèse. Si c'est le cas, des synthèses faites dans d'autres conditions permettraient sans doute de dépasser la règle de Lowenstein

Si- n -Al	Expérience de RMN du ^{29}Si	Distribution binomiale	Monte Carlo Modèle 1	Monte Carlo Modèle 2
$n = 0$	33,6	41,0	37,3	30,0
$n = 1$	60,2	41,0	46,7	60,0
$n = 2$	6,2	15,3	14,7	10,0
$n = 3$	0,0	2,6	1,3	0,0
$n = 4$	0,0	0,1	0,0	0,0

TABLEAU V.1 : Résultats des simulations par la méthode de Soukoulis pour la zéolithe mordénite ayant un rapport Si/Al de 5,5. Ces résultats sont comparés à l'expérience de RMN du silicium [242].

La méthode de Soukoulis ne permet pas de prendre en compte les interactions à longue portée entre atomes de la charpente ni de différencier les différents sites T. Elle n'est applicable que pour des structures zéolithiques ne possédant qu'un seul type de site T. De plus les cations extracharpentes ne sont pas pris en compte dans la simulation. Cependant, c'est une des premières utilisations de la méthode Monte Carlo pour étudier la distribution des atomes d'aluminium dans les zéolithes. L'idée de Soukoulis a été reprise et complétée notamment dans les études d'Herrero *et al.* [345, 348, 349].

V.1.2 Prise en compte des interactions à longue portée

Herrero *et al.* [345, 348, 349] ont repris l'idée de Soukoulis consistant à générer des configurations d'atomes d'aluminium et de silicium dans une charpente zéolithique par des simulations de type Monte Carlo. Les interactions ne sont pas calculées seulement entre premiers et seconds voisins, mais le modèle inclut des interactions à longue portée entre atomes de la charpente. Cette contribution est nécessaire pour reproduire certaines propriétés du matériau [346–348].

Le matériau est constitué d'atomes d'aluminium, de silicium, d'oxygène et de cations sodium. La distribution des cations extracharpentes sur leurs sites cristallographiques n'influence par la répartition des atomes d'aluminium. Les cations sont supposés être répartis aléatoirement dans la charpente et leur contribution à l'énergie est supposée constante. Ils ne sont donc pas pris en compte explicitement.

Les interactions entre atomes de la charpentes sont décrites comme la somme d'une interaction électrostatique et d'une interaction de type Buckingham, auxquelles s'ajoute un terme d'énergie de polarisation. L'énergie totale s'écrit alors :

$$U_{\text{tot}} = U_{\text{Buck}} + U_{\text{él}} + U_{\text{pol}}$$

Chaque atome possède une charge partielle (différente de sa charge formelle), et les interactions de type dispersion-répulsion Si-O, Al-O, O-O et Na-O sont décrites par des potentiels de type Buckingham [361]. Seul l'oxygène est considéré polarisable. Le modèle est appliqué dans le cas de la faujasite. Tous les sites T étant équivalents, la variation de l'énergie électrostatique entre deux distributions d'atomes d'aluminium ne dépend que d'un seul paramètre : la différence de charge Si,Al. Les atomes de silicium et d'aluminium se répartissent sur les différents sites T,

et peuvent se déplacer au cours de la simulation.

L'étude est alors conduite pour plusieurs valeurs de la différence de charge entre les atomes de silicium et d'aluminium [347]. Il est alors montré que pour une différence de charge inférieure à $0,27|e|$ la règle de Lowenstein est violée. La valeur qui reproduit le mieux les résultats expérimentaux (expérience de RMN du Silicium) est $\delta q = 0,32|e|$ pour la faujasite. Cette méthode a été appliquée à d'autres zéolithes, notamment la LTA [349] et la Chabazite [350]. La différence de charge qui reproduit les résultats expérimentaux change suivant la zéolithe : elle est de $0,32|e|$ pour la faujasite, $0,35|e|$ pour la chabazite et $0,26|e|$ pour la LTA. Ces études sont toutefois limitées aux cas de matériaux où les sites T sont équivalents.

V.1.3 Notre méthode

V.1.3.1 Principe

Les précédentes études ont été menées dans l'optique de l'étude des propriétés intrinsèques d'un matériau. La compréhension et l'interprétation des résultats expérimentaux issus principalement de la RMN du silicium et de l'aluminium constituaient l'un des objectifs. Notre approche de départ était un peu différente. Nous souhaitions étudier, d'un point de vue méthodologique l'influence de la différenciation silicium/aluminium sur les propriétés calculées des zéolithes cationiques, et principalement sur les propriétés qui nous intéressent : la localisation des espèces extra-charpentes et les propriétés d'adsorption du matériau.

Pour avoir une bonne représentation du matériau, il est nécessaire de prendre en compte un nombre suffisant de distributions représentatives d'atomes de silicium et d'aluminium et de moyenner les résultats obtenus pour ces différentes configurations pour obtenir les propriétés macroscopiques du matériau. Il est alors nécessaire de générer ces configurations de manière appropriée. La méthode utilisée dans la plupart des études précédentes consiste à calculer les propriétés thermodynamiques pour plusieurs distributions d'atomes d'aluminium sur les sites T de la charpente et de moyenner les résultats obtenus pour chaque configuration.

La méthode proposée ici est différente. Il s'agit maintenant de « moyenner » directement au cours de la simulation en faisant varier les distributions d'atomes de silicium dans la maille par des pas Monte Carlo. Les propriétés d'adsorption et de localisation seront alors issues directement de la simulation. Le pas consistant à faire varier la distribution d'atomes d'aluminium est tout simplement un pas d'échange entre un silicium et un aluminium.

Cette méthode présente un double avantage : la génération des configurations de silicium et d'aluminium directement dans la simulation par des pas de type Monte Carlo permet de ne générer que des configurations représentatives du système, ce qui donne ainsi accès à la répartition moyenne des atomes d'aluminium. Le deuxième avantage est que l'on moyenne sur un beaucoup plus grand nombre de configurations que lorsque l'on moyenne « à la main ». Ainsi lors d'une simulation, environ 50000 échanges sont acceptés.

La simulation se fait alors dans un ensemble $(N_{Al}, N_{Si}, N_{cations}, V, T)$ où les cations peuvent explorer l'ensemble de l'espace des configurations alors que les coordonnées d'atomes d'aluminium et de silicium sont restreintes aux sites T de la structure. On peut alors écrire la fonction de partition du système sous la forme :

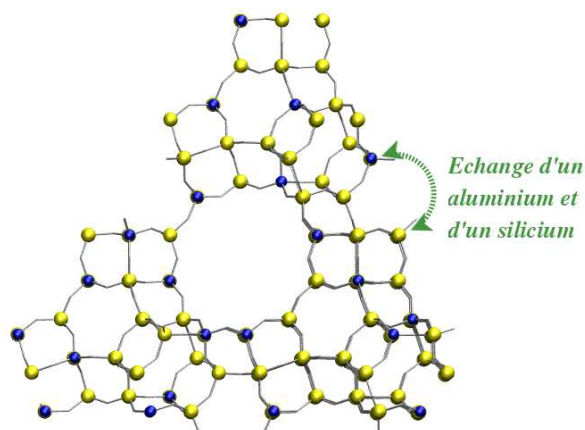


FIGURE V.1 : Pas Monte Carlo d'échange entre un aluminium et un silicium dans une faujasite.

$$Q_{N_{\text{Al}}, N_{\text{Si}}, N_{\text{cations}}, V, T} \propto \sum_{\mathbf{r}_{\text{Al}}^{\text{N}}, \mathbf{r}_{\text{Si}}^{\text{N}}} \int_{\mathbf{r}_{\text{cation}}^{\text{N}}} d\mathbf{r}^{\text{N}} \exp -\beta \mathbf{U}(\mathbf{r}^{\text{N}})$$

Le pas d'échange consiste à échanger un aluminium et un silicium choisis aléatoirement. La probabilité d'accepter ce pas est alors :

$$P_{\text{acc}} = \frac{e^{-\beta(\Delta U_{ij})}}{Q_{N_{\text{Al}}, N_{\text{Si}}, N_{\text{cations}}, V, T}}$$

Le terme U_{ij} inclut les interactions entre atomes de silicium et d'aluminium mais aussi celles avec les oxygènes de la charpente, ainsi qu'avec les espèces extracharpentes (cations et adsorbat). La génération d'une nouvelle configuration d'atomes de silicium et d'aluminium tient ainsi compte de leurs interactions avec les espèces extracharpentes ce qui n'était pas le cas des études précédentes.

V.1.3.2 Modélisation des interactions

Les interactions du système sont décrites par la somme d'un terme électrostatique et un terme de dispersion-répulsion. Les interactions de type dispersion-répulsion sont les mêmes que celle utilisées dans le modèle utilisé par notre groupe dans les différentes études de la localisation des cations dans les zéolithes. Les atomes de silicium et les atomes d'aluminium sont représentés par des charges ponctuelles différentes, issues de calculs EEM (Electronegativity Equalisation Method) effectué par Mortier pour les faujasites Na_{48}Y et Na_{96}X [49]. Les charges des rapports Si/Al différents sont obtenues par extrapolation linéaire de ces charges. Des exemples de charges sont représentées dans le tableau V.2.

La différence de charge utilisée est très faible (de l'ordre de $0,25|e|$). Elle est comparable à celle trouvée précédemment par Herrero pour reproduire les expériences de RMN du silicium. Comme dans l'étude faite par Herrero, la différence de charge est beaucoup plus faible que celle que l'on aurait si on utilisait les charges formelles. Contrairement à l'étude d'Herrero cette

Nombre d'Al (FAU)	Rapport Si/Al	charge Si	charge Al	charge T	charge O
48	3	1,452410	1,226850	1,396020	-0,8230100
52	2,69	1,437253	1,218733	1,378071	-0,8244521
56	2,43	1,422097	1,210617	1,360415	-0,8260408
64	2	1,391783	1,194383	1,325983	-0,8296583
80	1,4	1,331157	1,161917	1,260640	-0,8386533
96	1	1,270530	1,129450	1,2	-0,85

TABLEAU V.2 : Charges obtenues pour les différents atomes de la charpente zéolithique par extrapolation linéaire des charges proposées par Mortier. Les charges des T atomes ont été obtenues en faisant la moyenne des charges du silicium et de l'aluminium pondérées par le nombre respectif d'atomes de silicium et d'aluminium dans la maille.

différence dépend du rapport Si/Al.

V.1.3.3 Discussion sur la méthode

V.1.3.3.1 Apport et limites de la méthode L'idée d'étudier la distribution des aluminiums dans un matériau par des simulations de type Monte-Carlo n'est pas nouvelle. Toutefois notre modèle apporte un certain nombre d'informations supplémentaires par rapport aux modèles précédents. Dans les modèles d'Herrero et de Soukoulis les cations extracharpentes ne sont pas modélisés explicitement. Leur influence est supposée être faible, elle est donc considérée homogène sur tous les sites T. Dans nos simulations les cations extracharpentes sont pris en compte explicitement. Ils interagissent avec les différents atomes de silicium et d'aluminium par des interactions de type électrostatique. Les cations extracharpentes sont alors susceptibles d'influencer par leur localisation la position des atomes de la charpente. Un atome d'aluminium étant chargé moins positivement qu'un atome de silicium, il est plus favorable de placer un cation extracharpente à proximité d'un atome d'aluminium que d'un atome de silicium. Les cations extracharpentes sont libres d'explorer tout l'espace des configurations. On a alors, en plus d'une information sur la structure du matériau, une information sur la localisation de ses espèces extracharpentes. On peut étudier, d'un point de vue purement méthodologique, l'influence de la prise en compte de la différence entre les atomes d'aluminium et de silicium sur la localisation des cations et ainsi conclure sur la validité du modèle T-atomes.

L'énergie d'interaction entre les atomes d'oxygènes et les atomes de siliciums et d'aluminiums est modélisée sous la forme d'une interaction purement électrostatique. Dans le cas de zéolithes ayant différents sites T cristallographiques (c'est-à-dire des sites dont l'environnement diffère), on s'attend à ce que les différents sites T ne soient pas occupés par les atomes d'aluminium de manière homogène. La prise en compte explicite de l'énergie électrostatique d'interaction avec les oxygènes permet de différencier énergétiquement les sites T. Toutes les zéolithes étudiées par Herrero possèdent un unique type de site T, ce qui explique qu'il ne modélise pas ces différences d'énergies. D'autres études sont faites en imposant le taux d'occupation des différents sites T [242, 352]. Notre méthode de simulation permet d'obtenir directement des informations sur la localisation des aluminiums sur les différents sites T sans avoir besoin de connaître *a priori* leurs

occupations.

Le modèle que nous proposons pour représenter le matériau est un modèle très simple basé uniquement sur des interactions électrostatiques. Il ne prend pas en compte d'interactions de type chimique entre les atomes de la charpente, ni de déformations de structure liées à la substitution d'un aluminium par un silicium. Dans le cas de la modélisation des atomes de silicium, d'aluminium et d'oxygène qui sont des atomes petits et dont les liaisons ont une grande part ionique, nous verrons qu'un modèle purement électrostatique permet d'obtenir des résultats satisfaisants.

Les charges partielles de la zéolithe sont extrapolées à partir des charges calculées par Mortier. Elles sont identiques pour toutes les zéolithes étudiées et ne dépendent que du rapport Si/Al. La modélisation d'un matériau zéolithique ne nécessite aucun ajustement préalable de paramètres. Dans l'étude faite par Herrero, ces charges doivent être optimisées pour chaque zéolithe étudiée. Elles sont ajustées sur les données expérimentales qui ne sont pas disponibles pour tous les matériaux, ce qui limite l'utilisation de cette méthode.

Les différences de population des différents sites T sont basées uniquement sur des différences d'environnement de ces différents sites T dans la structure moyenne expérimentale du matériau étudié. Il est donc très important de choisir une structure moyenne ayant exactement la même composition chimique que le matériau que l'on souhaite modéliser, ou du moins le même rapport Si/Al. En effet, dans la structure expérimentale, les distances T-O dépendent de la population d'aluminium sur le site T considéré, et donc si les populations d'aluminium sur les différents sites T varient en fonction du rapport Si/Al, ces distances dépendent du rapport Si/Al. Si on veut remonter au taux d'occupation des différents sites pour un matériau de rapport Si/Al donné à partir de la structure moyenne, il est très important de bien choisir la structure à utiliser dans les simulations.

V.1.3.3.2 Étude de la connectivité La principale donnée accessible expérimentalement est une donnée locale concernant l'environnement direct des atomes d'aluminium et de silicium dans la structure *via* la RMN de l'aluminium et du silicium. On peut faire le lien entre le déplacement chimique et la nature des voisins d'un type d'atome donné. Le déplacement chimique d'un atome diminue lorsque l'on substitue un atome de silicium par un atome d'aluminium au voisinage de cet atome. On peut ainsi en déduire le nombre de paires Al-Si-Al par atome de silicium [362–365] par exemple ou alors la proportion d'atomes de silicium de la charpente voisins de zéro, un, deux, trois, ou quatre atomes d'aluminium [366]. Ces résultats peuvent alors être comparés aux résultats obtenus par simulation afin de tester la capacité de notre modèle à reproduire les interactions entre silicium et aluminium voisins.

V.1.3.3.2.1 La règle de Lowenstein La première information que l'on a (ou du moins que l'on soupçonne fortement) est l'existence de la règle de Lowenstein. Les premiers tests effectués sur la faujasite montrent que la règle de Lowenstein n'est pas respectée dans notre modèle si on n'ajoute aucune contrainte supplémentaire. Les études d'Herrero sur l'influence de la différence de charge Si,Al sur les distributions montrent que la règle de Lowenstein n'est respectée que si on prend des différences de charges supérieures à $0,27 |e|$ dans le cas de la faujasite. Les différences de charges que nous considérons sont toujours inférieures à $0,22 |e|$. Nous avons essayé d'augmenter la valeur de la différence de charge pour voir quelle influence

q_{Al}	q_{Si}	Δq	Nombre de paires Al-Al (%)	Nombre de paires pour une distribution statistique (%)
1,22697	1,452403	0,225	13,72 (14 %)	24 (25 %)
1,16560	1,465600	0,3	10,30 (10 %)	24 (25 %)
1,01560	1,515600	0,5	3,76 (4 %)	24 (25 %)

TABLEAU V.3 : Nombre de paires d'atomes d'aluminium premiers voisins (séparés par un seul atome d'oxygène) en fonction de la différence de charge entre un atome de silicium et un atome d'aluminium utilisée pour la simulation et comparé à la distribution statistique. La valeur entre parenthèses indique la proportion de paires Al-Al par rapport au nombre de paires total Al-T. On s'aperçoit que le nombre de voisins diminue quand la différence de charge augmente.

cela pouvait avoir sur la nature des premiers et deuxièmes voisins des atomes d'aluminium. Nous avons testé 3 différences de charge : 0,2 |e|, 0,3 |e| et 0,5 |e| pour la $Na_{48}Y$. Des différences de charges plus grandes rendent la convergence difficile. Le nombre de paires d'aluminium plus proches voisins est reporté dans le tableau V.3.

Le nombre de plus proches voisins diminue quand la différence de charge augmente. Cela n'est pas étonnant. L'interaction entre deux atomes d'aluminium est « répulsive ». Cependant le nombre de plus proches voisins ne s'annule pas quand on atteint une différence de charge supérieure à 0,3 comme le suggère Herrero [346].

Pour imposer la règle de Lowenstein dans notre méthode, il faut ajouter une pénalité aux configurations obtenues pour chaque paire d'atomes d'aluminium voisins. Nous avons choisi d'interdire (de mettre une pénalité infinie) ce type de configurations. Certaines études, comme celle de Soukoulis, considèrent une pénalité plus faible (de l'ordre de $k_B T$ [344]), ce qui leur permet d'observer des violations de la règle de Lowenstein pour des rapports Si/Al proches de 1. Ces observations sont en accord avec certaines observations expérimentales. Toutefois le nombre d'atomes d'aluminium voisins dans les matériaux reste toujours très faible, ce qui permet de les négliger dans la suite de notre étude.

V.1.3.3.2 Comparaison avec les expériences de RMN dans le cas de la faujasite

L'étude par RMN du silicium et de l'aluminium des matériaux zéolithiques permet d'obtenir des informations sur la nature des premiers et second voisins de ces types d'atome. On peut comparer directement ces données aux données issues de la simulation. Ce type d'étude expérimentale existe dans le cas de la faujasite et de la mordénite.

La faujasite est une zéolithe dans laquelle tous les sites T sont équivalents. Dans ce cas très simple, la différence de déplacement chimique entre deux atomes de silicium (ou d'aluminium) est directement liée à la nature des atomes placés sur les sites T voisins (à laquelle peut s'ajouter une contribution due aux cations extracharpentes). On peut alors obtenir des informations sur l'interaction entre deux atomes d'aluminium et sur l'effet des cations sur leur organisation. On peut extraire des expériences de RMN du silicium ou de l'aluminium le nombre de paires Al-Si-Al moyen par atome de silicium de la charpente. Cette quantité varie en fonction du rapport

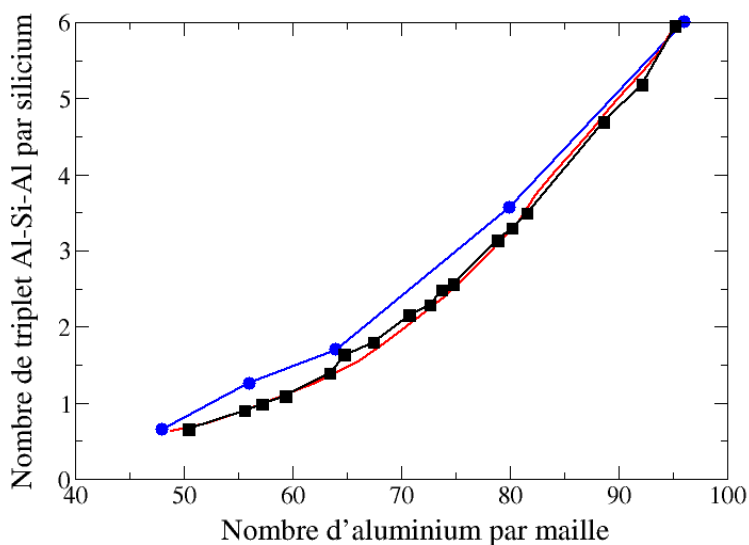


FIGURE V.2 : Nombre de triplets Al-Si-Al par atome de silicium de la charpente en fonction du nombre d'aluminium par maille dans la zéolithe faujasite. Les données expérimentales (carrés noirs \blacksquare) sont comparées aux les résultats obtenus par Herrero [347] (trait plein —). Nos simulations (rond bleu \bullet) surestiment légèrement le nombre de paires Al-Si-Al par rapport à l'expérience.

Si/Al. Les données expérimentales ainsi que les résultats obtenus par Herrero sont reportés dans la figure V.2.

Les résultats obtenus dans notre étude sont reportés sur la même figure. Nous avons étudié pour la faujasite 5 rapports Si/Al : 3 (48 Al/maille), 2,7 (52 Al/maille), 2,4 (56 Al/maille), 2 (64 Al/maille) et 1,4 (80 Al/maille). La structure zéolithique utilisée pour modéliser la faujasite est issue d'une étude expérimentale par diffraction des Rayons X de Fitch *et al.* [15].

Les résultats obtenus sont relativement proches des données expérimentales. Toutefois, notre modèle conduit à une surestimation du nombre de paires Al-Si-Al par rapport à ces données expérimentales. Cela vient sans doute de la différence de charge entre les atomes de silicium et d'aluminium qui est plus faible que celle utilisée par Herrero *et al.* En effet, plus la différence de charge entre un silicium et un aluminium est faible, moins les atomes d'aluminium se repoussent entre eux. Cela se traduit dans nos simulations par la nécessité d'imposer au système la règle de Lowenstein et par une légère surestimation du nombre de triplets Al-Si-Al. De plus, la minimisation du nombre de paires Al-Si-Al (règle de Dempsey) n'est pas seulement d'origine électrostatique. Elle est aussi due à la forte contrainte mécanique introduite dans la structure suite à la substitution de deux atomes de silicium seconds voisins par deux atomes d'aluminium. La surestimation du nombre de paires Al-Si-Al peut donc aussi être liée à l'approximation qui consiste à considérer la charpente rigide.

Toutefois, notre méthode qui ne nécessite aucun ajustement de paramètres, prédit une évo-

Étude	n(Si0Al)	n(Si1Al)	n(Si2Al)	n(Si3Al)	n(Si4Al)
Expérience	33,6	60,2	6,2	0,0	0,0
Distribution binomiale	41,0	41,0	15,3	2,6	0,1
Lowenstein seul	37,3	46,7	14,7	5,5	0,0
Avec contrainte Al-Si-Al	30,0	60,0	10,0	0,0	0,0
Notre modèle	41,0	41,3	14,8	2,6	0,3

TABLEAU V.4 : Comparaison des résultats expérimentaux et obtenus par simulation avec différents modèles [242, 243] et avec notre modèle dans le cas de la mordénite. La structure utilisée pour la mordénite est une structure complètement échangée publiée par Schlenker *et al.* [133]. Le modèle Lowenstein seul correspond au modèle de Soukoulis dans lequel une seule pénalité énergétique est appliquée : celle correspondant à deux aluminiums voisins. Le modèle avec contrainte Al-Si-Al correspond au modèle précédent dans lequel on ajoute une pénalité énergétique pour chaque triplet Al-Si-Al. De nouveau dans notre modèle nous surestimons le nombre de triplets Al-Si-Al.

lution en bon accord avec l'expérience.

V.1.3.3.2.3 Le cas de la mordénite pour la comparaison de la règle de Dempsey

Contrairement à la faujasite pour laquelle tous les sites T sont équivalents, la mordénite possède quatre types de sites T différents. Dans ce cas, la répartition des atomes d'aluminium sur les différents sites T de la charpente est influencée par les différences d'énergies entre les différents types de sites T. En effet, l'énergie d'interaction d'un atome d'aluminium avec les atomes d'oxygène qui l'entourent, mais aussi avec les T-atomes voisins diffère à la fois selon la géométrie du site et la nature des voisins. On a ainsi introduit un nouveau facteur susceptible de modifier la répartition des atomes d'aluminium. Des données de RMN existent dans le cas de la mordénite pour un rapport Si/Al de 5,5. Elles ont été comparées à une étude par simulation Monte Carlo en suivant le modèle de Soukoulis et à nos résultats. Tous les résultats sont reportés dans le tableau V.4.

Le modèle qui reproduit le mieux les résultats expérimentaux est le deuxième modèle proposé par Maurin *et al.* [242]. Ce modèle correspond au modèle de Soukoulis incluant les deux pénalités résultantes de la présence dans la structure de deux atomes d'aluminium premiers et seconds voisins. Dans notre modèle, seules les interactions entre premiers voisins sont interdites. Les seules interactions entre deux atomes d'aluminium seconds voisins sont des interactions de type électrostatique. Ainsi notre modèle conduit, comme dans le cas de la faujasite, à une sur-estimation du nombre de triplets Al-Si-Al. Il est intéressant de noter que, malgré le fait qu'on ait imposé la règle de Lowenstein au système, on ne retrouve pas la distribution correspondant à la distribution obtenue avec le modèle de Soukoulis dans lequel on impose la règle de Lowenstein. La distribution que l'on obtient est très proche de la distribution binomiale obtenue en n'imposant aucune contrainte liée à la règle de Lowenstein. Nous avons essayé de voir quelle pouvait être l'influence de la structure choisie pour faire la simulation et nous avons calculé la distribution obtenue pour deux autres structures de mordénite publiées : la structure publiée par Alberti *et al.* [367] et la structure publiée dans l'atlas des zéolithes [3]. Les distributions

obtenues sont très similaires. Comme dans le cas où on utilise la structure publiée par Schlenker *et al.* [133], on obtient une distribution très similaire à la distribution binomiale. La différence entre notre modèle et le modèle utilisé par Soukoulis est que nous avons ajouté des interactions entre les atomes d'aluminium et de silicium et les atomes d'oxygène ainsi qu'avec les cations extracharpenes. Notre modèle inclut donc par rapport au modèle de Soukoulis la différence d'énergie entre les différents sites T ainsi que les interactions avec les cations extracharpenes ce qui peut expliquer le résultat.

V.2 Répartition des atomes d'aluminium

L'étude de l'environnement des atomes de silicium montre que notre modèle reproduit de manière qualitative leur environnement. Une représentation plus précise nécessiterait l'ajustement des paramètres du modèle, sans doute pour chacun des types de matériaux étudiés. D'autres modèles plus simples mais paramétrables (ce qui n'est pas le cas de ce modèle contrairement à celui de Herrero) donnent de meilleurs résultats. Toutefois le modèle que nous proposons ici permet d'obtenir d'autres informations sur les structures zéolithiques comme des informations sur la localisation des atomes d'aluminium sur les différents types de sites T de la structure ou des informations sur la localisation des cations^I.

Les informations expérimentales disponibles sur la répartition des aluminiums concernent principalement l'environnement local d'un atome d'aluminium. Les informations plus globales sur la répartition homogène ou non des aluminiums sur l'ensemble des sites T de la structure sont beaucoup plus difficiles à obtenir, et les résultats de ces études sont souvent contradictoires. Quelques études expérimentales ont été menées le plus souvent par spectroscopie RMN du silicium ou de l'aluminium. Toutefois, la différence de déplacement chimique entre deux pics correspondant à deux types de sites T différents est très faible, de l'ordre de quelques ppm et l'attribution des différents pics n'est pas facile. Dans le cas de forts rapports Si/Al (petit nombre d'aluminium) les atomes d'aluminium ont, dans la grande majorité, pour seconds voisins uniquement des atomes de silicium et on observe un pic par type de site T (dans le cas où les différents sites T n'ont pas le même déplacement chimique). Dans le cas des faibles rapports Si/Al, ce n'est plus le cas et chaque pic correspondant à un site T se divise en plusieurs pics, dont le déplacement chimique dépend du nombre d'aluminiums proches de l'aluminium sondé. La variation de déplacement chimique de l'aluminium due à la présence d'un aluminium voisin est de l'ordre de 5 ppm [311] ce qui est proche de celle due à la différence de sites T. L'interprétation des spectres RMN est donc très complexe dans le cas de ces matériaux. Récemment, l'étude de la localisation des aluminiums par ondes stationnaires de rayons X a permis d'obtenir de nouvelles informations sur leur répartition. La détermination de l'occupation des différents sites T dans le cas de la scolécite a pu être menée [328]. Nous avons donc choisi de tester notre modèle sur cette zéolithe.

I. La localisation des cations est traitée dans la section V.3.

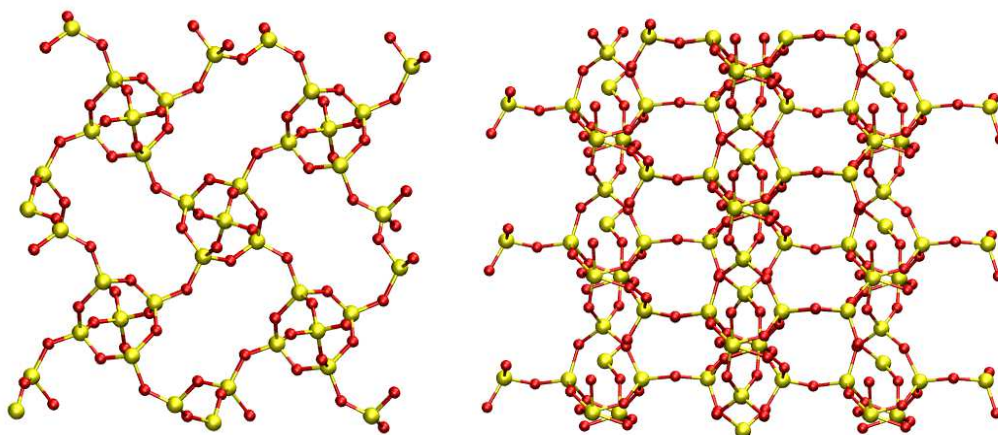


FIGURE V.3 : Structure de la scolécite [368].

V.2.1 Cas test : la scolécite

Afin de tester la capacité de notre modèle à reproduire de manière pertinente l'énergie d'un atome d'aluminium présent sur les différents sites T de la charpente, nous l'avons d'abord testé dans le cas de la scolécite. La scolécite est une zéolithe qui possède 5 sites T différents : T1_a, T1_b, T1_c, T1_d et T2. Sa structure est de type natrolite (voir la figure V.3) [3]. Dans une étude expérimentale récente publiée dans *Nature Materials*, Van Bokhoven *et al.* montrent que seuls les sites T1_a et T1_b sont occupés par les aluminiums [328].

Le rapport Si/Al de la scolécite est de 1,5. Le cation extracharpente est l'ion calcium. Nous avons étudié par simulation une zéolithe de type Natrolite de rapport Si/Al de 1,6^I. La structure est issue d'une étude expérimentale aux rayons X de Fälth *et al.* [368]. Le matériau simulé est hydraté et contient 68 molécules d'eau par maille.

On observe que les sites T de même type sont occupés par la même proportion d'atomes d'aluminium (figure V.4). Seuls les sites T1_a et T1_b sont occupés par les atomes d'aluminium comme observé expérimentalement par Van Bokhoven *et al.* Fälth *et al.* ont eux aussi supposé, au vu des longueurs de liaisons mesurées sur la structure moyenne expérimentale que les atomes d'aluminium occupaient préférentiellement les sites T1_a et T1_b^{II}. Il est intéressant d'observer qu'avec un modèle purement électrostatique et sans prendre en compte de déformation de la charpente, on retrouve des informations correctes sur l'occupation des différents types de sites T. Les informations des déformations locales dues à la présence des atomes d'aluminium sur les différents sites sont contenues dans la structure moyenne sous la forme de distances de liaisons et d'angles, et notre modèle est sensible à ces variations de distances.

Les résultats sur la scolécite pour la prédiction de la localisation des aluminiums sur les diffé-

I. Pour un rapport Si/Al de 1,5 on arrive très vite à une configuration bloquée en raison de la règle de Lowenstein, car tous les sites T occupés par un silicium sont voisins d'un aluminium et donc le pas est toujours refusé. Pour résoudre ce problème il faudrait remplacer l'interdiction d'avoir deux aluminiums voisins par une grande pénalité énergétique quand ces aluminiums sont voisins. Le problème est alors d'ajuster cette pénalité sur des valeurs expérimentales très disparates...

II. La numérotation des sites est différente dans le travail de Fälth *et al.* Les sites appelés T1_a et T1_b par Van Bokhoven *et al.* sont appelés T4 et T5 par Fälth *et al.*

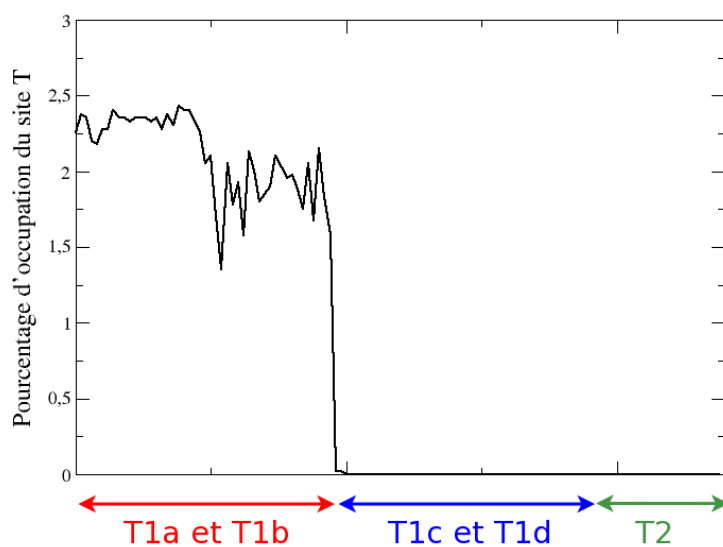


FIGURE V.4 : Occupation des différents sites T de la scolécite. Le taux d'occupation en abscisse représente le pourcentage des atomes d'aluminiums qui occupe un site T d'un type donné par rapport au nombre d'atomes total sur ce site. Les sites T1_a et T1_b sont représentés en premier sur l'axe des ordonnées, suivis par les sites T1_c et T1_d puis T2 (nomenclature de la réf. [369]). On observe que seuls les sites T1_a et T1_b sont occupés par les aluminiums. Chaque type de site possède le même taux d'occupation ce qui valide la convergence des simulations.

rents sites T sont très prometteurs. Nous avons appliqué la même méthode à d'autres structures zéolithiques variées pour essayer de comprendre et d'analyser ce qui influe sur cette localisation. La difficulté est de trouver des structures expérimentales qui ont la même composition chimique que le matériau que l'on souhaite étudier. De nombreuses familles de zéolithes ont été étudiées, avec des rapports Si/Al variés. Nous avons repris les structures étudiées par Calero *et al.* [358,359] et nous en avons ajouté d'autres. Nous avons autant que possible essayé de comparer nos résultats avec des résultats expérimentaux ou de simulation. Les structures que nous avons utilisées dans les simulations sont issues de différentes études des matériaux par diffraction de rayons X.

V.2.2 Cas des zéolithes à un type de T-atome

Deux zéolithes parmi les zéolithes étudiées ne présentent qu'un seul type de site T : la LTA et la FAU. Le rapport Si/Al le plus courant pour la structure LTA est un rapport Si/Al de 1. La charpente est composée d'autant d'atomes de silicium que d'atomes d'aluminium. La règle de Lowenstein impose alors qu'un site sur 2 de la structure soit occupé, ce qui donne seulement deux configurations possibles pour les aluminiums/siliciums. Nous avons choisi un rapport Si/Al plus grand pour pouvoir appliquer notre modèle : le rapport Si/Al vaut dans notre étude 3 (6 Al/maille, zéolithe α)^I. La structure est issue de l'atlas des zéolithes [3]. Dans le cas de la faujasite nous avons étudié les cinq rapports Si/Al présentés précédemment. Pour les deux structures et quel que soit le rapport Si/Al on observe une occupation homogène de tous les sites T lors de la simulation^{II}.

V.2.3 Cas des zéolithes contenant plusieurs types de sites T

Dans le cas de zéolithes contenant plusieurs types de T-atomes on s'attend à obtenir des taux d'occupation différents pour chaque type de T-atome. L'étude de la scolécite montre que notre modèle reproduit bien les occupations des différents sites T. Afin d'essayer de comprendre les paramètres qui influencent l'occupation des différents type de site par les aluminiums, nous avons étudié différentes structures zéolithiques pour lesquelles le rapport Si/Al varie entre 95 et 2 et le nombre de sites T de 2 pour la LTL et les analcimes jusqu'à 12 pour la MFI.

V.2.3.1 Comparaison avec des données expérimentales et de simulation

Nous avons vu que dans le cas de la scolécite, notre modèle conduisait à des résultats en accord avec les expériences disponibles. Nous avons alors décidé de calculer la répartition des atomes d'aluminium dans différents matériaux et de les discuter en fonctions d'autres études qui ont été faites.

I. Dans le cas de zéolithes possédant un seul type de site T, tous les sites T sont équivalents. Ils ont donc tous le même environnement. L'influence du rapport Si/Al du matériau expérimental sur les distances de liaisons et les angles de la structure moyenne est donc la même sur tous les sites T. Il est donc, dans ce cas, moins important de choisir une structure expérimentale dont le rapport Si/Al correspond exactement au rapport Si/Al du matériau que l'on souhaite étudier.

II. Sauf dans le cas de la simulation de la structure avec 80 aluminiums. On a en effet un ensemble de configurations dans lesquelles seule la moitié des sites T sont occupés. L'ensemble des sites T occupés correspondent à l'une des deux configurations de la zéolithe de rapport Si/Al de 1. Cette occupation partielle résulte de la règle de Lowenstein.

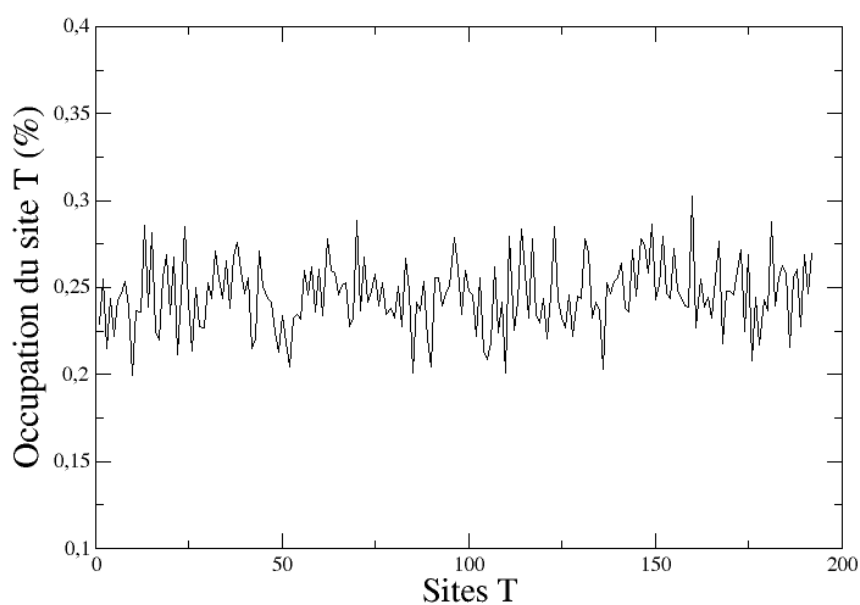


FIGURE V.5 : Occupation des différents sites T de la faujasite présentant un rapport Si/Al de 3. Le pourcentage d'occupation en abscisse est la proportion d'atomes d'aluminium sur le site T considéré par rapport au nombre total d'atomes sur ce site T.

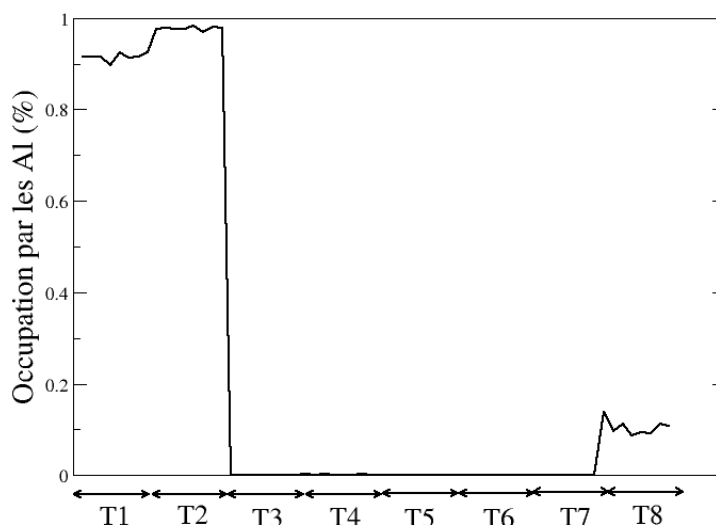


FIGURE V.6 : Répartition des atomes d'aluminium dans la goosescreekite. Les sites T1 et T2 sont presque totalement occupés. Le site T8 est partiellement occupé.

V.2.3.1.1 Zéolithes « ordonnées » Les matériaux peuvent être classés en deux catégories : ceux pour lesquels la répartition des atomes d'aluminium est presque parfaitement ordonnée et ceux pour lesquels elle ne l'est que partiellement [312]. Une répartition ordonnée des atomes d'aluminium se reflète dans la structure moyenne. Les liaisons TO des sites occupés principalement par des atomes de d'aluminium s'allongent et leur longueur est bien souvent supérieure à 1,7 nm. En revanche, pour des structures où la répartition n'est que partiellement ordonnée, les distances de liaison sont le plus souvent comprises entre 1,59 et 1,65 nm. La scolécite fait partie des zéolithes pour lesquelles la répartition des atomes d'aluminium est supposée être presque complètement ordonnée. C'est aussi le cas de deux autres zéolithes que nous avons étudiées : la goosescreekite et la LTL.

V.2.3.1.1.1 Goosecreekite La goosescreekite est une zéolithe naturelle possédant 8 types de sites T. Nous avons utilisé la structure publiée par Rouse *et al.* [171] d'un matériau hydraté de rapport Si/Al de 3. Nous avons simulé un matériau hydraté de rapport Si/Al de 3 et contenant 28 molécules d'eau par maille. La boîte de simulation contient 4 mailles ($2 \times 1 \times 2$). Dans la structure expérimentale, deux sites se distinguent particulièrement : les sites T1 et T2 pour lesquels les liaisons T-O dépassent 1,7 Å. Par simulation on observe, que ces sites T1 et T2 sont presque complètement occupés par les atomes d'aluminium (*cf.* figure V.6). Le modèle que nous utilisons répercute donc bien les grandes disparités de longueur de liaisons dans la localisation des atomes d'aluminium.

V.2.3.1.1.2 LTL La LTL est une structure zéolithique hexagonale dans laquelle il n'existe que deux sites T différents. La structure est composée de canaux parallèles très larges

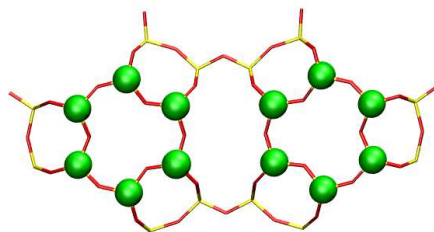


FIGURE V.7 : Représentation schématique de la répartition des atomes d'aluminium sur les différents sites T de la LTL. Le diamètre des sphères vertes est proportionnel à l'occupation du site T correspondant.

séparés par des petites cavités. Le matériau naturel a un rapport Si/Al de 3. Nous avons étudié par simulation un matériau possédant cette structure zéolithique de rapport Si/Al de 3 et hydratée (22 molécules d'eau par maille)^I. La structure utilisée est extraite d'une étude par diffraction des rayons X de Baerlocher *et al.* [166] et la boîte de simulation contient deux mailles (1×1×2).

Pour les deux rapports Si/Al étudiés, on observe par la simulation que seuls les sites T2 sont occupés (figure V.7). Peu d'études expérimentales existent sur la LTL. Lors de la détermination de la structure par Rayons X, Baerlocher *et al.* concluent que le site 2 est sans doute le plus occupé par les aluminiums au vu des distances T2-O mesurées. Une étude RMN ne donne aucune conclusion sur la répartition des atomes d'aluminium sur les différents sites T, qui ne sont pas différenciables sur les spectres obtenus par RMN [311] avec la résolution disponible à cette époque. À ma connaissance aucune étude plus récente n'existe.

V.2.3.1.2 Zéolithes partiellement « ordonnées »

V.2.3.1.2.1 MOR La mordénite (MOR) contient 4 sites T différents. Sa structure est composée d'un grand canal et de petites cavités dans lesquelles les cations peuvent venir se placer. Les sites T3 et T4 sont situés sur les cycles à 4 T-atomes. La mordénite a un rapport Si/Al de 5, ce qui correspond à 8 atomes d'aluminium par maille. Nous avons utilisé une structure d'une mordénite naturelle publiée par Alberti *et al.* [367]. L'occupation des différents sites T pour ce matériau est reportée dans le tableau V.5.

Les atomes d'aluminium se placent principalement dans les sites T3 suivis des sites T1 et T4. Tous les sites sont partiellement occupés. Un grand nombre d'études s'intéressent à la mesure expérimentale de la localisation des aluminiums. Les premières études de cristallographie sur la structure naturelle échangée avec différents cations concluent qu'au vu de la localisation des cations, les aluminiums sont probablement situés sur les sites T3 et T4^I [133,135]. Une étude du processus de déalumination par RMN conduit Bodart [136] à la même conclusion. C'est aussi la localisation proposée par Calero *et al.* lors d'une étude de l'adsorption de différents alcanes par

I. La simulation a été faite avec et sans eau, et nous avons observé que la répartition des atomes d'aluminium était semblable dans les deux cas.

I. La question de la localisation des cations dans les différentes structures étudiées sera l'objet de la section suivante.

Site T	Multiplicité	Si/Al = 5
T1	16	18,15 (2,90)
T2	16	3,05 (0,49)
T3	8	40,25 (3,22)
T4	8	17,4 (1,39)

TABLEAU V.5 : Occupation des différents sites T obtenue par simulation pour un matériau de type MOR de rapport Si/Al de 5. Le premier nombre indique le pourcentage d'atome d'aluminium qui occupent ce site T, par rapport au nombre d'atomes total sur ce site T. Le nombre entre parenthèses indique le nombre d'atomes d'aluminium que cela représente.

Site T	Multiplicité	Si/Al = 95	Si/Al = 23
T1	4	0,5 (0,03)	2,8 (0,11)
T2	4	0 (0,00)	0,2 (0,01)
T3	8	2,25 (0,18)	7,1 (0,57)
T4	8	0,5 (0,04)	3,9 (0,31)

TABLEAU V.6 : Répartition des atomes d'aluminium sur les différents sites T de la TON obtenue par simulation pour deux rapports Si/Al différents. Le premier nombre indique le pourcentage d'atomes d'aluminium qui occupent ce site T, par rapport au nombre d'atomes total sur ce site T. Le nombre entre parenthèses indique le nombre d'atomes d'aluminium que cela représente.

simulation moléculaire. Ces résultats sont en accord avec nos résultats de simulation. Toutefois, une étude directe par RMN de l'aluminium, conduit Kato *et al.* à la conclusion que les aluminiums occupent tous les sites T disponibles lorsque la zéolithe est synthétisée en milieu alcalin, et seulement les sites T1, T2 et T4 dans le cas où elle est synthétisée en milieu fluorure. A notre connaissance, c'est la seule étude directe de la localisation des aluminiums dans la mordénite. Dans notre étude, tous les sites T sont partiellement occupés ce qui va dans le même sens que l'étude de Kato *et al.* [319]. Cette étude montre aussi que la répartition des atomes d'aluminium dépend sans doute de la voie de synthèse. Ce point sera abordé dans la partie V.2.3.3.

V.2.3.1.2.2 TON Deux rapports Si/Al ont été étudiés pour la structure TON : 23 (1 Al par maille) et 95 (0,25 Al/maille). Ces deux rapports sont grands, on a des structures avec très peu d'aluminium. La répartition des atomes d'aluminium sur les différents sites T est reportée dans le tableau V.6.

On observe que dans les deux cas le site T3 est le plus occupé. Toutefois, malgré la faible différence de rapport Si/Al on a une petite différence de répartition des aluminiums : la proportion d'atomes d'aluminium sur le site T3 diminue lorsque le rapport Si/Al diminue au profit du site T4 dont la population d'atomes d'aluminium augmente. Une étude expérimentale par RMN de l'aluminium a été menée sur la TON [321]. Pour un matériau de rapport Si/Al de 77, les auteurs observent trois pics de RMN qu'ils attribuent de la manière suivante :

Site T	Multiplicité	Si/Al = 23
T1	8	0 (0)
T2	16	0 (0)
T3	16	5,3 (0,84)
T4	16	0 (0)
T5	16	0,5 (0,08)
T6	8	2,4 (0,19)
T7	16	18,1 (2,89)

TABLEAU V.7 : Répartition obtenue par simulations des atomes d'aluminium sur les différents sites T de la MEL pour deux rapports Si/Al différents. Le premier nombre indique le pourcentage d'atome d'aluminium qui occupent ce site T, par rapport au nombre d'atomes total sur ce site T. Le nombre entre parenthèses indique le nombre d'atomes d'aluminium que cela représente.

- un pic à 58 ppm attribué à T1+T3+T4 dont la population relative représente 45 %,
- un pic à 56 ppm attribué à T2+T3+T4 dont la population relative vaut 37 %,
- un pic à 54,6 ppm attribué à T2 dont la population relative vaut 18 %.

Les attributions sont relativement délicates et ne permettent malheureusement pas de conclure sur les populations des différents sites T. D'autres études expérimentales sont nécessaires pour aller plus avant. Les études de Calero *et al.* conduisent à la conclusion que les sites T3 et T4 sont occupés, ce qui est en accord avec notre résultat.

V.2.3.1.3 MEL La MEL est une zéolithe dont la structure est proche de celle de la MFI. Elle est composée, contrairement à la MFI, uniquement de canaux droits parallèles interconnectés par des canaux droits perpendiculaires aux premiers. La structure utilisée contient 7 sites T différents et est issue d'une étude expérimentale de Terasaki *et al.* [146]. La boîte de simulation contient 2 mailles (1×1×2). Nous n'avons étudié qu'un seul rapport Si/Al pour ce matériau : 23 (4 Al/maille). Les résultats sont reportés dans le tableau V.7.

Dans ce matériau, seuls 3 types de site T sont occupés : les sites T3, T6 et T7. Le site T7 est largement majoritaire. Son occupation très importante est directement liée à la localisation des cations dans cette structure comme on le verra dans la section V.3. Aucune caractérisation expérimentale de la répartition des aluminiums n'existe à notre connaissance pour ce type de matériau.

V.2.3.1.3.1 FER La ferriérite est une zéolithe naturelle. Elle est utilisée pour la catalyse de réactions et elle est notamment très performante pour l'isomérisation des n-butènes en isobutène. La ferriérite est une zéolithe contenant 5 sites T différents (ou 4 selon le groupe d'espace utilisé). La structure est extraite d'une étude par diffraction des rayons X de Yokomori *et al.* [370] pour un matériau purement silicé. Dans le cas de la ferriérite, la simulation a été faite pour 3 maille (1×3×1). Le matériau étudié par simulation a un rapport Si/Al de 35 (1 Al/maille). La répartition des aluminiums sur les différents sites T est reportée dans le tableau V.8.

Le site T1 est majoritairement occupé. Yokomori analyse la répartition des atomes d'alumi-

Site T	Multiplicité	Si/Al = 5	exp Si/Al = 5
T1	4	53,6 (2,1)	53,3 (3,2)
T2	8	13,3 (1,1)	26,7 (1,6)
T3	8	0 (0)	0 (0,0)
T41	8	8,99 (0,72)	16,6 (1,0)
T42	8	2,82 (0,23)	

TABLEAU V.8 : Répartition des atomes d'aluminium sur les différents sites T de la Ferrière obtenue par simulation pour un rapport Si/Al de 5. Les résultats sont comparés avec les résultats obtenus expérimentalement pour un matériau de rapport Si/Al de 5. Le premier nombre indique le pourcentage d'atomes d'aluminium qui occupent ce site T, par rapport au nombre d'atomes total sur ce site T. Le nombre entre parenthèses indique le nombre d'atomes d'aluminium que cela représente.

Site T	Multiplicité	Si/Al = 95
T1	8	3,0 (0,24)
T2	8	0,3 (0,02)
T3	8	0,1 (0,01)
T4	8	0 (0,00)
T5	8	1,6 (0,13)
T6	8	1,3 (0,10)
T7	8	0 (0,00)
T8	8	0,1 (0,01)
T9	8	3,8 (0,30)
T10	8	0,5 (0,04)
T11	8	0 (0,00)
T12	8	0,9 (0,07)

TABLEAU V.9 : Répartition des atomes d'aluminium sur les différents sites T de la MFI pour un matériau de rapport Si/Al de 95.

nium à partir des paramètres géométriques de la structure [370]. Les résultats de l'étude sont reportés dans le tableau V.8. L'accord entre les résultats de cette étude et les résultats de la simulation est très bon. Le site majoritaire est le site T1, ce qui est en accord avec nos simulations. Les sites les plus occupés sont les sites T1 et T2. Le site T3 n'est pas occupé. Calero *et al.* concluent sur l'occupation du site T3 qui n'est pas observé expérimentalement.

V.2.3.1.3.2 MFI La détermination de la localisation des atomes d'aluminium est très importante pour comprendre les propriétés catalytiques de la MFI. Au vu du nombre de sites T différents dans cette structure, la détermination de la localisation des atomes d'aluminium reste un vrai défi. De nombreuses études expérimentales par RMN de l'aluminium ont récemment été publiées sur ce sujet [179, 313, 323] et une par Rayons X [328]. Nous avons étudié un matériau de rapport Si/Al de 95 (1 Al/maille). Les résultats obtenus pour la répartition des aluminiums sont reportés dans le tableau V.9.

Le tableau V.10 rapporte les sites occupés dans les différentes études expérimentales.

Les résultats des études expérimentales montrent que les résultats sont très variés en fonction de l'étude expérimentale menée. L'attribution des pics de RMN reste très difficile. La présence de 12 sites T différents dans le cas de la MFI rend le problème très complexe. Dans l'étude de Sklenak *et al.* l'attribution est faite à partir de calculs DFT [179]. Deux attributions très différentes sont proposées dans ce travail pour un même matériau, ce qui montre bien la difficulté d'attribution.

V.2.3.1.3.3 ANA Les analcimes sont des zéolithes naturelles de rapport Si/Al de 2. Le cation extracharpenne est en général du sodium. Mazzi et Galli ont publié la structure d'une série d'analcimes naturelles [170]. Nous avons étudié par simulation la répartition des atomes d'aluminium dans la première structure publiée. Il s'agit d'un matériau hydraté de rapport Si/Al de 2,12 contenant deux types de sites T. Nous avons étudié un matériau de rapport Si/Al de 2,2^I hydraté (16 molécules d'eau par maille). La simulation a été faite pour une maille de zéolithe.

Dans cette structure, le site T1 est majoritairement occupé. À ma connaissance, aucune étude de RMN n'existe pour ce matériau. Toutefois, à partir d'une analyse des paramètres géométriques de la structure Alberti *et al.* concluent que le site T1 est le site majoritairement occupé dans ce matériau [331].

V.2.3.2 Comparaison avec des modèles géométriques

La détermination de la localisation des atomes d'aluminium expérimentalement est très difficile, que ce soit par RMN ou par diffraction des rayons X ou des neutrons. Seule la détermination de la structure moyenne est relativement aisée. La structure moyenne donne accès à des distances TO et des angles moyens $\overline{\text{TOT}}$ et $\overline{\text{OTO}}$. Or, à l'échelle d'une maille, ces angles sont différents selon que le site T est occupé par un atome d'aluminium ou un atome de silicium. Par exemple, la distance AlO est plus longue de 0,1 Å par rapport à la distance SiO. Il est donc usuel de dire que les paramètres géométriques moyens mesurés au niveau macroscopique reflètent la distribution microscopique des atomes d'aluminium. Différents modèles, plus ou moins sophistiqués ont été établis pour faire le lien entre ces paramètres géométriques moyens autour d'un site T_i et son taux d'occupation par les atomes d'aluminium.

Le premier à avoir eu l'idée de relier l'occupation d'un site T_i par les atomes d'aluminium à ses caractéristiques géométriques est Jones [329]. Il a proposé de lier l'occupation d'un site T_i directement aux distances moyennes T_iO autour de ce site. Il a proposé une relation linéaire entre ce taux d'occupation et la distance T_iO moyenne :

$$\%_{occ} = 6,4116 d_{TO} - 10,282 \quad (\text{V.1})$$

où $\%_{occ}$ est le taux d'occupation du site, d_{TO} la distance moyenne TO autour du site T. Cette relation a été ajustée sur les distances TO de nombreux matériaux ayant une distribution d'atomes d'aluminium homogène. Cette relation a ensuite été réajustée par Ribbs et Gibbs [330]. Ces relations permettent de calculer le taux d'occupation des différents sites T d'un matériau à partir des distances TO moyennes. Aucune hypothèse préalable n'est faite sur le nombre d'atomes

I. L'étude de la localisation des atomes d'aluminium dans un matériau de rapport Si/Al de 2 conduit très vite à une configuration d'atomes d'aluminium bloquée à cause de la règle de Lowenstein.

Site T	Multiplicité	Si/Al = 35	Si/Al = 11	Si/Al > 50	Si/Al < 50	Si/Al > 15	Si/Al > 15	Si/Al = ?	Si/Al = 36
Réf.		Simulation	Simulation	[313]	[313]	[179, choix 1]	[179, choix 2]	[328]	[323]
T1	8	✓		✓		✓	✓		
T2	8			✓					✓
T3	8				✓				✓
T4	8				✓	✓			✓
T5	8	✓		✓			✓		
T6	8	✓		✓		✓		✓	
T7	8		✓	✓			✓	✓	
T8	8				✓	✓			✓
T9	8	✓		✓					
T10	8		✓	✓				✓	
T11	8		✓		✓			✓	✓
T12	8		✓	✓			✓		

TABLEAU V.10 : Représentation des différents sites T qui sont occupés pour la MFI. Les données obtenues par simulation sont représentées dans les deux premières colonnes. Seuls les sites dont l'occupation est plus grande que 10 % sont marqué (✓). Les données expérimentales obtenues pour différents rapports Si/Al sont représentées dans les colonnes suivantes.

Site T	Multiplicité	Si/Al = 2,2
T1	32	45,1 (14,42)
T2	16	3,6 (0,58)

TABLEAU V.11 : Répartition des atomes d'aluminium sur les différents sites T de l'analcime ANA1 pour un matériau de rapport Si/Al de 2,2. Le site T1 est majoritairement occupé.

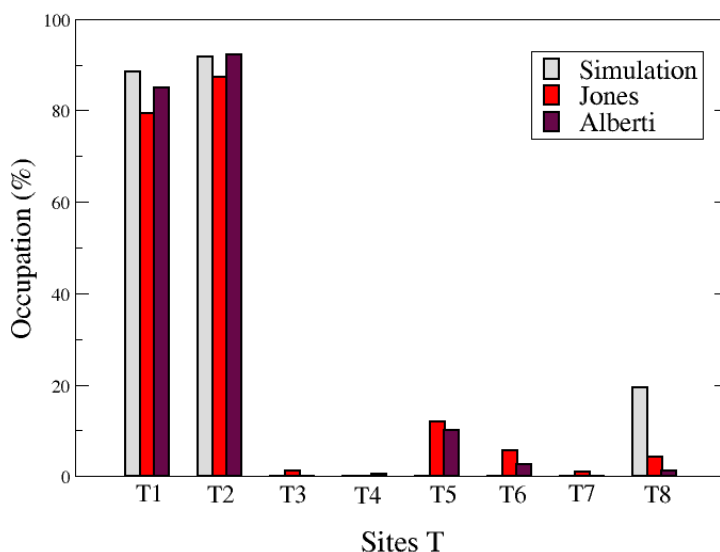


FIGURE V.8 : Occupation des différents sites T de la goosecreekite calculée par simulation et à partir des paramètres géométriques de la structure. L'accord entre les différents modèles est très bon.

d'aluminium total. On peut alors comparer le rapport Si/Al obtenu en utilisant ces relations avec le rapport Si/Al du matériau expérimental. Ces relations donnent de bons résultats pour des matériaux ayant des répartitions d'atomes d'aluminium complètement désordonnées, mais sous-estiment toujours le nombre d'atomes d'aluminium du matériau par rapport à une analyse chimique dans le cas de matériaux dont la répartition est partiellement ordonnée. Alberti *et al.* ont proposé des améliorations de la méthode en tenant compte des angles $\widehat{\text{TOT}}$ et de la localisation des cations extracharpentes [312]. Ces modèles permettent d'obtenir des rapports Si/Al plus proches des rapports Si/Al expérimentaux. Cependant l'occupation des différents sites T est peu différente dans les selon les versions du modèle, et notamment l'ordre relatif d'occupation des sites T ne change que très rarement quand on change le modèle.

Nous avons comparé les résultats de nos simulations avec le modèle de Jones ainsi que le modèle d'Alberti dans le cas de la goosecreekite, de l'analcime, et de la mordénite. Les résultats sont reportés dans les figures V.8, V.9 et V.10.

Dans le cas de la goosecreekite, la simulation prédit que l'occupation des sites T1 et T2 est

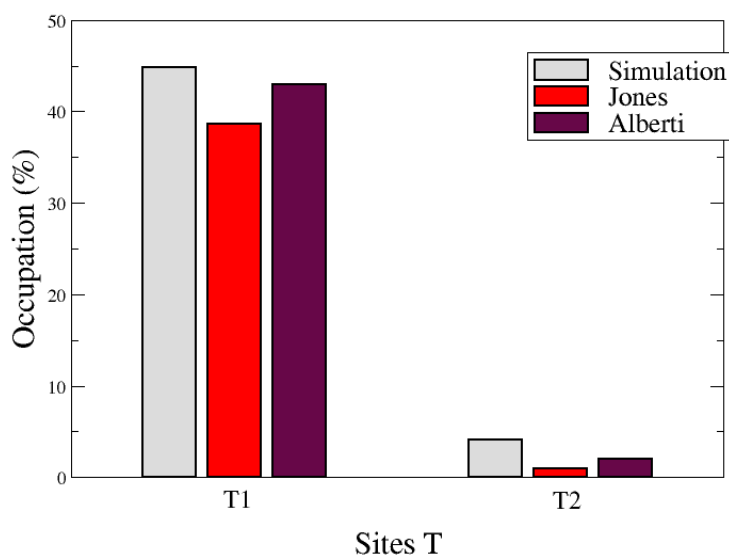


FIGURE V.9 : Occupation des différents sites T obtenue par simulation et à partir de paramètres géométriques de la structure dans le cas de l'ANA1. Encore une fois, l'accord entre expérience et simulation est très bon.

presque complète. Nous avons vu précédemment que cette zéolithe fait partie de la famille des zéolithes « ordonnées ». Les distances TO moyennes autour des sites T1 et T2 dépassent $1,7 \text{ \AA}$. Il n'est donc pas étonnant que les prédictions obtenues par les modèles de Jones et d'Alberti prédisent eux aussi une occupation presque totale de ces deux sites. Les prédictions des deux méthodes sont très proches. On peut noter que la simulation prédit comme troisième site le plus occupé, le site T8, alors que les deux modèles géométriques donnent le site T5.

Dans le cas de l'analcime ANA1^I, encore une fois, l'accord entre les résultats de la simulation et les modèles est très bon. Le sites T1 est le site le plus occupé. On peut noter que le modèle de Jones donne des taux d'occupation des sites toujours inférieurs à ceux du modèle d'Alberti, et conduit à un rapport Si/Al supérieur à la réalité. C'est le défaut de ce modèle, et c'est pour pallier ce problème que le modèle d'Alberti a été introduit.

Le cas de la mordénite a été très étudié par ce type d'approche géométrique. Les résultats sont reportés sur la figure V.10. Dans ce cas, le modèle de Jones donne des occupations des différents sites T beaucoup trop faibles, et le modèle d'Alberti permet une correction significative du rapport Si/Al, mais conduit lui aussi à un rapport Si/Al trop grand. Cela explique que toutes les occupations prédites par le modèle d'Alberti soient inférieures à celles prédites par la simulation. Toutefois, là encore, on observe un bon accord entre notre modèle et les prédictions des modèles géométriques. Le cas de la mordénite est un cas intéressant, car les distances

I. La structure est extraite d'une étude de Mazzi et Galli [170] où des structures de différents matériaux de type analcime sont publiées. J'ai utilisé ici la structure référencée ANA1.

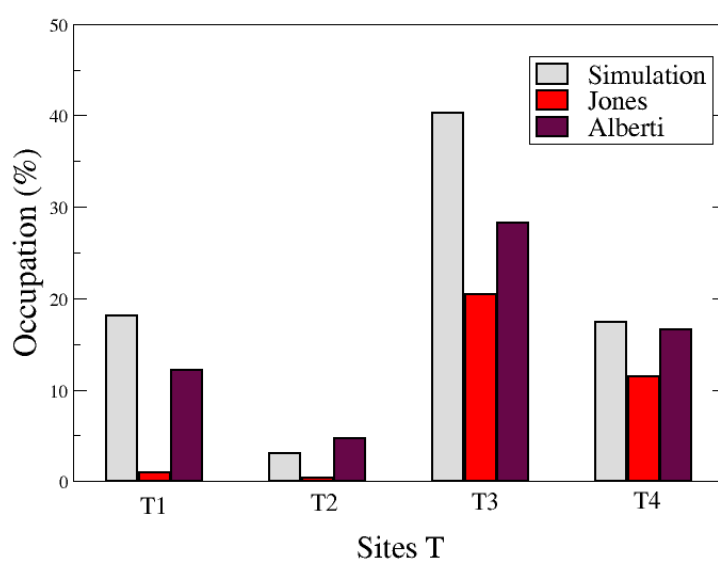


FIGURE V.10 : Représentation de l'occupation des différents sites T obtenue par simulation et par les méthodes basées sur des critères géométriques pour la mordénite. L'accord entre les différents modèles et la simulation est très bon. On peut noter que dans ce cas, la méthode de Jones conduit à une sous-estimation du taux d'occupation des différents sites par rapport à la méthode introduite par Alberti.

TO varie relativement peu par rapport aux deux cas précédents^{II}. La répartition des atomes d'aluminium sur les différents sites T est beaucoup plus homogène, et malgré cela, notre modèle est sensible à des petites différences de distances et d'angles autour des sites T. On observe avec les trois modèles, le même ordre d'occupation préférentiel des sites par les atomes d'aluminium $T3 > T4 > T1 > T2$. Cela correspond aussi aux résultats obtenus dans d'autres études expérimentales citées plus haut.

Notre modèle est sensible aux variations de distances et d'angles autour d'un site T donné dans la structure moyenne. Ce modèle est capable de traduire les informations contenues dans la structure moyenne en configurations microscopiques d'atomes d'aluminium qui reproduisent cette structure moyenne. Le modèle très simple purement électrostatique que nous utilisons est suffisamment sensible pour que des différences d'environnement de site T de l'ordre de 0,1 Å se reflètent sur la localisation des atomes d'aluminium.

V.2.3.3 Influence de la voie de synthèse

Sklenak *et al.* suggèrent que la répartition des atomes d'aluminium dépend de la voie de synthèse du matériau considéré [179] dans le cas de l'étude d'un ensemble de matériaux appartenant à la famille des MFI, et synthétisés de manières différentes. Kato *et al.* arrivent à la même conclusion dans le cas de l'étude de différentes mordenite [371].

Nous avons voulu voir ce que notre modèle donnait pour différents matériaux ayant la même composition chimique mais synthétisés dans des conditions différentes (*cf.* tableau V.12 pour les principales caractéristiques des différents échantillons). Mazzi et Galli ont publié les structures d'une série d'analcimes naturelles de même composition chimique, mais provenant de différents endroits du monde [170]. Ces sept matériaux sont appelés ANA1, ANA2... ANA7. J'ai déjà présenté les résultats obtenus sur le matériau ANA1 précédemment. Pour chacun des matériaux étudiés par Mazzi et Galli, nous avons calculé par simulation la répartition des atomes d'aluminium dans la charpente. Les résultats sont reportés dans les figures V.11 et V.12. Les matériaux que nous avons simulés ont un rapport Si/Al de 2,2 et sont hydratés (16 molécules d'eau par maille).

L'occupation du site T1 par les atomes d'aluminium décroît de l'échantillon ANA1 à l'échantillon ANA7. Les structures des échantillons ANA4 et ANA7 ont été déterminées dans un groupe de symétrie différent, ce qui explique que les sites T1 soient partagés en deux types de sites T11 et T12. En même temps, l'occupation des sites T2 augmente. Ainsi, suivant la provenance de l'échantillon, et donc ses conditions de synthèse, la localisation des atomes d'aluminium varie. Des échantillons qui ont la même composition chimique et la même structure peuvent avoir des répartitions d'atomes d'aluminium qui diffèrent. La répartition des atomes d'aluminium de ces échantillons n'est donc forcément pas la répartition thermodynamiquement la plus stable pour l'échantillon anhydre (ou hydraté)^I. Ces résultats montrent les limites des approches par minimi-

II. Dans la structure publiée par Schlenker *et al.* les distances TO moyennes varient de 1,61 Å pour T2-O à 1,64 Å pour T3-O [133].

I. La répartition que l'on obtient, si elle est la répartition thermodynamiquement la plus stable, est la répartition la plus stable dans les conditions de synthèse. Il faudrait prendre en compte les conditions de synthèse explicitement (tensioactif, pH) pour pouvoir avoir accès à cette répartition par la simulation sans posséder d'informations expérimentales sur la structure du matériau obtenu. Toutefois, il n'est pas exclu que lors de la synthèse, des effets cinétiques interviennent et fassent que, même dans les conditions de synthèse, la répartition que l'on obtient ne soit pas la répartition la plus favorable thermodynamiquement.

Échantillon	ANA1	ANA2	ANA3
Provenance	Veselí (Rép. Tchèque)	Trento (Italie)	Trento (Italie)
Composition chimique			
Si	32,74	32,85	31,94
Al	15,44	15,25	16,14
Na	14,78	14,88	15,74
K	0,02	0,02	0,05
Ca	traces	traces	0,03
$a(\text{Å})$	13,723	13,727	13,729
$b(\text{Å})$			13,729
$c(\text{Å})$	13,686	13,686	13,709
Groupe de symétrie	I4 ₁ /acd	I4 ₁ /acd	I4 ₁ /acd

Échantillon	ANA4	ANA5	ANA6	ANA7
Provenance	Trento (Italie)	Trento (Italie)	Sicile (Italie)	Trento (Italie)
Composition chimique				
Si	32,31	32,06	31,65	32,34
Al	15,66	16,06	16,33	15,59
Na	15,67	15,41	15,15	15,71
K	0,06	0,06	0,05	0,08
Ca	0,03	0,08	0,60	0,03
$a(\text{Å})$	13,733	13,728	13,721	13,727
$b(\text{Å})$	13,729			13,714
$c(\text{Å})$	13,712	13,722	13,735	13,740
Groupe de symétrie	Ibca	I4 ₁ /acd	I4 ₁ /acd	Ibca

TABLEAU V.12 : Principales caractéristiques des échantillons d'analcmes caractérisés par Mazzi et Galli [170] et dont nous avons utilisé les structures pour déterminer la localisation des atomes d'aluminium.

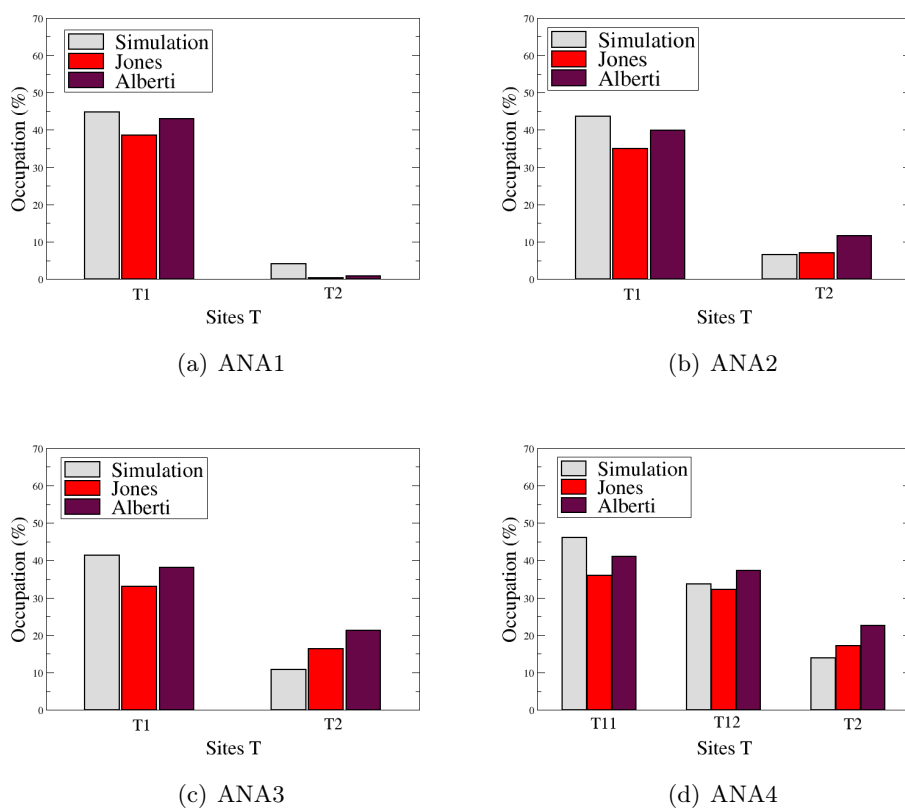


FIGURE V.11 : Occupation des différents sites T des quatre premières analcimes dont la structure a été publiée par Mazzi et Galli [170]. L'occupation des sites T obtenue par simulation, mais aussi grâce à des modèles géométriques décrits plus haut est reportée. L'accord entre les différentes prédictions est bon. L'occupation des sites dépend du matériau considéré. L'occupation du site T1 décroît de l'échantillon ANA1 à l'échantillon ANA7. Les structures des échantillons ANA4 et ANA7 n'ont pas été déterminées dans le même groupe de symétrie que les autres.

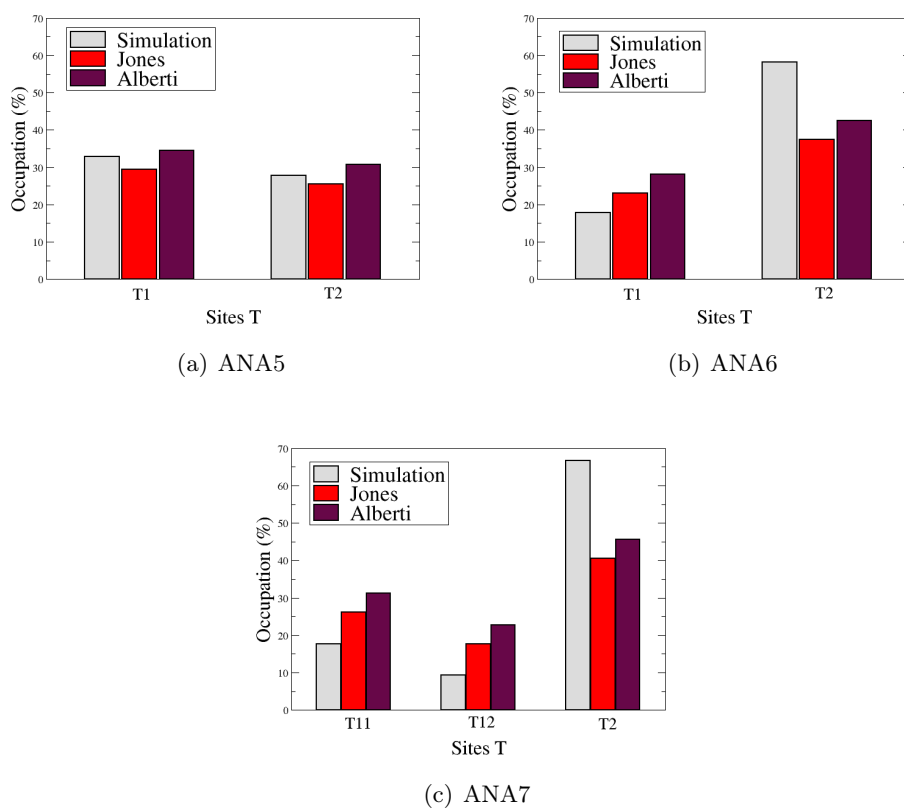


FIGURE V.12 : Occupation des différents sites T des trois dernières analcimes dont la structure a été publiée par Mazzi et Galli [170]. L'occupation des sites T obtenue par simulation, mais aussi grâce à des modèles géométriques décrits plus haut est reportée. L'accord entre les différentes prédictions est bon. L'occupation des sites dépend du matériau considéré. L'occupation du site T1 décroît de l'échantillon ANA1 à l'échantillon ANA7. Les structures des échantillons ANA4 et ANA7 n'ont pas été déterminées dans le même groupe de symétrie que les autres.

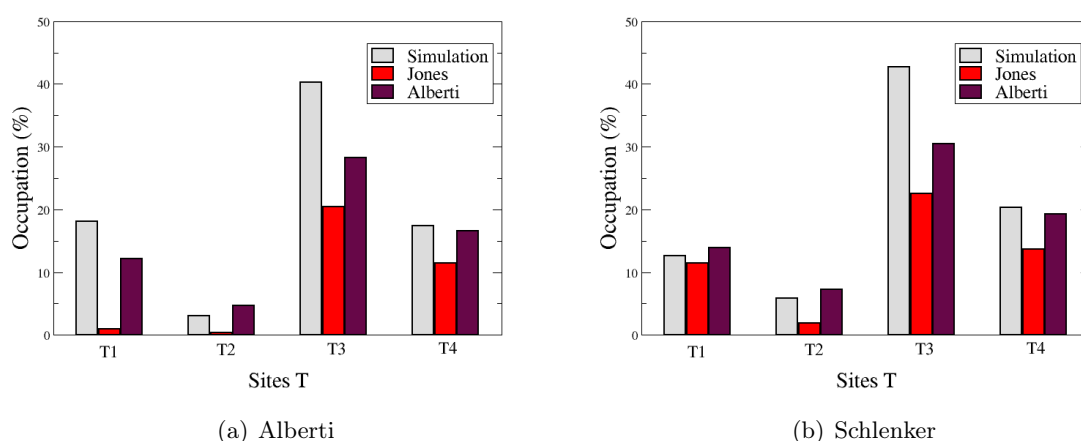


FIGURE V.13 : Occupation des différents sites T de deux mordénites différentes [133, 367]. L'occupation des sites T obtenue par simulation mais aussi grâce à des modèles géométriques décrit plus haut est reportée. L'accord entre les différentes prédictions est bon. L'occupation des différents sites T entre les deux échantillons est similaire. Le site le plus occupé est dans les deux cas le site T3. L'occupation du site T4 est plus importante dans l'échantillon utilisé par Schlenker que dans l'échantillon utilisé par Alberti.

sation d'énergie de structures complètement flexibles qui ne peuvent donner que la configuration énergétiquement la plus stable, pour le modèle considéré. Aucun effet de type cinétique lors de la phase de synthèse de la zéolithe ne peut être considéré par ces méthodes. Cela peut expliquer les désaccords entre les prédictions par ce type de méthode et les résultats expérimentaux dans certains cas [343]. Notre méthode permet, elle, indirectement, de tenir compte de l'influence des conditions de synthèse. En effet, cette information sur la voie de synthèse est contenue dans la structure moyenne expérimentale et donc prise en compte dans nos simulations.

Le même travail a été effectué sur deux échantillons de mordénite, l'un publié par Schlenker *et al.* et l'autre par Alberti *et al.* [133, 367]. Les résultats de simulation sont reportés dans la figure V.13.

Cette fois la différence entre les deux échantillons est faible. Le site T3 est le site le plus occupé dans les deux cas. La plus grande différence observée est dans l'occupation du site T4 qui est plus importante dans l'échantillon utilisé par Schlenker. Kato *et al.* ont noté par RMN une variation de la répartition des atomes d'aluminium plus importante que celle que l'on observe ici pour deux échantillons synthétisés dans des conditions très différentes : le premier est synthétisé en milieu alcalin et l'autre en milieu fluorure. Ils n'ont malheureusement pas publié les structures [371] et les simulations de ces matériaux n'ont donc pas pu être réalisées.

Il est à noter que le choix de la structure utilisée est très important pour utiliser notre méthode. Il est nécessaire que cette structure soit déterminée avec une bonne précision, étant donné que toute notre prédiction est basée sur des variations de distances et d'angles contenues dans la structure expérimentale.

V.2.3.4 Lien avec des énergies de sites

Il est courant de déterminer la répartition des atomes d'aluminium dans une structure zéolithique à partir de l'énergie de substitution d'un atome de silicium par un atome d'aluminium dans la structure purement silicée (on assimile souvent ces énergies à des énergies de site). La conclusion qui est souvent donnée est qu'un site T plus favorable pour un atome d'aluminium sera alors plus occupé par les atomes d'aluminium. Nous avons voulu voir quelle était la validité de ce type de prédiction. Nous avons donc calculé les valeurs d'énergie de site dans notre cas, et à partir de ces énergies de sites, nous avons calculé les populations de Boltzman correspondantes. Ces populations sont alors comparées aux prédictions de la simulation. Nous avons été amenés à distinguer deux cas : le cas des matériaux ayant un grand rapport Si/Al et le cas des matériaux ayant un petit rapport Si/Al.

V.2.3.4.1 Grands rapports Si/Al

Dans le cas de grands rapports Si/Al, le nombre d'atomes d'aluminium dans la structure est faible. Ils interagissent peu entre eux. Les études expérimentales de RMN du silicium ou surtout de l'aluminium [179, 313, 321, 323] ont pour la plupart été menées pour des matériaux ayant un rapport Si/Al important. Le spectre de RMN est dans ce cas beaucoup simple car on obtient un pic par site T occupé par un aluminium. L'attribution des pics pour les différents sites T reste toutefois délicate. Nous avons étudié par simulation des zéolithes contenant un seul cation par maille : la TON et la MFI.

V.2.3.4.1.1 Cas de la TON La TON a été étudiée pour un rapport Si/Al de 95 (1 Al pour quatre mailles de zéolithe). La structure est issue d'une étude expérimentale de Marler [150] pour un matériau purement silicé. Cette structure constituée de canaux droits parallèles entre eux contient 4 types de site T différents. La simulation a été faite pour une boîte de 4 mailles (1×1×4). L'énergie et l'occupation des différents sites T sont reportées dans le tableau V.13. On remarque que les sites T les plus occupés dans la charpente d'un matériau de rapport Si/Al faible, sont les sites pour lesquels la substitution d'un atome de silicium par un atome d'aluminium dans la maille purement silicée est la plus favorable.

On peut à partir des énergies de site estimer la répartition des atomes d'aluminium sur les différents sites T si cette énergie est le seul facteur qui influence cette répartition (on ne tient pas compte de l'énergie d'interaction entre deux atomes d'aluminium par exemple). L'occupation d'un type de site T par les atomes d'aluminium peut alors être obtenue en utilisant la loi de Boltzmann :

$$P_{\text{occ},Ti} = \frac{b_i e^{-\beta U_i}}{\sum_i b_i e^{-\beta U_i}} \quad (\text{V.2})$$

où b_i est la multiplicité du site T_i , et U_i l'énergie du site T_i calculée précédemment. On obtient alors les valeurs d'occupation prédites reportées, avec les valeurs obtenues par simulation, sur la figure V.14. On a un bon accord entre les deux valeurs obtenues pour chaque type de site T. Dans le cas de forts rapports Si/Al la répartition des atomes d'aluminium est gouvernée par l'énergie des sites T qu'ils occupent.

Site T	Multiplicité	Énergie relative (K)	Occupation %
T1	4	656	2,53 (0,10)
T2	4	7019	0 (0)
T3	8	0	9,16 (0,73)
T4	8	1027	2,06 (0,17)

TABLEAU V.13 : Énergie relative de la structure zéolithique possédant un atome d'aluminium par maille en fonction du site sur lequel se trouve cet atome d'aluminium dans le cas de la TON. L'occupation du site T_i correspond au pourcentage d'atomes d'aluminium sur le site par rapport au nombre total d'atomes sur le site. La valeur entre parenthèses indique le nombre d'atomes d'aluminium que cela représente. La structure la plus stable est celle possédant un atome d'aluminium en site T3. C'est aussi le site T le plus occupé. Les énergies sont calculées en faisant 3 simulations consécutives de 100000 pas chacune et en faisant varier entre chaque simulation la température de 700 à 100 puis à 20 K. L'énergie de la configuration finale est alors relevée. Les occupations des différents types de sites T par les atomes d'aluminium sont aussi représentées.

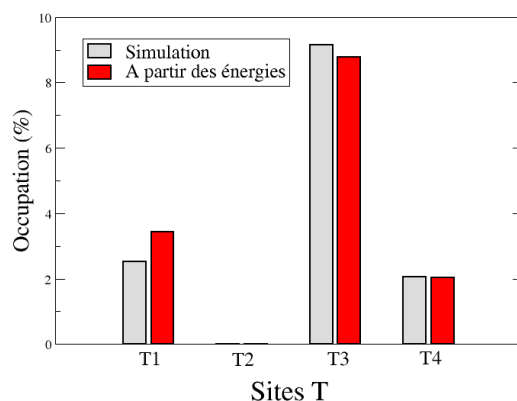


FIGURE V.14 : Occupations des différents sites T de la TON de rapport Si/Al de 95 calculés par simulation et grâce à la formule V.2. L'accord entre les occupations prédites et les occupations issues de la simulation est bon.

Site T	Multiplicité	Énergie relative (K)	Occupation %
T1	8	585	3,0 (0,24)
T2	8	1916	0,3 (0,02)
T3	8	2138	0,1 (0,01)
T4	8	4686	0,0 (0,00)
T5	8	665	1,6 (0,13)
T6	8	753	1,3 (0,10)
T7	8	5377	0 (0,00)
T8	8	4606	0,1 (0,01)
T9	8	0	3,7 (0,30)
T10	8	1349	0,5 (0,04)
T11	8	3922	0 (0,00)
T12	8	1077	0,9 (0,07)

TABLEAU V.14 : Énergie et occupation des différents sites T de la MFI. L'occupation du site T_i correspond au pourcentage d'atomes d'aluminium présents sur l'ensemble des sites T d'un type donné. La valeur entre parenthèses indique le nombre d'atomes d'aluminium que cela représente.

V.2.3.4.1.2 Cas de la MFI La MFI est une zéolithe très utilisée en catalyse et de ce fait la position des différents aluminiums, qui est très liée à la position des protons et donc des sites catalytiques, a été très étudiée. Le problème est dans ce cas très complexe car cette structure possède 12 types de sites T différents [123]. La détermination expérimentale de l'occupation des différents sites T a fait l'objet de nombreuses études expérimentales par RMN de l'aluminium [179, 313, 323] ou par ondes planes de rayons X [328]. Les résultats sont très disparates, car l'identification de l'origine des différentes contributions aux observations expérimentales sont difficiles. Plusieurs études par des calculs *ab initio* [334, 336] et par dynamique moléculaire classique [337, 338] complètent ces études. Nous avons effectué des simulations de la structure de la MFI pour un rapport Si/Al de 95, correspondant à un atome d'aluminium par maille. On obtient alors les résultats indiqués dans le tableau V.14.

On observe comme dans les cas précédents que l'occupation des différents sites T est liée directement à leur énergie pour des grands rapports Si/Al. Avec notre modèle, les sites qui apparaissent les plus favorables sont dans l'ordre T9, T1, T5 et T6. La différence d'énergie de structure entre la structure la plus stable et la moins stable est de $44,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Plusieurs études par simulations quantique ou classique ont été menées [334–338]. Les résultats sont très variés : Swaisgood *et al.* concluent que les sites les plus favorables pour la substitution d'un aluminium, sont les sites T6, T12 et T9 avec une différence d'énergie entre la substitution la plus favorable et la moins favorable de $13,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [334]. Les résultats de cette étude sont obtenus par des calculs *ab initio* sur un cluster et sont très disparates en fonction de la base utilisée. Schröder *et al.* rapportent que le site le plus favorable est le site T2 [336]. Redondo *et al.* reportent que le site le plus stable est le site T9 suivi de T1 et T5. La différence d'énergie entre les deux substitutions extrêmes est de $29,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces résultats sont obtenus grâce à des calculs *ab initio* sur des clusters centrés sur le T-atome considéré. Ricchiardi *et al.* étudient la stabilité de structures contenant 4 aluminiums par maille en présence de différents cations par simulation

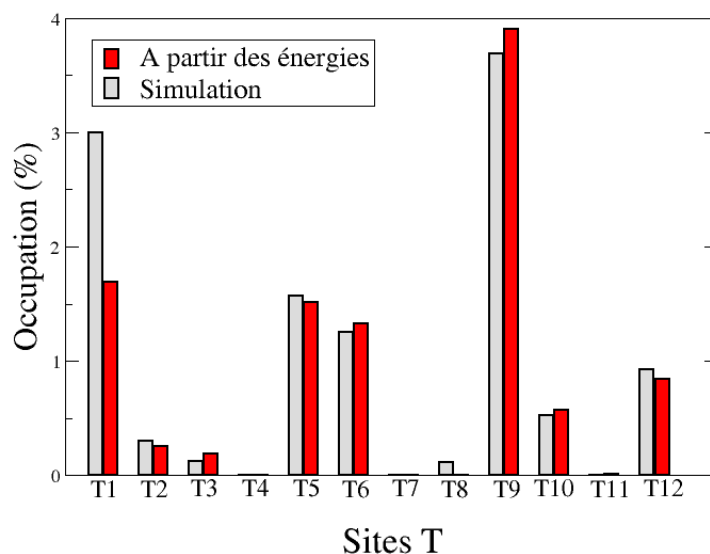


FIGURE V.15 : Occupation des différents sites T de la MFI de rapport Si/Al de 95 calculées par simulation et grâce à la formule V.2. Cette fois encore, l'accord entre les occupations prédites et les occupations issues de la simulation est très bon.

classique [337]. Les 4 aluminiums sont placés sur des sites T de même type. On introduit alors une périodicité artificielle qui peut biaiser le résultat. La substitution la plus favorable n'est pas la même suivant la nature du cation extracharpente. Le site T5 est le plus favorable lorsque le cation extracharpente est un proton, alors qu'en présence de TPA (tetrapropylammonium) c'est le site T10. Enfin, dans une étude de Grau-Crespo *et al.* par minimisation d'énergie classique, le site T2 est trouvé comme étant le plus favorable. La différence d'énergie est alors de $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [338]. La disparité de ces résultats est grande, si bien qu'il est difficile de conclure sur la nature du site le plus favorable. Avec notre modèle, on trouve une différence d'énergie entre les deux structures extrémales de $44,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ce qui est plus élevé que les énergies trouvées dans la littérature.

De même que dans le cas de la TON, on a calculé l'occupation des sites T à partir des énergies de site en utilisant la formule V.2. Les résultats sont reportés sur la figure V.15.

Dans ce cas beaucoup plus complexe que celui de la TON, on observe encore que les occupations des différents sites T peuvent être prédites à partir de calculs de minimisation d'énergie de la structure contenant un seul atome d'aluminium. Les petites différences entre l'occupation obtenue par simulation Monte Carlo et les énergies minimales sont dues au fait que l'on réalise la prédiction en tenant compte uniquement de la configuration d'énergie minimale, alors que dans la simulation Monte Carlo, le cation est libre de se déplacer dans la boîte de simulation.

Dans les deux matériaux de rapports Si/Al importants étudiés on observe que l'occupation des sites T peut être prédite à partir du calcul des énergies de sites. On pourra donc à partir de calculs de minimisation d'énergie de structures contenant un atome d'aluminium sur les

Site T	Multiplicité	Energie relative (K)	Occupation %
T1	16	3081	18,2 (1,45)
T2	16	3078	3,1 (0,25)
T3	8	0	40,3 (3,21)
T4	8	1678	17,4 (1,39)

TABLEAU V.15 : Énergie relative de la structure zéolithique MOR possédant 0,5 atome d'aluminium par maille en fonction du site sur lequel se trouve cet atome d'aluminium pour une mordénite de rapport Si/Al de 5. Le site le plus stable est le site T3 et on voit que c'est aussi le plus occupé. En revanche, les sites T1 et T2 qui ont la même énergie sont occupés différemment. Les énergies sont calculées en faisant trois simulations consécutives de 100000 pas chacune et en faisant varier entre chaque simulation la température de 700 K à 100 K puis à 20 K. L'énergie de la configuration finale est alors relevée.

différents sites T, prédire la répartition des atomes d'aluminium. Dans ce cas, l'utilisation de modèles plus raffinés que le nôtre pour faire ces calculs, permettra sans doute des calculs plus précis des valeurs de ces énergies.

V.2.3.4.2 Forts rapports Si/Al

V.2.3.4.2.1 Cas de la mordénite La mordénite étudiée à un rapport Si/Al de 5, ce qui correspond à 8 atomes d'aluminium par maille. La structure modélisée est constituée de deux mailles ($1 \times 1 \times 2$). La structure est issue d'une étude expérimentale d'Alberti *et al.* [367] d'une mordénite naturelle.

L'occupation des sites T dans la mordénite de rapport Si/Al égal à 5 est reporté dans le tableau V.15 ainsi que l'énergie relative des différents sites T, calculée pour un matériau possédant 0,5 aluminium par maille (1 atome d'aluminium dans la boîte de simulation).

On observe que le site le plus stable est le site T3 et c'est bien celui qui est le plus occupé. Toutefois, les sites T1 et T2 qui ont la même énergie, sont occupés différemment. Il existe des études d'énergie des structures par DFT dans lesquelles un atome de silicium a été remplacé par un atome d'aluminium pour chacun des types de site T. La conclusion de ces études est dépendante du modèle utilisé pour faire le calcul. Oumi *et al.*, par une étude DFT, en utilisant une méthode incluant les conditions périodiques minimales, et la base DNP trouvent comme ordre de stabilité des structures substituées par un aluminium sur les différents sites T : $T3 < T1 < T4 < T2$ ^I La différence d'énergie entre la structure la plus stable et la structure la moins stable est de 20,3 kJ·mol⁻¹ [332]. Brändle *et al.* trouvent par avec une méthode Hartree-Fock avec la base T(O,N)DZP un ordre différent : $T4 < T2 < T1 < T3$ [333]. La différence d'énergie entre les deux structures extrêmes est seulement de 4,4 kJ·mol⁻¹. Les deux études sont faites sur la MOR de composition Si₄₇Al₁H (structure protonée). Notre modèle conduit à l'ordre de stabilité suivant : $T3 < T4 < T2 \sim T1$. La différence d'énergie entre le site le plus stable et le site le moins stable est de 25,6 kJ·mol⁻¹ ce qui est comparable à la valeur obtenue par Oumi *et al.*

I. $T_i < T_j$ signifie que l'énergie du site T_i est plus basse que celle du site T_j . La structure contenant l'atome d'aluminium en site T_i est plus stable que celle contenant l'atome d'aluminium en site T_j .

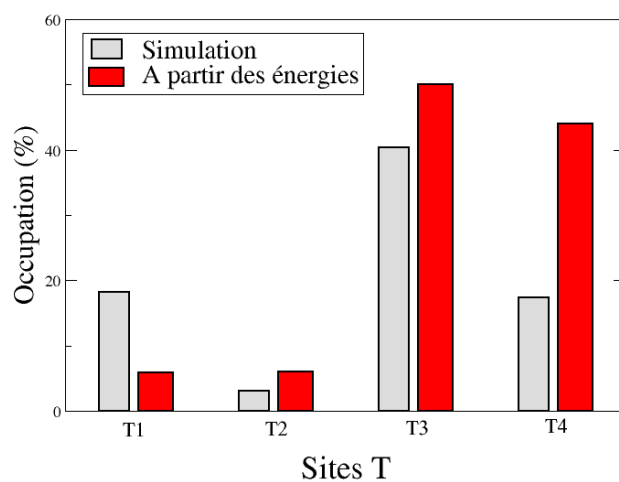


FIGURE V.16 : Occupations des différents sites T de la MOR de rapport Si/Al de 5 calculées par simulation et grâce à la formule V.2. Cette fois, l'accord entre la simulation et les prédictions est relativement mauvais. Cela est dû, entre autres, au fait que dans les prédictions, on ne tient pas compte de l'énergie d'interaction entre les atomes d'aluminium. Le site T3 est le site le plus favorable et il est majoritairement occupé par les atomes d'aluminium dans la simulation. En revanche, l'occupation du site T4 prédite est de 44 % ce qui est bien supérieur au résultat obtenu par simulation. Les sites T3 et T4 sont voisins, et la plus faible occupation du site T4 peut s'expliquer par les répulsions entre atomes d'aluminium qui ne sont pas prises en compte dans la prédiction.

Comme précédemment, nous avons comparé les occupations obtenues par la simulation et en utilisant l'équation V.2. Les résultats sont reportés dans la figure V.16. Contrairement au cas des matériaux ayant un grand rapport Si/Al, dans ce cas, la prédiction utilisant la loi de Boltzman n'est pas en accord avec les résultats de la simulation. Elle prédit bien que le site T3 est le plus occupé mais avec un taux d'occupation prédit beaucoup trop élevé. Si on ne fait aucun ajustement, le nombre d'aluminiums sur le site T3 prédit est de 6,4 ce qui est supérieur au maximum d'occupation possible. En effet les sites T3 sont voisins les uns des autres et donc au maximum la moitié des sites peut être occupé simultanément, ce qui correspond à un taux d'occupation de 50 % et à 4 atomes d'aluminium sur les sites T3. Nous avons donc choisi de prendre l'occupation maximale des sites T3 et de répartir les atomes d'aluminium sur les trois autres types de site comme précédemment sans tenir compte des sites T3. Les sites T1 et T2 sont occupés de manière différente dans la simulation. Ce désaccord est lié au fait qu'on ne prend pas en compte dans la prédiction les énergies d'interaction entre les atomes d'aluminium de la charpente. L'occupation du site T4 prédite est bien supérieure à celle prédite par simulation. Cela est dû au fait que les sites T4 sont voisins des sites T3. La répulsion entre atomes d'aluminium, qui n'est pas prise en compte dans la prédiction des occupations à partir des énergies de sites, défavorise ces sites.

On voit bien que dans ce cas, les prédictions à partir des énergies de site restent relativement mauvaises. La répulsion électrostatique entre deux atomes d'aluminium est un terme qui n'est pas négligeable devant la différence d'énergie entre les différents sites. Le fait d'imposer la règle de Lowenstein conduit à l'interdiction de certaines configurations, ce qui n'est pas non plus pris en compte dans un modèle utilisant uniquement les probabilités de Boltzman. On ne peut donc pas, à partir de simulations calculant l'énergie de substitution d'un atome de silicium par un atome d'aluminium, en déduire la répartition des atomes d'aluminium. C'est la conclusion à laquelle parviennent Ruiz-Salvador *et al.* ainsi que Channon *et al.* dans deux études de la clinoptilolite [339,340]. Dans leur étude, les énergies des différentes configurations contenant un atome d'aluminium sur les différents sites T du matériau, sont calculées par minimisation d'énergie en utilisant un potentiel classique. Ils calculent aussi les énergies des différentes configurations d'atomes d'aluminium dans le matériau ayant le même nombre d'atomes d'aluminium que le matériau expérimental. La structure la plus stable correspond à la structure expérimentale. Cependant, la répartition des atomes d'aluminium dans cette structure ne correspond pas à une répartition des atomes d'aluminium statistique sur les différents sites T en suivant les populations de Boltzman relative aux énergies de la configuration contenant un seul atome d'aluminium. Les interactions Al-Al ont donc une influence importante sur la stabilité des différentes configurations d'atomes d'aluminium dans des matériaux ayant un rapport Si/Al faible. Lors de l'étude de ce type de matériaux, l'utilisation de modèles plus élaborés pour calculer les énergies des différents sites T ne permettra pas une bonne prédiction, à moins de calculer les énergies des différentes configurations du rapport Si/Al du matériau que l'on étudie.

La méthode que nous proposons permet d'obtenir des prédictions de répartition d'atomes d'aluminium dans la charpente d'un matériau zéolithique. Ces résultats sont en accord avec les rares données expérimentales disponibles et avec les prédictions des modèles basés sur des

paramètres géométriques de structure. Les résultats montrent que cette répartition dépend du mode de synthèse utilisé pour le matériau ce qui rend très difficile la comparaison de nos résultats avec les résultats expérimentaux de RMN par exemple. La structure du matériau utilisé pour les mesures de RMN n'est que très rarement publiée en même temps que les données de RMN. Or, puisque la répartition des atomes d'aluminium dépend du matériau et donc de la structure, les données ne peuvent être comparées à nos simulations que si on utilise la structure du matériau utilisé pour les expériences. Le choix de la structure à utiliser pour notre modélisation est un des paramètres-clés pour avoir une bonne prédiction. Idéalement, pour chaque matériau que l'on souhaite étudier, il faudrait déterminer sa structure pour pouvoir accéder avec notre méthode à la répartition des atomes d'aluminium.

Les énergies de l'atome d'aluminium placé sur les différents sites T d'un matériau ont été calculées. La répartition des atomes d'aluminium se fait en fonction de ces énergies dans le cas de matériaux ayant un grand rapport Si/Al, mais cette répartition est différente quand le rapport Si/Al diminue. Dans ce cas, les interactions entre atomes d'aluminium influencent aussi la répartition. Des prédictions à partir d'énergies de sites ne seront précises que si on étudie des matériaux contenant peu d'atomes d'aluminium.

On peut alors en combinant expérience et simulation avoir les informations sur la répartition des atomes d'aluminium dans un matériau. La structure du matériau peut être déterminée relativement facilement par des études de diffraction des rayons X ou des neutrons. Il suffit pour faire la simulation de déterminer les coordonnées des atomes de la charpente, ce qui est la partie la plus facile du raffinement^I. À partir des coordonnées de la charpente moyenne obtenues expérimentalement, la simulation permet de déterminer la localisation des atomes d'aluminium et des cations extracharpentes, deux données qui sont difficilement accessibles expérimentalement.

V.3 Effet sur la localisation des cations extracharpentes

La localisation des cations dans la structure zéolithique influence fortement les propriétés d'adsorption du matériau [62, 112]. Elle a été déterminée dans les différents matériaux étudiés et comparée aux données expérimentales existantes. D'un point de vue méthodologique, il est intéressant de comparer les résultats obtenus en différenciant les atomes de silicium et d'aluminium dans la structure aux résultats d'une simulation avec des T-atomes non différenciés afin de voir quel est l'effet de la différenciation entre les atomes de silicium et d'aluminium. Récemment une étude sur l'effet de la répartition des atomes d'aluminium sur la répartition des cations, et sur les propriétés d'adsorption de différentes zéolithes a été menée par Calero *et al.* [358, 359]. Dans cette étude, l'adsorption de différents alcanes dans huit matériaux différents est étudiée pour plusieurs répartitions d'atomes d'aluminium dans la structure zéolithique. Le matériau est alors classé comme sensible ou non sensible à la répartition des atomes d'aluminium suivant la dépendance des propriétés d'adsorption à la répartition des aluminiums. Cette étude est dépendante des paramètres de potentiel utilisés. Le potentiel d'interaction entre les cations extracharpentes

I. La charpente est bien régulière et périodique, et donc les positions des atomes de la charpente peuvent être déterminées relativement facilement et avec une bonne précision. La difficulté de ce genre d'étude est en générale plus liée à la détermination de la position des cations extracharpentes, notamment en présence d'eau. De plus, comme je l'ai évoqué précédemment, la distinction entre un atome d'aluminium et de silicium est très difficile, voire impossible, par ce genre de méthode.

et les alcanes adsorbés est un potentiel de type Lennard Jones dont ε vaut $500 \text{ K}^{\text{II}}$. Les alcanes interagissent très fortement avec les cations extracharpentes, ce qui induit une sensibilité importante et sans doute non physique des alcanes à la répartition des cations. L'influence de la répartition des aluminiums sur les propriétés d'adsorption peut être liée à deux facteurs : l'influence directe de la modification du champ électrostatique créé par la charpente zéolithique et un changement de localisation des espèces cationiques extracharpentes. Ce dernier point est probablement l'effet le plus important dans le cas de l'adsorption d'hydrocarbures peu polaires.

Dans le cadre de cette thèse, la localisation des cations extracharpentes a été étudiée dans les huit structures zéolithiques présentées précédemment et comparée aux données expérimentales. Afin de comparer les résultats avec un modèle T-atomes, des simulations ont été menées en utilisant un modèle T-atome dans les différents matériaux. Dans tous les cas présentés ici, tous les cations extracharpentes considérés sont du sodium.

V.3.1 Résultats et comparaison avec les résultats expérimentaux et les résultats obtenus en utilisant le modèle « T-atome »

V.3.1.1 Résultats

V.3.1.1.1 Cas de la Faujasite La localisation des cations extracharpentes dans la faujasite a été étudiée pour 5 rapports Si/Al différents : 3 (48 Al/maille), 2,69 (52 Al/maille), 2,43 (56 Al/maille), 2 (64 Al/maille) et 1,4 (80 Al/maille). Les résultats obtenus concernant la localisation des cations sont reportés dans le tableau V.17.

L'accord entre les résultats de simulation et les résultats expérimentaux est bon. Le problème pour pouvoir comparer ces résultats à des résultats expérimentaux est que les faujasites existantes ont des rapports Si/Al peu variés. La famille des zéolithes Y a un rapport Si/Al autour de 2,4 alors que dans la famille des X le rapport Si/Al est inférieur à 1,2. La comparaison avec nos résultats est relativement difficile. Je n'ai reporté ici qu'un petit nombre de résultats expérimentaux mais d'autres peuvent être trouvés dans l'excellente revue de Frising *et al.* [40].

Les résultats sont comparés aux résultats obtenus en utilisant le modèle T-atome. On observe que pour les plus grands rapports Si/Al la localisation des cations ne présente que très peu de différence pour les modèles (Si,Al) différenciés et T-atomes. Ce n'est que pour le plus faible rapport Si/Al qu'on observe une différence significative. Pour ce rapport Si/Al, on observe plus de cations dans les sites III' et moins dans les sites III lorsque l'on différencie les siliciums et les aluminiums. Ce phénomène avait déjà été observé précédemment dans le cas de la faujasite Na_{96}X et de la Na_{86}X [54]. Cette étude comparait les résultats obtenus avec deux modèles différents, l'un utilisant les charges et les paramètres d'interaction du modèle T-atomes que nous utilisons ici, et le deuxième en imposant une différence de charge de $+1|e|$ entre les atomes de silicium et d'aluminium et en utilisant des paramètres d'interaction différents. Dans ce deuxième modèle, la différence de charges entre les atomes de silicium et d'aluminium est plus importante ce qui induit une plus grande différence de répartition des cations entre les deux modèles que celle que l'on obtient ici entre le modèle T-atome et le modèle (Si,Al) différenciés. Finalement, pour l'ensemble des rapports Si/Al étudiés, la distribution cationique est peu sensible à la différenciation des atomes de silicium et d'aluminium. Ce résultat peut s'expliquer ainsi : les sites I, I' et II sont

II. À comparer avec 150 K pour une interaction entre deux molécules de méthane.

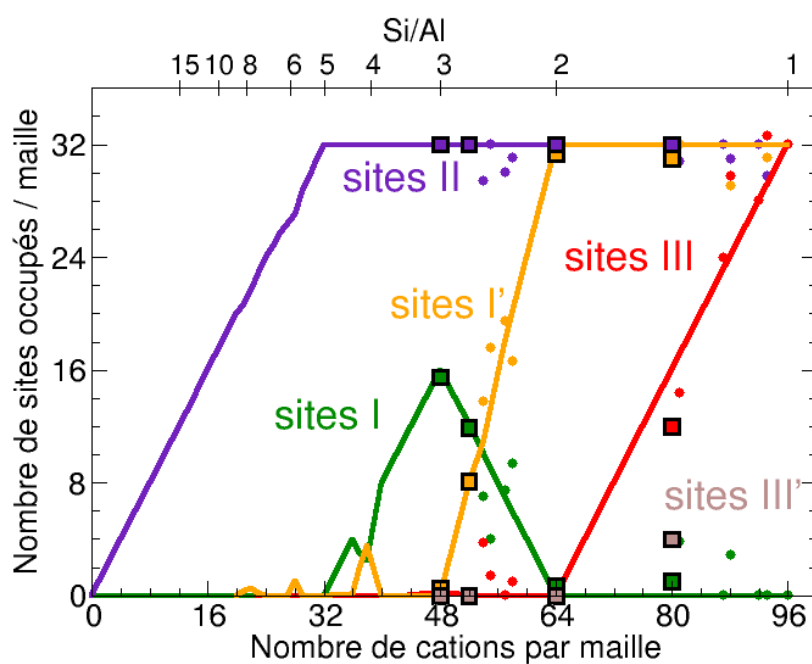


FIGURE V.17 : Localisation des cations extracharpentes dans des zéolithes de type faujasite de rapport Si/Al variés. Les résultats de simulation sont reportés avec les résultats expérimentaux. Les résultats de simulation obtenus avec le modèle T-atomes sont reportés en train plein [61]. Ceux obtenus en différenciant les siliciums et les aluminiums sont représentés par les carrés entourés de noir. L'accord entre les deux modèles est très bon. Les points ronds représentent les résultats expérimentaux.

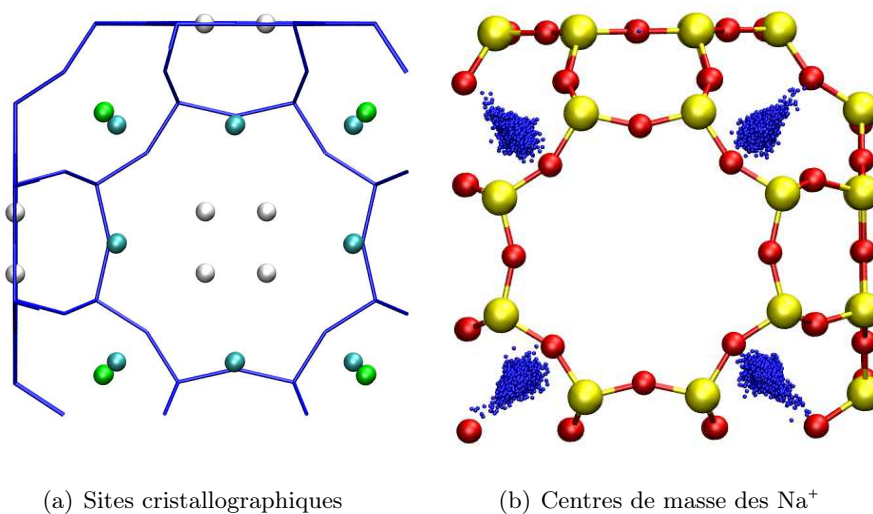


FIGURE V.18 : (a) position des différents sites cationiques de la LTA. En vert : site A, en blanc : sites B et en bleu : sites C. (b) Projection des centres de masses des cations. Les cations se placent uniquement en site A.

très coordonnés aux oxygènes (trois dans le cas des sites I' et II et six dans le cas des sites I). Les cations placés dans ces sites sont donc très stabilisés par la présence d'atomes d'oxygène proches et ne sont donc pas très sensibles à la substitution d'un aluminium par un silicium dans leur environnement. En revanche, les cations situés en sites III ne sont coordonnés qu'à quatre atomes d'oxygène et sont situés relativement loin de ces derniers. Ils sont donc plus sensibles à la nature des atomes situés sur les sites-T les entourant. Ainsi lorsque l'un des T-atomes les entourant est occupé par un atome d'aluminium (qui a une charge moins grande que le silicium et pour lequel la répulsion pour le cation est moins grande) il pourra être plus favorable pour le cation de se décaler vers ce T-atome, se plaçant ainsi en site III'. Toutefois la variation de la répartition des cations entre les deux modèles est faible. L'utilisation des T-atomes constitue une bonne approximation pour modéliser ce type de zéolithe.

V.3.1.1.2 La LTA La LTA est une zéolithe cationique possédant trois types de sites cationiques différents pour un rapport Si/Al de 1. Les coordonnées des sites sont extraites d'une étude expérimentale par diffraction des rayons X de Subramanian *et al.* [372].

Dans le cas de la LTA possédant un rapport Si/Al de 3, seuls les sites A (analogues aux sites II de la faujasite) sont occupés. Ce résultat n'est pas sensible à la différenciation des sites T en atomes de silicium et d'aluminium. Aucune étude expérimentale n'existe à notre connaissance pour un matériau ayant ce rapport Si/Al.

La localisation des cations n'est pas sensible à la différenciation (Si,Al) (*cf.* figure V.18). Le site A de la LTA ayant la même structure locale que le site II de la faujasite, les résultats sont cohérents avec ceux obtenus dans le cas de la faujasite.

	Matériau	I	III	IV	VI	autres
Simulation	Schlenker	3,0	0	3,75	1,23	0,02
	Alberti	3,01	0	3,125	1,85	0,02
Expérience	Schlenker	3,1	0	2,6	1,5	0,8
	Maurin	4,0	0	4,1		0

TABLEAU V.16 : Localisation des cations dans les différents sites cristallographiques de la mordénite obtenue par simulation en utilisant les structures publiées par Alberti et Schlenker [133,367]. Les résultats sont comparés à des résultats d'expériences de diffraction des rayons X effectuées par Schlenker *et al.* [133] et Maurin *et al.* [242].

Structure	Modèle	I	III	IV	VI	autres
Schlenker	(Si,Al)	3,0	0	3,75	1,23	0,02
Schlenker	T-atomes	3,0	0	3,95	1,02	0,03
Alberti	(Si,Al)	3,01	0	3,13	1,85	0,02
Alberti	T-atomes	3,01	0	3,51	1,43	0,06

TABLEAU V.17 : Localisation des cations dans les différents sites cristallographiques de la mordénite obtenue par simulation en utilisant le modèle (Si,Al) différenciés et T-atomes.

V.3.1.1.3 MOR La mordénite naturelle possède un rapport Si/Al de 5 (8 aluminiums par maille). Ce matériau a fait l'objet de nombreuses études expérimentales [133, 134, 136, 320, 373]. La localisation des cations extracharpentes dans le matériau naturel complètement échangé au sodium a été étudiée par Schlenker *et al.* [133] par diffraction des rayons X puis plus récemment par Maurin *et al.* par RMN du silicium combiné à la simulation moléculaire [242, 243]. Nous avons uniquement étudié par simulation la localisation des espèces extracharpentes dans deux matériaux de rapport Si/Al de 5 : le matériau caractérisé par Alberti *et al.* et celui caractérisé par Schlenker *et al.* [133, 367]. Les coordonnées des sites cristallographiques utilisées pour les espèces extracharpentes sont extraites des études par diffraction des rayons X de Mortier *et al.* et Schlenker *et al.* [133, 134]. Les résultats comparés aux résultats expérimentaux sont reportés dans le tableau V.16.

Les simulations montrent que les cations extracharpentes se placent dans les sites I, IV, et VI ce qui correspond aux sites occupés expérimentalement. Le modèle utilisé, testé et validé sur les propriétés de la faujasite, reproduit bien la localisation des cations extracharpentes dans d'autres matériaux, de structures très différentes. Le champ de forces est donc transférable. On peut remarquer que la localisation des cations dépend faiblement de la structure de la zéolithe utilisée dans les simulations.

Nous avons étudié par simulation la localisation des espèces extracharpentes dans les deux structures présentées précédemment, et pour chacune nous avons calculé la répartition des cations en différenciant ou non les atomes d'aluminium et de silicium. Les résultats comparés aux résultats expérimentaux sont reportés dans le tableau V.17.

Si on compare les résultats obtenus en utilisant les modèles T-atomes et (Si,Al) différenciés,

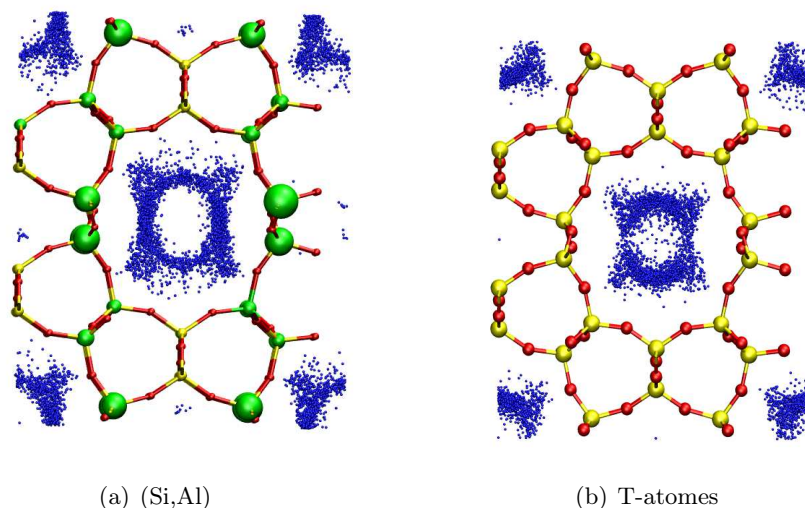


FIGURE V.19 : (a) Projection des positions des centres de masse des cations Na^+ obtenues en différenciant les atomes d'aluminium et de silicium dans la zéolithe TON. Les sphères vertes représentent l'occupation des différents sites T par les aluminiums. Le diamètre des sphères est proportionnel à l'occupation du site. (b) Même chose avec le modèle T-atomes.

on observe que les sites occupés par les cations extracharpentes sont les mêmes. Toutefois il existe des petites différences d'occupation de ces sites. Les sites IV sont légèrement plus occupés avec le modèle T-atome qu'avec le modèle (Si,Al) alors que le site VI est plus occupé dans le modèle (Si,Al).

V.3.1.1.4 TON La TON est une structure composée de canaux droits parallèles entre eux. Il n'existe pas dans cette structure de sites très favorables pour les cations à cette température (700 K). On observe alors que ceux-ci se placent près des parois du canal. Il n'existe pas, à notre connaissance, de caractérisation expérimentale de la localisation des espèces extracharpentes dans une structure TON. Nous avons étudié par simulation un matériau de rapport Si/Al de 23. La projection des coordonnées des centres de masse des cations est reportée sur la figure V.19 pour chacun des deux modèles utilisés.

On observe que pour les deux modèles, les cations se placent à proximité de la paroi du canal. Dans le cas du modèle (Si,Al) différenciés, la « densité » de cation est plus grande près des sites T les plus occupés par les atomes d'aluminium, c'est-à-dire les sites T3 et T4. Dans les différentes configurations observées on remarque que le cation se place à proximité d'un atome d'aluminium.

V.3.1.1.5 LTL La LTL est une zéolithe cationique qui n'existe pas à l'état naturel. La première synthèse expérimentale date de 1958 [162]. Le matériau synthétisé possède un rapport Si/Al de 3 et contient un mélange de cations extracharpentes constitué de sodium et de potassium. Diverses études de caractérisation ont été menées par la suite pour ce matériau échangé avec divers cations [165–167]. Il n'existe pas à notre connaissance de caractérisation de la lo-

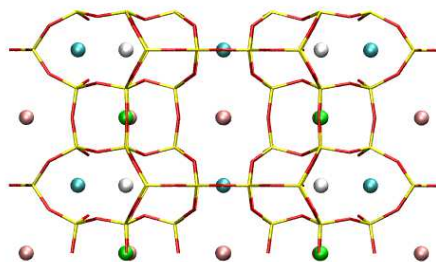


FIGURE V.20 : Sites cristallographiques de la LTL pour les espèces extracharpentes. Site A : vert, site B : blanc, site C : bleu, site D : rose.

		A	B	C	D	autres
Simulation	(Si,Al)	0	2,00	1,22	5,59	0,19
	Barrer K_6Na_3 hydr	1,4	2,0	2,7	3,6	
Expérience	Wright KNa	0	2,0	2,9	5,3	
	Newsam KNa	0	2,0	3,0	5,09	
	Takaishi hydr	0	2,0	3,0	4,0	

TABLEAU V.18 : Localisation des cations dans les différents sites cristallographiques de la LTL obtenue par simulation en utilisant le modèle où silicium et aluminium sont différenciés. Les résultats sont comparés à des résultats expérimentaux issus d'études de Barrer *et al.* [165], Wright *et al.* [374], Newsam *et al.* [375] et Takaishi *et al.* [167].

calisation des cations extracharpentes pour un matériau complètement échangé au sodium. La caractérisation de la localisation des cations a été menée par simulation pour un matériau hydraté de rapport Si/Al de 3 qui contient uniquement du sodium comme cation extracharpente, dans le modèle T-atome ou (Si,Al). Les coordonnées des sites cationiques utilisées pour l'analyse sont issues d'une étude de Barrer *et al.* [165]. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau V.19.

On observe que comme dans le cas de la mordénite on retrouve, avec un modèle validé dans le cas de la faujasite, les sites cristallographiques des cations extracharpentes pour la LTL. Le site A n'est pas occupé, le site B est complètement occupé et les sites C et D sont partiellement occupés. Il faut noter que les matériaux étudiés ne sont pas des matériaux complètement échangés au sodium. Ces expériences ne nous donnent qu'une indication de la répartition des cations dans les différents sites cristallographiques du matériau. La comparaison avec les résultats de la simulation est donc à prendre avec précaution. Les petits désaccords qui existent entre les différents taux d'occupation peuvent très bien être liés à la nature différente des cations extracharpentes.

La caractérisation de la localisation des cations a été menée par simulation pour un matériau de rapport Si/Al de 3 qui contient uniquement du sodium comme cation extracharpente, dans le modèle T-atome ou (Si,Al). Les coordonnées des sites cationiques utilisées pour l'analyse sont issues d'une étude de Barrer *et al.* [165]. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau

Modèle	A	B	C	D	autres
(Si,Al)	0	2,00	1,22	5,59	0,19
T-atomes	0	2,00	0,6	5,98	0,40

TABLEAU V.19 : Localisation des cations dans les différents sites cristallographiques de la LTL obtenue par simulation en utilisant le modèle (Si,Al) différenciés et T-atomes.

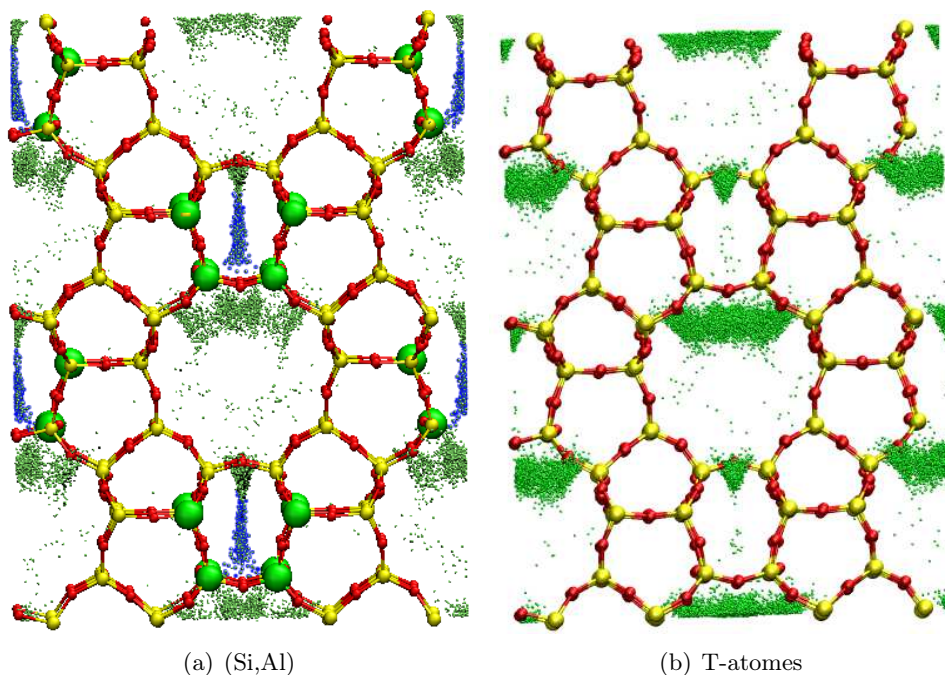


FIGURE V.21 : (a) Projection des positions des centres de masse des cations Na^+ obtenues en différenciant les atomes d'aluminium et de silicium dans la zéolithe MEL. Les sphères vertes représentent l'occupation des différents sites T par les aluminiums. Le diamètre des sphères est proportionnel à l'occupation du site. (b) Même chose avec le modèle T-atomes.

V.19.

La différenciation entre atomes de silicium et d'aluminium conduit à une réorganisation des cations des sites C vers les sites D sans que l'effet ne soit très important.

V.3.1.1.6 MEL La MEL est une zéolithe pour laquelle il n'existe à notre connaissance aucune caractérisation expérimentale de la localisation des espèces extracharpentes. Nous avons étudié la localisation des cations dans la zéolithe de rapport Si/Al de 23 (4 Al/maille). Les projections des centres de masse des cations sont représentées sur la figure V.21 pour les deux modèles (Si,Al) et T-atomes.

La localisation des cations est relativement similaire dans les deux modèles. Toutefois, on observe une petite différence de localisation au niveau d'une cavité située entre deux canaux droits. Cette cavité est occupée par les cations lorsque l'on différencie (Si,Al) (points bleus) et

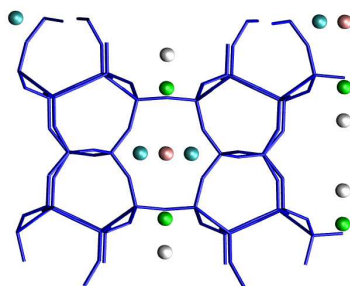


FIGURE V.22 : (a) Représentation des différents sites cristallographiques. Site A : vert, site B : blanc, site C : cyan, site D : rose

	Matériau	Modèle	A	B	C	D	autres
Simulation	Si/Al = 35	(Si,Al)	0,71	0	0	0,29	0
	Si/Al = 3,5	(Si,Al)	3,73	0	0	0,17	0,08
Expérience	Si/Al= 8 [154]		2,14	1,20	0,55		0,11

TABLEAU V.20 : Localisation des cations dans les différents sites cristallographiques de la FER obtenue par simulation en utilisant le modèle dans lequel les atomes d'aluminium sont représentés explicitement. Les résultats sont comparés à des résultats expérimentaux issus d'études de Pickering *et al.* [154].

pas lorsque l'on utilise les T-atomes. On observe que grâce à la présence explicite d'atomes d'aluminium de charge un peu plus faible que les T-atomes certains sites de la charpente deviennent accessibles aux cations.

V.3.1.1.7 FER La localisation des cations extracharpentes dans la ferriérite a été étudiée pour un rapport Si/Al de 35 et de 3,5. Les coordonnées des sites cationiques sont issues d'une étude cristallographique de Pickering *et al.* [154]. Un nouveau site cristallographique a été ajouté pour reproduire la localisation des cations pour le plus grand rapport Si/Al. Les résultats sont reportés dans le tableau V.20.

La seule expérience existante à notre connaissance rapportant la localisation des cations dans la FER concerne un matériau de rapport Si/Al de 8 (4 Al/maille). On observe que le site A est le plus occupé que ce soit par simulation ou expérimentalement quel que soit le rapport Si/Al étudié. Par contre, on ne retrouve pas par simulation, de sites B ou C occupés. Un site D non observé expérimentalement a été rajouté pour l'analyse des simulation.

La localisation des cations extracharpentes a été calculée pour un matériau de rapport Si/Al de 35 dans les deux modèles. Les résultats sont reportés dans le tableau V.21.

La population du site D dépend du modèle utilisé. Elle augmente lorsque l'on différencie les atomes de silicium et d'aluminium (*cf.* figure V.23). Cela se comprend bien lorsque l'on regarde les sites T occupés par les atomes d'aluminium. Le site T1 est le site le plus occupé. Le site D est alors favorisé lorsque l'on différencie Si et Al par la présence d'aluminiums dans son environnement.

Matériau	Modèle	A	B	C	D	autres
Si/Al = 35	T-atomes	0,99	0	0	0,01	0
Si/Al = 35	(Si,Al)	0,71	0	0	0,29	0

TABLEAU V.21 : Localisation des cations dans les différents sites cristallographiques de la FER obtenue par simulation en utilisant le modèle (Si,Al) différenciés et T-atomes.

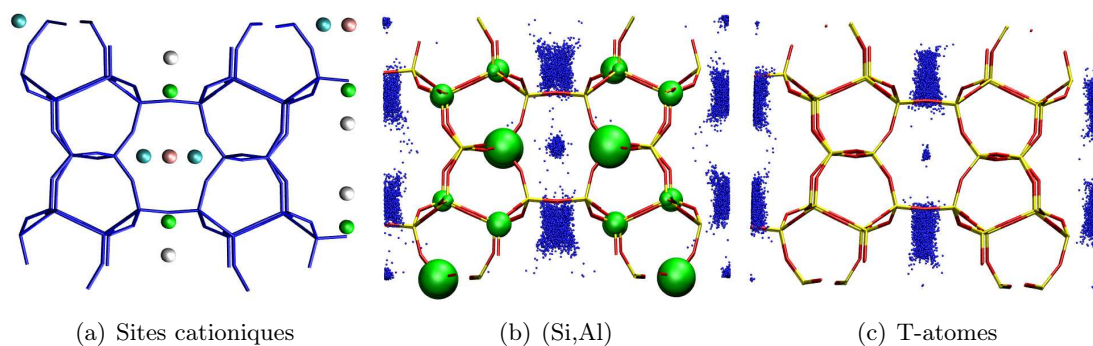


FIGURE V.23 : (a) Représentation des différents sites cristallographiques. Site A : vert, site B : blanc, site C : cyan, site D : rose (b) Projection des positions des centres de masse des cations Na^+ obtenues en différenciant les atomes d'aluminium et de silicium dans la zéolithe FER de rapport Si/Al=35. Les sphères vertes représentent l'occupation des différents sites T par les aluminiums. Le diamètre des sphères est proportionnel à l'occupation du site. (c) Même chose avec le modèle T-atomes.

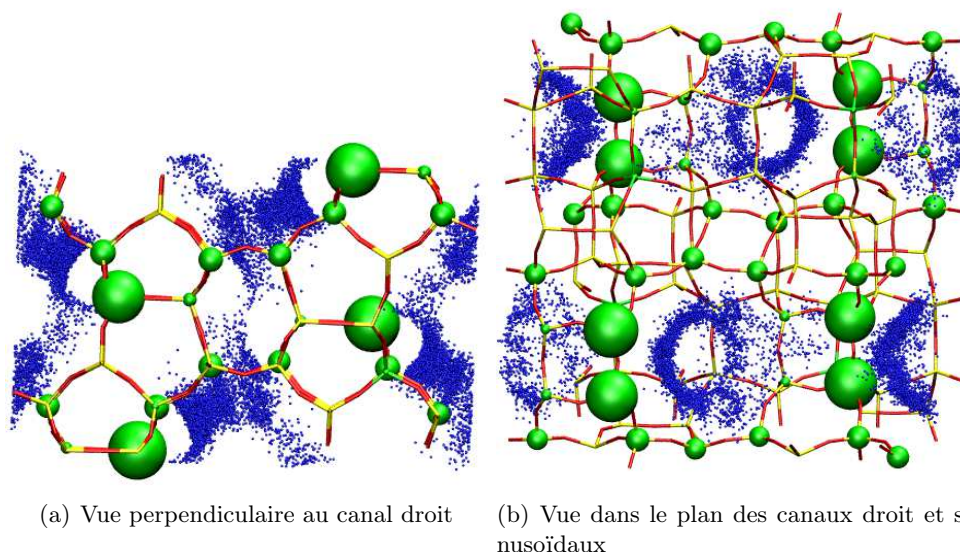


FIGURE V.24 : Projection des positions des centres de masse des cations Na^+ obtenues en différenciant les atomes d'aluminium et de silicium dans la zéolithe MFI avec le modèle (Si,Al). Les sphères vertes représentent l'occupation des différents sites T par les aluminiums. Le diamètre des sphères est proportionnel à l'occupation du site. (a) Vue perpendiculaire au canal droit. (b) Vue dans le plan des canaux droits et sinusoïdaux. On remarque que les cations se décalent vers les sites les plus occupés.

V.3.1.1.8 La MFI La MFI a été très étudiée du point de vue de la localisation de ses sites catalytiques et donc de la répartition des aluminiums, mais relativement peu en ce qui concerne les sites cationiques. La seule caractérisation expérimentale existant à notre connaissance est une caractérisation de Mentzen *et al.* [126]. Il est toutefois généralement admis que les cations extracharpentes se placent dans les intersections. Nous avons étudié la localisation des cations dans la MFI contenant 4 cations par maille. Les cations sont effectivement principalement localisés dans les intersections. Ils se placent près des parois et se décalent près des sites T occupés par les aluminiums dans le cas du modèle (Si,Al) différenciés.

V.3.1.2 Bilan

A partir de l'étude des propriétés d'adsorption des alcanes par simulation moléculaire pour différentes répartitions d'aluminium, Calero *et al.* classent les zéolithes en deux catégories : les zéolithes dites « sensibles » à la répartition des atomes d'aluminium dans la structure et celles qui ne le sont pas. On trouve dans la première catégorie les structures TON, LTL, MOR et FER et dans la deuxième FAU, LTA, MEL et MFI [358, 359].

On peut essayer de faire le lien avec notre étude en classant les zéolithes en fonction de leur sensibilité à la différenciation entre silicium et aluminium¹, c'est-à-dire en comparant les distributions cationiques obtenues pour les modèles T-atomes et (Si,Al).

La distribution cationique de la LTA de rapport Si/Al de 3 ne dépend pas du modèle choisi.

I. et non pas au choix de la distribution d'aluminium comme le font Calero *et al.*

On peut alors classer la LTA dans la catégorie des zéolithes pour lesquelles la prise en compte des atomes d'aluminium explicitement dans la simulation n'a pas d'effet sur la localisation des espèces cationiques. L'adsorption des molécules est sensible à la localisation des cations. Dans le cas de la LTA, les résultats de simulation de propriétés d'adsorption obtenus à partir de modèles où on différencie ou non les atomes d'aluminium ou de silicium seront sans doute peu différents. Les faujasites de grands rapports Si/Al peuvent être classées dans la même catégorie que la LTA.

Dans le cas de la TON, la MOR, la MFI la différenciation entre atomes d'aluminium et de silicium induit un petit déplacement (1-2 Å) de certains cations par rapport à leur site cristallographique. Dans le cas de la MFI et de la TON, les cations se rapprochent de la paroi des canaux, vers les sites T occupés par les atomes d'aluminium. Dans le cas de la mordenite, la différenciation induit un petit déplacement des cations des sites VI aux sites IV situés tous deux dans le grand canal. Enfin, on peut ajouter dans ce groupe la faujasite de faible rapport Si/Al pour laquelle un petit déplacement des sites III situés au centre des fenêtres tétraogonales vers les sites III' décalés par rapport à ce centre. Dans les quatre matériaux précédents, on s'attend à une faible sensibilité des propriétés du matériau à la différenciation entre les atomes de silicium et d'aluminium.

Enfin dans les trois cas restants MEL, LTL et FER, on observe des réorganisations des cations entre des sites cationiques éloignés. Dans la FER, on observe un passage des sites A, situés dans le canal droit, au site D situé entre deux canaux droits. Dans la LTL, on observe un transfert entre les sites C et D situés tous deux dans des canaux ovales, mais distants l'un de l'autre. Dans le cas de la MEL qui est sans doute le cas le plus spectaculaire, on observe un déplacement des cations vers un nouveau site situé dans une cavité, site qui n'est pas occupé lorsqu'on utilise le modèle T-atome. Dans ce cas on s'attend à observer des différences de propriétés d'adsorption calculées lorsque l'on compare les modèles T-atomes et (Si,Al) différenciés.

Le classement que l'on obtient ici est différent de celui obtenu par Calero *et al.* Toutefois, il est important de revenir sur la différence entre les deux approches. Le classement obtenu par Sofia Calero est basé sur les différences de propriétés d'adsorption des alcanes. Elle compare les propriétés d'adsorption obtenues pour un matériau donné en considérant différentes répartitions des atomes d'aluminium dans la maille. Les répartitions considérées tirées aléatoirement peuvent être complètement non physiques. Nous avons comparé les répartitions des cations obtenues en utilisant les modèles T-atomes et (Si,Al) différenciés. Dans le cas où on différencie les atomes d'aluminium et de silicium, on génère intrinsèquement dans la simulation des répartitions d'atomes d'aluminium en considérant leur stabilité thermodynamique. On génère ainsi uniquement les configurations d'aluminium les plus stables. On obtient alors sur ce grand nombre de répartitions d'atomes d'aluminium, la configuration des cations extracharpentes que l'on moyenne sur ces configurations les plus probables.

V.3.2 Influence de la répartition des atomes d'aluminium sur la localisation des cations extracharpentes

Calero *et al.* ont étudié l'influence de la répartition des atomes d'aluminium dans différents matériaux sur les propriétés calculées du matériau, dans leur cas les propriétés d'adsorption des alcanes. La distribution des atomes d'aluminium influence probablement la localisation des

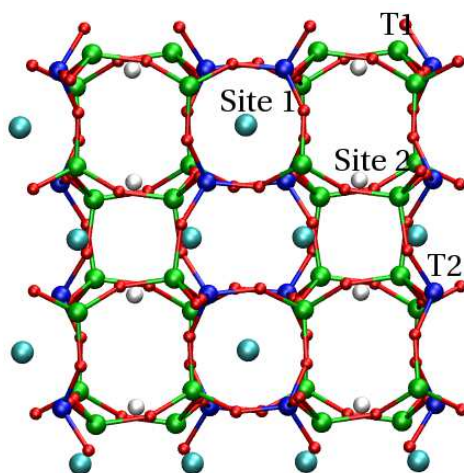


FIGURE V.25 : Sites T et sites cationiques des analcimes.

espèces extracharpentes, qui sont chargées, et de ce fait sensibles à la différence de charge entre un atome d'aluminium et un atome de silicium.

La localisation des cations a été déterminée dans la série d'analcimes caractérisées par Mazzi *et al.* [170]. Dans leur étude Mazzi et Galli ont déterminé la localisation des cations sodium dans les différents échantillons étudiés. Nous avons calculé pour chacun des échantillons caractérisés la répartition des cations extracharpentes dans la maille. Nous avons utilisé comme coordonnées des sites cationiques les coordonnées des sites donnés par Mazzi *et al.* Les résultats sont rapportés dans le tableau V.22.

Le site 1 est majoritairement occupé dans ANA1 et le reste quel que soit le matériau que l'on considère, mais sa population diminue au profit du site 2 lorsque l'on change d'échantillon. On observe un bon accord entre les résultats de simulation et les expériences.

Dans cette série d'analcimes dont les structures ont été publiées par Mazzi et Galli [170], la distribution des atomes d'aluminium dans la charpente varie. Nous pouvons alors voir l'influence de la distribution moyenne des atomes d'aluminium sur la répartition des cations extracharpentes dans leurs sites cristallographiques^I. Les sites cristallographiques des espèces extracharpentes sont représentés sur la figure V.25. La répartition des cations dans les différents sites cristallographiques ainsi que la répartition des atomes d'aluminium sur les différents sites T de la structure est reportée dans le tableau V.23.

La population du site cationique 2 augmente lorsque le site T2 est plus peuplé par les atomes d'aluminium. Le site cationique 2 est relativement proche des sites T2 alors que le site 1 est entouré de sites T1. La répartition des atomes d'aluminium dans ce matériau a une influence sur la répartition des cations extracharpentes.

I. La distribution des atomes d'aluminium entre deux analcimes différentes n'est pas le seul facteur qui peut influencer la répartition des cations. Des petites déformations, par exemple des déplacements d'atomes d'oxygène peuvent aussi avoir un effet sur leur localisation. Cependant ces déformations restent faibles. Les sites cationiques sont situés relativement loin des oxygènes et les interactions qui dominent sont les interactions électrostatiques, et donc probablement la différence de charge autour de ces cations. Ceci dit, ce n'est pas le seul effet. Les déplacements des atomes d'oxygène peuvent aussi influencer la répartition des cations extracharpentes [181].

Échantillon	ANA1		ANA2		ANA3		ANA4	
	Sim	Exp	Sim	Exp	Sim	Exp	Sim	Exp
1 (ou 11)	11,99	13,12	15	13,44	12,09	12,64	7,16	6,16
12							7,83	5,92
2	3,01	1,84	0	2,32	2,90	3,84	0	4,16

Échantillon	ANA5		ANA6		ANA7	
	Sim	Exp	Sim	Exp	Sim	Exp
1 (ou 11)	11,54	11,68	7,22	9,76	6,98	5,52
12					1,00	4,16
2	3,46	4,64	7,77	6,16	7,01	7,01

TABLEAU V.22 : Répartition des cations dans les analcimes dans les deux sites expérimentaux 1 et 2 (le site 1 est divisé en deux sous sites dans les matériaux ANA4 et ANA7 du fait que la symétrie du matériau est différente) obtenue par simulation et expérimentalement.

	ANA1		ANA2		ANA3		ANA4		
	T1	T2	T1	T2	T1	T2	T11	T12	T2
Sites T	44,81	4,13	43,59	6,56	41,45	10,86	50,24	35,04	8,47
Cations	1	2	1	2	1	2	11	12	2
	11,99	3,01	15	0	12,09	2,90	7,16	7,83	0

	ANA5		ANA6		ANA7		
	T1	T2	T1	T2	T11	T12	T2
Sites T	37,26	19,24	14,53	64,69	14,01	6,55	73,19
Cations	1	2	2	1	2	1	2
	11,54	3,46	7,22	7,77	6,98	1,00	7,01

TABLEAU V.23 : Répartition des cations dans les sites cationiques des différentes analcimes. La répartition des atomes d'aluminium sur les différents sites T est aussi reportée. On note que plus le site T2 est peuplé par les atomes d'aluminium, plus le site cationique 2 est peuplé par les cations extracharpentes.

V.3.3 Influence locale de la présence d'un atome d'aluminium sur les localisation des cations extracharpentes

Afin de voir s'il existait au niveau local une corrélation entre la localisation des cations et la localisation des atomes d'aluminium dans la charpente, nous avons essayé de voir comment on pouvait quantifier un tel phénomène. L'idée est de regarder si les cations se placent préférentiellement à proximité des atomes d'aluminium (ou inversement), et d'essayer de voir quels sont les facteurs qui favorisent ou défavorisent cette influence (coordination des sites cationiques, rapport Si/Al ...). S'il y a une préférence des cations pour les sites proches des atomes d'aluminium, alors le nombre d'atomes d'aluminium dans le voisinage proche du cation doit être plus grand que dans une distribution purement statistique. Nous avons quantifié cette préférence éventuelle sous la forme d'une « sélectivité ». Nous avons calculé le nombre d'atomes d'aluminium qui se trouvent dans la première « sphère de coordination » du cation^{II} ainsi que le nombre d'atomes de silicium qui se trouve dans cette sphère. À partir de là, le rapport Si/Al local est calculé et il est comparé au rapport Si/Al global du matériau. Si ce rapport Si/Al est plus grand que le rapport Si/Al global, alors les cations extracharpentes se placent loin des atomes d'aluminium. Inversement, si ce rapport Si/Al local est plus petit que le rapport Si/Al global, les cations ont une préférence pour les sites qui sont situés à proximité des atomes d'aluminium. Par analogie avec des coefficients de sélectivité définis dans le cas d'adsorption de mélanges, nous avons défini un coefficient de « préférence » :

$$\alpha_{\text{Na,Al}} = \frac{n_{\text{Al,loc}} n_{\text{Si,glob}}}{n_{\text{Si,loc}} n_{\text{Al,glob}}} \quad (\text{V.3})$$

où $n_{\text{Al,loc}}$ est le nombre d'atomes d'aluminium moyen situé dans la première sphère de coordination du cation, $n_{\text{Si,loc}}$ le nombre moyen d'atomes de silicium dans cette sphère, $n_{\text{Al,glob}}$ le nombre d'atomes d'aluminium par maille, et $n_{\text{Si,glob}}$ le nombre d'atomes de silicium par maille. On peut réécrire ce coefficient de sélectivité sous la forme :

$$\alpha_{\text{Na,Al}} = \frac{(\text{Si/Al})_{\text{glob}}}{(\text{Si/Al})_{\text{loc}}} \quad (\text{V.4})$$

où $(\text{Si/Al})_{\text{glob}}$ est le rapport Si/Al du matériau considéré, et $(\text{Si/Al})_{\text{loc}}$ est le rapport Si/Al autour du cation considéré.

On s'attend à ce que ce coefficient de sélectivité $\alpha_{\text{Na,Al}}$ soit plus grand que 1. Nous avons calculé ce coefficient pour tous les matériaux étudiés. Comme la coordination des cations peut avoir une influence sur ce facteur, nous avons pour chaque structure calculé un facteur de sélectivité différent pour chaque type de site cationique. Les résultats sont reportés dans la figure V.26.

Aucune corrélation ne se dégage de cette figure. Nous n'avons pu mettre en évidence aucun facteur clair qui influence cette sélectivité. En réalité, il y a un grand nombre de facteurs différents qui font que l'influence des atomes d'aluminium sur les cations extracharpentes n'est pas facile à prévoir. Seuls les cas où la coordination est faible et le nombre d'atomes d'aluminium dans le matériau est faible, sont assez clairs. La sélectivité est alors très grande. C'est le cas de la TON et de la MFI, pour lesquelles le cation se place toujours à proximité d'un atome d'aluminium. Les

II. Le rayon de coupure a été défini à 4 Å.

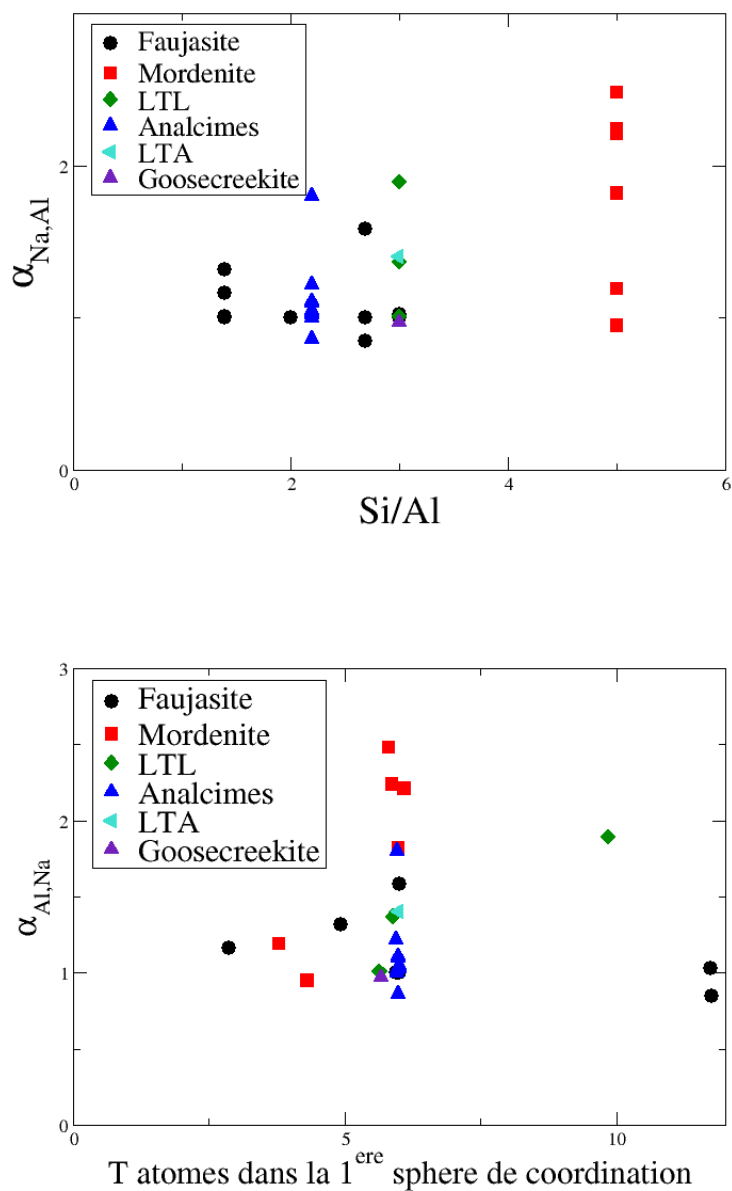


FIGURE V.26 : Sélectivité $\alpha_{Na,Al}$ en fonction du rapport Si/Al du matériau et de la coordination du site (qui est liée au nombre de T-atomes dans la première sphère de coordination). Aucune corrélation claire ne se dégage de ces graphiques.

Sites cationiques	I	I'	II	III	III'
Na ₄₈ Y	1,03		1,00		
Na ₅₂ Y	0,85	1,58	1,00		
Na ₆₄ Y		1,00	1,00		
Na ₈₀ X		1,01	1,00	1,32	1,16

TABLEAU V.24 : Valeurs de sélectivités calculées pour les différents sites cristallographiques de la faujasite.

sélectivités obtenues sont alors respectivement de 39 et de 47. De manière générale, la sélectivité est toujours supérieure ou égale à 1, sauf dans un cas : la faujasite qui sera détaillé plus bas. Ces valeurs supérieures à 1 étaient attendues.

Le cas de la faujasite permet de détailler un certain nombre de facteurs qui peuvent intervenir dans la localisation des cations. Pour la faujasite, on a calculé le facteur de sélectivité $\alpha_{\text{Na,Al}}$ pour les différents matériaux de différents rapports Si/Al et pour chacun nous avons différencier les différents sites cationiques. Les résultats sont reportés dans le tableau V.24.

On peut voir que lorsque les sites sont complètement occupés, le facteur de sélectivité vaut 1. C'est le cas pour les sites II dans tous les matériaux de type faujasite étudiés, ainsi que pour les sites I de la Na₄₈Y et pour les sites I' des Na₆₄Y et Na₈₀Y. Cela veut dire que pour les cations situés dans ces sites $(\text{Si/Al})_{\text{loc}}$ est égal à $(\text{Si/Al})_{\text{glob}}$. Cette égalité est liée à la symétrie de la faujasite. En effet, tous les sites T sont équivalents, ce qui veut dire qu'ils sont tous voisins du même nombre de cations d'un type donné. Quand tous les sites cationiques d'un type sont pleins, faire la moyenne du nombre d'aluminiums voisins de ce type de site revient à faire la moyenne du nombre d'aluminiums sur tous les sites T de la charpente. Alors, nous avons automatiquement $(\text{Si/Al})_{\text{loc}}$ qui est égal à $(\text{Si/Al})_{\text{glob}}$. Dans la Na₅₂Y, $\alpha_{\text{Na,Al}}$ est plus grand que 1 pour les sites I' et, de manière surprenante, plus petit que 1 pour les sites I. La raison de ce comportement étrange est relativement simple. Les atomes d'aluminium favorisent les cations en sites I', donc il y a plus d'atomes d'aluminium autour des sites I' qu'il n'y en aurait si la distribution était aléatoire. Comme tous les atomes d'aluminium sont soit voisins d'un site I' soit d'un site I, s'il y a un excès d'atomes d'aluminium autour des sites I', il y a forcément un défaut d'atomes d'aluminium autour des sites I, ce qui explique cette valeur de sélectivité inférieure à 1. Dans la Na₈₀X, on peut voir que la sélectivité est plus grande que 1 pour les sites III et III'. De manière surprenante, alors que la prise en compte des atomes d'aluminium favorise les sites III', le facteur de sélectivité est plus grand pour les sites III que pour les sites III'.

Ainsi, on peut faire apparaître un grand nombre de facteurs qui influencent la valeur de cette sélectivité. Il est donc très difficile pour un matériau donné de prédire l'influence qu'auront les atomes d'aluminium sur la localisation des cations extracharpentes, à partir uniquement de données structurales. De plus, même si les atomes d'aluminium se placent à proximité des cations, il n'est pas du tout évident que ce comportement se traduise par une réorganisation des cations entre les différents sites cristallographiques qui leur sont accessibles. Seules les simulations permettent de prédire cette influence.

Conclusion

La méthode et le modèle proposés ici permettent de prédire la localisation des atomes d'aluminium et des cations extracharpentes. La répartition des atomes d'aluminium prédite par simulation est sensible aux distances TO et aux angles $\widehat{\text{TOT}}$ de la structure moyenne du matériau déterminée expérimentalement. Les résultats de simulation sont en bon accord avec les prédictions des modèles basés sur des données purement géométriques de la structure moyenne. La répartition des atomes d'aluminium dans la charpente zéolithique dépend de la voie de synthèse utilisée. La répartition obtenue dans le matériau expérimental n'est donc pas nécessairement la répartition thermodynamiquement la plus favorable. Les prédictions de répartition par des méthodes étudiant l'énergie des différentes configurations ne permettent pas de prédire cette répartition. La méthode que je propose, couplée à des méthodes expérimentales permet d'obtenir cette information. La structure moyenne du matériau que l'on souhaite étudier peut être déterminée relativement facilement expérimentalement. La simulation permet alors de prédire la répartition des atomes d'aluminium dans ce matériau.

La répartition des cations extracharpentes en tenant compte explicitement des atomes d'aluminium a été déterminée dans les différents matériaux étudiés. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. La comparaison de ces résultats avec ceux du modèle T-atome utilisé dans les études précédentes montre que le modèle T-atome donne de très bonnes prédictions dans le cas des faujasites. La répartition des atomes d'aluminium peut avoir une influence importante sur la localisation des cations extracharpentes, mais cette influence est difficile à prévoir à partir de données concernant la structure du matériau et la géométrie des sites cristallographiques pour les espèces extracharpentes. Seule la simulation permet d'avoir accès à ces informations.

La méthode proposée ici permet de calculer la répartition des atomes d'aluminium et d'utiliser ces différentes configurations obtenues pour calculer les propriétés du matériau étudié. Je me suis intéressée uniquement à la localisation des cations dans des matériaux anhydres ou hydratés mais cette méthode peut bien évidemment être utilisée pour calculer d'autres propriétés telles que des propriétés d'adsorption des matériaux. On peut aussi utiliser cette méthode pour générer des configurations initiales d'atomes d'aluminium pour des études par dynamique moléculaire, ou par DFT. La prise en compte des atomes d'aluminium pour modéliser les propriétés de diffusion dans les zéolithes est importante, notamment pour modéliser les passages de fenêtres par les molécules. En effet la présence d'atomes d'aluminium sur ces fenêtres les rend plus flexibles, et facilite le passage de la molécule ou du cation [187]. Le choix de la répartition des atomes d'aluminium dans la structure utilisée est donc important. La méthode proposée ici peut donc être utilisée pour choisir cette répartition.

Chapitre VI

Flexibilité de la charpente zéolithique

Les phénomènes d'adsorption et de diffusion dans les zéolithes ont été très étudiés par simulation moléculaire. Des algorithmes de simulation ainsi que des champs de forces ont été développés pour avoir accès par le calcul aux propriétés d'adsorption des matériaux.

Les zéolithes sont des matériaux très rigides. Les liaisons Si–O ou Al–O sont très contraintes, de même que les angles $\overline{\text{TOT}}$ ou $\overline{\text{OTO}}$. La flexibilité de la charpente zéolithique est donc relativement faible. Le plus souvent, on utilise une charpente rigide pour calculer les propriétés d'adsorption de ces matériaux. Cependant, la prise en compte de la flexibilité de la charpente est souvent considérée importante dans le cas des phénomènes de transport, son influence est considérée moindre dans le calcul des propriétés thermodynamiques d'adsorption [186,376]. Une étude de la sensibilité des paramètres de potentiel utilisés pour modéliser le matériau sur les propriétés d'adsorption (et donc implicitement de l'influence de la flexibilité) a montré que l'effet est faible dans le cas de l'adsorption d'alcane dans la silicalite-1 [377].

Cependant, il existe des cas où la déformation du matériau a une influence sur le phénomène d'adsorption. Ces modifications importantes de la charpente peuvent se traduire par l'observation de ce que l'on appelle des isothermes à sous-marche. C'est le cas par exemple lors de l'adsorption d'aromatiques (benzène, toluène, éthyl-benzène et para-xylène) dans la silicalite-1. L'existence de cette sous-marche est alors attribuée à une transition de phase de l'adsorbant [180,378]^I.

Au cours de mon stage de M2, j'ai proposé d'utiliser l'ensemble osmotique pour modéliser les phénomènes d'adsorption dans des matériaux flexibles [180]. Cet ensemble est un ensemble grand canonique modifié, dans lequel, le volume de la zéolithe est libre de fluctuer. Ce volume est contraint par l'imposition d'une contrainte extérieure, qui en général est la pression. Dans le cas où le matériau se déforme de manière « discontinue » lors de transitions de phase, on peut restreindre les structures possibles du matériau poreux à un ensemble fini de structures, qui correspondent aux structures cristallines des différentes phases du matériau. On se place alors dans un sous ensemble de l'ensemble osmotique appelé aussi ensemble « sous-osmotique ». On peut alors calculer les propriétés d'adsorption du matériau dans cet ensemble par la simulation moléculaire. Cela a été fait dans le cas de la silicalite-1 [180,380]. Une autre approche, analytique, permet de prédire les transitions de phase du matériau à partir de calculs de gran-

I. Des isothermes à sous-marche peuvent aussi être observées sans que le matériau ne subisse de déformations importantes. Dans ce cas, la « marche » peut être attribuée à une transition de phase de la phase adsorbée. C'est le cas par exemple lors de l'adsorption de méthane dans l'aluminophosphate $\text{AlPO}_4\text{-5}$ [379].

deurs thermodynamiques en utilisant les isothermes d'adsorption dans les différentes structures du matériau [180, 188]. Dans ces différents cas, seule l'énergie relative des différentes structures cristallines est nécessaire pour calculer les propriétés d'adsorption du matériau. Aucun champ de forces du matériau n'est nécessaire.

Cependant, dans un grand nombre de cas, les déformations du matériau au cours de l'adsorption se font de manière continue. C'est le cas par exemple lors de l'adsorption d'eau dans la MOF MIL-88 [381], ainsi que lors de l'échange ionique dans les zéolithes [73, 382]. On ne peut alors pas se placer dans un ensemble sous-osmotique et ainsi restreindre les configurations du matériau à un nombre restreint de structures. On doit alors décrire toutes les configurations possibles du matériau. Il est nécessaire dans ce cas d'utiliser un champ de forces pour calculer l'énergie des configurations du matériau.

De nombreux champs de forces ont été développés pour décrire la charpente zéolithique [236, 241, 244, 354–357, 383, 383, 384]. Ils ont en général été ajustés sur les propriétés structurales des matériaux ou sur des propriétés dynamiques comme les spectres infrarouges. Ces champs de forces ont en général été développés indépendamment de ceux utilisés pour l'adsorption. La combinaison de deux types de champs de forces peut poser problème. Nous verrons que c'est en général le cas, notamment du fait que ces deux séries de champs de forces utilisent des valeurs de charges partielles sur les atomes de la zéolithe très différents.

Le choix des valeurs des charges placées sur les atomes de la charpente est crucial, notamment pour reproduire les propriétés d'adsorption de molécules polaires comme l'eau [252] mais aussi la localisation des cations [245]. La combinaison des champs de forces que nous utilisons pour modéliser les phénomènes d'adsorption avec un champ de forces pour reproduire les déformations de la charpente existantes, s'est avérée impossible du fait de la différence de charge sur les atomes de la zéolithe^I. Afin de pouvoir étudier des phénomènes d'adsorption en utilisant une charpente flexible, nous avons été amenés à optimiser un nouveau champ de forces, compatible avec les champs de forces réalistes pour l'adsorption. Dans un premier temps, je présenterai le chemin suivi pour faire cette optimisation, puis je montrerai quelques résultats que nous avons pu obtenir avec ce champ de forces sur des données structurales de zéolithes. Enfin, je présenterai en détail le cas de la faujasite échangée avec du cobalt, pour laquelle des déformations de charpente très importantes sont observées.

VI.1 Optimisation du champ de forces

VI.1.1 Les champs de forces existants

Un grand nombre de champs de forces plus ou moins complexes ont été développés pour modéliser la flexibilité de la charpente zéolithique. Dans une revue de 1997, Demontis fait un bilan des différents champs de forces existants à cette époque [356]. Les champs de forces diffèrent par les paramètres qu'ils utilisent, mais aussi par la forme des fonctions analytiques servant à

I. La valeur des charges partielles des atomes de la zéolithe a une grande influence sur les propriétés d'adsorption de molécules polaires. Une étude d'adsorption d'eau dans une zéolithe hydrophobe (la silicalite-1) a montré qu'une variation relativement faible de la charge partielle de l'oxygène de la zéolithe peut modifier de façon très importante les propriétés d'adsorption, passant d'un comportement hydrophobe à un comportement hydrophile [252].

modéliser les interactions, ainsi que par le nombre d'interactions prises en compte. Certains champs de forces prennent en compte des interactions de type électrostatique alors que d'autres ne placent aucune charge sur les atomes de la zéolithe [186, 244, 353–355]. Cette dernière approche est alors limitée à l'étude de l'adsorption de composés peu polaires dans des zéolithes purement silicées. Lorsque les interactions électrostatiques sont prises en compte, les charges utilisées pour l'atome d'oxygène de la charpente varient dans les différents champs de forces de $-0,55 |e|$ à $-1,2 |e|$ [236, 241, 357, 383, 384]. Un autre type de potentiel concerne les potentiels polarisables de type *core-shell* qui permettent, par exemple, de bien reproduire des données structurales du matériau [385, 386].

La forme analytique de la fonction utilisée pour modéliser les interactions de liaison (appelées *bonding*) dépend du potentiel. Les deux formes analytiques les plus courantes sont la représentation sous la forme d'un potentiel harmonique ou un potentiel de type Buckingham. Certains utilisent des formes analytiques plus compliquées [355, 383]. En général les potentiels utilisés incluent en plus des interactions entre seconds voisins de type *bending* qui peuvent être modélisées sous la forme d'un potentiel harmonique, ou de type Buckingham. Enfin, on peut ajouter des termes de torsion entre troisièmes voisins. Pour chaque interaction modélisée sous la forme d'un potentiel harmonique, des termes d'anharmonicité peuvent être ajoutés.

VI.1.2 Mise en œuvre

Nous avons choisi d'utiliser des formes très classiques de potentiel, faciles à implémenter, et disponibles dans les principaux codes de simulation existants. Nous nous sommes tournés vers un potentiel de type harmonique. Nous avons inclus des termes d'interactions entre premiers et seconds voisins uniquement (*bonding* et *bending*).

Nous sommes partis du potentiel développé par Ramsahye [241]. Dans le potentiel de Ramsahye, les interactions sont modélisées sous la forme d'un potentiel de Buckingham. Nous avons tout d'abord ajusté les paramètres du potentiel harmonique sur le potentiel de Ramsahye pour les termes de *bonding* et de *bending*. Nous avons ensuite ajusté les paramètres de potentiel pour reproduire les propriétés structurales^I de matériaux faujasites de rapport Si/Al de 1 contenant divers cations, ainsi que d'autres matériaux purement silicés (pour le terme de Si–O–Si).

Le terme clé pour bien reproduire les déformations de la faujasite en fonction de la nature du cation est le terme de *bending* Si–O–Al. En effet, les déformations entre les cations des différentes zéolithes se font principalement au niveau des angles $\widehat{\text{SiOAl}}$. Notre attention s'est donc particulièrement portée sur ce terme au cours des différents ajustements.

Nous avons calculé le paramètre de maille de faujasites de rapport Si/Al de 1 contenant des cations de type alcalin (Li, Na, K) ou alcalino-terreux (Mg, Ca, Ba). Nous avons choisi des cations pour lesquels un échange total était possible, et pour lesquels des données expérimentales sont disponibles. La relaxation de la charpente a été faite dans une simulation de dynamique moléculaire, dans l'ensemble (N, P, T) dans un premier temps, en autorisant uniquement les déformations isotropes du système, et dans un deuxième temps en autorisant toutes les déformations, isotropes et non isotropes du système. La configuration initiale pour les cations extracharpentes a été obtenue en faisant une simulation Monte Carlo dans la structure publiée

I. L'ajustement s'est fait principalement sur le paramètre de maille.

$$\text{Bonding : } U(r_{ij}) = \frac{1}{2}k(r_{ij} - r_0)^2$$

	k (K.Å ⁻²)	r_0 (Å)
Si-O	1,392.10 ⁶	1,65
Al-O	8,1236.10 ⁶	1,75

$$\text{Bending : } U(\theta_{ij}) = \frac{1}{2}k(\theta_{ij} - \theta_0)^2$$

	k (K.rad ⁻²)	θ_0 (degrés)
O-Si-O	3,0.10 ⁵	110
O-Al-O	2,0.10 ⁵	110
Si-O-Al	4,8.10 ⁴	145
Si-O-Si	6,0.10 ⁴	145

$$U(r_{ij}) = \alpha e^{-\frac{\beta}{r_{ij}}} - \frac{\gamma}{r_{ij}^6}$$

Cation	α_{pol} (ua)	r_M (Å) [70]	α (K)	β (Å ⁻¹)	γ (K.Å ⁻¹)
Mg···O	0,4698 [387]	0,72	61,1.10 ⁶	4,62	51,71.10 ⁴
Ca···O	3,193 [387]	1,00	61,1.10 ⁶	4,05	75,52.10 ⁴
Ba···O	10,5 [34]	1,35	61,1.10 ⁶	3,57	24,50.10 ⁵

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right)$$

	σ (K)	σ (Å)
Mg···Mg	66.01	2.32
Ca···Ca	50.27	2.586
Ba···Ba	46,79	2,89

TABLEAU VI.1 : Paramètres de potentiel d'interaction ajustés au cours de ce travail et utilisés pour modéliser les zeolithes.

par Fitch *et al.* [15].

Au cours de l'étude de zéolithes contenant des cations bivalents, nous nous sommes rendus compte que les potentiels obtenus par la méthode proposée par Angela Di Lella étaient trop attractifs, notamment dans le cas du calcium. En effet, en utilisant directement le jeu de potentiel obtenu par la méthode d'Angela, la structure de la zéolithe complètement échangée par du calcium s'amorphise. Nous avons donc été amenés à réajuster les potentiels entre la charpente et la zéolithe utilisés pour les cations bivalents.

Les paramètres de potentiel obtenus sont rassemblés dans le tableau VI.1.

VI.2 Structures zéolithiques

Nous avons ajusté le champ de forces pour reproduire des propriétés structurales des faujasites, et notamment des variations de paramètres de maille, et des déformations locales au niveau des angles $\widehat{\text{SiOAl}}$. Nous avons ensuite testé ce champ de forces sur d'autres structures

zéolithiques.

VI.2.1 Le cas des faujasites

Nous avons tout d'abord étudié les variations structurales d'une série de zéolithes de type faujasite. Afin de nous affranchir du choix de la localisation des atomes d'aluminium dans la charpente zéolithique, nous avons tout d'abord étudié une série de faujasites de rapport Si/Al de 1, contenant des cations monovalents et bivalents. Nous avons ensuite étudié l'effet de la variation du rapport Si/Al sur la structure de la zéolithe.

VI.2.1.1 Influence de la nature du cation

Nous avons commencé par étudier une série de faujasites de rapport Si/Al de 1. Ce rapport a été choisi car la répartition des atomes d'aluminium dans la structure est connue et unique (alternance parfaite des atomes de silicium et d'aluminium). Nous avons alors testé l'influence de la nature des cations extracharpentes sur le paramètre de maille et les propriétés structurales du matériau. La configuration initiale concernant la localisation des cations a été obtenue par simulation Monte Carlo. Nous n'avons pas observé de réorganisation de cations au cours de dynamique moléculaire.

VI.2.1.1.1 Paramètre de maille Nous avons calculé par dynamique moléculaire le paramètre de maille de différentes faujasites :

- Des matériaux contenant des cations monovalents de la première colonne de la classification périodique : lithium, sodium et rubidium. Nous nous sommes intéressés uniquement à des matériaux monocationiques, ce qui limite le nombre de configurations de répartition des cations. Pour ces cations, la répartition observée est : 0 SI, 32 SI', 32 SII, 32 SIII ;
- Une série de matériaux de type faujasite contenant des cations bivalent appartenant à la série des alcalino-terreux (magnésium, calcium et baryum). Nous avons étudié des matériaux pour lesquels des données expérimentales sont disponibles. La répartition des cations observée pour ces matériaux est dans tous les cas : 16 SI, 0 SI' et 32 SII.

Nous avons alors calculé le paramètre de maille des différents matériaux étudiés. Nous avons fait deux types de simulation : dans la première série, les paramètres de maille ne pouvaient varier que de manière isotrope, et dans la deuxième série, toutes les variations étaient permises^I.

Afin de conserver la possibilité d'obtenir un jeu de potentiel à partir des propriétés physiques des cations, sans ajustement postérieur, nous avons gardé la procédure proposée par Angela Di Lella (*cf.* chapitre II). Comme le calcium a une taille proche de celle du sodium, nous avons repris le potentiel d'interaction de dispersion-répulsion utilisé pour modéliser l'interaction Na...O pour l'interaction Ca...O. Les potentiels d'interactions pour les autres cations bivalents^{II} peuvent être obtenus par la procédure proposée par Angela à partir du potentiel du calcium. Les paramètres de potentiel obtenus sont reportés dans le tableau VI.1. Nous avons utilisé ces nouveaux paramètres de potentiel pour calculer le paramètre de maille moyen des différents matériaux de type

I. Y compris des déformations des angles α , β et γ , pour passer dans une structure triclinique.

II. Ici nous avons uniquement considéré le magnésium et le baryum, mais la méthode est générale.

	Ba	Ca	Mg
Expérience	25,266 [72]	25,024 [240]	24,671 [72]
Potentiel Di Lella	25,02	/	24,34
Nouveau potentiel	25,27	24,9	24,56

TABLEAU VI.2 : Paramètres de maille des faujasites BaX, CaX et MgX expérimentaux et obtenus par simulation moléculaire en utilisant le potentiel issu de la méthodologie proposée par Angela Di Lella et le potentiel réajusté au cours de ce travail.

faujasite contenant des cations bivalents^{III}. Les résultats obtenus avec les nouveaux potentiels sont reportés dans le tableau VI.2. Dans ces simulations une déformation isotrope de la maille a été imposée.

On observe que le paramètre de maille des faujasites est largement sous-estimé en utilisant les potentiels d'interactions obtenus par la procédure proposée par Angela Di Lella. Le cas le plus remarquable est celui de la $Ca_{48}X$ pour laquelle la structure s'amorphise. En utilisant les nouveaux paramètres de potentiel, on obtient un accord avec l'expérience qui est bon. Le potentiel que nous proposons permet de reproduire la diminution du paramètre de maille observé lorsque l'on monte dans une colonne de la classification périodique.

L'évolution du paramètre de maille moyen du matériau en fonction de la nature du cation est représentée sur la figure VI.1. Nous avons reporté les résultats obtenus en autorisant uniquement des déformations isotropes de la structure, ainsi que ceux en laissant le matériau se déformer de manière anisotrope.

On observe que les tendances expérimentales sont bien reproduites avec notre potentiel. L'augmentation du paramètre de maille lorsque la taille du cation augmente, que ce soit pour les cations bivalents ou monovalents est prédite par nos calculs. L'accord entre les données expérimentales et les données de simulation est très bon. Toutefois, le paramètre de maille calculé pour des matériaux contenant des cations monovalents est légèrement surestimé, pour tous les cations monovalents que nous avons étudiés. L'accord est meilleur pour les cations bivalents. Les résultats obtenus en autorisant les déformations anisotropes sont très similaires à ceux obtenus en autorisant uniquement les déformations isotropes. Le groupe de symétrie du matériau, Fd-3, est conservé. Cela montre la robustesse du potentiel.

Il faut noter que la seule différence entre ces systèmes vient du potentiel d'interaction entre les cations extracharpentes et la zéolithe (les paramètres d'interactions entre les oxygènes, les aluminiums et les siliciums sont identiques). Il faut noter que ces paramètres d'interaction ont été obtenus uniquement à partir des propriétés physiques des cations. Ils n'ont fait l'objet d'aucun ajustement particulier pour reproduire les déformations de charpente des zéolithes. Il est remarquable de voir que ces paramètres de potentiel permettent de prédire de manière pertinente des déformations de charpente.

Dans le cas des cations bivalents, nous avons été contraints de réajuster les paramètres de potentiel. Ce réajustement a été fait en tenant uniquement compte des propriétés physiques des

^{III}Ces nouveaux paramètres sont identiques à ceux utilisés pour calculer les propriétés structurales et d'adsorption obtenues pour les zéolithes contenant du baryum présentés dans le chapitre III.

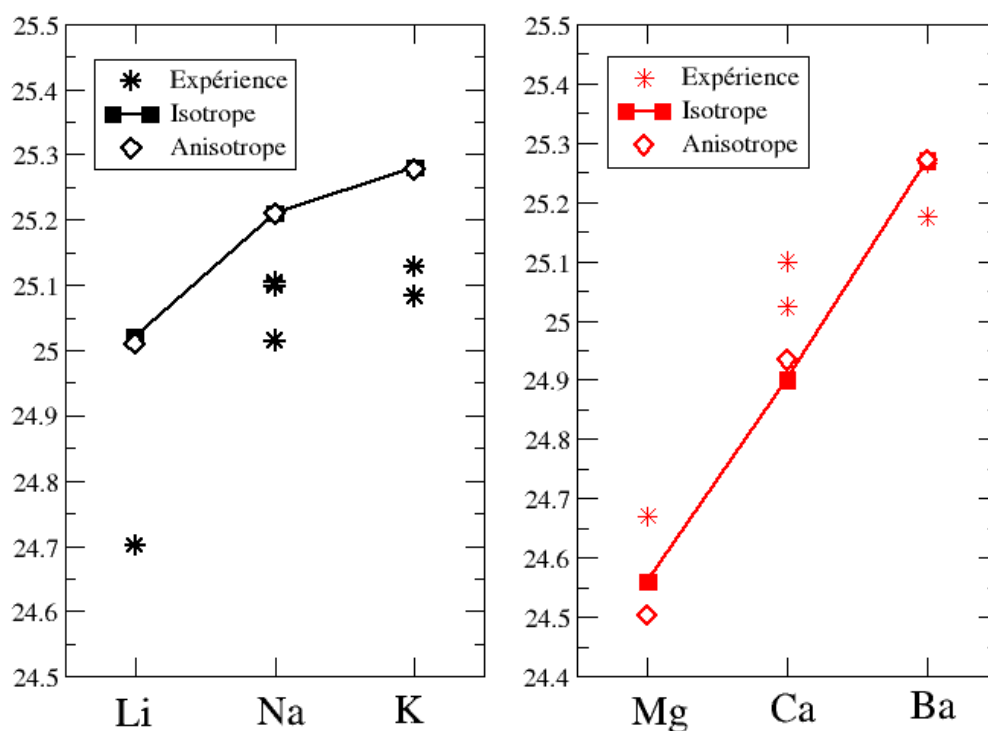


FIGURE VI.1 : Évolution du paramètre de maille des zéolithes X en fonction de la nature du cation extracharpente. Les étoiles correspondent aux résultats expérimentaux [21, 24, 29, 72, 240, 388], les carrés et les losanges aux résultats de simulation pour des déformations isotropes et anisotropes respectivement. Dans ce dernier cas, le paramètre de maille moyen représenté est la moyenne des trois paramètres de maille.

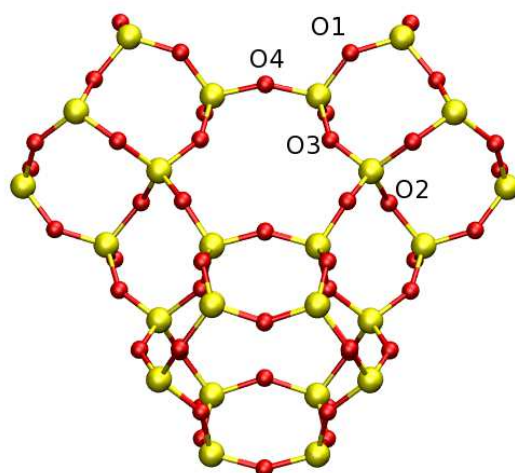


FIGURE VI.2 : Représentation d'une cage sodalite. Les différents types d'atomes d'oxygène de la faujasite sont représentés.

cations. On obtient alors des paramètres de maille qui sont en meilleur accord avec l'expérience. Les paramètres de maille sont sensibles à ces paramètres de potentiel. On peut alors imaginer ajuster les potentiels d'interaction cations-zéolithe sur des données structurales de la zéolithe, telles que des déformations de charpente.

VI.2.1.1.2 Angles Pour chacun des matériaux étudiés, nous avons calculé la structure moyenne obtenue par simulation^I. La symétrie de la structure moyenne a alors été déterminée. Dans tous les cas, la symétrie trouvée est Fd-3, qui est la symétrie obtenue expérimentalement dans le cas d'une faujasite de rapport Si/Al de 1. Les coordonnées des différents atomes ont alors été calculé dans cette symétrie. Nous avons ensuite mesuré les angles et distances moyens de la structure dans ce groupe de symétrie. Le paramètre qui varie le plus en fonction de la nature du cation est l'angle $\widehat{\text{SiOAl}}$. Les angles $\widehat{\text{SiOAl}}$ obtenus par simulation sont reportés sur les figures VI.3 et VI.4. Les sites O1, O2, O3 et O4 sont représentés sur la figure VI.2.

On observe que dans le cas des cations monovalents, les angles qui varient le plus expérimentalement sont les angles $\widehat{\text{SiO2Al}}$ et $\widehat{\text{SiO4Al}}$. Notre potentiel reproduit bien la variation de l'angle $\widehat{\text{SiO2Al}}$ mais pas la variation de l'angle $\widehat{\text{SiO4Al}}$. En ce qui concerne les autres angles, la faible augmentation de l'angle $\widehat{\text{SiO1Al}}$ ainsi que la relative constance de l'angle $\widehat{\text{SiO3Al}}$ sont bien reproduites. Il faut noter que les données expérimentales qui sont reportées, correspondent parfois aux seules données expérimentales qui sont disponibles pour le matériau considéré. Le rapport Si/Al ainsi que le taux d'échange (l'échange est parfois incomplet) du matériau expérimental ne correspondent pas forcément à ceux du matériau simulé. De plus, il existe évidemment une incertitude sur les données expérimentales obtenues.

Dans le cas des cations bivalents, les variations observées expérimentalement sont bien reproduites. La simulation reproduit particulièrement bien les valeurs des angles $\widehat{\text{SiO2Al}}$ et $\widehat{\text{SiO3Al}}$.

I. Nous avons uniquement fait cette étude dans le cas de déformations isotropes.

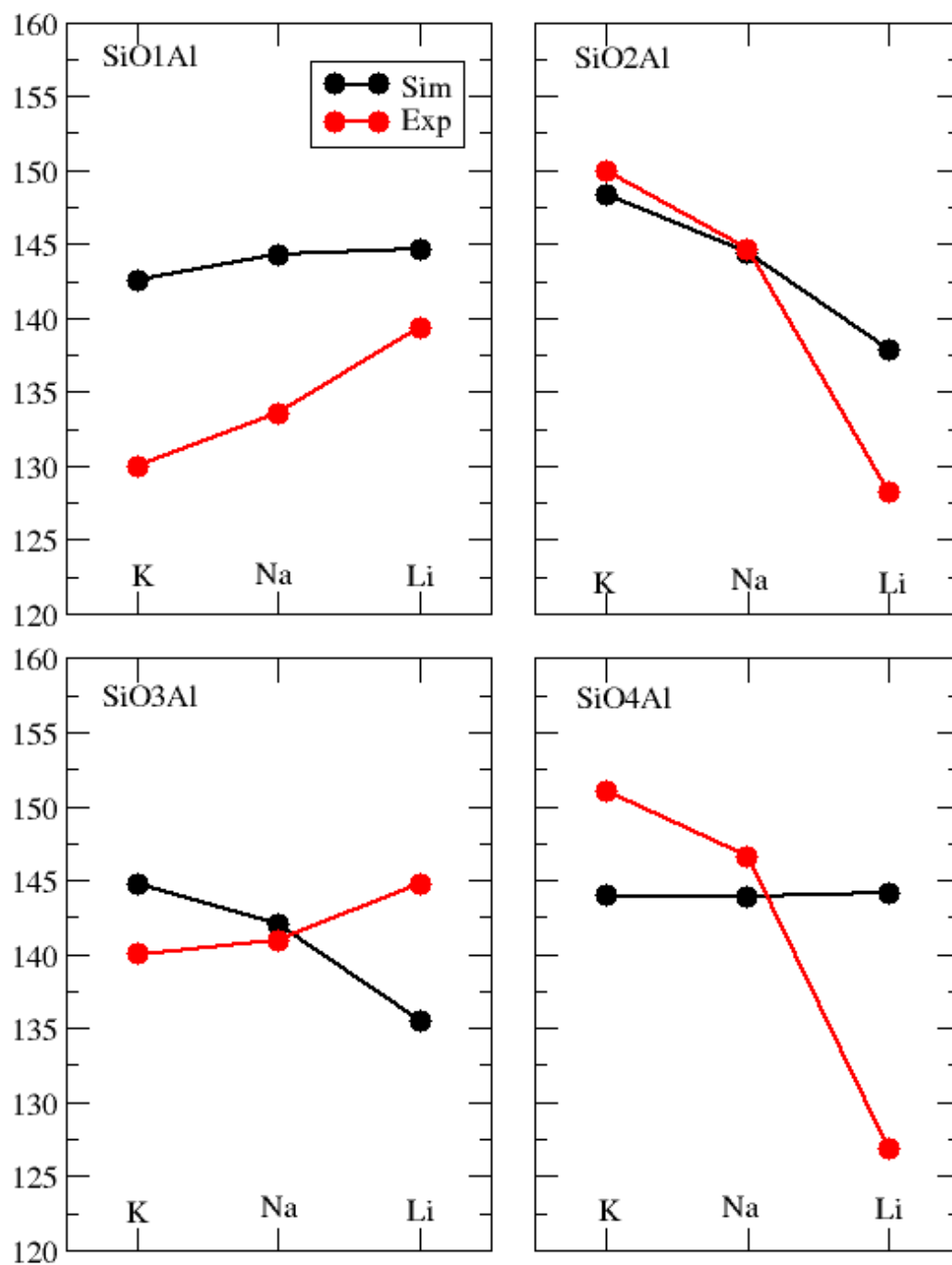


FIGURE VI.3 : Évolution des angles $\widehat{\text{SiOAl}}$ en fonction de la nature du cation extrachar-pente dans les zéolithes X avec cation monovalent. Les données expérimentales sont extraites des références [24, 73, 240, 388].

	Na ₅₆ Y	Na ₉₆ Y
Expérience	24,85 [15]	25,10 [24]
Notre potentiel	24,92	25,21
Potentiel Ramasahye [241]	24,88	24,84

TABLEAU VI.3 : Paramètres de maille obtenus pour les zéolithes NaY et NaX en utilisant notre potentiel et celui de Ramasahye *et al.* [241], comparés aux données expérimentales.

L'augmentation expérimentale de l'angle $\widehat{\text{SiO4Al}}$ observée dans le cas de la CaX est étrange. D'autres observations expérimentales du même matériau sont nécessaires pour confirmer cette évolution.

VI.2.1.2 Influence du rapport Si/Al

Nous avons ensuite calculé la variation du paramètre de maille des faujasites contenant du sodium, en fonction du rapport Si/Al. Les différentes simulations ont été faites en autorisant uniquement des déformations isotropes de la structure. Nous avons étudié 6 rapports Si/Al, correspondant à : 48, 52, 56, 64, 80 et 96 Al/maille. La configuration d'atomes d'aluminium utilisée pour la simulation de dynamique moléculaire est issue des simulations Monte Carlo présentées dans le chapitre V. Dans le cas de la Na₅₂Y, nous avons essayé plusieurs configurations d'atomes d'aluminium issues de simulation Monte Carlo et nous n'avons pas observé de variation du paramètre de maille supérieure à 0,01 Å entre les différentes configurations. Nous avons donc pour toutes les autres simulations, utilisé une seule configuration d'atomes d'aluminium.

Les résultats obtenus sont reportés sur la figure VI.5. Les paramètres de potentiel que nous proposons permettent de reproduire l'augmentation du paramètre de maille observée expérimentalement lorsque le rapport Si/Al diminue. Il faut noter que les charges partielles des atomes de la zéolithe varient en fonction du rapport Si/Al. La différence de paramètre de maille peut venir de cette variation ainsi que de la variation du nombre de cations extracharpentes et de leur localisation. Les données expérimentales sont relativement nombreuses et regroupées autour de deux rapports Si/Al, un rapport Si/Al de 1,1 (zéolithes de type X) et un rapport Si/Al de 2,5 (zéolithe de type Y).

Nous avons aussi calculé la variation du paramètre de maille en utilisant un autre potentiel proposé récemment dans la littérature par Ramasahye *et al.* [241]. Les résultats obtenus pour deux rapports Si/Al sont reportés dans le tableau VI.3. Le potentiel proposé par Ramasahye *et al.* a été ajusté sur la NaY. Le paramètre de maille de la NaY (à 56 cations par maille) est ainsi très bien reproduit. Lorsque ce potentiel est utilisé pour la NaX, le paramètre de maille obtenu par simulation est légèrement inférieur à celui de la NaY, alors qu'expérimentalement il augmente lorsque le rapport Si/Al diminue (lorsque le nombre de cations par maille augmente). Ce potentiel ne permet pas de reproduire la variation du paramètre de maille observée expérimentalement en fonction du rapport Si/Al, contrairement au potentiel que nous proposons.

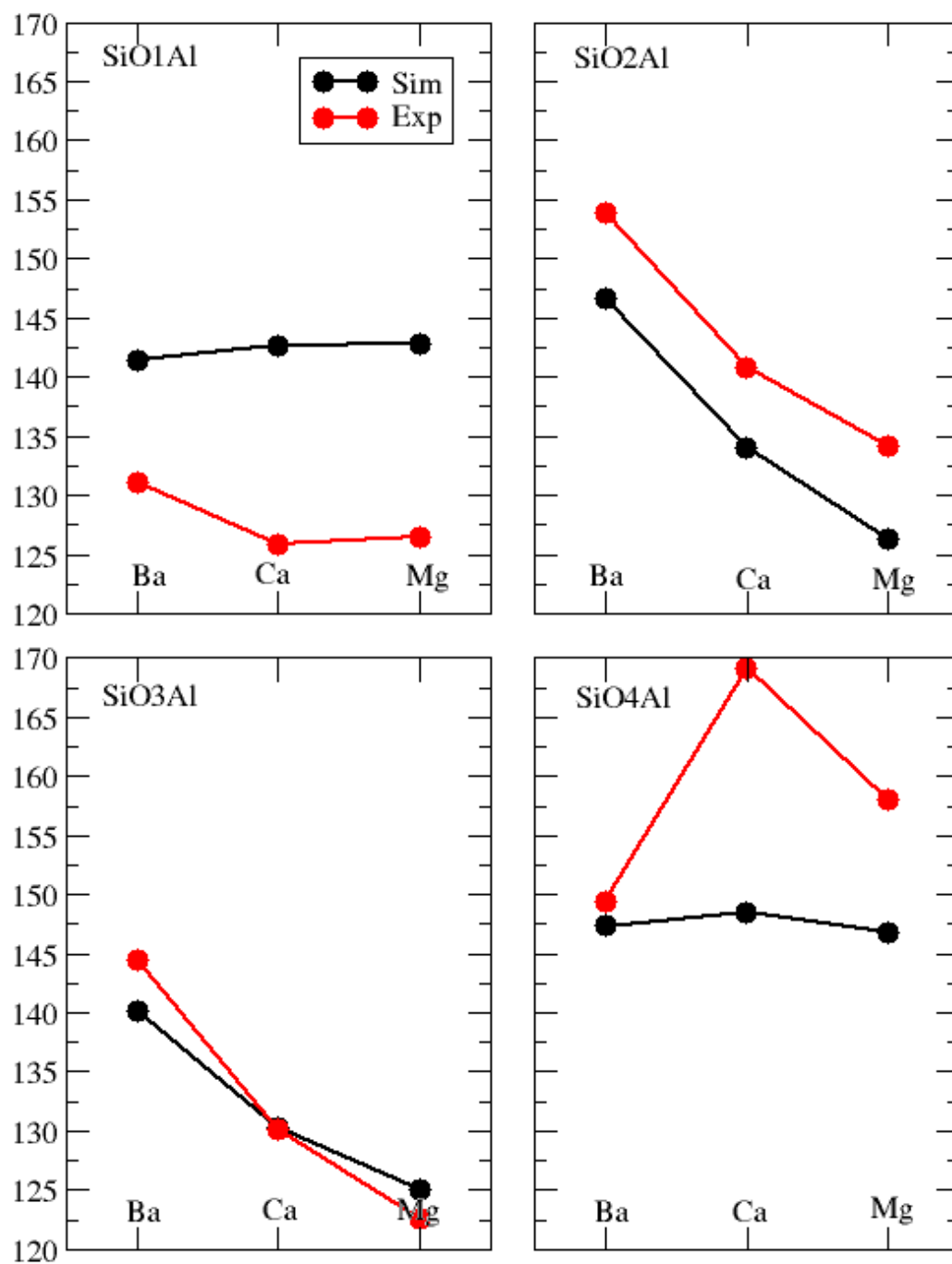


FIGURE VI.4 : Évolution des angles $\widehat{\text{SiOAl}}$ en fonction de la nature du cation extrachar-pente dans les zéolithes X contenant des cations bivalents. Simulation (en noir) et expérience (en rouge) [72, 73, 240].

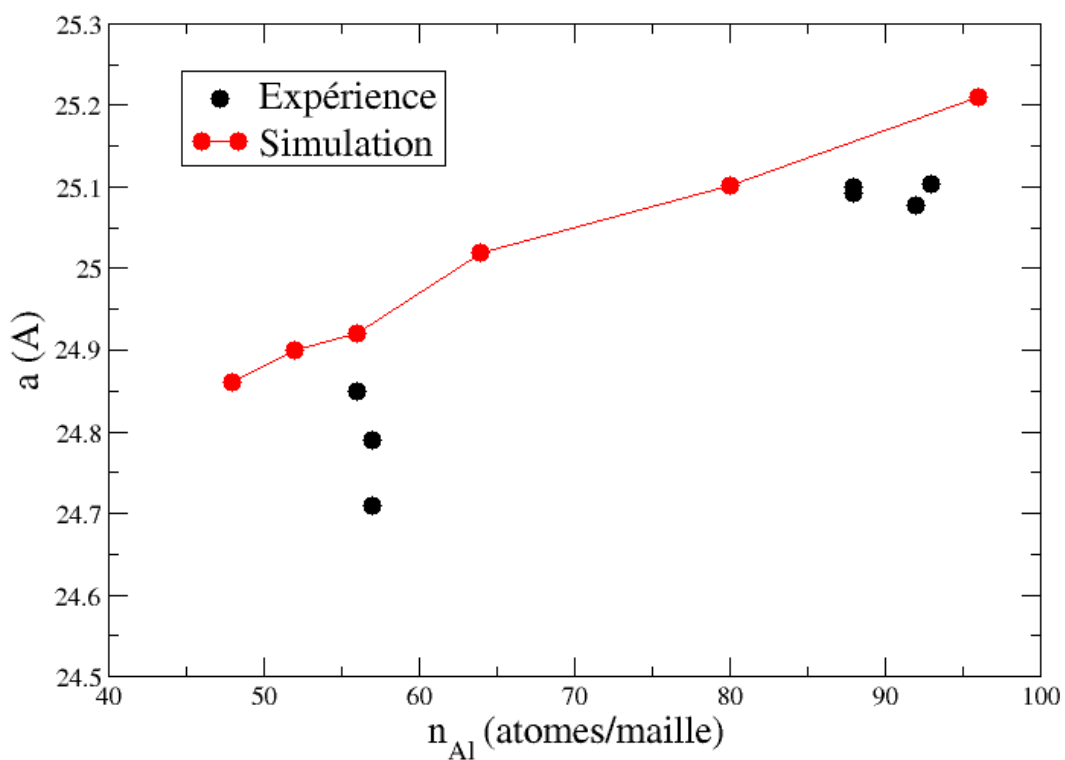


FIGURE VI.5 : Évolution du paramètre de maille de la faujasite contenant du sodium en fonction du nombre de cations par maille obtenue en utilisant le potentiel développé dans ce travail (en rouge) et comparée aux résultats expérimentaux (en noir) [12, 15, 22, 24, 25, 27, 63]. Les carrés bleus correspondent aux résultats obtenus en utilisant le potentiel de Ramsahye *et al.* [241].

Zéolithes Réf.	LTA [75]	MFI [123]			FER [370]			TON [150]		
	a (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Expérience	24,55	20,022	19,899	13,383	14,07	22,26	18,72	13,859	17,420	20,152
Symétrie Exp	Fm-3c	Pnma			Pnmm			CmC2		
Simulation	24,55	20,079	19,956	13,421	14,14	22,36	18,81	13,954	17,538	20,288
Symétrie Sim.	Fm-3c	Pnma			Pnmm			CmC2		

TABLEAU VI.4 : Paramètres de maille obtenus par simulation pour diverses structures zéolithiques comparés aux données expérimentales.

VI.2.2 Autres Structures Zéolithiques

Nous avons vu que notre potentiel permettait de reproduire de manière très satisfaisante les propriétés structurales des faujasites. Nous avons alors voulu tester si notre potentiel était aussi capable de reproduire les propriétés d'autres zéolithes. Nous avons étudié quatre autres matériaux : la LTA, la MFI, la FER et la TON. Le rapport Si/Al de la LTA étudié a été pris égal à 1. Les positions initiales des cations des simulations de dynamique moléculaire ont été obtenues par simulation Monte Carlo en utilisant la structure expérimentale publiée par Adams *et al.* [75, 389, 390]. Les matériaux de type MFI, FER et TON sont purement silicés.

Les paramètres de maille obtenus pour ces zéolithes en utilisant notre potentiel sont reportés dans le tableau VI.4 et comparés aux données expérimentales. Le potentiel reproduit très bien les caractéristiques structurales des zéolithes étudiées. Le groupe de symétrie des différentes structures est bien reproduit, ainsi que les paramètres de maille. Ce potentiel est donc complètement transférable à diverses zéolithes, de symétries et de rapports Si/Al variés.

Nous disposons donc d'un potentiel permettant de reproduire des effets de déformation des zéolithes en fonction du rapport Si/Al et de la nature du cation extracharpente. Nous l'avons testé principalement dans le cas des faujasites qui nous intéresse particulièrement, et pour lesquelles beaucoup de données expérimentales sont disponibles. Cependant la bonne transférabilité de ce potentiel devrait permettre d'étudier toutes les structures zéolithiques et ouvre ainsi la possibilité de tester de nouvelles structures.

VI.3 Le cas des faujasites au cobalt

Les zéolithes sont utilisées dans de nombreux procédés industriels pour leurs propriétés catalytiques. Les matériaux zéolithiques contenant des cations extracharpentes de type métal de transition ont des propriétés catalytiques intéressantes, notamment pour des réaction d'oxydation [391, 392]. Borissenko *et al.* se sont intéressés à l'étude d'une faujasite contenant du cobalt [73]. La zéolithe a été synthétisée par échange ionique à partir d'une zéolithe NaX. La structure du matériau et la localisation des cations extracharpentes à l'intérieur du matériau ont été caractérisées par diffraction des rayons X. Ils ont ainsi pu mettre en évidence d'importantes déformations de la charpente de la zéolithe lors de l'échange. De plus, l'échange total n'a pas pu être atteint, une amorphisation du matériau a lieu pour un taux d'échange d'environ 82 %.

	α (K)	β (\AA^{-1})	γ (K. \AA^{-6})
Co...O	$61,1 \cdot 10^6$	4,6	$40,6 \cdot 10^4$
	ε (K)	σ (\AA)	
Co...Co	50,27	2,584	

TABLEAU VI.5 : Paramètres de potentiel d'interaction utilisés pour l'ion cobalt.

En collaboration avec l'équipe de Claude Lecomte, nous avons étudié cette zéolithe par simulation moléculaire. Je présente ici les résultats que nous avons obtenus dans cette étude. Afin de situer le contexte de l'étude, je présenterai les résultats que nous avons obtenus par simulation Monte Carlo dans une étude qui a eu lieu avant le début de ma thèse. Je présenterai ensuite les résultats que nous avons obtenus en utilisant la dynamique moléculaire, et le potentiel présenté ci-dessus (*cf.* section VI.1.2).

VI.3.1 Comparaison expérience-simulation

VI.3.1.1 Potentiel utilisé pour le cobalt

La première étape de l'étude a été de proposer un potentiel pour modéliser les interactions du système avec le cobalt. Pour utiliser la procédure proposée par Angela Di Lella, il est nécessaire de connaître le rayon ionique et la polarisabilité du cation. Il n'existe pas à notre connaissance de données concernant la polarisabilité du cobalt au degré d'oxydation +II. Nous avons donc ajusté les termes du potentiel O-Co pour obtenir un potentiel ayant une distance d'équilibre O-Co plus petite que la distance d'équilibre Na-O et un puits moins profond. Les paramètres de potentiel obtenus sont reportés dans le tableau VI.5. Plusieurs jeux de paramètres ont été testés, et les résultats (et surtout la localisation des cations Co^{2+}) ne sont quasiment pas sensibles aux valeurs des paramètres de potentiel. Cela est dû au fait que ce sont les interactions de type électrostatique qui dominent dans un système contenant un cation bivalent.

Comme dans le cas des faujasites contenant du baryum, la convergence a été très difficile à atteindre. Nous avons été obligés d'utiliser la méthode du *parallel tempering* pour assurer la convergence, notamment dans le cas de systèmes hydratés.

VI.3.1.2 Localisation des cations dans les structures expérimentales

Le potentiel a tout d'abord été validé sur des données expérimentales. Borissenko *et al.* ont déterminé la structure de plusieurs échantillons ayant des taux d'hydratation variables d'une faujasite échangée avec du cobalt [73]. Le taux d'échange du matériau expérimentale est de 82 %, sa composition chimique est $\text{Co}_{38}\text{Na}_{16}\text{Al}_{92}\text{Si}_{100}\text{O}_{192}$. Nous avons par simulation étudié un matériau de rapport Si/Al de 1, pour nous affranchir du problème de la localisation des atomes d'aluminium. La composition du matériau simulé est alors : $\text{Co}_{40}\text{Na}_{16}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{192}$. Les atomes d'aluminium ont été modélisés explicitement. Nous avons ainsi calculé la localisation des cations extracharpentes dans deux échantillons : l'échantillon anhydre, et l'échantillon complètement hydraté. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau VI.6 conjointement avec les résultats expérimentaux. Lors de la simulation, nous avons utilisé pour modéliser la charpente

	anhydre				hydratée			
	Co		Na		Co		Na	
	exp.	sim.	exp.	sim.	exp.	sim.	exp.	sim.
I	16	16	/	0	2,2	2,10	/	0,8
I'	1,4	0	/	0,30	13,1	12,2	/	5,0
II	21	24	8	8,1	4,8	14,39	9,6	5,67
III/III'	0	0	0	0	14,5	10,0	0	4,0

TABLEAU VI.6 : Localisation des ions cobalt et sodium dans la faujasite Na,Co-X anhydre et hydratée. Comparaison simulation/expérience [73].

zéolithique de chacun des systèmes, la structure caractérisée expérimentalement pour le matériau expérimental ayant le même état d'hydratation. En effet, la charpente zéolithique du matériau hydraté expérimental diffère de la charpente du matériau déshydraté par son paramètre de maille mais aussi et surtout par des petites déformations d'angles, et notamment des angles $\widehat{\text{SiOAl}}$. Je détaillerai les différences de structure que l'on observe dans la partie VI.3.2.

Dans l'échantillon anhydre, on observe que les cations cobalt occupent les sites I, et II. Les sodiums occupent alors les sites II restants. Nous obtenons un très bon accord entre l'expérience et la simulation, ce qui montre la validité du potentiel utilisé.

Dans le système hydraté, la répartition des cations est plus complexe. Les cations cobalt occupent principalement les sites I', II et III/III'. Les cations sodium se répartissent dans les sites I', II et III/III'. On a, comme dans le cas précédent, un bon accord entre l'expérience et la simulation. L'accord est cependant un peu moins bon que dans le cas de la zéolithe anhydre. Le désaccord se fait surtout au niveau de l'occupation des sites II par les cations cobalt. Cela peut provenir de plusieurs facteurs :

- tout d'abord le nombre de cations cobalt dans le système expérimental et dans le système simulé est légèrement différent. Cette différence peut avoir une faible influence sur leur localisation ;
- la détermination expérimentale de la répartition des cations dans la structure hydratée est beaucoup plus difficile que dans la structure anhydre. Les cations sont moins bien localisés et la présence de molécules d'eau fait que le diffractogramme est moins bien résolu. La détermination de la localisation des cations est alors beaucoup moins précise. De plus, seule l'occupation totale d'un site cristallographique est déterminée, et la répartition de la population mesurée entre les différents types de cations reste « arbitraire ». On peut voir par exemple pour la population du site II, que la population de cation Co prédite par simulation pour ce site est plus importante que celle déterminée expérimentalement alors que c'est l'inverse pour la population de cations sodium. On peut donc imaginer de refaire un affinement de la structure en changeant la répartition des deux cations sur les sites II. Il faut tout de même noter que, si la détermination expérimentale de la localisation des cations est délicate, celle de la charpente zéolithique est beaucoup plus facile, du fait de la plus grande régularité dans la répartition des atomes de la charpente.

On peut distinguer dans la réorganisation des cations cobalt au cours de l'hydratation deux mouvements :

	Déshydratée	Hydratée
a (Å)	24,597	24,934
d_{SiO} (Å)	1,626	1,62
d_{AlO} (Å)	1,730	1,72
$\widehat{\text{SiO1Al}}$ (°)	128,0	138,3
$\widehat{\text{SiO2Al}}$ (°)	130,4	139,8
$\widehat{\text{SiO3Al}}$ (°)	119,9	136,4
$\widehat{\text{SiO4Al}}$ (°)	158,5	139,5

TABLEAU VI.7 : Paramètre de maille, distances et angles moyens des structure **DH** et **Hyd** déterminés expérimentalement [73].

- un déplacement des cations situés en site I vers les sites I',
- un déplacement des cations situés en site II vers les sites III/III'.

Le déplacement des cations en sites I vers les sites I' lors de l'adsorption d'eau dans les faujasites et notamment dans les cages sodalites, a déjà été observé dans le cas des faujasites contenant du sodium (*cf* chapitre III), mais aussi dans des faujasites contenant d'autres cations comme le baryum par exemple [21]. Inversement, le déplacement des cations des sites II aux sites III/III' n'est pas observé dans le cas de faujasite contenant du sodium [61].

VI.3.2 Influence de la déformation de structure sur la localisation des cations

Expérimentalement, quatre structures correspondant à quatre taux d'hydratation (ou plutôt de déshydratation) différents ont été caractérisées. Malheureusement, le taux d'hydratation des structures intermédiaires n'est pas connu.

Comme je l'ai dit précédemment, les charpentes de la faujasite Na₄Co-X déshydratée et hydratée sont différentes. Les angles $\widehat{\text{SiOAl}}$ sont assez différents entre les deux structures, et cela se traduit par une variation du paramètre de maille. Quelques caractéristiques des deux structures sont reportées dans le tableau VI.7. On note dans la structure déshydratée une forte déformation au niveau des angles $\widehat{\text{SiO3Al}}$ et $\widehat{\text{SiO4Al}}$. Les cages sodalites des deux structures sont superposées sur la figure VI.6. On voit bien sur la figure le déplacement des oxygènes O3 entre les deux structures.

Afin de déterminer l'influence de la déformation de la structure sur la répartition et la réorganisation des cations, nous avons calculé la répartition des cations dans les deux structures notées par la suite **DH** et **Hyd** avec différentes quantités d'eau et sans eau. On peut ainsi séparer l'effet de l'eau et du changement de structure. Nous avons pour chacune des structures étudiées quatre taux d'hydratation différents. Les résultats concernant la localisation des cations cobalt sont reportés sur la figure VI.7.

Expérimentalement, trois taux d'hydratation ont été étudiés, en plus de l'échantillon complètement déshydraté et de l'échantillon complètement hydraté. Les taux d'hydratation des deux échantillons intermédiaires ne sont pas connus. La localisation des cations cobalt obtenue pour ces échantillons est reportée sur la figure VI.7.

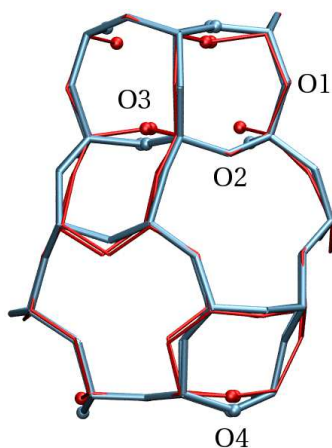


FIGURE VI.6 : Représentation des structures **DH** (en rouge) et **Hyd** (en bleu) autour du prisme hexagonale (en haut) et de la cage sodalite (en dessous). On visualise le déplacement des oxygènes O3 et O4 entre ces deux structures.

On s'aperçoit que la structure de la charpente influence beaucoup la localisation des cations, quel que soit le taux d'hydratation. Dans les déplacements de cations ayant lieu au cours de l'adsorption, nous avons distingué deux effets :

- le premier effet est un déplacement des sites I vers les sites I'. On voit que cet effet ne se produit quasiment pas si on ne prend pas en compte la déformation de la structure. En revanche le changement de structure, sans hydratation, suffit pour que la réorganisation ait lieu. En effet, dans la structure **Hyd** ne contenant aucune molécule d'eau, aucun cobalt ne se place en site I, alors que les sites I' sont déjà occupés. Cet effet de la structure sur la localisation des cations dans les prismes hexagonaux est lié au déplacement des oxygènes O3 (*cf.* figure VI.6).
- le deuxième effet observé est le déplacement des cations en site II vers les sites III/III'. On observe que cet effet n'a pas lieu lorsque l'on ajoute de l'eau dans la structure **DH** rigide. La comparaison entre des distributions cationiques dans les deux structures anhydres montre que le nombre de cations en sites III/III' est nul dans les deux structures. Contrairement au déplacement des cations des sites I vers les sites I', l'effet de la déformation de la charpente n'est pas suffisant pour conduire à un déplacement des cations des sites II vers les sites III/III'. Il faut donc un effet conjoint de la réorganisation de la charpente et de l'adsorption de molécules d'eau dans la zéolithe pour observer cet effet.

Il est bien évident que les deux effets dont nous avons tenté de décorrélérer les conséquences, adsorption d'eau et déformation de la charpente, sont étroitement couplés. La réorganisation de la charpente n'a pas lieu si l'on n'ajoute pas d'eau. Par exemple, c'est la présence de molécules d'eau dans les cages sodalites qui attire les cations cobalt des sites I vers les sites I' et ce qui induit un mouvement des oxygènes O3 qui coordonnent le cation cobalt.

La décorrélation des deux effets nous a surtout intéressé en comparaison du cas de zéolithes contenant du sodium, pour lesquelles, les réorganisations des cations sous l'effet de l'eau peuvent

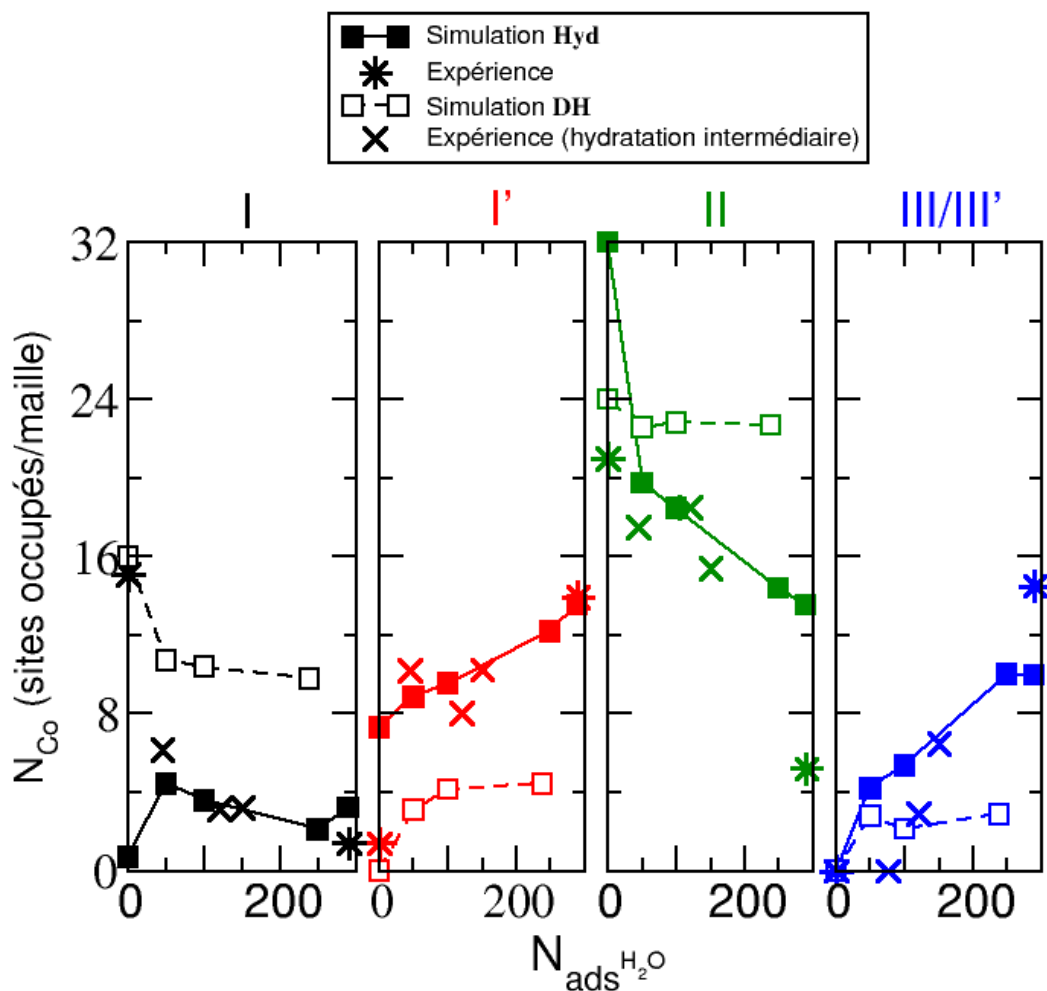


FIGURE VI.7 : Localisations des cations cobalt dans les différents sites cristallographiques (I, I', II et III/III') obtenues par simulation en fonction du nombre de molécules d'eau adsorbées pour les structures DH (symboles ouverts) et Hyd (symboles pleins). Les données expérimentales obtenues par Borissenko *et al.* sont aussi reportées [73]. Les étoiles (*) représentent les résultats obtenus pour les échantillons complètement hydratés et complètement déshydratés. Les croix (x) représentent les résultats obtenus pour les échantillons partiellement hydratés. Pour ces échantillons, la quantité d'eau adsorbée n'est pas connue.

être observées par simulation sans tenir compte des déformations de la charpente zéolithique lors de l'adsorption d'eau. Dans ce cas, les déformations de la charpente sont plus faibles.

Dans le cas de la faujasite échangée au cobalt, les déformations observées lors de l'adsorption de l'eau sont très importantes. Ces déformations, liées à la très forte interaction des cations cobalt avec la charpente, ont aussi des conséquences sur le processus d'échange ionique de la NaX par du cobalt. Comme je l'ai déjà dit, ce phénomène d'échange de la NaX par du cobalt est limité par une amorphisation de l'échantillon pour un taux d'échange de 82 %.

Cette étude nous a permis de voir l'influence de la déformation de la charpente et donc de l'influence de la flexibilité du matériau sur les propriétés des zéolithes, et plus particulièrement des faujasites. Dans le cas de la Na,Co-X, la flexibilité de la charpente a par exemple un effet sur la localisation des cations. Des simulations considérant la charpente de la zéolithe rigide, comme nous l'avons fait jusqu'à présent sont donc limitées à des cas particuliers où la charpente ne se déforme pas trop lors du phénomène étudié. De manière générale, cette approche sera valable uniquement pour des matériaux contenant des cations ne déformant pas trop leur voisinage. C'est le cas par exemple du sodium.

Le cas de la Na,Co-X est donc un bon test pour notre potentiel flexible. Au cours de cette thèse, nous avons étudié les déformations observées sur la structure de la faujasite lorsque l'on introduit du cobalt par dynamique moléculaire. Les résultats préliminaires sont présentés dans la section suivante.

VI.3.3 Étude de l'anisotropie de la déformation

Dans le cas des faujasites X échangées avec des cations monovalents, nous avons observé que les déformations de la structure étaient toujours isotropes. Les simulations, réalisées en utilisant un algorithme à contrainte constante, permettant donc une déformation anisotrope de la maille, convergent systématiquement vers une structure cubique (voir figure VI.1). Nous avons étudié les modifications de structure et de symétrie dans le cas de zéolithes X (de rapport Si/Al de 1) pour des échanges totaux avec des cations bivalents (baryum, calcium, magnésium et cobalt). Les résultats des simulations réalisées sur les faujasites Ba₄₈X, Ca₄₈X, Mg₄₈X et Co₄₈X sont présentés sur la figure VI.8. Lorsque la taille du cation diminue, on observe une diminution globale du paramètre de maille. De plus, la maille s'écarte de la symétrie cubique où les distances dans les trois directions de l'espace sont égales.

Afin de quantifier le caractère anisotrope de la maille, nous avons calculé un facteur d'anisotropie σ qui caractérise la moyenne de la différence des trois paramètres de maille au carré a_i^2 par rapport à la moyenne des carrés des paramètres de maille $\langle a^2 \rangle$:

$$\sigma = \frac{\sum_{i=x,y,z} |a_i^2 - \langle a^2 \rangle|}{3} \quad (\text{VI.1})$$

Le paramètre σ est présenté sur la figure VI.8 pour les 4 cations bivalents étudiés. On observe que la déformation est isotrope dans le cas de la faujasite échangée au baryum ($\sigma = 0$) et que ce paramètre augmente lorsque la taille du cation diminue. Dans le cas de la zéolithe CoX, la déformation est particulièrement importante. Nous avons également réalisé une simulation de dynamique moléculaire en partant de la structure hydratée de la faujasite Co₄₀Na₁₆X (structure notée **Hyd** dans la section précédente) sans molécule d'eau. On observe une déformation impor-

tante de la charpente zéolithique et notamment un déplacement des oxygènes O3 et O4 similaire à celui observé expérimentalement (*cf.* figure VI.9). Le potentiel d'interaction de la charpente zéolithique, développé au cours de ce travail, semble suffisamment réaliste pour reproduire des modifications faibles mais significatives des zéolithes.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, l'échange total de la faujasite X n'est pas observé expérimentalement. Le taux d'échange maximum est de l'ordre de 82 %. Si l'on impose des conditions extrêmes d'échange, on observe une amorphisation de l'échantillon. Afin d'étudier une éventuelle corrélation entre la déformation du matériau et le taux d'échange maximum accessible, nous avons étudié l'anisotropie de la déformation en fonction du taux d'échange des zéolithes Na,Co-X. Les paramètres de maille ainsi que le facteur d'anisotropie observé par simulation moléculaire sont présentés sur la figure VI.10 en fonction du nombre de cobalts par maille. On observe une diminution du paramètre de maille moyen en fonction du taux d'échange. L'anisotropie augmente également en fonction du nombre de cations cobalt par maille. Le facteur d'anisotropie augmente plus brutalement au-delà de 40 cations cobalt par maille, qui correspond à des taux d'échange supérieurs à 83 %. La structure zéolithique subit des contraintes importantes à forts taux d'échange, qui peuvent expliquer l'observation expérimentale de l'amorphisation de l'échantillon. Le facteur d'anisotropie pourrait donc être utilisé comme un critère pour prédire l'amorphisation des zéolithes. Des études d'autres structures zéolithiques seraient nécessaires afin de confirmer la corrélation observée entre le facteur d'anisotropie et l'amorphisation des matériaux. Pour être plus complet, il faudrait réaliser ce type d'étude sur les matériaux dans les conditions où a lieu l'échange, et donc sur des matériaux hydratés.

Conclusion

La prise en compte complète de la flexibilité de la charpente nécessite l'utilisation d'un champ de forces entre les atomes de la charpente zéolithique. La communauté des chimistes du solide a développé différents potentiels d'interaction. Si certains de ces champs de forces reproduisent bien les propriétés structurales et mécaniques des matériaux, ils ne sont pas adaptés aux études d'adsorption. La grande différence de nature physique des interactions entre atomes de la charpente zéolithique et avec les adsorbats, a conduit à des développements de champs de forces, pour le matériau et pour l'adsorption, incompatibles. Au cours de ce travail, j'ai développé un nouveau champ de forces pour le matériau compatible avec les champs de forces réalistes utilisés pour modéliser les propriétés d'adsorption. Ce champ de forces est relativement simple et peu coûteux en temps de calcul. J'ai montré qu'il était transférable à une grande variété de structures zéolithiques (purement silicées et cationiques). Il permet notamment de reproduire des faibles modifications structurales, observées dans la famille des faujasites, au cours de l'échange cationique.

Outre la question des champs de forces et de l'ensemble statistique adéquat (ces deux points apparaissent en très grande partie résolus suite à ce travail), la modélisation de la flexibilité des zéolithes au cours de l'adsorption nécessite l'utilisation d'algorithmes adaptés pour garantir la convergence des simulations. Au cours de ce travail, j'ai utilisé la méthode de Monte Carlo pour traiter l'adsorption et la localisation des cations (ainsi que l'échange ionique) car cette méthode permet de parcourir efficacement l'espace des configurations accessibles au système, en s'affran-

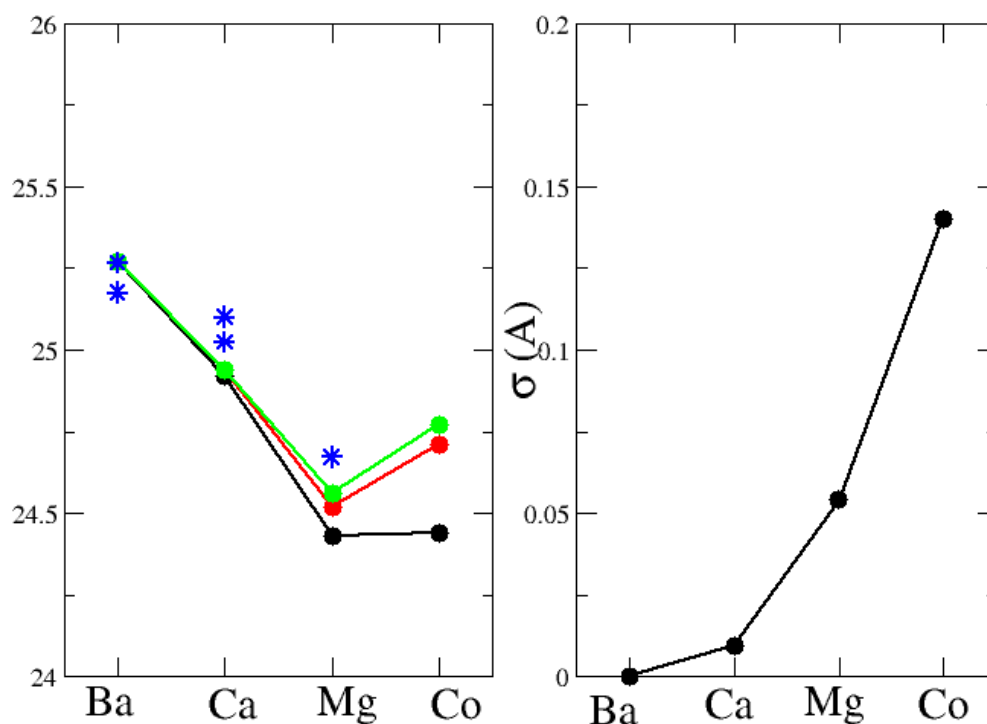


FIGURE VI.8 : À gauche : Évolution du paramètre de maille des faujasites X en fonction de la nature du cation extracharpente dans le cas de simulation permettant des déformations anisotropes. Les trois courbes représentent les paramètres dans les trois directions de l'espace. Les étoiles représentent les résultats expérimentaux [21, 24, 29, 388]. À droite : Évolution du facteur d'anisotropie σ (voir texte).

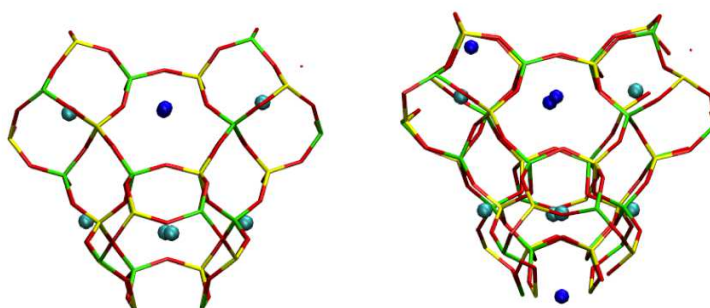


FIGURE VI.9 : Visualisation de la configuration initiale (structure **Hyd**) (à gauche) et finale (à droite) d'une partie de la faujasite $\text{Co}_{40}\text{Na}_{16}\text{X}$. On observe notamment la déformation du prisme hexagonal.

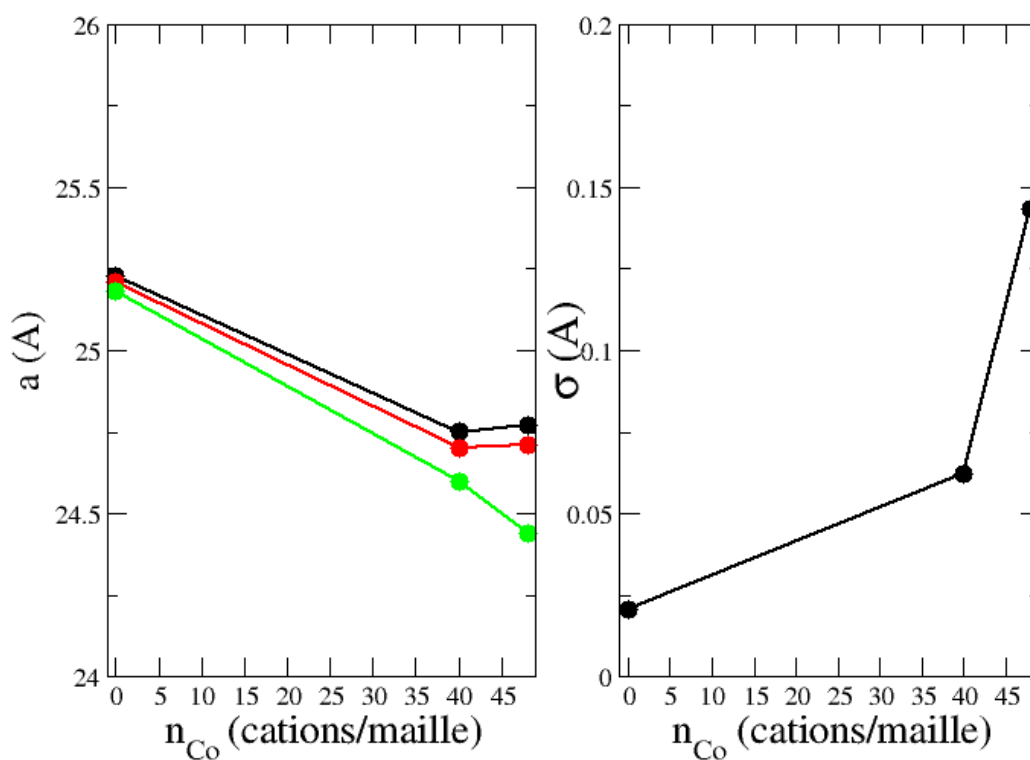


FIGURE VI.10 : À gauche : Évolution du paramètre de maille de la faujasite Na,Co-X en fonction du taux d'échange en cobalt. Les trois courbes représentent les paramètres dans les trois directions de l'espace. À droite : Évolution du facteur d'anisotropie σ (voir texte).

chissant du passage des barrières de potentiel entre les différents sites cationiques notamment. Lors de la modélisation de la flexibilité de la charpente, j'ai utilisé la méthode de dynamique moléculaire qui s'avère plus efficace pour traiter des mouvements collectifs des atomes de la charpente. Néanmoins cette méthode ne permet pas de simulation de systèmes ouverts (ensemble grand-canonique par exemple) et ne permet donc pas de réaliser directement des simulations d'isothermes d'adsorption ou de sélectivité. De plus, j'ai observé que la convergence quant à la localisation des cations était très difficile avec des simulations de la dynamique moléculaire. En effet les cations doivent franchir des barrières hautes en énergie et ces événements sont rares à l'échelle de temps de la simulation. Le résultat de la simulation devient souvent dépendant de la configuration initiale! Pour tenter de s'affranchir de ce problème, j'ai utilisé la méthode de Monte Carlo pour générer les configurations initiales.

Plusieurs voies sont envisageables pour réaliser des simulations de l'adsorption en prenant en compte la flexibilité du matériau. J'ai tenté d'utiliser la méthode de Monte Carlo pour modéliser une zéolithe flexible simple (la silicalite-1) mais les temps de calcul sont prohibitifs avec les algorithmes usuels. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser d'autres algorithmes permettant des mouvements collectifs au cours d'une simulation Monte Carlo, comme le *force-bias* par exemple [195]. Une autre voie est de réaliser des simulations hybrides Monte Carlo/Dynamique Moléculaire (MC/MD). Cette voie est prometteuse et l'on commence à voir dans la littérature des simulations hybrides de systèmes complexes et réalistes [194,393]. Cependant des développements sont encore nécessaires pour aider à la convergence de telles simulations.

Conclusion

Ce projet de recherche sur l'adsorption dans les zéolithes s'est inscrit dans le cadre général de l'étude de l'adsorption (et des transitions de phase) de systèmes moléculaires confinés dans des matériaux poreux. On sait que la restriction de la géométrie d'une phase condensée a des effets importants et profonds sur ses propriétés thermodynamiques. Dans les systèmes confinés, la compétition entre les effets de taille finie et les effets d'interface engendre des comportements nouveaux très spécifiques, comme de nouvelles phases et de nouvelles transitions de phase. L'essentiel de l'intérêt que l'on porte aujourd'hui aux matériaux nanoporeux tient à leurs remarquables propriétés d'adsorption, même si des travaux portent également sur d'autres propriétés (électriques, mécaniques...). Ces propriétés d'adsorption résultent du fait que la taille de leurs pores est de l'ordre de grandeur, ou à peine supérieure, à la portée des interactions intermoléculaires des espèces « hôtes » que l'on y introduit. Je me suis intéressée au cours de ce travail de thèse à la physisorption de fluides moléculaires dans des zéolithes. Ce phénomène intervient dans de nombreux processus et procédés : échange d'ions, séparations sélectives, catalyse hétérogène. Dans ce dernier cas, la physisorption intervient en amont et en aval de l'acte chimique réactif. Elle n'en est pas moins importante pour comprendre l'ensemble du processus catalytique. La compréhension des mécanismes moléculaires de l'adsorption constitue un enjeu de recherche majeur. Sur le plan fondamental, il s'agit de comprendre comment le comportement structural, dynamique et thermodynamique d'un fluide est modifié par le confinement à l'échelle nanométrique.

Ce travail de thèse s'est principalement centré sur l'étude des zéolithes cationiques. Ces zéolithes, de par la présence d'espèces extracharpenes chargées dans leurs structures, possèdent des propriétés très intéressantes du point de vue industriel. Leurs propriétés peuvent être ajustées en changeant la nature et le nombre de cations extracharpenes. La grande diversité de matériaux envisageables rend difficile une exploration expérimentale des différents matériaux. Les méthodes de simulation apparaissent alors comme une approche complémentaire indispensable. De plus, la compréhension des mécanismes microscopiques mis en jeu au cours des phénomènes physiques qui nous intéressent présente un intérêt important, à la fois du point de vue académique, mais aussi du point de vue industriel pour permettre l'amélioration des procédés existants. La mise au point de méthodes et de modèles de simulation pour modéliser ces matériaux est un enjeu majeur de la recherche actuelle.

Depuis plusieurs années le Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay et l'IFP ont travaillé sur l'élaboration d'une méthode pour prédire les propriétés des zéolithes cationiques. La modélisation des zéolithes cationiques est aujourd'hui possible en utilisant des méthodes de simulation simples et peu coûteuses en temps de calcul. Au début de cette thèse, les méthodes dont nous disposions

nous permettaient de modéliser des matériaux contenant différents types de cations monovalents. Les modèles utilisés permettaient de déterminer la localisation des cations extracharpentes et les propriétés d'adsorption des matériaux considérés. Les phénomènes d'adsorption d'eau et de mélanges de xylènes dans ces matériaux ont été particulièrement étudiés et pouvaient être prédits par simulation. L'étude de matériaux contenant des cations divalents comme le baryum, présente un intérêt particulier du fait de leurs applications dans des procédés industriels. À l'issue de cette thèse nous possédons un modèle applicable au cas des cations bivalents. Les propriétés d'adsorption de xylène, mais aussi des effets plus fins comme l'effet de l'eau sur la sélectivité d'adsorption sont accessibles. D'autres propriétés comme les propriétés d'échange ionique ainsi que des propriétés structurales commencent aujourd'hui à être accessibles par nos méthodes.

La première partie de cette thèse est consacrée aux phénomènes d'adsorption dans les zéolithes. En collaboration avec le groupe de Jean-Pierre Bellat de l'Institut Carnot de Bourgogne, nous avons étudié en détail le mécanisme d'adsorption de l'eau dans une faujasite. Nous avons pu mettre en évidence des réorganisations de cations au cours de l'adsorption à l'origine d'une hystérésis à basse pression. Cette étude montre que nous pouvons maintenant avoir accès à des mécanismes microscopiques lors des phénomènes d'adsorption. Les méthodes de simulation et le modèle dont nous disposons ont alors été appliqués au cas de l'adsorption des xylènes dans les faujasites échangées au baryum. L'optimisation d'un jeu de potentiel pour les cations baryum avec la zéolithe, mais aussi avec les molécules d'eau et de xylènes a permis de reproduire la sélectivité d'adsorption en faveur du para-xylène observée dans les zéolithes BaX et BaY malgré le fait que les isothermes d'adsorption des corps purs de para- et méta-xylène sont identiques dans ces deux zéolithes. La modification de la sélectivité en présence d'eau a également été modélisée avec succès.

Nous nous sommes dans un deuxième temps intéressés aux zéolithes en tant qu'échangeurs d'ions. Les phénomènes d'échange ionique dans ces matériaux sont mal connus. Ces phénomènes sont utilisés dans différentes applications industrielles, mais aussi dans toutes les synthèses de zéolithes contenant des cations différents du sodium. Les phénomènes d'adsorption dans les matériaux faujasite et le détail microscopique de la localisation des cations étant maintenant bien reproduits par simulation pour des cations monovalents, il était envisageable de faire des simulations reproduisant les propriétés thermodynamiques de ces phénomènes. L'étude des processus d'échange entre le sodium et les autres cations monovalents a été abordée au cours de cette thèse en développant une méthodologie adaptée (aucune simulation directe de l'échange ionique n'existe dans la littérature). Les isothermes d'échange ont été calculées et comparées avec les isothermes expérimentales. Les variations de sélectivité observées expérimentalement en fonction de la nature des cations échangés ont pu être reproduites. L'analyse de la localisation des cations aux différents taux d'échange a permis de comprendre l'évolution de la sélectivité.

La troisième partie de cette thèse s'intéresse aux propriétés structurales des matériaux zéolithiques. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la localisation des atomes d'aluminium dans la charpente zéolithique. Les méthodes de simulation mises en place dans notre groupe utilisent un modèle dit T-atome, dans lequel les atomes d'aluminium et de silicium ne sont pas modélisés explicitement dans la charpente zéolithique, mais sous la forme d'un atome moyen. Afin de nous affranchir de cette approximation, nous avons mis au point une méthode de simulation permettant de prendre en compte la répartition non périodique des atomes d'alumi-

nium dans la charpente zéolithique. Ces répartitions, mal connues expérimentalement, peuvent aujourd'hui être prédites par simulation. La méthode de simulation utilisée, basée sur un modèle purement électrostatique pour modéliser les interactions entre les atomes de la charpente zéolithique, a été testée sur plusieurs familles de zéolithes et donne des résultats satisfaisants. Les répartitions de cations dans ces matériaux ont été calculées en moyennant sur les différentes configurations d'aluminium générées. L'influence de la différenciation entre les atomes de silicium et d'aluminium est faible sur les cations monovalents (en tout cas pour le sodium) mais elle est sans doute plus importante dans le cas de cations divalents comme le baryum. Une des principales approximations du modèle utilisé est qu'on ne considère pas les déformations locales de la charpente résultantes de la présence d'un atome d'aluminium. La prise en compte de ces déformations nécessiterait l'utilisation d'une charpente flexible. Les interactions entre atomes de la charpente doivent alors être modélisées par des potentiels d'interaction adéquats dont l'ajustement est très délicat.

La dernière partie de ce travail de thèse a été consacrée à l'étude de la flexibilité de la charpente zéolithique. La convergence des simulations utilisant une charpente flexible par la méthode de Monte Carlo est très longue. Nous avons utilisé la dynamique moléculaire qui est une méthode plus adaptée à ce type d'étude. Nous avons ajusté un nouveau champ de force pour prendre en compte la flexibilité de la structure, compatible avec les champs de force que nous utilisons pour modéliser les phénomènes d'adsorption. Ce champ de force a été utilisé, avec succès, pour modéliser des déformations structurales de matériaux zéolithiques, notamment en fonction de la nature du cation extracharpente. Afin d'étudier l'influence de ces déformations locales sur la localisation des cations, nous avons réalisé des simulations de dynamique moléculaire pour ce type de système en utilisant des configurations d'atomes d'aluminium et de cations extracharpentes générées par simulation Monte Carlo. Ces simulations nous ont permis d'accéder à des informations structurelles concernant la localisation des cations extracharpentes et la déformation locale ou globale de la charpente zéolithique.

A l'issue de cette thèse, nous disposons d'un modèle complet pour modéliser les zéolithes cationiques. La localisation des cations monovalents ou bivalents et les propriétés d'adsorption et d'échange ionique peuvent être reproduites ou prédites en utilisant des modèles et des algorithmes simples. La flexibilité du matériau peut être prise en compte dans les simulations. Toutefois, cette prise en compte, relativement coûteuse en temps de calcul nécessitera par la suite des développements méthodologiques afin de permettre la convergence de telles simulations. Des algorithmes hybrides MC/MD permettront sans doute d'aller dans ce sens.

Les matériaux nanoporeux font l'objet d'un intérêt croissant dans le domaine de la recherche de base, comme dans celui de la Recherche/Développement. Ces matériaux peuvent présenter une composition chimique très variée (des nanotubes de carbone aux argiles, en passant par toutes les structures poreuses inorganiques imaginées et synthétisées par les chimistes du solide : aluminophosphates, germanates, ...). Leur structure peut être cristalline ou amorphe, ou encore présenter des régularités qui conduisent à les classer dans une catégorie intermédiaire (comme par exemple les nanotubes de carbone ou les solides mésoporeux dont l'exemple type est le MCM-41). Ces dernières années une famille de cristaux nanoporeux connaît un intérêt croissant. Il s'agit des MOFs (Metal Organic Framework) qui sont des matériaux hybrides nanoporeux formés de centres métalliques reliés par des ligands organiques. Grâce à la grande versatilité de la chimie

de coordination des ions métalliques, et aux possibilités offertes par la fonctionnalisation des ligands organiques, les MOFs forment une classe de matériaux très riche.

Les méthodes de simulation développées ici peuvent être étendues à tout autre phénomène d'adsorption dans un solide nanoporeux. Nous disposons donc aujourd'hui d'une méthodologie relativement « robuste » (c'est-à-dire dont les résultats ne dépendent pas de façon cruciale du détail des paramètres utilisés), pour la prédiction de données thermodynamiques d'adsorption de fluides polaires ou apolaires. Sur le plan des applications, l'objectif est de pouvoir prédire (ou aider à la prédiction) des propriétés d'un couple adsorbant-adsorbat quelconque afin de guider la recherche du matériau optimal pour un procédé de séparation donné. On désigne parfois, dans notre communauté, cet objectif sous le nom de *rational design of nanomaterials*. Cette thèse, grâce aux développements méthodologiques qu'elle apporte, a contribué à avancer dans ce sens.

Annexe A

Paramètres de potentiel utilisés pour modéliser les zéolithes cationiques

Cette annexe regroupe tous les termes de potentiel utilisés dans cette thèse. Pour chaque paramètre, je précise si ce paramètre a été ajusté au cours de cette thèse, et si oui, dans la colonne chapitre, je précise dans quel chapitre de cette thèse on peut trouver des détails sur l'ajustement.

A.1 Paramètres pour les cations

Les paramètres de potentiel ont été obtenus par la méthode proposée par Angela Di Lella en utilisant les propriétés physiques des cations, polarisabilité et rayon ionique (*cf.* chapitre II). La référence est, pour les cations monovalents le sodium, et pour les cations divalents le calcium (*cf.* chapitre VI). Le potentiel utilisé pour le Cobalt n'a pas été obtenu par cette méthode. Le potentiel d'interaction pour modéliser l'interaction entre deux cations potassium a été ajusté pour reproduire les propriétés d'échange ionique des faujasites.

Cations...O

$$\text{Équation : } U(r_{ij}) = \alpha e^{-\frac{\beta}{r_{ij}}} - \frac{\gamma}{r_{ij}^6}$$

Cation	r_{cation} (Å) [70]	α_{pol} (bohr) ³ [248]	α (K)	β (Å)	γ (K·Å ⁶)	Nouveau	Chapitre
Li ⁺	0,76	0,192 [249]	61,1.10 ⁶	4,54	33,05.10 ⁴		
Na ⁺	1,02	1,002	61,1.10 ⁶	4,05	76,52.10 ⁴		
K ⁺	1,38	5,339	61,1.10 ⁶	3,53	18,00.10 ⁵		
Rb ⁺	1,52	9,05	61,1.10 ⁶	3,35	23,00.10 ⁵		
Cs ⁺	1,67	15,28	61,1.10 ⁶	3,20	28,31.10 ⁵		
Co ²⁺	/	/	61,1.10 ⁶	4,60	40,60.10 ⁴	✓	VI
Mg ²⁺	0,4698 [387]	0,72	61,1.10 ⁶	4,62	51,71.10 ⁴	✓	VI
Ca ²⁺	3,193 [387]	1,00	61,1.10 ⁶	4,05	75,52.10 ⁴	✓	VI
Ba ²⁺	10,5 [34]	1,35	61,1.10 ⁶	3,57	24,50.10 ⁵	✓	VI

Cations...Cations

$$\text{Équation : } U(r_{ij}) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right)$$

	σ (K)	σ (Å)	Nouveau	Chapitre
Li ⁺	38,68	2,354		
Na ⁺	50,27	2,586		
K ⁺	62	2,82	✓	IV
Rb ⁺	58,22	3,013		
Cs ⁺	59,72	3,165		
Co ²⁺	50,27	2,586	✓	VI
Mg ²⁺	66,01	2,32	✓	VI
Ca ²⁺	50,27	2,586	✓	VI
Ba ²⁺	46,79	2,89	✓	VI

A.2 Paramètres pour la charpente zéolithique

Bonding

$$\text{Équation : } U(r_{ij}) = \frac{1}{2}k(r_{ij} - r_0)^2$$

	k (K.Å ⁻²)	r_0 (Å)	Nouveau	Chapitre
Si-O	1,392.10 ⁶	1,65	✓	VI
Al-O	8,1236.10 ⁶	1,75	✓	VI

Bending

$$\text{Équation : } U(\theta_{ij}) = \frac{1}{2}k(\theta_{ij} - \theta_0)^2$$

	k (K.rad ⁻²)	θ_0 (degrés)	Nouveau	Chapitre
O-Si-O	3,0.10 ⁵	110	✓	VI
O-Al-O	2,0.10 ⁵	110	✓	VI
Si-O-Al	4,8.10 ⁴	145	✓	VI
Si-O-Si	6,0.10 ⁴	145	✓	VI

Charges

Nombre d'Al (FAU)	Rapport Si/Al	charge Si	charge Al	charge T	charge O
48	3	1,452410	1,226850	1,396020	-0,8230100
52	2,69	1,437253	1,218733	1,378071	-0,8244521
56	2,43	1,422097	1,210617	1,360415	-0,8260408
64	2	1,391783	1,194383	1,325983	-0,8296583
80	1,4	1,331157	1,161917	1,260640	-0,8386533
96	1	1,270530	1,129450	1,2	-0,85

Lennard-Jones

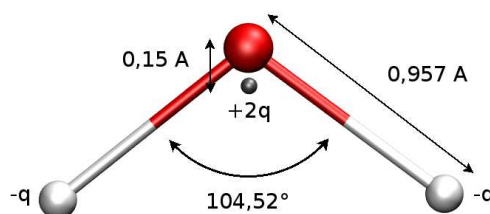
$$\text{Équation : } U(r_{ij}) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right)$$

	σ (K)	σ (Å)
O...O	93,53	3,00

A.3 Paramètres pour les adsorbats

A.3.1 Eau

Nous avons utilisé le potentiel TIP4P développé par Jorgensen *et al.* [251]. Les paramètres d'interactions croisées avec les cations et la charpente zéolithique sont obtenus par les règles de Lorentz-Berthelot.



	Modèle TIP4P	
centre de force	$\sigma = 3,154$	$\varepsilon = 0.648 kJ.mol^{-1}$
charges	$q_H = 0,52 e $	$q_O = -1,04 e $

A.3.2 Xylènes

Le modèle utilisé pour modéliser l'interaction xylène-xylène est le modèle OPLS [259]. Seul les termes d'interactions croisées avec le baryum ont été réajustés. Les termes d'interactions avec les autres cations, l'eau et la charpente zéolithique sont obtenus par les règles de Lorentz-Berthelot.

	$\varepsilon(K)$	σ (Å)	Nouveau	Chapitre
C...C	35.24	3.55		
CH ₃ ...CH ₃	85.47	3.80		
H...H	15.08	2.42		
--- C-xyl ... Ba	3.5	90	✓	III
H-xyl ... Ba	3.2	20	✓	III
CH ₃ -xyl ... Ba	3.9	90	✓	III

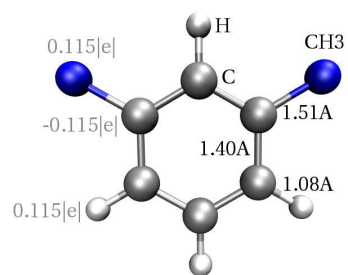


FIGURE A.1 : Charges et géométrie utilisées dans le modèle de xylène OPLS.

Références

- [1] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing and K. K. Unger. «Recommendations for the characterization of porous solids.» *Pure and Applied Chemistry*, **66**(8) :1739–1758 (1994).
- [2] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna and O. Terasaki. «An ordered mesoporous organosilica hybrid material with a crystal-like wall structure.» *Nature*, **416**(6878) :304–307 (2002).
- [3] C. Baerlocher, W. M. Meier and D. H. Olson. *Atlas of zeolite framework types*. Elsevier Science (2001).
- [4] R. W. Neuzil. «Separation of para-xylene from mixture of C aromatic utilizing cristalline aluminosilicate adsorbent.» (1971). US patent n°362,6020.
- [5] W. Smolin and J. H. Estes. «Adsorbent for separation of para-xylene.» (1984). U.S. Classification : 4,442,222 ; International Classification : B01J 2906.
- [6] S. Kulprathipanja. «Process for adsorptive separation of metaxylene from xylene mixtures.» (1999). U.S. Classification : 5,382,747A ; International Classification : C07C7/12.
- [7] C. M. Roeseler, S. Kulprathipanja and J. E. Rekoske. «Adsorptive separation process for recovery of para-xylene.» (2004). U.S. Classification : 585/820 ; 585/825 ; 585/827 ; 585/828 ; International Classification : C07C 712.
- [8] G. Hotier and B. Balanec. «From batch elution to simulated countercurrent chromatography.» *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, **46**(6) :803–820 (1991).
- [9] B. F. Mentzen and F. Di Renzo. «Mise en évidence de la formation de quelques complexes adsorbant/adsorbat mettant en jeu un matériau zéolithique faujasite hautement désaluminé (day, si/al 100) par diffraction des rayons x sur poudres, cas du complexe day/benzène à saturation.» *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Série IIB*, **321** :343–349 (1995).
- [10] J. V. Smith. «Chapter 15 : Faujasite-type structures : Aluminosilicate framework : Positions of cations and molecules : Nomenclature.» In «Molecular Sieves Zeolites-I,» volume Volume 101, 171–200. American Chemical Society (1971).
- [11] C. E. A. Kirschhock, B. Hunger, J. Martens and P. A. Jacobs. «Localization of residual water in Alkali-Metal Cation-Exchanged X and Y type zeolites.» *Journal of Physical Chemistry B*, **104**(3) :439–448 (2000).
- [12] G. R. Eulenberger, D. P. Shoemaker and J. G. Keil. «Crystal structures of hydrated and dehydrated synthetic zeolites with faujasite aluminosilicate frameworks. I. dehydrated sodium potassium and silver forms.» *Journal of Physical Chemistry*, **71**(6) :1812–1819 (1967).
- [13] W. J. Mortier and International Zeolite Association. Structure Commission. *Compilation of extra framework sites in zeolites*. Butterworth & Co.(Publishers) Ltd (1982).

- [14] Z. Jirak, S. Vratislav and V. Bosacek. «Neutron diffraction study of H, Na-Y zeolites.» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **41**(10) :1089–1096 (1980).
- [15] A. N. Fitch, H. Jobic and A. Renouprez. «Localization of benzene in sodium-Y-zeolite by powder neutron diffraction.» *Journal of Physical Chemistry*, **90**(7) :1311–1318 (1986).
- [16] J. L. Lievens, W. J. Mortier and K. J. Chao. «Cation site energies in high-silica FAU-type zeolites.» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **53**(9) :1163–1169 (1992).
- [17] G. L. Marra, A. N. Fitch, A. Zecchina, G. Ricchiardi, M. Salvalaggio, S. Bordiga and C. Lamberti. «Cation location in dehydrated Na-Rb-Y zeolite : An XRD and IR study.» *Journal of Physical Chemistry B*, **101** :10653–10660 (1997).
- [18] T. D. Hseu. Ph.D. thesis, University of Washington (1972).
- [19] P. Gallezot and B. Imelik. «Crystal-structure of Co^{2+} exchanged Y-type zeolites.» *Journal de Chimie-Physique et de Physico-Chimie Biologique*, **71**(2) :155–163 (1974).
- [20] J. J. van Dun, K. Dhaeze, W. J. Mortier and D. E. W. Vaughan. «The influence of isomorphous substitution on the cation distribution in faujasite-type zeolites ; the structures of dehydrated Na-LZ210 and hydrated KGaY.» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **50**(5) :469–477 (1989).
- [21] C. F. Mellot. *Caractérisation structurale de l'adsorption des isomères para- et méta- du xylène dans les zéolithes de type faujasite*. Ph.D. thesis, Université Paris VI (1993).
- [22] D. H. Olson. «The crystal structure of dehydrated NaX.» *Zeolites*, **15**(5) :439–443 (1995).
- [23] G. Vitale, C. F. Mellot, L. M. Bull and A. K. Cheetham. «Neutron diffraction and computational study of zeolite NaX : influence of SIII' cations on its complex with benzene.» *Journal of Physical Chemistry B*, **101**(23) :4559–4564 (1997).
- [24] F. Porcher, M. Souhassou, Y. Dusausoy and C. Lecomte. «The crystal structure of a low-silica dehydrated NaX zeolite.» *European Journal of Mineralogy*, **11**(2) :333–343 (1999).
- [25] J. Hunger, I. A. Beta, H. Bohlig, C. Ling, H. Jobic and B. Hunger. «Adsorption structures of water in NaX studied by DRIFT spectroscopy and neutron powder diffraction.» *Journal of Physical Chemistry B*, **110**(1) :342–353 (2006).
- [26] J. Plevert, F. Di Renzo, F. Fajula and G. Chiari. «Structure of dehydrated zeolite li-lsx by neutron diffraction : evidence for a low-temperature orthorhombic faujasite.» *Journal of Physical Chemistry B*, **101** :10340–10346 (1997).
- [27] L. Zhu and K. Seff. «Reinvestigation of the crystal structure of dehydrated sodium zeolite X.» *Journal of Physical Chemistry B*, **103**(44) :9512–9518 (1999).
- [28] T. Gibbs and D. W. Lewis. «Simultaneous occupation of SI and SI' cation sites in dehydrated zeolite LSX.» *Chemical Communications*, **2002**(22) :2660–2661 (2002).
- [29] M. Feuerstein and R. F. Lobo. «Characterization of Li cations in zeolite LiX by solid-state NMR spectroscopy and neutron diffraction.» *Chemistry of Materials*, **10**(8) :2197–2204 (1998).
- [30] M. Feuerstein, M. Hunger, G. Engelhardt and J. P. Amoureux. «Characterisation of sodium cations in dehydrated zeolite NaX by Na-23 NMR spectroscopy.» *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **7**(2) :95–103 (1996).
- [31] M. Feuerstein and R. F. Lobo. «Mobility of Li cations in X-zeolites studied by solid-state NMR spectroscopy.» *Solid State Ionics*, **118**(1-2) :135–139 (1999).

- [32] M. Feuerstein and R. F. Lobo. «Influence of oxygen and nitrogen on Li-7 MAS NMR spectra of zeolite LiX-1.0.» *Chemical Communications*, **16** :1647–1648 (1998).
- [33] J. Plevert, L. C. de Menorval, F. D. Renzo and F. Fajula. «Accessibility of cation site in zeolites by ^6Li MAS NMR spectroscopy using paramagnetic O_2 as a chemical shift agent. the example of zeolite Li-LSX.» *Journal of Physical Chemistry B*, **102**(18) :3412–3416 (1998).
- [34] I. S. Lim and P. Schwerdtfeger. «Four-component and scalar relativistic Douglas-Kroll calculations for static dipole polarizabilities of the alkaline-earth-metal elements and their ions from Ca^n to Ra^n ($n=0,+1,+2$).» *Physical Review A*, **70**(6) :062501 (2004).
- [35] S. M. Auerbach, L. M. Bull, N. J. Henson, H. I. Metiu and A. K. Cheetham. «Behavior of benzene in Na-X and Na-Y zeolites : Comparative study by H_2 NMR and molecular mechanics.» *Journal of Physical Chemistry*, **100**(14) :5923–5930 (1996).
- [36] I. Hannus, I. Kiricsi, P. Lentz and J. B. Nagy. «Characterisation of alkali ions in the Y-type zeolites by multi MAS NMR studies.» *Colloids and Surfaces. A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **158**(1-2) :29–34 (1999).
- [37] H. Koller, B. Burger, A. M. Schneider, G. Engelhardt and J. Weitkamp. «Location of Na^+ and Cs^+ cations in CsNaY zeolites studied by ^{23}Na and ^{133}Cs magic-angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy combined with X-ray structure analysis by rietveld refinement.» *Microporous Materials*, **5**(4) :219–232 (1995).
- [38] K. H. Lim and C. P. Grey. «Characterization of extra-framework cation positions in zeolites NaX and NaY with very fast ^{23}Na MAS and multiple quantum MAS NMR spectroscopy.» *Journal of the American Chemical Society*, **122**(40) :9768–9780 (2000).
- [39] W. T. Lim, S. Y. Choi, J. H. Choi, Y. H. Kim, N. H. Heo and K. Seff. «Single crystal structure of fully dehydrated fully K^+ -exchanged zeolite Y (FAU), $\text{K}_{71}\text{Si}_{121}\text{Al}_{71}\text{O}_{384}$.» *Microporous and Mesoporous Materials*, **92**(1-3) :234–242 (2006).
- [40] T. Frising and P. Leflaive. «Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites : A review.» *Microporous and Mesoporous Materials*, **114**(1-3) :27–63 (2008).
- [41] E. Dempsey, G. H. Kuehl and D. H. Olson. «Variation of the lattice parameter with aluminum content in synthetic sodium faujasites. Evidence for ordering of the framework ions.» *Journal of Physical Chemistry*, **73**(2) :387–390 (1969).
- [42] M. J. Sanders, C. R. A. Catlow and J. V. Smith. «Crystal energy calculations for strontium ions in zeolite-A.» *Journal of Physical Chemistry*, **88**(13) :2796–2797 (1984).
- [43] K. Ogawa, M. Nitta and K. Aomura. «Theoretical-study of site selectivity of zeolite cation. 1. Site selectivities of alkali and alkaline-earth metal-cations in zeolite-A.» *Journal of Physical Chemistry*, **82**(14) :1655–1660 (1978).
- [44] K. O. Koh, H. Chon and M. S. Jhon. «Site selectivity of alkaline-earth metal-cations in zeolite-A.» *Journal of Catalysis*, **98**(1) :126–130 (1986).
- [45] E. Smolders, J. J. van Dun and W. J. Mortier. «A statistical thermodynamical description of the cation distribution and ion-exchange in zeolites.» *Journal of Physical Chemistry*, **95**(24) :9908–9911 (1991).
- [46] J. J. van Dun and W. J. Mortier. «Temperature-dependent cation distribution in zeolites. 1. A statistical thermodynamical model.» *Journal of Physical Chemistry*, **92**(23) :6740–6746 (1988).

- [47] J. J. van Dun, K. Dhaeze and W. J. Mortier. «Temperature-dependent cation distribution in zeolite. 2. Dehydrated Na₁₃HY, Na₂₃HY, Na₄₂HY, Na₅₄HY, Ca₁₅HY, and Sr₂₇Y.» *Journal of Physical Chemistry*, **92**(23) :6747–6754 (1988).
- [48] R. M. Barrer. «Cation partitioning among sub-lattices in zeolites.» *Zeolites*, **4**(4) :361–368 (1984).
- [49] L. Uytterhoeven, D. Dompas and W. J. Mortier. «Theoretical investigations on the interaction of benzene with faujasite.» *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**(18) :2753–2760 (1992).
- [50] W. J. Mortier, S. K. Ghosh and S. Shankar. «Electronegativity equalization method for the calculation of atomic charges in molecules.» *J. Am. Chem. Soc.*, **108** :4315–4320 (1986).
- [51] E. Jaramillo and S. M. Auerbach. «New force field for Na cations in Faujasite-Type zeolites.» *Journal of Physical Chemistry B*, **103**(44) :9589–9594 (1999).
- [52] S. Calero, D. Dubbeldam, R. Krishna, B. Smit, T. J. H. Vlugt, J. F. M. Denayer, J. A. Martens and T. L. M. Maesen. «Understanding the role of sodium during adsorption : A force field for alkanes in Sodium-Exchanged faujasites.» *Journal of the American Chemical Society*, **126**(36) :11377–11386 (2004).
- [53] C. F. Mellot and A. K. Cheetham. «Monte Carlo simulations of extraframework cation positions in dehydrated zeolite LiX (Si : Al = 1.25).» *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. Série II, Fascicule C-Chimie.*, **1**(11) :737–744 (1998).
- [54] C. Mellot-Draznieks, S. Buttefey, A. Boutin and A. H. Fuchs. «Placement of cations in NaX faujasite-type zeolite using (N, V, T) Monte Carlo simulations.» *Chemical Communications*, **21** :2200–2201 (2001).
- [55] J. Lignieres and J. M. Newsam. «Simulations of the non-framework cation configurations in dehydrated Na-Ca and Na-Li zeolite A.» *Microporous and Mesoporous Materials*, **28**(2) :305–314 (1999).
- [56] V. V. Guliants, J. T. Mullhaupt, J. M. Newsam, A. M. Gorman and C. M. Freeman. «Predicting locations of non-framework species in zeolite materials.» *Catalysis Today*, **50**(3-4) :661–668 (1999).
- [57] J. M. Newsam, C. M. Freeman, A. M. Gorman and B. Vessal. «Simulating non-framework cation location in aluminosilicate zeolites.» *Chemical Communications*, **16** :1945–1946 (1996).
- [58] S. Buttefey, A. Boutin, C. Mellot-Draznieks and A. H. Fuchs. «A simple model for predicting the Na⁺ distribution in anhydrous NaY and NaX zeolites.» *Journal of Physical Chemistry B*, **105**(39) :9569–9575 (2001).
- [59] S. Buttefey, A. Boutin and A. H. Fuchs. «Cation distribution in faujasite-type zeolites : A test of semi-empirical force fields for Na cations.» *Molecular Simulation*, **28**(12) :1049–1062 (2002).
- [60] C. Beauvais, X. Guerrault, F. Coudert, A. Boutin and A. H. Fuchs. «Distribution of sodium cations in Faujasite-Type zeolite : A canonical parallel tempering simulation study.» *Journal of Physical Chemistry B*, **108**(1) :399–404 (2004).
- [61] A. Di Lella. *Méthodes de simulation moléculaire pour l'étude de la distribution des cations et de l'adsorption de molécules polaires dans les zéolithes*. Ph.D. thesis, Université Paris Sud (2007).

- [62] A. Di Lella, N. Desbiens, A. Boutin, I. Demachy, P. Ungerer, J. P. Bellat and A. H. Fuchs. «Molecular simulation studies of water physisorption in zeolites.» *Physical Chemistry Chemical Physics*, **8**(46) :5396–5406 (2006).
- [63] W. J. Mortier, E. van den Bossche and J. B. Uytterhoeven. «Influence of the temperature and water adsorption on the cation location in Na-Y zeolites.» *Zeolites*, **4**(1) :41–44 (1984).
- [64] J. J. Pluth. *The crystal structures of several ion-exchanged forms of faujasite*. Ph.D. thesis, University of Washington (1971).
- [65] W. J. Mortier, H. J. Bosmans and L. Uytterhoeven. «Location of univalent cations in synthetic zeolites of Y-type and X-type with varying silicon to aluminum ration. 2. Dehydrated potassium exchanged forms.» *Journal of Physical Chemistry*, **76**(5) :650–656 (1972).
- [66] W. T. Lim, G. C. Jeong, C. K. Park, J. S. Park and Y. H. Kim. «Synthesis and characterization of the large single crystal of fully K⁺-exchanged zeolite X (FAU), K₈₀Si₁₁₂Al₁₈₀O₃₈₄-FAU (Si/Al=1.41).» *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **28**(1) :41–48 (2007).
- [67] Y. F. Shepelev, I. K. Butikova and Y. I. Smolin. «Crystal-structures of the partially-K-exchanged, Rb-exchanged and Cs-exchanged forms of NaX zeolite in both the hydrated and the dehydrated (400°C) states.» *Zeolites*, **11**(3) :287–292 (1991).
- [68] L. Zhu and K. Seff. «Cation crowding in zeolites. Reinvestigation of the crystal structure of dehydrated potassium-exchanged zeolite X.» *Journal of Physical Chemistry B*, **104**(38) :8946–8951 (2000).
- [69] L. Zhu and K. Seff. «Cation crowding in zeolites. reinvestigation of the crystal structure of dehydrated potassium-exchanged zeolite X (vol 104, pg 8946, 2000).» *Journal of Physical Chemistry B*, **105**(48) :12221–12221 (2001).
- [70] R. D. Shannon. «Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides.» *Acta Crystallographica Section A*, **32**(5) :751–767 (1976).
- [71] C. Pichon, A. Methivier, M. H. Simonot-Grange and C. Baerlocher. «Location of water and xylene molecules adsorbed on prehydrated zeolite BaX. A low-temperature neutron powder diffraction study.» *Journal of Physical Chemistry B*, **103**(46) :10197–10203 (1999).
- [72] Y. H. Yeom, S. B. Jang, Y. Kim, S. H. Song and K. Seff. «Three crystal structures of vacuum-dehydrated zeolite X, M₄₆Si₁₀₀Al₉₂O₃₈₄, M=Mg²⁺, Ca²⁺, and Ba²⁺.» *Journal of Physical Chemistry B*, **101**(35) :6914–6920 (1997).
- [73] E. Borissenko, F. Porcher, A. Bouche, C. Lecomte and M. Souhassou. «Single crystal structure of fully dehydrated partially Co²⁺-exchanged zeolite X : Comparison with partially dehydrated partially Co²⁺-exchanged zeolites X.» *Microporous and Mesoporous Materials*, **114**(1-3) :155–165 (2008).
- [74] P. Norby, F. I. Poshni, A. F. Gualtieri, J. C. Hanson and C. P. Grey. «Cation migration in zeolites : An in situ powder diffraction and MAS NMR study of the structure of zeolite Cs(Na)-Y during dehydration.» *Journal of Physical Chemistry B*, **102**(5) :839–856 (1998).
- [75] J. M. Adams and D. A. Haselden. «The structure of dehydrated zeolite 5A (Si/Al = 1.02) by neutron profile refinement.» *Journal of Solid State Chemistry*, **51**(1) :83–90 (1984).
- [76] B. Boddenberg, G. U. Rakhmatkariev, S. Hufnagel and Z. Salimov. «A calorimetric and statistical mechanics study of water adsorption in zeolite NaY.» *Physical Chemistry Chemical Physics*, **4**(17) :4172–4180 (2002).

- [77] J. C. Moise, J. P. Bellat and A. Methivier. «Adsorption of water vapor on X and Y zeolites exchanged with barium.» *Microporous And Mesoporous Materials*, **43**(1) :91–101 (2001).
- [78] C. Beauvais, A. Boutin and A. H. Fuchs. «Adsorption of water in zeolite sodium-faujasite - A molecular simulation study.» *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. Série II, Fascicule C-Chimie.*, **8**(3-4) :485–490 (2005).
- [79] C. Beauvais. *Effet de l'eau sur les propriétés d'adsorption d'un solide nanoporeux*. Ph.D. thesis, Université Paris Sud (2004).
- [80] C. Beauvais, A. Boutin and A. H. Fuchs. «Adsorption of water and aromatics in faujasite zeolites : A molecular simulation study.» *Adsorption - Journal of the international adsorption society*, **11** :279–282 (2005).
- [81] C. Beauvais, A. Boutin and A. H. Fuchs. «A numerical evidence for nonframework cation redistribution upon water adsorption in faujasite zeolite.» *Chem. Phys. Chem.*, **5**(11) :1791–1793 (2004).
- [82] S. Buttefey. *Modélisation et simulation moléculaire des cations extracharpentes dans les zéolithes de type faujasite*. Ph.D. thesis, Université Paris Sud (2002).
- [83] A. Boutin, S. Buttefey, A. H. Fuchs and A. K. Cheetham. «Molecular simulation of adsorption of guest molecules in zeolitic materials : A comparative study of intermolecular potentials.» *Molecular Simulation*, **27**(5-6) :371–385 (2001).
- [84] D. H. Olson. «A reinvestigation of crystal structure of zeolite hydrated NaX.» *Journal of Physical Chemistry*, **74**(14) :2758 (1970).
- [85] C. Pichon. *Etude structurale et énergétique de l'adsorption des isomères para- et méta-du xylène dans la zéolithe BaX préhydratée. Caractérisation par diffraction de neutrons et thermodésorption programmée*. Ph.D. thesis, Université de Bourgogne (1999).
- [86] D. W. Breck. *Zeolite Molecular Sieves*. John Wiley & Son (1974).
- [87] D. Barthomeuf. «Basic zeolites : Characterization and uses in adsorption and catalysis.» *Catalysis Review-Science and Engineering*, **38**(4) :521–612 (1996).
- [88] F. M. Higgins, N. H. Leeuw and S. C. Parker. «Modelling the effect of water on cation exchange in zeolite A.» *Journal of Materials Chemistry*, **12**(1) :124–131 (2002).
- [89] C. L. McCallum, T. J. Bandoz, S. C. McGrother, E. A. Muller and K. E. Gubbins. «A molecular model for adsorption of water on activated carbon : Comparison of simulation and experiment.» *Langmuir*, **15**(2) :533–544 (1999).
- [90] D. A. Faux, W. Smith and T. R. Forester. «Molecular dynamics studies of hydrated and dehydrated Na⁺-zeolite-4A.» *Journal of Physical Chemistry B*, **101**(10) :1762–1768 (1997).
- [91] Y. M. Channon, C. R. A. Catlow, A. M. Gorman and R. A. Jackson. «Grand canonical Monte Carlo investigation of water adsorption in heulandite-type zeolites.» *Journal of Physical Chemistry B*, **102**(21) :4045–4048 (1998).
- [92] M. Czjzek, H. Fuess and T. Vogt. «Structural evidence for Pi-complexes in catalytically active Y-zeolite with ortho-xylene, meta-xylene and para-xylene.» *Journal of Physical Chemistry*, **95**(13) :5255–5261 (1991).
- [93] C. Mellot, M. H. Simonot-Grange, E. Pilverdier, J. P. Bellat and D. Espinat. «Adsorption of gaseous p- or m-xylene in BaX zeolite - Correlation between thermodynamic and crystallographic studies.» *Langmuir*, **11**(5) :1726–1730 (1995).

- [94] A. Descours. *Adsorption des isomères para- et méta- du xylène dans les zéolithes NaX et BaX. Etude des relations propriétés-structures*. Ph.D. thesis, Université de Bourgogne, Dijon (1997).
- [95] D. Barthomeuf and A. Demallmann. «Adsorption of aromatics in NaY and AlPO₄-5 - correlation with the sorbent properties in separations.» *Industrial and engineering chemistry research*, **29**(7) :1435–1438 (1990).
- [96] V. Cottier, E. Pilverdier, M. H. Simonot-Grange and J. P. Bellat. «Derivative enthalpies of adsorption of p-xylene and m-xylene onto NaY and BaY zeolites at 150 degrees C - Contribution to the prediction of adsorption selectivity.» *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **58**(1) :121–128 (1999).
- [97] J. P. Bellat and M. H. Simonot-Grange. «Adsorption of gaseous p-xylene and m-xylene on NaY, KY and BaY zeolite. 2. Modeling - enthalpies and entropies of adsorption.» *Zeolites*, **15**(3) :219–227 (1995).
- [98] J. P. Bellat, M. H. Simonot-Grange and S. Jullian. «Adsorption of gaseous p-xylene and m-xylene on NaY, KY and BaY zeolites. 1. Adsorption equilibria of pure xylenes.» *Zeolites*, **15**(2) :124–130 (1995).
- [99] E. Pilverdier. *Apport de la calorimétrie différentielle à la connaissance des interactions zéolithe-adsorbat et corrélations avec les données structurales*. Ph.D. thesis, Université de Bourgogne (1995).
- [100] M. H. Simonot-Grange, O. Bertrand, E. Pilverdier, J. P. Bellat and C. Paulin. «Differential calorimetric enthalpies of adsorption of p-xylene and m-xylene on Y faujasites at 25 degrees C.» *Journal of Thermal Analysis*, **48**(4) :741–754 (1997).
- [101] J. P. Bellat, E. Pilverdier, M. H. Simonot-Grange and S. Jullian. «Microporous volume and external surface of Y zeolites accessible to p-xylene and m-xylene.» *Microporous Materials*, **9**(5-6) :213–220 (1997).
- [102] V. Cottier, J. P. Bellat, M. H. Simonot-Grange and A. Methivier. «Adsorption of p-xylene/m-xylene gas mixtures on BaY and NaY zeolites. coadsorption equilibria and selectivities.» *Journal of Physical Chemistry B*, **101**(24) :4798–4802 (1997).
- [103] J. Karger and D. M. Ruthven. «On the comparison between macroscopic and NMR measurements of intracrystalline diffusion in zeolites.» *Zeolites*, **9**(4) :267–281 (1989).
- [104] J. Karger and H. Pfeifer. «NMR self-diffusion studies in zeolite science and technology.» *Zeolites*, **7**(2) :90–107 (1987).
- [105] M. Eic, M. Goddard and D. M. Ruthven. «Diffusion of benzene in NaX and natural faujasite.» *Zeolites*, **8**(4) :327–331 (1988).
- [106] A. Germanus, J. Karger, H. Pfeifer, N. N. Samulevic and S. P. Zdanov. «Intracrystalline self-diffusion of benzene, toluene and xylene isomers in zeolites NaX.» *Zeolites*, **5**(2) :91–95 (1985).
- [107] K. Iwayama and M. Suzuki. «Adsorption of c8 aromatic isomers on faujasite zeolite.» In T. Hattori and T. Yashima, editors, «Zeolites and Microporous Crystals, Proceedings of the International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals,» volume 83 of *Studies in Surface Science and Catalysis*, 243–250. Elsevier (1994).
- [108] V. Cottier. *Cosorption sélective en phase gazeuse par les zéolithes. Données expérimentales d'équilibre du système p-xylène/m-xylène - faujasite BaY ou NaY et modélisation*. Ph.D. thesis, Université de Bourgogne, Dijon (1996).

- [109] E. Santacesaria, M. Morbidelli, P. Danise, M. Mercenari and S. Carrà. «Separation of xylenes on Y-zeolites. 1. Determination of the adsorption equilibrium parameters, selectivities and mass-transfer coefficients through finite bath experiments.» *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **21**(3) :440–445 (1982).
- [110] R. Hulme, R. E. Rosenweig and D. M. Ruthven. «Binary and ternary equilibria for C-8 aromatics on K-Y faujasite.» *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **30**(4) :752–760 (1991).
- [111] D. M. Ruthven and M. Goddard. «Sorption and diffusion of C-8 aromatic-hydrocarbons in zeolites. 1. Equilibrium isotherms and separation factors.» *Zeolites*, **6**(4) :275–282 (1986).
- [112] J. P. Bellat, J. C. Moise, V. Cottier, C. Paulin and A. Methivier. «Effect of water content on the selective coadsorption of gaseous p-xylene and m-xylene on the BaY zeolite.» *Separation Science and Technology*, **33**(15) :2335–2348 (1998).
- [113] A. Malka-Edery, K. Abdallah, P. Grenier and F. Meunier. «Influence of traces of water on adsorption and diffusion of hydrocarbons in NaX zeolite.» *Adsorption - Journal of the International Adsorption Society*, **7**(1) :17–25 (2001).
- [114] R. M. Barrer and G. C. Bratt. «Non-stoichiometric hydrates. 1. Sorption equilibria and kinetics of water loss for ion-exchanged near-faujasite.» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **12**(2) :130–145 (1959).
- [115] V. Lachet, A. Boutin, B. Tavitian and A. H. Fuchs. «Molecular simulation of p-xylene and m-xylene adsorption in Y zeolites. Single components and binary mixtures study.» *Langmuir*, **15**(25) :8678–8685 (1999).
- [116] M. Iwamoto. «Air pollution abatement through heterogeneous catalysis.» In A. Corma, F. V. Melo, S. Mendioroz and J. L. G. Fierro, editors, «12th International Congress on Catalysis, Proceedings of the 12th ICC,» volume 130 of *Studies in Surface Science and Catalysis*, 23–47. Elsevier (2000).
- [117] P. N. Y. Chen, W. E. Garwood and F. G. Dwyer. *Shape Selective Catalysis in Industrial Applications*. CRC Press, New York (1996).
- [118] W. Hölderich and H. van Bekkum. «Chapter 18 zeolites and related materials in organic syntheses. brönsted and lewis catalysis.» In P. J. H. van Bekkum, E.M. Flanigen and J. Jansen, editors, «Introduction to Zeolite Science and Practice,» volume 137 of *Studies in Surface Science and Catalysis*, 821–910. Elsevier (2001).
- [119] D. H. Olson, G. T. Kokotailo, S. L. Lawton and W. M. Meier. «Crystal-structure and structure-related properties of ZSM-5.» *Journal of Physical Chemistry*, **85**(15) :2238–2243 (1981).
- [120] H. van Koningsveld, J. C. Jansen and H. van Bekkum. «The location of p-dichlorobenzene in a single crystal of zeolite H-ZSM-5 at high sorbate loading.» *Acta Crystallographica Section B*, **52**(1) :140–144 (1996).
- [121] H. van Koningsveld, F. Tuinstra, H. van Bekkum and J. C. Jansen. «The location of p-xylene in a single crystal of zeolite H-ZSM-5 with a new, sorbate-induced, orthorhombic framework symmetry.» *Acta Crystallographica Section B : Structural Science*, **45**(4) :423–431 (1989).
- [122] H. van Koningsveld, J. C. Jansen and H. van Bekkum. «Monoclinic framework structure of zeolite H-ZSM5 : comparison with the orthorhombic framework of as-synthesized ZSM-5.» *Zeolites*, **10**(4) :235–242 (1990).

- [123] H. van Koningsveld, H. van Bekkum and J. C. Jansen. «On the location and disorder of the tetrapropylammonium (TPA) ion in zeolite ZSM-5 with improved framework accuracy.» *Acta Crystallographica Section B : Structural Science*, **43**(2) :127–132 (1987).
- [124] M. Soulard, J. Patarin, V. Eroschenko and R. Regis. «Molecular spring or bumper : A new application for hydrophobic zeolitic materials.» *Recent advances in the science and technology of zeolites and related materials*, **154** :1830–1837 (2004).
- [125] G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson and W. M. Meier. «Structure of synthetic zeolite ZSM-5.» *Nature*, **272**(5652) :437–438 (1978).
- [126] B. F. Mentzen, G. Bergeret, H. Emerich and H. P. Weber. «Dehydrated and Cs⁺-Exchanged MFI zeolites : Location and population of Cs⁺ from in situ diffraction data as a function of temperature and degree of exchange.» *Journal of Physical Chemistry B*, **110**(1) :97–106 (2006).
- [127] B. F. Mentzen. «Crystallographic determination of the positions of the monovalent H, Li, Na, K, Rb, and Tl cations in fully dehydrated MFI type zeolites.» *Journal of Physical Chemistry C*, **111**(51) :18932–18941 (2007).
- [128] P. K. Bajpai. «Synthesis of mordenite type zeolite.» *Zeolites*, **6**(1) :2–8 (1986).
- [129] I. E. Maxwell and W. H. J. Stork. «Chapter 15 hydrocarbon processing with zeolites.» In E. F. H. van Bekkum and J. Jansen, editors, «Introduction to Zeolite Science and Practice,» volume 58 of *Studies in Surface Science and Catalysis*, 571–630. Elsevier (1991).
- [130] L. D. Fernandes, J. L. F. Monteiro, E. F. Sousa-Aguiar, A. Martínez and A. Corma. «Ethylbenzene hydroisomerization over bifunctional zeolite based catalysts : The influence of framework and extraframework composition and zeolite structure.» *Journal of Catalysis*, **177**(2) :363–377 (1998).
- [131] M. Sawa, M. Niwa and Y. Murakami. «Acid-Leached dealuminated mordenite - effect of acid concentration on catalyst life in methanol conversion.» *Applied Catalysis*, **53**(2-3) :169–181 (1989).
- [132] W. M. Meier. «The crystal structure of mordenite (ptilolite).» *Zeitschrift für Kristallographie*, **115** :439–450 (1961).
- [133] J. L. Schlenker, J. J. Pluth and J. V. Smith. «Positions of cations and molecules in zeolites with the mordenite-type framework. VIII. dehydrated sodium-exchanged mordenite.» *Materials Research Bulletin*, **14** :751–758 (1979).
- [134] W. J. Mortier, J. J. Pluth and J. V. Smith. «Positions of cations and molecules in zeolites with the mordenite-type framework. I. Dehydrated Ca-exchanged "ptilolite".» *Material Research Bulletin*, **10** :1037–1046 (1975).
- [135] W. M. Meier, R. Meier and V. Gramlich. «Mordenite : Interpretation of a superposed structure.» *Zeitschrift für Kristallographie*, **147** :329 (1978).
- [136] P. Bodart, J. B. Nagy, G. Debras, Z. Gabelica and P. A. Jacobs. «Aluminum siting in mordenite and dealumination mechanism.» *Journal of Physical Chemistry*, **90**(21) :5183–5190 (1986).
- [137] C. A. Fyfe, G. J. Kennedy, G. T. Kokotailo and C. T. Deschutter. «Investigation of the dealumination of high silica zeolite A (ZK-4) by ²⁹Si magic angle-spinning NMR-spectroscopy.» *Journal of the Chemical Society - Chemical Communication*, **16** :1093–1094 (1984).

- [138] A. Corma, F. Rey, J. Rius, M. J. Sabater and S. Valencia. «Supramolecular self-assembled molecules as organic directing agent for synthesis of zeolites.» *Nature*, **431**(7006) :287–290 (2004).
- [139] J. Patarin. *Communication privé* (2005).
- [140] D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed and T. L. Thomas. «Crystalline zeolites. 1. The properties of a new synthetic zeolite, type-A.» *Journal of the American Chemical Society*, **78**(23) :5963–5971 (1956).
- [141] T. B. Reed and D. W. Breck. «Crystalline zeolites. 2. Crystal structure of synthetic zeolite, Type-A.» *Journal of the American Chemical Society*, **78**(23) :5972–5977 (1956).
- [142] V. Gramlich and Z. M. Meier. «Crystal structure of hydrated NaA - Detailed refinement of a pseudosymmetric zeolite structure.» *Zeitschrift für Kristallographie*, **133** :134 (1971).
- [143] J. J. Pluth and J. V. Smith. «Accurate redetermination of crystal-structure of dehydrated zeolite-A - Absence or near zero coordination sodium - Refinement of Si,Al-ordered superstructure.» *Journal of the American Chemical Society*, **102**(14) :4704–4708 (1980).
- [144] G. T. Kokotailo, P. Chu, S. L. Lawton and W. M. Meier. «Synthesis and structure of synthetic zeolite ZSM-11.» *Nature*, **275**(5676) :119–120 (1978).
- [145] D. M. Bibby, N. B. Milestone and L. P. Aldbridge. «Silicalite-2, a silica analog of the aluminosilicate zeolite ZSM-11.» *Nature*, **280**(5724) :664–665 (1979).
- [146] O. Terasaki, T. Ohsuna, H. Sakuma, D. Watanabe, Y. Nakagawa and R. Medrud. «Direct observation of "Pure MEL type" zeolite.» *Chemistry of Materials*, **8**(2) :463–468 (1996).
- [147] S. A. I. Barri, G. W. Smith, D. White and D. Young. «Structure of theta-1, the first unidimensional medium-pore high-silica zeolite.» *Nature*, **312**(5994) :533–534 (1984).
- [148] R. M. Highcock, G. W. Smith and D. Wood. «Structure of the new zeolite theta-1 determined from X-Ray-powder data.» *Acta Crystallographica Section C*, **41** :1391–1394 (1985).
- [149] Z. Papiz, S. J. Andrews, A. M. Damas, M. M. Harding and R. M. Highcock. «Structure of the zeolite theta-1 - Redetermination using single-crystal synchrotron-radiation data.» *Acta Crystallographica Section C*, **46** :172–173 (1990).
- [150] B. Marler. «Silica-ZSM-22 : synthesis and single crystal structure refinement.» *Zeolites*, **7**(5) :393–397 (1987).
- [151] P. A. Vaughan. «Crystal structure of zeolite ferrierite.» *Acta Crystallographica*, **21** :983–990 (1966).
- [152] H. Gies and R. P. Gunawardane. «One-step synthesis, properties and crystal structure of aluminum-free ferrierite.» *Zeolites*, **7**(5) :442–445 (1987).
- [153] R. E. Morris, S. J. Weigel, N. J. Henson, L. M. Bull, M. T. Janicke, B. F. Chmelka and A. K. Cheetham. «A synchrotron X-Ray diffraction, ²⁹Si MAS-NMR, and computational study of the siliceous form of zeolite ferrierite.» *Journal of the American Chemical Society*, **116**(26) :11849–11855 (1994).
- [154] I. J. Pickering, P. J. Maddox, J. M. Thomas and A. K. Cheetham. «A neutron powder diffraction analysis of potassium-exchanged ferrierite.» *Journal of Catalysis*, **119**(1) :261–265 (1989).
- [155] R. Gramlich-Meier, W. M. Meier and B. K. Smith. «On faults in the framework structure of the zeolite ferrierite.» *Zeitschrift für Kristallographie*, **169**(1-4) :201–210 (1984).

- [156] J. Haggin. «Catalyst provides new route to isobutene.» *Chemical & Engineering News*, **71**(43) :30–& (1993).
- [157] K. Eguchi, T. Tokiai, Y. Kimura and H. Arai. «High-pressure catalytic hydration of olefins over various proton-exchanged zeolites.» *Chemistry Letters*, **4** :567–570 (1986).
- [158] C. L. Kibby, A. J. Perrotta and F. E. Massoth. «Composition and catalytic properties of synthetic ferrierite.» *Journal of Catalysis*, **35**(2) :256–272 (1974).
- [159] D. Seddon. «Selectivity for para-xylene in the isomerization of xylenes catalyzed by zeolites with 10-ring windows.» *Journal of Catalysis*, **98**(1) :1–6 (1986).
- [160] I. D. Harrison, H. F. Leach and D. A. Whan. «Comparison of the shape selective properties of ferrierite, ZSM-5 and ZSM-11.» *Zeolites*, **7**(1) :21–27 (1987).
- [161] H. Rastelli, B. M. Lok, J. A. Duisman, D. E. Earls and J. T. Mullhaupt. «Characterization of zeolitic acidity. 1. The cracking of 2 mole percent normal-butane over a fixed zeolite bed.» *Canadian Journal of Engineering*, **60**(1) :44–49 (1982).
- [162] D. W. Breck and N. A. Acara. «Crystalline zeolite I.» (1965). US patent n°3,216,789.
- [163] Y. P. Menshikov. «Perliaite, $K_9Na(Ca,Sr)Al_{12}Si_{24}O_{72},15H_2O$, a new potassium zeolite from the Khibini massif.» *Zap. Vses. Mineral. O-va*, **113** :607–612 (1984).
- [164] G. Artioli and A. Kvik. «Synchrotron X-Ray rietveld study of perliaite, the natural counterpart of synthetic zeolite-L.» *European Journal of Mineralogy*, **2**(6) :749–759 (1990).
- [165] R. M. Barrer and H. Villiger. «The crystal structure of the synthetic zeolite L.» *Zeitschrift für Kristallographie*, **128** :352–370 (1969).
- [166] C. Baerlocher and R. M. Barrer. «The structure of the synthetic zeolite (K, Ba)-G, L.» *Zeitschrift für Kristallographie*, **136** :245–254 (1972).
- [167] T. Takaishi. «Ordered distribution of aluminum or gallium atoms in zeolite-L.» *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **84** :2967–2977 (1988).
- [168] R. J. Haiüy. *Traité de minéralogie*. Chez Louis (1801).
- [169] W. H. Taylor. «The crystal structure of analcite $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$.» *Zeitschrift für Kristallographie*, **74** :1–19 (1930).
- [170] F. Mazzi and E. Galli. «Is each analcime different ?» *American Mineralogist*, **63**(5-6) :448–460 (1978).
- [171] R. C. Rouse and D. R. Peacor. «Crystal structure of the zeolite mineral goosecreekite, $CaAl_2Si_6O_{16} \cdot 5H_2O$.» *American Mineralogist*, **71**(11-12) :1494 (1986).
- [172] M. H. Klaproth. «Chemische untersuchung des natroliths.» *Geschichte Naturforschender Freunde zu Berlin, Neue Schiften*, **4** :243–248 (1803).
- [173] H. Ghobarkar and O. Schaef. «The morphology of hydrothermally synthesized natrolite.» *Crystal Research and Technology*, **31** :K54–57 (1996).
- [174] H. Ghobarkar and O. Schaef. «The morphology of hydrothermally synthesized scolecite.» *Crystal Research and Technology*, **31** :K70–72 (1996).
- [175] H. Ghobarkar and O. Schaef. «The morphology of hydrothermally synthesized mesolite.» *Crystal Research and Technology*, **31** :K67–69 (1996).
- [176] L. Pauling. «The structure of some sodium and calcium aluminosilicates.» *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **16**(7) :453–459 (1930).
- [177] W. H. Taylor, C. A. Week and W. W. Jackson. «The structures of fibrous zeolites.» *Zeitschrift für Kristallographie*, **84** :373–398 (1933).

- [178] E. Stuckenschmidt, W. Joswig, W. H. Baur and W. Hofmeister. «Scolecite, part I : Refinement of high-order data, separation of internal and external vibrational amplitudes from displacement parameters.» *Physics and Chemistry of Minerals*, **24**(6) :403–410 (1997).
- [179] S. Sklenak, J. Dedecek, C. Li, B. Wichterlova, V. Gabova, M. Sierka and J. Sauer. «Aluminum siting in Silicon-Rich zeolite frameworks : A combined High-Resolution²⁷Al-NMR spectroscopy and quantum mechanics/molecular mechanics study of ZSM-5.» *Angewandte Chemie International Edition*, **46**(38) :7286–7289 (2007).
- [180] M. Jeffroy, A. H. Fuchs and A. Boutin. «Structural changes in nanoporous solids due to fluid adsorption : thermodynamic analysis and Monte Carlo simulations.» *Chemical Communications*, **28** :3275–3277 (2008).
- [181] M. Jeffroy, E. Borissenko, A. Boutin, F. Porcher, M. Souhassou and A. H. Fuchs. *article en préparation* (2008).
- [182] C. Dellago, P. G. Bolhuis and P. L. Geissler. «Transition path sampling.» *Advances in Chemical Physics*, **123** :1–78 (2002).
- [183] A. Laio and M. Parrinello. «Escaping free-energy minima.» *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **99**(20) :12562–12566 (2002).
- [184] A. W. Rosenbluth, N. Metropolis and A. H. Teller. «Equation of states calculations by fast computing machines.» *Journal of Chemical Physics*, **21**(6) :1087–1092 (1953).
- [185] M. Creutz. «Microcanonical Monte Carlo simulation.» *Physical Review Letters*, **50**(19) :1411–1414 (1983).
- [186] F. Leroy, B. Rousseau and A. H. Fuchs. «Self-diffusion of n-alkanes in silicalite using molecular dynamics simulation : A comparison between rigid and flexible frameworks.» *Physical Chemistry Chemical Physics*, **6**(4) :775–783 (2004).
- [187] N. A. Ramsahye and R. G. Bell. «Calculating the energy barriers to sodium cation motion through the six-rings of zeolite Y.» *Microporous and Mesoporous Materials*, **109**(1-3) :405–412 (2008).
- [188] F. X. Coudert, M. Jeffroy, A. H. Fuchs, A. Boutin and C. Mellot-Draznieks. «Thermodynamics of Guest-Induced structural transitions in hybrid organic- inorganic frameworks.» *Journal of the American Chemical Society*, **130**(43) :14294–14302 (2008).
- [189] R. M. Shroll and D. E. Smith. «Molecular dynamics simulations in the grand canonical ensemble : Application to clay mineral swelling.» *Journal of Chemical Physics*, **111** :9025–9033 (1999).
- [190] S. Boinepalli and P. Attard. «Grand canonical molecular dynamics.» *Journal of Chemical Physics*, **119**(24) :12769–12775 (2003).
- [191] H. Eslami and F. Muller-Plathe. «Molecular dynamics simulation in the grand canonical ensemble.» *Journal of Computational Chemistry*, **28**(10) :1763–1773 (2007).
- [192] P. L. Llewellyn, G. Maurin, T. Devic, S. Loera-Serna, N. Rosenbach, C. Serre, S. Bourrelly, P. Horcajada, Y. Filinchuk and G. Férey. «Prediction of the conditions for breathing of metal organic framework materials using a combination of X-ray powder diffraction, microcalorimetry, and molecular simulation.» *Journal of the American Chemical Society*, **130**(38) :12808–12814 (2008).
- [193] J. K. Brennan and W. G. Madden. «Phase coexistence curves for Off-Lattice Polymer/Solvent mixtures : Gibbs-Ensemble simulations.» *Macromolecules*, **35**(7) :2827–2834 (2002).

- [194] B. Mehlig, D. W. Heermann and B. M. Forrest. «Hybrid Monte Carlo method for condensed-matter systems.» *Physical Review B*, **45**(2) :679–685 (1992).
- [195] C. Pangali, M. Rao and B. J. Berne. «On a novel Monte Carlo scheme for simulating water and aqueous solutions.» *Chemical Physics Letters*, **55** :413–417 (1978).
- [196] F. Siperstein, A. L. Myers and O. Talu. «Long range corrections for computer simulations of adsorption.» *Molecular Physics*, **100**(13) :2025–2030 (2002).
- [197] V. Lachet. *Simulation moléculaire de l'adsorption sélective des isomères du xylène dans les faujasites*. Ph.D. thesis, Université Paris Sud (1998).
- [198] V. Lachet, A. Boutin, B. Tavitian and A. H. Fuchs. «Grand canonical Monte Carlo simulations of adsorption of mixtures of xylene molecules in faujasite zeolites.» *Faraday Discussions*, 307–323 (1997).
- [199] R. H. Swendsen and J. S. Wang. «Replica Monte Carlo simulation of spin-glasses.» *Physical Review Letters*, **57**(21) :2607–2609 (1986).
- [200] K. Hukushima and K. Nemoto. «Exchange Monte Carlo method and application to spin glass simulations.» *Journal of the Physical Society of Japan*, **65**(6) :1604–1608 (1996).
- [201] M. Falcioni and M. W. Deem. «A biased Monte Carlo scheme for zeolite structure solution.» *Journal of Chemical Physics*, **110** :1754 (1999).
- [202] Q. Yan and J. J. de Pablo. «Hyper-parallel tempering Monte Carlo : Application to the Lennard-Jones fluid and the restricted primitive model.» *Journal of Chemical Physics*, **111** :9509 (1999).
- [203] Q. Yan and J. J. de Pablo. «Hyperparallel tempering Monte Carlo simulation of polymeric systems.» *Journal of Chemical Physics*, **113** :1276 (2000).
- [204] A. Bunker and B. Duenweg. «Parallel excluded volume tempering for polymer melts.» *Physical Review E*, **63**(1) :16701 (2000).
- [205] D. A. Kofke. «On the acceptance probability of replica-exchange Monte Carlo trials.» *Journal of Chemical Physics*, **117**(15) :6911 (2002).
- [206] L. Verlet. «Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones fluid.» *Physical Review*, **159** :98–103 (1967).
- [207] C. W. Gear. *Numerical initial value problems in ordinary differential equations*. Prentice Hall PTR Upper Saddle River, NJ, USA (1971).
- [208] R. W. Hockney. «The potential calculation and some applications.» *Methods in Computational Physics*, **9**(136-211) (1970).
- [209] D. Potter. *Computational physics*. Wiley New York (1973).
- [210] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens and K. R. Wilson. «A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : Application to small water clusters.» *Journal of Chemical Physics*, **76** :637–649 (1982).
- [211] H. C. Andersen. «Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature.» *Journal of Chemical Physics*, **72** :2384–2393 (1980).
- [212] S. Nose. «A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods.» *Journal of Chemical Physics*, **81** :511–519 (1984).
- [213] S. Nosé. «A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble.» *Molecular Physics*, **100**(1) :191–198 (2002).

- [214] W. G. Hoover. «Constant-pressure equations of motion.» *Physical Review A*, **34**(3) :2499–2500 (1986).
- [215] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola and J. R. Haak. «Molecular dynamics with coupling to an external bath.» *Journal of Chemical Physics*, **81**(8) :3684–3690 (1984).
- [216] D. J. Evans. «On the representation of orientation space.» *Molecular Physics : An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, **34**(2) :317–325 (1977).
- [217] D. J. Evans and S. Murad. «Singularity free algorithm for molecular dynamics simulation of rigid polyatomics.» *Molecular Physics : An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, **34**(2) :327–331 (1977).
- [218] D. Fincham. «Leapfrog rotational algorithms.» *Molecular Simulation*, **8**(3) :165–178 (1992).
- [219] W. Smith. *DLPOLY-2 User Manual* (2008).
- [220] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford University Press (1989).
- [221] M. B. Doran and I. J. Zucker. «Higher order multipole three-body Van der Waals interactions and stability of rare gas solids.» *Journal of Physics C : Solid State Physics*, **4**(3) :307–312 (1971).
- [222] J. A. Barker and D. Henderson. «What is "liquid"? Understanding the states of matter.» *Reviews of Modern Physics*, **48**(4) :587–671 (1976).
- [223] F. Fernandez-Alonso, R. J. M. Pellenq and D. Nicholson. «The role of 3-body interactions in the adsorption of argon in Silicalite-1.» *Molecular Physics*, **86**(5) :1021–1030 (1995).
- [224] B. Guillot. «A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simulations on water.» *Molecular Liquids. Water at the New Millenium*, **101**(1-3) :219–260 (2002).
- [225] J. R. Hill and J. Sauer. «Molecular mechanics potential for silica and zeolite catalysts based on ab-initio calculations. 1. Dense and microporous silica.» *Journal of Physical Chemistry*, **98**(4) :1238–1244 (1994).
- [226] S. Grigoras and T. H. Lane. «Molecular mechanics parameters for organo-silicon compounds calculated from ab-initio computations.» *Journal of Computational Chemistry*, **9**(1) :25–39 (1988).
- [227] J. C. White and A. C. Hess. «An examination of the electrostatic potential of silicalite using periodic Hartree-Fock theory.» *Journal of Physical Chemistry*, **97**(34) :8703–8706 (1993).
- [228] A. V. Larin and D. P. Vercauteren. «Approximation of Mulliken charges for the silicon atoms of all-siliceous zeolites.» *International Journal of Inorganic Materials*, **1**(3-4) :201–207 (1999).
- [229] R. Dovesi, C. Pisani, C. Roetti and B. Silvi. «The electronic structure of alpha-quartz - A periodic Hartree-Fock calculation.» *Journal of Chemical Physics*, **86**(12) :6967–6971 (1987).
- [230] B. J. Teppen, K. Rasmussen, P. M. Bertsch, D. M. Miller and L. Schafer. «Molecular dynamics modeling of clay minerals .1. Gibbsite, kaolinite, pyrophyllite, and beidellite.» *Journal of Physical Chemistry B*, **101**(9) :1579–1587 (1997).

- [231] B. W. H. van Beest, G. J. Kramer and R. A. van Santen. «Force-Fields for silicas and aluminophosphates based on ab-initio calculations.» *Physical Review Letters*, **64**(16) :1955–1958 (1990).
- [232] A. Kyrilidis, S. J. Cook, A. K. Chakraborty, A. T. Bell and D. N. Theodorou. «Electronic-structure calculations of ammonia adsorption in H-ZSM-5 zeolites.» *Journal of Physical Chemistry*, **99**(5) :1505–1515 (1995).
- [233] J. Terra and D. E. Ellis. «Electronic structure, chemical bonding, and hyperfine parameters in layered silicates.» *Physical Review B*, **56**(4) :1834–1847 (1997).
- [234] K. A. van Genechten and W. J. Mortier. «Influence of the structure type on the intrinsic framework electronegativity and charge-distribution in zeolites with SiO₂ composition.» *Zeolites*, **8**(4) :273–283 (1988).
- [235] L. Uytterhoeven, W. J. Mortier and P. Geerlings. «Charge-distribution and effective electronegativity of aluminophosphate frameworks - Influence of the structure type.» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **50**(5) :479–486 (1989).
- [236] G. J. Kramer, N. P. Farragher, B. W. H. van Beest and R. A. van Santen. «Interatomic force fields for silicas, aluminophosphates, and zeolites : Derivation based on ab initio calculations.» *Physical Review B*, **43**(6) :5068–5080 (1991).
- [237] H. Heinz and U. W. Suter. «Atomic charges for classical simulations of polar systems.» *Journal of Physical Chemistry B*, **108**(47) :18341–18352 (2004).
- [238] E. L. Belokoneva, Y. K. Gubina, J. B. Forsyth and P. J. Brown. «The charge-density distribution, its multipole refinement and the antiferromagnetic structure of diopside, Cu₆[Si₆O₁₈].6H₂O.» *Physics and Chemistry of Minerals*, **29**(6) :430–438 (2002).
- [239] N. Thong and D. Schwarzenbach. «Use of electric-field gradient calculations in charge-density refinements. 2. Charge-density refinement of the low-quartz structure of aluminum phosphate.» *Acta Crystallographica Section A*, **35** :658–664 (1979).
- [240] F. Porcher. *Cristallographie très haute résolution et propriétés électrostatiques de monocristaux de zéolithes A et X déshydratées*. Ph.D. thesis, Université Henry Poincaré, Nancy 1, France (1998).
- [241] N. A. Ramsahye and R. G. Bell. «Cation mobility and the sorption of chloroform in zeolite NaY : molecular dynamics study.» *Journal of Physical Chemistry B*, **109**(10) :4738–4747 (2005).
- [242] G. Maurin, P. Senet, S. Devautour, P. Gaveau, F. Henn, V. E. van Doren and J. C. Giuntini. «Combining the Monte Carlo technique with ²⁹Si NMR spectroscopy : Simulations of cation locations in zeolites with various Si/Al ratios.» *Journal of Physical Chemistry B*, **105**(38) :9157–9161 (2001).
- [243] G. Maurin, R. G. Bell, S. Devautour, F. Henn and J. C. Giuntini. «Modeling the effect of hydration in zeolite Na⁺-Mordenite.» *Journal of Physical Chemistry B*, **108**(12) :3739–3745 (2004).
- [244] P. Demontis, G. B. Suffritti, S. Quartieri, E. S. Fois and A. Gamba. «Molecular dynamics studies on zeolites. 3. Dehydrated zeolite a.» *Journal of Physical Chemistry*, **92**(4) :867–871 (1988).
- [245] C. Abrioux, B. Coasne, G. Maurin, F. Henn, A. Boutin, A. D. Lella, C. Nieto-Draghi and A. H. Fuchs. «A molecular simulation study of the distribution of cation in zeolites.» *Adsorption - Journal of the international adsorption society*, **14**(4-5) :743–754 (2008).

- [246] C. Abrioux, B. Coasne, G. Maurin, F. Henn, M. Jeffroy and A. Boutin. «Cation behavior in faujasite zeolites upon water adsorption : A combination of Monte Carlo and Molecular Dynamics simulations.» *Journal of Physical Chemistry C*, **113**(24) :10696–10705 (2009).
- [247] A. H. Fuchs and A. K. Cheetham. «Adsorption of guest molecules in zeolitic materials : Computational aspects.» *Journal of Physical Chemistry B*, **105**(31) :7375–7383 (2001).
- [248] P. W. Fowler and N. C. Pyper. «In crystal ionic polarizabilities derived by combining experimental and ab-initio results.» *Proceedings of the Royal Society of London series A - Mathematical*, **398**(1815) :377–393 (1985).
- [249] P. W. Fowler and P. A. Madden. «In-crystal polarizabilities of alkali and halide ions.» *Physical Review B*, **29**(2) :1035–1042 (1984).
- [250] D. E. Smith and L. X. Dang. «Computer simulations of NaCl association in polarizable water.» *Journal of Chemical Physics*, **100**(5) :3757–3766 (1994).
- [251] W. L. Jorgensen and J. D. Madura. «Temperature and size dependence for Monte Carlo simulations of TIP4P water.» *Molecular Physics*, **56**(6) :1381–1392 (1985).
- [252] N. Desbiens, I. Demachy, A. H. Fuchs, H. Kirsch-Rodeschini, M. Soulard and J. Patarin. «Water condensation in hydrophobic nanopores.» *Angewandte Chemie International Edition*, **44** :5310–5313 (2005).
- [253] F. Cailliez, M. Trzpit, M. Soulard, I. Demachy, A. Boutin, J. Patarin and A. H. Fuchs. «Thermodynamics of water intrusion in nanoporous hydrophobic solids.» *Physical Chemistry Chemical Physics*, **10**(32) :4817–4826 (2008).
- [254] F. Cailliez, G. Stirnemann, A. Boutin, I. Demachy and A. H. Fuchs. «Does water condense in hydrophobic cavities ? A molecular simulation study of hydration in heterogeneous nanopores.» *Journal of Physical Chemistry C*, **112**(28) :10435–10445 (2008).
- [255] H. W. Horn, W. C. Swope, J. W. Pitera, J. D. Madura, T. J. Dick, G. L. Hura and T. Head-Gordon. «Development of an improved four-site water model for biomolecular simulations : TIP4P-Ew.» *Journal of Chemical Physics*, **120**(20) :9665–9678 (2004).
- [256] J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. G. Fernandez and C. Vega. «A potential model for the study of ices and amorphous water : TIP4P/Ice.» *Journal of Chemical Physics*, **122**(23) :234511–234519 (2005).
- [257] J. L. F. Abascal and C. Vega. «A general purpose model for the condensed phases of water : TIP4P/2005.» *Journal of Chemical Physics*, **123**(23) :234505–234522 (2005).
- [258] M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen. «A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions.» *Journal of Chemical Physics*, **112**(20) :8910–8922 (2000).
- [259] W. L. Jorgensen and T. B. Nguyen. «Monte Carlo simulations of the hydration of substituted benzenes with OPLS potential functions.» *Journal of Computational Chemistry*, **14**(2) :195–205 (1993).
- [260] P. P. Ewald. «Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale.» *Annalen der Physik*, **369**(3) :253–287 (1921).
- [261] J. W. Eastwood and R. W. Hockney. «Shaping the force law in two-dimensional particle-mesh models.» *Journal of Computational Physics*, **16**(4) :342–359 (1974).
- [262] T. Darden, D. York and L. Pedersen. «Particle mesh Ewald : An N.log(N) method for Ewald sums in large systems.» *Journal of Chemical Physics*, **98**(12) :10089–10092 (1993).

- [263] R. W. Neuzil. «Aromatic hydrocarbon separation by adsorption.» (1971). US patent n°3,558,730.
- [264] S. Kulprathipanja. «Process for the adsorptive separation of metaxylene from aromatic hydrocarbons.» (1995). U.S. Classification : 5,900,523 ; International Classification : C07C7/12.
- [265] J. C. Moise and J. P. Bellat. «Effect of preadsorbed water on the adsorption of p-xylene and m-xylene mixtures on BaX and BaY zeolites.» *Journal of Physical Chemistry B*, **109**(36) :17239–17244 (2005).
- [266] J. Bellat, C. Paulin, M. Jeffroy, A. Boutin, J. Paillaud, J. Patarin, A. Di Lella and A. H. Fuchs. «Unusual hysteresis loop in the Adsorption-Desorption of water in NaY zeolite at very low pressure.» *Journal of Physical Chemistry C*, **113**(19) :8287–8295 (2009).
- [267] M. H. Simonot-Grange, A. Elm'Chaouri, G. Weber, P. Dufresne, F. Raatz and J. F. Joly. «Characterization of the dealumination effect into H-faujasites by adsorption : Part 1. The water molecule as a structural aluminum ion selective probe.» *Zeolites*, **12**(2) :155–159 (1992).
- [268] O. N. Kabanova, T. S. Yakubov and V. V. Serpinskii. «Low-pressure hysteresis in the cyclopentane-activated charcoal system.» *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*, **37**(7) :1311–1314 (1988).
- [269] S. P. Vnukov and K. S. Uspenskaya. «Low-pressure hysteresis in active carbons modified by pyrocarbon.» *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*, **39**(1) :1–4 (1990).
- [270] L. Gales, A. Mendes and C. Costa. «Hysteresis in the cyclic adsorption of acetone, ethanol and ethyl acetate on activated carbon.» *Carbon*, **38**(7) :1083–1088 (2000).
- [271] A. Elm'chaouri and M. H. Simonot-Grange. «Données expérimentales d'adsorption du système H₂O(g)/montmorillonite sodique de Camp-Berteau et modélisation.» *Thermochimica Acta*, **249** :21–40 (1995).
- [272] A. Elm'chaouri, M. H. Simonot-Grange and R. Mahboub. «Water vapour adsorption onto Ca²⁺ Camp-Berteau montmorillonite and comparison with properties of Na⁺ sample.» *Thermochimica Acta*, **421**(1-2) :193–201 (2004).
- [273] A. V. Tvardovski, A. A. Fomkin, Y. I. Tarasevich and A. I. Zhukova. «Sorptive deformation of Organo-Substituted laminar silicates and hysteresis phenomena.» *Journal of Colloid and Interface Science*, **241**(2) :297–301 (2001).
- [274] F. Toribio, J. P. Bellat, P. H. Nguyen and M. Dupont. «Adsorption of water vapor by poly(styrenesulfonic acid) sodium salt : isothermal and isobaric adsorption equilibria.» *Journal of Colloid and Interface Science*, **280**(2) :315–321 (2004).
- [275] M. Bakass, J. P. Bellat, A. Mokhlisse and G. Bertrand. «The adsorption of water vapor on super absorbent product at low temperatures and low mass.» *Journal of Applied Polymer Science*, **100**(2) :1450–1456 (2006).
- [276] P. Ungerer, C. Beauvais, J. Delhommelle, A. Boutin, B. Rousseau and A. H. Fuchs. «Optimization of the anisotropic united atoms intermolecular potential for n-alkanes.» *Journal of Chemical Physics*, **112**(12) :5499–5510 (2000).
- [277] V. Lachet, A. Boutin, B. Tavitian and A. H. Fuchs. «Computational study of p-xylene/m-xylene mixtures adsorbed in NaY zeolite.» *Journal of Physical Chemistry B*, **102**(46) :9224–9233 (1998).

- [278] V. Lachet, S. Buttefey, A. Boutin and A. H. Fuchs. «Molecular simulation of adsorption equilibria of xylene isomer mixtures in faujasite zeolites. a study of the cation exchange effect on adsorption selectivity.» *Physical Chemistry - Chemical Physics*, **3**(1) :80–86 (2001).
- [279] J. C. Moise. *Équilibres de coadsorption du p-xylène et du m-xylène par les zéolithes X et Y. Effet du cation compensateur, de la température et du taux d'hydratation de la zéolithe sur la sélectivité d'adsorption*. Ph.D. thesis, Université de Bourgogne, Dijon (1999).
- [280] H. Tournier. *Étude expérimentale et modélisation des équilibres d'adsorption compétitive d'aromatiques en phase liquide sur des faujasites X et Y*. Ph.D. thesis, Université de Bourgogne, Dijon (2000).
- [281] D. Bajpai and V. K. Tyagi. «Laundry detergents : an overview.» *Journal of Oleo Science*, **56**(7) :327–340 (2007).
- [282] A. Llenado. «Use of sodium type a zeolite in laundry detergents.» In «Proceedings of the Sixth International Zeolite Conference, Butterworths,» 940–956 (1984).
- [283] F. M. Higgins, G. W. Watson and S. C. Parker. «Effect of lattice relaxation on cation exchange in zeolite a using computer simulation.» *Journal of Physical Chemistry B*, **101**(48) :9964–9972 (1997).
- [284] S. Murad, W. Jia and M. Krishnamurthy. «Ion-exchange of monovalent and bivalent cations with NaA zeolite membranes : a molecular dynamics study.» *Molecular Physics*, **102**(19-20) :2103–2112 (2004).
- [285] S. Murad, W. Jia and M. Krishnamurthy. «Molecular simulations of ion exchange in NaA zeolite membranes.» *Chemical Physics Letters*, **369**(3-4) :402–408 (2003).
- [286] R. M. Barrer, L. V. C. Rees and D. J. Ward. «Thermochemistry and Thermodynamics of Ion Exchange in a Crystalline Exchange Medium.» *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, **273**(1353) :180–197 (1963).
- [287] H. S. Sherry. «Ion-exchange properties of zeolites. IV. Alkaline earth ion exchange in the synthetic zeolites Linde X and Y.» *Journal of Physical Chemistry*, **72**(12) :4086–4094 (1968).
- [288] E. Dooryhee, C. R. A. Catlow, J. W. Couves, P. J. Maddox, J. M. Thomas, G. N. Greaves, A. T. Steel and R. P. Townsend. «A study of cation environment and movement during dehydration and reduction of nickel-exchanged zeolite Y by X-ray absorption and diffraction.» *Journal of Physical Chemistry*, **95**(11) :4514–4521 (1991).
- [289] P. B. Peapples-Montgomery and K. Seff. «Synthesis of fully dehydrated fully Zn²⁺-exchanged zeolite Y and its crystal structure determined by pulsed-neutron diffraction.» *Journal of Physical Chemistry*, **96**(14) :5962–5965 (1992).
- [290] M. L. Costenoble, W. J. Mortier and J. B. Uytterhoeven. «Location of cations in synthetic zeolites X and Y. Part 6. Influence of X-ray irradiation on the location of exchangeable cations.» *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, **74** :477–483 (1978).
- [291] J. M. Bennett and J. V. Smith. «Positions of cations and molecules in zeolites with the faujasite-type framework III hydrated Ca-exchanged faujasite.» *Materials Research Bulletin*, **3**(12) :933–940 (1968).
- [292] H. S. Sherry. «The Ion-Exchange properties of zeolites. I. Univalent ion exchange in synthetic faujasite.» *Journal of Physical Chemistry*, **70**(4) :1158–1168 (1966).
- [293] P. Sindzingre, G. Ciccotti, C. Massobrio and D. Frenkel. «Partial enthalpies and related quantities in mixtures from computer simulation.» *Chemical Physics Letters*, **136** :35–41 (1987).

- [294] P. Sindzingre, C. Massobrio, G. Ciccotti and D. Frenkel. «Calculation of partial enthalpies of an argon-krypton mixture by NPT molecular dynamics.» *Chemical physics*, **129**(2) :213–224 (1989).
- [295] B. Widom. «Some topics in the theory of fluids.» *Journal of Chemical Physics*, **39**(11) :2808 (1963).
- [296] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulation : from algorithms to applications*. Academic Pr (2002).
- [297] L. X. Dang and D. E. Smith. «Molecular dynamics simulations of aqueous ionic clusters using polarizable water.» *Journal of Chemical Physics*, **99**(9) :6950–6956 (1993).
- [298] L. X. Dang. «Mechanism and thermodynamics of ion selectivity in aqueous-solutions of 18-crown-6 ether - A molecular-dynamics study.» *Journal of the American Chemical Society*, **117**(26) :6954–6960 (1995).
- [299] H. Herden, W. D. Einicke, R. Schöllner, W. J. Mortier, L. R. Gellens and J. B. Uytterhoeven. «Location of Li-ions in synthetic zeolites X and Y.» *Zeolites*, **2**(2) :131–134 (1982).
- [300] C. Forano, R. C. T. Slade, E. K. Andersen, I. G. K. Andersen and E. Prince. «Neutron diffraction determination of full structures of anhydrous LiX and LiY zeolites.» *Journal of Solid State Chemistry*, **82**(1) :95–102 (1989).
- [301] J. Gaines and H. C. Thomas. «Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption.» *Journal of Chemical Physics*, **21**(4) :714–718 (1953).
- [302] R. H. Stokes and B. J. Levien. «The osmotic and activity coefficients of zinc nitrate, zinc perchlorate and magnesium perchlorate. Transference numbers in zinc perchlorate solutions.» *Journal of the American Chemical Society*, **68**(2) :333–337 (1946).
- [303] R. A. Robinson. «The water activities of lithium chloride solutions up to high concentrations at 25°C.» *Transactions of the Faraday Society*, **41** :756–758 (1945).
- [304] H. S. Harned and M. A. Cook. «The thermodynamics of aqueous potassium chloride solutions from electromotive force measurements.» *Journal of the American Chemical Society*, **59**(7) :1290–1292 (1937).
- [305] H. S. Harned and B. B. Owen. *The physical chemistry of electrolytic solutions*. Reinhold Pub. Corp. (1963).
- [306] E. F. Vansant and J. B. Uytterhoeven. «Ion exchange in synthetic zeolites. Part 2.- Thermodynamic formalism for incomplete exchange.» *Transactions of the Faraday Society*, **67** :2961–2969 (1971).
- [307] L. L. Ames Jr. «Some zeolite equilibria with alkali metal cations.» *American Mineralogist*, **49** :127–145 (1964).
- [308] W. Lowenstein. «The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates.» *American Mineralogist*, **39** :92–96 (1954).
- [309] S. E. Tarling, P. Barnes and J. Klinowski. «The structure and Si,Al distribution of the ultramarines.» *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, **44**(2) :128–135 (1988).
- [310] P. Massiani, F. Fajula, F. Figueras and J. Sanz. «²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR study of the distribution of Si and Al atoms in various forms of synthetic zeolite omega.» *Zeolites*, **8**(4) :332–337 (1988).

- [311] J. M. Newsam. «Aluminum partitioning in zeolite-L.» *Journal of the Chemical Society - Chemical Communication*, **2** :123–124 (1987).
- [312] A. Alberti, G. Gottardi and T. Lai. «The determination of (Si,Al) distribution in zeolites.» In D. Barhomeuf, E. G. Derouane and W. Hölderich, editors, «Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves : Relationship Between the Physicochemical Properties of Zeolitic Systems and Their Low Dimensionality,» 145–156. Plenum Press (1990).
- [313] O. H. Han, C. S. Kim and S. B. Hong. «Direct evidence for the nonrandom nature of Al substitution in zeolite ZSM-5 : an investigation by ^{27}Al MAS and MQ MAS NMR.» *Angewandte Chemie International Edition*, **41**(3) :469–472 (2002).
- [314] B. H. Wouters, T. Chen, A. M. Goossens, J. A. Martens and P. J. Grobet. «Determination of the $\text{Al}_{\text{T}1}/\text{Al}_{\text{T}2}$ ratio in MAZ zeolites using line shapes of MQ MAS NMR.» *Journal of Physical Chemistry B*, **103**(38) :8093–8096 (1999).
- [315] C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, G. J. Kennedy, J. D. Graham, R. S. Ozubko, W. J. Murphy, A. Bothner-By, J. Dadok and A. S. Chesnick. «Detailed interpretation of the ^{29}Si and ^{27}Al high-field MAS NMR spectra of zeolites offretite and omega.» *Zeolites*, **5**(3) :179–183 (1985).
- [316] H. Himei, M. Yamadaya, Y. Oumi, M. Kubo, A. Stirling, R. Vetrivel, E. Broclawik and A. Miyamoto. «The distribution of framework aluminum atoms and extraframework exchanged cations in faujasite as studied by molecular dynamics, NMR simulation, neutron diffraction simulation and computer graphics.» *Microporous Materials*, **7**(5) :235–242 (1996).
- [317] J. Sanz, C. P. Herrero and J. L. Robert. «Distribution of Si and Al in clintonites : A combined NMR and Monte Carlo study.» *Journal of Physical Chemistry B*, **107**(33) :8337–8342 (2003).
- [318] I. Deroche, G. Maurin, P. L. Llewellyn, M. Castro and P. A. Wright. «Silicon distribution in SAPO materials : A computational study of STA-7 combined to ^{29}Si MAS NMR spectroscopy.» *Microporous and Mesoporous Materials*, **107**(3) :268–275 (2008).
- [319] M. Kato, K. Itabashi, A. Matsumoto and K. Tsutsumi. «Characteristics of MOR-Framework zeolites synthesized in Fluoride-Containing media and related ordered distribution of Al atoms in the framework.» *Journal of Physical Chemistry B*, **107**(8) :1788–1797 (2003).
- [320] T. I. Koranyi and J. B. Nagy. «Distribution of aluminum in different periodical building units of MOR and BEA zeolites.» *Journal of Physical Chemistry B*, **109**(33) :15791–15797 (2005).
- [321] M. Derewinski, P. Sarv and A. Mifsud. «Thermal stability and siting of aluminum in isostructural ZSM-22 and Theta-1 zeolites.» *Catalysis Today*, **114**(2-3) :197–204 (2006).
- [322] S. Sklenak, J. Dedecek, C. B. Li, F. Gao, B. Jansang, B. Boekfa, B. Wichterlova and J. Sauer. «Aluminum siting in the ZSM-22 and Theta-1 zeolites revisited : A QM/MM study.» *Collection of the Czechoslovak Chemical Communications*, **73**(6-7) :909–920 (2008).
- [323] P. Sarv, C. Fernandez, J. P. Amoureux and K. Keskinen. «Distribution of tetrahedral aluminum sites in ZSM-5 type zeolites : an ^{27}Al (multi-quantum) magic angle spinning NMR study.» *Journal of Physical Chemistry*, **100** :19223–19226 (1996).

- [324] J. Dedecek, S. Sklenak, C. Li, B. Wichterlova, V. Gabova, J. Brus, M. Sierka and J. Sauer. «Effect of Al-Si-Al and Al-Si-Si-Al pairs in the ZSM-5 zeolite framework on the ^{27}Al NMR spectra. A combined High-Resolution ^{27}Al NMR and DFT/MM study.» *Journal of Physical Chemistry C*, **113**(4) :1447–1458 (2009).
- [325] J. A. van Bokhoven, D. C. Koningsberger, P. Kunkeler and H. van Bekkum. «Influence of steam activation on pore structure and acidity of zeolite Beta : An Al K edge XANES study of aluminum coordination.» *Journal of Catalysis*, **211**(2) :540–547 (2002).
- [326] L. A. Bugaev, J. A. van Bokhoven, V. V. Khrapko, L. A. Avakyan and J. V. Latokha. «Effect of aluminum on the local structure of silicon in zeolites as studied by Si K edge X-ray absorption Near-Edge fine structure : Spectra simulation with a Non-Muffin tin atomic background.» *Journal of Physical Chemistry B*, **113**(14) :4614–4618 (2009).
- [327] J. A. van Bokhoven, A. M. J. van der Eerden and D. C. Koningsberger. «Three-Coordinate aluminum in zeolites observed with in situ X-ray absorption Near-Edge spectroscopy at the Al K-Edge : flexibility of aluminum coordinations in zeolites.» *Journal of the American Chemical Society*, **125**(24) :7435–7442 (2003).
- [328] J. A. van Bokhoven, T. L. Lee, M. Drakopoulos, C. Lamberti, S. Thiss and J. Zegenhagen. «Determining the aluminium occupancy on the active T-sites in zeolites using X-ray standing waves.» *Nature Materials*, **7**(7) :551–555 (2008).
- [329] J. B. Jones. «Al-O and Si-O tetrahedral distances in aluminosilicate framework structures.» *Acta Crystallographica Section B : Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, **24**(3) :355–358 (1968).
- [330] P. H. Ribbe and G. V. Gibbs. «Statistical analysis and discussion of mean Al/Si-O bond distances and the aluminum content of tetrahedra in feldspars.» *American Mineralogist*, **54** :85–94 (1969).
- [331] A. Alberti and G. Gottardi. «The determination of the Al-content in the tetrahedra of framework silicates.» *Zeitschrift für Kristallographie*, **184** :49–61 (1988).
- [332] Y. Oumi, T. Kanai, B. Lu and T. Sano. «Structural and physico-chemical properties of high-silica mordenite.» *Microporous and Mesoporous Materials*, **101**(1-2) :127–133 (2007). International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2006.
- [333] M. Brändle and J. Sauer. «Acidity differences between inorganic solids induced by their framework structure. A combined quantum mechanics molecular mechanics ab initio study on zeolites.» *Journal of the American Chemical Society*, **120**(7) :1556–1570 (1998).
- [334] A. E. Alvarado-Swaisgood, M. K. Barr, P. J. Hay and A. Redondo. «Ab initio quantum chemical calculations of aluminum substitution in zeolite ZSM-5.» *Journal of Physical Chemistry*, **95**(24) :10031–10036 (1991).
- [335] K. P. Schroder, J. C. Sauer, M. Leslie, C. Richard and A. Catlow. «Siting of Al and bridging hydroxyl-groups in ZSM-5 - A computer simulation study.» *Zeolites*, **12**(1) :20–23 (1992).
- [336] A. Redondo and P. J. Hay. «Quantum chemical studies of acid sites in zeolite ZSM-5.» *Journal of Physical Chemistry*, **97**(45) :11754–11761 (1993).
- [337] G. Ricchiardi and J. M. Newsam. «Predicted effects of Site-Specific aluminum substitution on the framework geometry and unit cell dimensions of zeolite ZSM-5 materials.» *Journal of Physical Chemistry B*, **101**(48) :9943–9950 (1997).
- [338] R. Grau-Crespo, A. G. Peralta, A. R. Ruiz-Salvador, A. Gomez and R. Lopez-Cordero. «A computer simulation study of distribution, structure and acid strength of active sites in H-ZSM-5 catalyst.» *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2**(24) :5716–5722 (2000).

- [339] A. R. Ruiz-Salvador, D. W. Lewis, J. Rubayo-Soneira, G. Rodriguez-Fuentes, L. R. Sierra and C. R. A. Catlow. «Aluminum distribution in low Si/Al zeolites : Dehydrated Na-clinoptilolite.» *Journal of Physical Chemistry B*, **102**(43) :8417–8425 (1998).
- [340] Y. M. Channon, C. R. A. Catlow, R. A. Jackson and S. L. Owens. «A computational investigation into the effect of extra framework cations on the structural composition of heulandite-type zeolites.» *Microporous and Mesoporous Materials*, **24**(4-6) :153–161 (1998).
- [341] A. R. Ruiz-Salvador, A. Gomez, D. W. Lewis, G. Rodriguez-Fuentes and L. Montero. «Silicon-aluminium distribution in dehydrated calcium heulandite.» *Physical Chemistry Chemical Physics*, **1**(7) :1679–1685 (1999).
- [342] A. R. Ruiz-Salvador, A. Gomez, D. W. Lewis, C. R. A. Catlow, L. M. Rodriguez-Albelo, L. Montero and G. Rodriguez-Fuentes. «Clinoptilolite-heulandite polymorphism : structural features from computer simulation.» *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2**(8) :1803–1813 (2000).
- [343] A. R. Ruiz-Salvador, N. Almora-Barrios, A. Gomez and D. W. Lewis. «Interplay of water, extra-framework cations and framework atoms in the structure of low-silica zeolites : the case of the natural zeolite goosecreekite as studied by computer simulation.» *Physical Chemistry Chemical Physics*, **9**(4) :521–532 (2007).
- [344] C. M. Soukoulis. «Monte Carlo simulations of zeolites.» *Journal of Physical Chemistry*, **88**(21) :4898–4901 (1984).
- [345] C. P. Herrero. «Short-range order of the silicon/aluminum distribution on the faujasite framework.» *Journal of Physical Chemistry*, **95**(8) :3282–3288 (1991).
- [346] C. P. Herrero, L. Utrera and R. Ramírez. «Long- versus short-range Si, Al ordering in zeolites X and Y.» *Chemical Physics Letters*, **183**(3-4) :199–203 (1991).
- [347] C. P. Herrero and R. Ramírez. «Energetics of cation ordering in the faujasite framework : Monte Carlo simulations.» *Journal of Physical Chemistry*, **96**(5) :2246–2253 (1992).
- [348] C. P. Herrero, L. Utrera and R. Ramirez. «Statistical thermodynamics of Si,Al ordering in aluminosilicate faujasites.» *Physical Review B*, **46**(2) :787–794 (1992).
- [349] C. P. Herrero. «Monte Carlo simulation of the silicon,aluminum distribution in A-type zeolites.» *Journal of Physical Chemistry*, **97**(13) :3338–3343 (1993).
- [350] M. C. Gordillo and C. P. Herrero. «Al, Si ordering in chabazites : A Monte Carlo study.» *Chemical Physics*, **211**(1-3) :81–90 (1996).
- [351] B. Li, P. Sun, Q. Jin, J. Wang and D. Ding. «A simulated annealing study of Si,Al distribution in the omega framework.» *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, **148**(1-2) :189–195 (1999).
- [352] S. B. Hong, S. H. Lee, C. H. Shin, A. J. Woo, L. J. Alvarez, C. M. Zicovich-Wilson and M. A. Camblor. «In situ disorder-order transformation in synthetic gallosilicate zeolites with the NAT topology.» *Journal of the American Chemical Society*, **126**(42) :13742–13751 (2004).
- [353] P. Demontis, E. S. Fois, G. B. Suffritti and S. Quartieri. «Molecular dynamics studies on zeolites. 4. Diffusion of methane in silicalite.» *Journal of Physical Chemistry*, **94**(10) :4329–4334 (1990).
- [354] G. Schimpf, M. Schlenkrich, J. Brickmann and P. Bopp. «Molecular dynamics simulation of zeolite NaY : a study of structure, dynamics, and thermalization of sorbates.» *Journal of Physical Chemistry*, **96**(18) :7404–7410 (1992).

- [355] K. S. Smirnov and D. Bougeard. «A molecular dynamics computer study of window fluctuations in zeolite a.» *Zeolites*, **14**(3) :203–207 (1994).
- [356] P. Demontis and G. B. Suffritti. «Structure and dynamics of zeolites investigated by molecular dynamics.» *Chemical Reviews*, **97**(8) :2845–2878 (1997).
- [357] J. B. Nicholas, A. J. Hopfinger, F. R. Trouw and L. E. Iton. «Molecular modeling of zeolite structure. 2. Structure and dynamics of silica sodalite and silicate force field.» *Journal of the American Chemical Society*, **113**(13) :4792–4800 (1991).
- [358] E. García-Pérez, D. Dubbeldam, B. Liu, B. Smit and S. Calero. «A computational method to characterize framework aluminum in aluminosilicates.» *Angewandte Chemie International Edition*, **46**(1-2) :276–278 (2007).
- [359] B. Liu, E. Garcia-Perez, D. Dubbeldam, B. Smit and S. Calero. «Understanding aluminum location and non-framework ions effects on alkane adsorption in aluminosilicates : A molecular simulation study.» *Journal of Physical Chemistry C*, **111**(28) :10419–10426 (2007).
- [360] D. T. Ding, P. C. Sun, Q. H. Jin, B. H. Li and J. Z. Wang. «Studies of Mordeinite by the Monte Carlo method.» *Zeolites*, **14**(1) :65–73 (1994).
- [361] G. Ooms, R. A. van Santen, C. J. J. D. Ouden, R. A. Jackson and C. R. A. Catlow. «Relative stabilities of zeolitic aluminosilicates.» *Journal of Physical Chemistry*, **92**(15) :4462–4465 (1988).
- [362] T. I. Korányi, K. Föttinger, H. Vinek and J. B. Nagy. «Characterization of aluminium siting in mor and bea zeolites by 27al, 29si nmr and ftir spectroscopy.» In N. Z. J. Cejka and P. Nachtigall, editors, «Molecular Sieves : From Basic Research to Industrial Applications, Proceedings of the 3rd International Zeolite Symposium (3rd FEZA),» volume 158, Part 1 of *Studies in Surface Science and Catalysis*, 765–772. Elsevier (2005).
- [363] S. Ramdas, J. M. Thomas, J. Klinowski, C. A. Fyfe and J. S. Hartman. «Ordering of aluminium and silicon in synthetic faujasites.» *Nature*, **292**(5820) :228–230 (1981).
- [364] J. Klinowski, S. Ramdas, J. M. Thomas, C. A. Fyfe and J. S. Hartman. «A re-examination of Si,Al ordering in zeolites NaX and NaY.» *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, **78**(7) :1025–1050 (1982).
- [365] B. Sulikowski and J. Klinowski. «Dealumination of zeolites with silicon tetrachloride vapour. Part 6. Zeolites Li,Na-X and Li,Na-Y.» *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **86**(1) :199–204 (1990).
- [366] M. Sawa, M. Niwa and Y. Murakami. «Relationship between acid amount and framework aluminium content in mordenite.» *Zeolites*, **10**(6) :532–538 (1990).
- [367] A. Alberti, P. Davoli and G. Vezzalini. «The crystal structure refinement of a natural mordenite.» *Zeitschrift für Kristallographie*, **175** :249–256 (1986).
- [368] L. Fälth and S. Hansen. «Structure of scolecite from Poona, India.» *Acta Crystallographica Section B*, **35**(8) :1877–1880 (1979).
- [369] J. V. Smith, J. J. Pluth, G. Artioli and F. K. Ross. «Neutron and X-ray refinements of scolecite.» In «Proceedings of the 6 thInternational Zeolite Conference,» 842–850 (1984).
- [370] Y. Yokomori, J. Wachsmuth and K. Nishi. «Structure and brønsted acid sites of ferrierite.» *Microporous and Mesoporous Materials*, **50**(2-3) :137–143 (2001).
- [371] M. Kato and T. Hattori. «Ordered distribution of aluminum atoms in analcime.» *Physics and Chemistry of Minerals*, **25**(8) :556–565 (1998).

- [372] V. Subramanian and K. Seff. «A near zero coordinate sodium ion in dehydrated zeolite 4A, Na₁₂-A.» *Journal of Physical Chemistry*, **81**(24) :2249–2251 (1977).
- [373] T. I. Koranyi, K. Föttinger, H. Vinek and J. B. Nagy. «Characterization of aluminium siting in MOR and BEA zeolites by ²⁷Al, ²⁹Si NMR and FTIR spectroscopy.» In «Molecular Sieves : From Basic Research to Industrial Applications : Proceedings of the 3rd International Zeolite Symposium (3rd FEZA), Prague, Czech Republic, August 23-26, 2005,» Elsevier (2005).
- [374] P. A. Wright, J. M. Thomas, A. K. Cheetham and A. K. Nowak. «Localizing active-sites in zeolitic catalysts - Neutron powder profile analysis and computer-simulation of deuteropyridine bound to Gallozeolite-L.» *Nature*, **318**(6047) :611–614 (1985).
- [375] J. M. Newsam. «Structural characterization of dehydrated gallium zeolite-L.» *Materials Research Bulletin*, **21**(6) :661–672 (1986).
- [376] P. Demontis and G. B. Suffritti. «A comment on the flexibility of framework in molecular dynamics simulations of zeolites.» *Microporous and Mesoporous Materials*, **125**(1-2) :160–168 (2009).
- [377] T. J. H. Vlugt and M. Schenk. «Influence of framework flexibility on the adsorption properties of hydrocarbons in the zeolite silicalite.» *Journal of Physical Chemistry B*, **106**(49) :12757–12763 (2002).
- [378] N. Floquet, J. P. Coulomb, G. Weber, O. Bertrand and J. P. Bellat. «Structural signatures of type IV isotherm steps : Sorption of trichloroethene, tetrachloroethene, and benzene in Silicalite-I.» *Journal of Physical Chemistry B*, **107**(3) :685–693 (2003).
- [379] V. Lachet, A. Boutin, R. J. M. Pellenq, D. Nicholson and A. H. Fuchs. «Molecular simulation study of the structural rearrangement of methane adsorbed in aluminophosphate AlPO₄-5.» *Journal of Physical Chemistry*, **100**(21) :9006–9013 (1996).
- [380] R. Q. Snurr, A. T. Bell and D. N. Theodorou. «A hierarchical atomistic/lattice simulation approach for the prediction of adsorption thermodynamics of benzene in silicalite.» *Journal of Physical Chemistry*, **98**(19) :5111–5119 (1994).
- [381] C. Mellot-Draznieks, C. Serre, S. Surblé, N. Audebrand and G. Férey. «Very large swelling in hybrid frameworks : A combined computational and powder diffraction study.» *Journal of the American Chemical Society*, **127**(46) :16273–16278 (2005).
- [382] J. A. Kaduk and J. Faber. «Crystal structure of zeolite Y as a function of ion exchange.» *The Rigaku Journal*, **12**(2) :14–34 (1995).
- [383] P. Demontis, G. B. Suffritti, E. S. Fois, A. Gamba and G. Morosi. «A potential for molecular-dynamics simulations of structural and dynamic properties of hydrate aluminosilicates.» *Materials chemistry and physics*, **29**(1-4) :357–367 (1991).
- [384] S. M. Auerbach, N. J. Henson, A. K. Cheetham and H. I. Metiu. «Transport-theory for cationic zeolites - Diffusion of benzene in NaY.» *Journal of Physical Chemistry*, **99**(26) :10600–10608 (1995).
- [385] R. A. Jackson and C. R. A. Catlow. «Computer simulation studies of zeolite structure.» *Molecular Simulation*, **1**(4) :207–224 (1988).
- [386] R. Grau-Crespo, E. Acuay and A. R. Ruiz-Salvador. «A free energy minimisation study of the monoclinic–orthorhombic transition in MFI zeolite.» *Chemical Communications*, **2002**(21) :2544–2545 (2002).

- [387] W. R. Johnson, D. Kolb and K. N. Huang. «Electric-dipole, quadrupole, and magnetic-dipole susceptibilities and shielding factors for closed-shell ions of the He, Ne, Ar, Ni(Cu⁺), Kr, Pb and Xe isoelectronic sequences.» *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **28**(2) :333–340 (1983).
- [388] S. B. Jang and Y. Kim. «Chemistry and crystallographic studies of metal ion exchanged zeolite X. I. The crystal structure of fully dehydrated and fully K⁺-exchanged zeolite X, K₉₂X.» *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **16**(6) :539–542 (1995).
- [389] J. M. Adams and D. A. Haselden. «The space group of dehydrated Na-zeolite A.» *Journal of the Chemical Society - Chemical Communications*, **15** :822–823 (1982).
- [390] J. M. Adams and D. A. Haselden. «The structure of dehydrated zeolite 3A (Si/Al = 1.01) by neutron profile refinement.» *Journal of Solid State Chemistry*, **47**(2) :123–131 (1983).
- [391] T. Iizuka and J. H. Lunsford. «Active intermediates in the reduction of nitric oxide by ammonia over a CoY zeolite.» *Journal of the American Chemical Society*, **100**(19) :6106–6110 (1978).
- [392] C. J. Blower and T. D. Smith. «The gas-phase decomposition of nitromethane over metal ion-exchanged sodium Y zeolite and sodium X zeolite.» *Zeolites*, **13**(5) :394–398 (1993).
- [393] A. Ghoufi and G. Maurin. «Hybrid Monte Carlo simulations combined with a phase mixture model to predict the structural transitions of a porous Metal Organic framework material upon adsorption of guest molecules.» *Journal of Physical Chemistry C*, **114**(14) :6496–6502 (2010).

Les zéolithes sont des aluminosilicates poreux cristallins dont la taille caractéristique de la porosité est de l'ordre de la taille de nombreuses molécules organiques et inorganiques, ce qui leur confère des propriétés spécifiques en adsorption et catalyse, à l'origine de leur importance dans de nombreuses applications industrielles. La modélisation des propriétés des zéolithes est importante de plusieurs points de vue : du point de vue de l'industriel, elle peut favoriser un choix plus judicieux du matériau qui présente la propriété d'adsorption critique pour une application ; du point de vue fondamental, la structure ordonnée des zéolithes en fait des matériaux modèles uniques pour tester les méthodes de calculs sur des étalons dont les propriétés peuvent être mesurées par de nombreuses techniques expérimentales.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay et l'IFP - énergies nouvelles. Différentes méthodes de simulation ont été mises au point pour modéliser, comprendre et prédire diverses caractéristiques structurales et propriétés des zéolithes cationiques : la sélectivité d'adsorption d'eau et hydrocarbures (notamment dans les faujasites au baryum), la localisation des cations extraréseaux (baryum notamment), la localisation des atomes d'aluminium dans la charpente (méthode basée sur des études de diffraction des rayons X), les propriétés d'échange ionique (faujasites NaX et NaY) et la flexibilité de la charpente. Les modèles et les méthodes dont nous disposons aujourd'hui permettent d'étudier des matériaux contenant des cations monovalents mais aussi divalents, ainsi que des matériaux bicationiques.

Zeolites are alumino-silicates materials whose pores have a characteristic size comparable to the size of various organic or inorganic molecules. They have some interesting adsorption and catalytic properties, whose are widely used in industrial processes. Molecular modelling of zeolitic properties is important for different point of view. For an industrial point of view, it can help the choice of a more adapted material for an given application ; for a fundamental point of view, the highly ordered structure of zeolites make them ideal tests systems to compare modelling and experimental results.

This thesis is part of a collaboration between the Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay and IFP - new energy. Several simulation methods have been developped to modelise, understand and predict various structural characteristics and properties of cationic zeolites : adsorption selectivity of water and hydrocarbons (in particular for baryum faujasites), extraframework cations location, aluminum atoms siting in the framework, ionic exchange properties (NaY and NaX faujasites) and framework flexibility. Models and methods available allow to study materials containing monovalent but also divalent cations, monocationic and bicationic samples.