



**HAL**  
open science

**Modélisation ab initio des silicates, aluminosilicates et silicoaluminophosphates : étude structurale et dynamique des sites acides de Bronsted dans Hssz-13 et Hsapo-34**

Yannick Jeanvoine

► **To cite this version:**

Yannick Jeanvoine. Modélisation ab initio des silicates, aluminosilicates et silicoaluminophosphates : étude structurale et dynamique des sites acides de Bronsted dans Hssz-13 et Hsapo-34. Chimie. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1998. Français. NNT : 1998NAN10251 . tel-01747561

**HAL Id: tel-01747561**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01747561>**

Submitted on 29 Mar 2018

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



FACULTÉ DES SCIENCES

U.F.R. Sciences et Techniques de la  
Matière et des Procédés

G.F.D. Chimie et Physico-Chimie  
Moléculaires et Théoriques

## THÈSE

Présentée à l'Université Henri Poincaré - Nancy I  
en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ  
spécialité de Chimie Informatique et Théorique

par

**Yannick JEANVOINE**

---

Modélisation *ab initio* des silicates, aluminosilicates et  
silicoaluminophosphates. Etude structurale et dynamique des sites  
acides de Brønsted dans HSSZ-13 et HSAPO-34.

---

Soutenue publiquement le jeudi 29 octobre 1998 à 14 h 30,  
salle des séminaires du laboratoire de Chimie théorique, entrée 2A, 7<sup>ème</sup> étage.

### JURY

Président :	M.	Rivail Jean-Louis	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy I
Rapporteurs :	M.	Nascimento Marco A. C.	Professeur, Université de Rio de Janeiro, Brésil
	M.	Silvi Bernard	Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI
Membres :	M.	Ángyán János	Chargé de recherche, Université Henri Poincaré, Nancy I
	M.	Hafner Jürgen	Professeur, Technische Universität Wien, Autriche
	M.	Toulhoat Hervé	Docteur, Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison

## Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur Rivail pour m'avoir donné le goût à la Chimie théorique lors de mes études à Nancy et pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Un immense merci également à János Ángyán qui m'a fait l'honneur et le plaisir de bien vouloir encadrer ce travail de thèse. Sans toutes ses qualités d'Homme et de chercheur qui m'ont guidé lors de ce travail, ce mémoire n'aurait certainement pas pu voir le jour.

Je voudrais également profiter de cet espace pour remercier Messieurs les Professeurs Nascimento et Silvi, rapporteurs de ce manuscrit, pour le travail qu'ils ont bien voulu effectuer : pour sa qualité d'une part, en me suggérant des références supplémentaires, des critiques et autres remarques avisées, pour leur rapidité à faire parvenir leur rapport dans des délais d'autre part, permettant ainsi d'établir la soutenance à la date du 29 octobre.

Monsieur le Professeur Hafner m'a accueilli à plusieurs reprises dans son laboratoire. Je tiens à lui exprimer ici ma reconnaissance pour la gentillesse déployée par lui et son équipe lors de mes visites à Vienne, ce qui a grandement facilité l'acquisition des nouvelles connaissances que je venais y chercher.

Je suis également reconnaissant à Monsieur Toulhoat pour les remarques et les critiques dont il m'a fait part lors des présentations orales de ce travail dans le cadre du GdR Européen "Dynamique Moléculaire Quantique appliquée à la catalyse".

Je tiens également à remercier tous ceux que j'ai eu la chance de côtoyer au cours de ces années et qui m'ont tant appris : Manolo Ruiz Lopez, qui m'a initié à la recherche au cours des différents stages que j'ai effectué dans ce laboratoire durant ma scolarité ; Xavier Assfeld que j'ai eu la joie d'assister durant les travaux pratiques de Chimie théorique, pour ses conseils et explications ; Christophe Chipot pour les ouvrages de référence qu'il a su me conseiller et pour sa disponibilité de tous les instants ; Daniel Rinaldi pour l'aide informatique généreuse qu'il prodigue dans la bonne humeur ; Gabor Csonka pour les discussions fructueuses partagées durant son séjour à Nancy ; Claude Millot pour m'avoir communiqué les articles à l'origine du choix des systèmes étudiés ; les doctorants, les post-docs, les stagiaires et tous les autres membres du laboratoire avec qui j'ai eu la chance de partager quelques instants. Ils sont trop nombreux pour être cités ici mais je sais qu'ils se reconnaîtront facilement.

Madame Grillot a eu la gentillesse de bien vouloir relire ce manuscrit. Je lui en suis extrêmement obligé ; selon une formule bien établie, et pleinement justifiée dans ce contexte, les erreurs restantes sont de mon fait et ont été rajoutées à la suite de modifications de ma part.

Je tiens également à remercier les bleus pour avoir fourni pendant quelques instants au mois de juillet un sentiment de joie et d'allégresse à une grande partie de la population. Cette joie communicative m'a accordé un moment de répit durant cette période difficile que constitue la rédaction.

Enfin, je voudrais remercier ma famille et mes parents pour leur constant soutien moral et financier durant mes études. Je souhaite que ce travail rende hommage à leur dévouement et à leur affection. Le mot de la fin sera adressé à Laure qui, par sa patience et ses constants encouragements, a grandement facilité ce travail. Qu'elle reçoive là une marque de mon attachement.

## Table des matières

<b>CHAPITRE 1 :</b>	<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>5</b>
<b>CHAPITRE 2 :</b>	<b>MÉTHODOLOGIE .....</b>	<b>9</b>
2.1.	EQUATION DE SCHRÖDINGER ET APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER .....	9
2.2.	LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ .....	11
2.3.	LES ONDES PLANES EN CHIMIE QUANTIQUE .....	13
2.4.	LES PSEUDOPOTENTIELS .....	15
2.4.1.	<i>Pseudopotentiels à conservation de norme</i> .....	17
2.4.2.	<i>Pseudopotentiels ultra mous</i> .....	18
2.5.	ÉTAT ÉLECTRONIQUE FONDAMENTAL .....	18
2.6.	FORCES AGISSANT SUR LES ATOMES - THÉORÈME DE HELLMANN-FEYNMAN .....	19
2.7.	MOLÉCULE CHARGÉE .....	21
2.8.	RÉSUMÉ .....	21
<b>CHAPITRE 3 :</b>	<b>SILICATES .....</b>	<b>23</b>
3.1.	PARAMÈTRES DES CALCULS .....	23
3.2.	QUARTZ .....	25
3.2.1.	<i>Quartz <math>\alpha</math></i> .....	25
3.2.2.	<i>Quartz <math>\beta</math></i> .....	29
3.3.	CRISTOBALITE .....	34
3.3.1.	<i>Cristobalite <math>\alpha</math></i> .....	35
3.3.2.	<i>Cristobalite <math>\beta</math></i> .....	39
3.4.	STISHOVITE .....	44
3.5.	TRANSITIONS DE PHASE INDUITES PAR LA PRESSION .....	49
3.6.	CONCLUSIONS .....	51
3.7.	ANNEXE : LES ÉQUATIONS D'ÉTAT .....	53
3.7.1.	<i>Origine thermodynamique</i> .....	53
3.7.2.	<i>Le module de compression et sa dérivée</i> .....	54
3.7.3.	<i>Exemples d'équations d'état</i> .....	55
	Equation de Birch-Murnaghan .....	56
	Equation de Murnaghan .....	57
<b>CHAPITRE 4 :</b>	<b>ZÉOLITHES – ETUDE STATIQUE .....</b>	<b>61</b>
4.1.	PRÉSENTATION DES ZÉOLITHES .....	61
4.1.1.	<i>Généralités</i> .....	61
	Historique .....	61

	Structure .....	62
	Applications.....	64
	Synthèse et caractérisation.....	65
4.1.2.	<i>Systèmes étudiés</i> .....	68
	Exigences .....	68
	Modèles structuraux.....	69
	Paramètres des calculs.....	72
4.2.	SYSTÈMES DÉSHYDRATÉS .....	73
4.2.1.	<i>Optimisation de volume</i> .....	73
4.2.2.	<i>Systèmes purs et substitués</i> .....	76
4.2.3.	<i>Stabilité relative des différents sites de protonation</i> .....	82
4.2.4.	<i>Caractéristiques locales du site acide</i> .....	83
4.2.5.	<i>Fréquences de vibration</i> .....	86
	Méthodes.....	86
	Résultats et discussion.....	89
	La molécule de CO : une sonde pour l'acidité du site de Brønsted ?.....	92
4.3.	SYSTÈMES HYDRATÉS.....	97
4.3.1.	<i>Données expérimentales</i> .....	97
4.3.2.	<i>Calculs théoriques</i> .....	97
	Optimisation de géométrie.....	97
	Surface de potentiel du proton .....	100
<b>CHAPITRE 5 : ZÉOLITHES - ETUDE DYNAMIQUE .....</b>		<b>105</b>
5.1.	BASES THÉORIQUES.....	105
5.1.1.	<i>Origine</i> .....	105
5.1.2.	<i>Algorithmes d'intégration</i> .....	106
	Verlet .....	106
	Verlet vitesse .....	107
5.1.3.	<i>Ensembles statistiques et température</i> .....	108
	Température et énergie cinétique .....	108
	Ensembles statistiques.....	109
5.2.	PARAMÈTRES DES SIMULATIONS .....	110
5.3.	RÉSULTATS.....	111
5.3.1.	<i>Premières observations</i> .....	111
5.3.2.	<i>Moyennes</i> .....	116
	Effet de l'hydratation .....	116
	Comparaison des différents sites de substitution .....	118
	Comparaison Chabazite / HSAPO-34.....	119
5.3.3.	<i>Fonctions de Distribution Radiale</i> .....	120

---

5.3.4.	<i>Fréquences</i> .....	127
5.4.	VERS UN PROTON QUANTIQUE ? .....	129
<b>CHAPITRE 6 :</b>	<b>CONCLUSION</b> .....	<b>137</b>

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY



# Chapitre 1 : Introduction

Les zéolithes constituent un domaine de plus en plus étudié de nos jours. Elles font l'objet d'un nombre de brevets sans cesse croissant et interviennent dans de nombreuses étapes de la vie de tous les jours<sup>a</sup>.

Suivons monsieur X qui rentre chez lui après avoir travaillé sur le traitement des déchets nucléaires. Pour lui, l'utilisation de zéolithes afin de traiter les eaux de lavement radioactives constitue une bonne solution. En chemin, il s'arrête à une station service afin de faire le plein de sa voiture. L'essence qu'il y met a de grandes chances d'avoir été, lors de son élaboration, au contact avec des zéolithes. Rentré chez lui, notre homme passe à table. Il renverse malencontreusement sur lui une partie du succulent plat qu'il s'apprêtait à déguster. Qu'importe, il sait que grâce à sa nouvelle lessive, cette tache ne résistera pas longtemps à un lavage. Et puis, cette poudre à laver est bien meilleure pour l'environnement car la teneur en phosphates y a été réduite en employant des zéolithes. Dans sa caisse où sa litière à base de zéolithes lui assure confort et propreté, minet observe songeur son maître prendre son dîner en espérant bénéficier lui aussi de quelques miettes du repas.

Cette anecdote met à jour quelques exemples de l'emploi des zéolithes dans la vie quotidienne. L'Homme, de tout temps, a cherché à perfectionner les objets qu'il utilise et à en créer de nouveaux. Ce perfectionnement passe tout d'abord par une bonne compréhension du système. Cependant, comme c'est souvent le cas, l'étude expérimentale des zéolithes pose un certain nombre de problèmes. En effet, particulièrement dans le domaine de la catalyse, ce sont des critères à l'échelle atomique qui vont influencer les propriétés macroscopiques. Ainsi, pour les zéolithes, le nombre et la nature des substitutions va grandement modifier l'acidité du système, ce qui va conditionner le rendement de nombreuses réactions dont l'acidité est une étape déterminante. L'étude de tels systèmes n'est pas aisée expérimentalement car nous ne disposons pas (encore ?) d'outils capables d'approcher la structure de la matière à l'échelle atomique locale avec suffisamment de précision.

En effet, les rayons X apportent une information moyenne à longue distance et ne peuvent pas

---

<sup>a</sup> Le lecteur désireux d'en connaître immédiatement un peu plus à leur sujet peut directement consulter le chapitre 4 où nous présentons ces matériaux avec plus de précision.

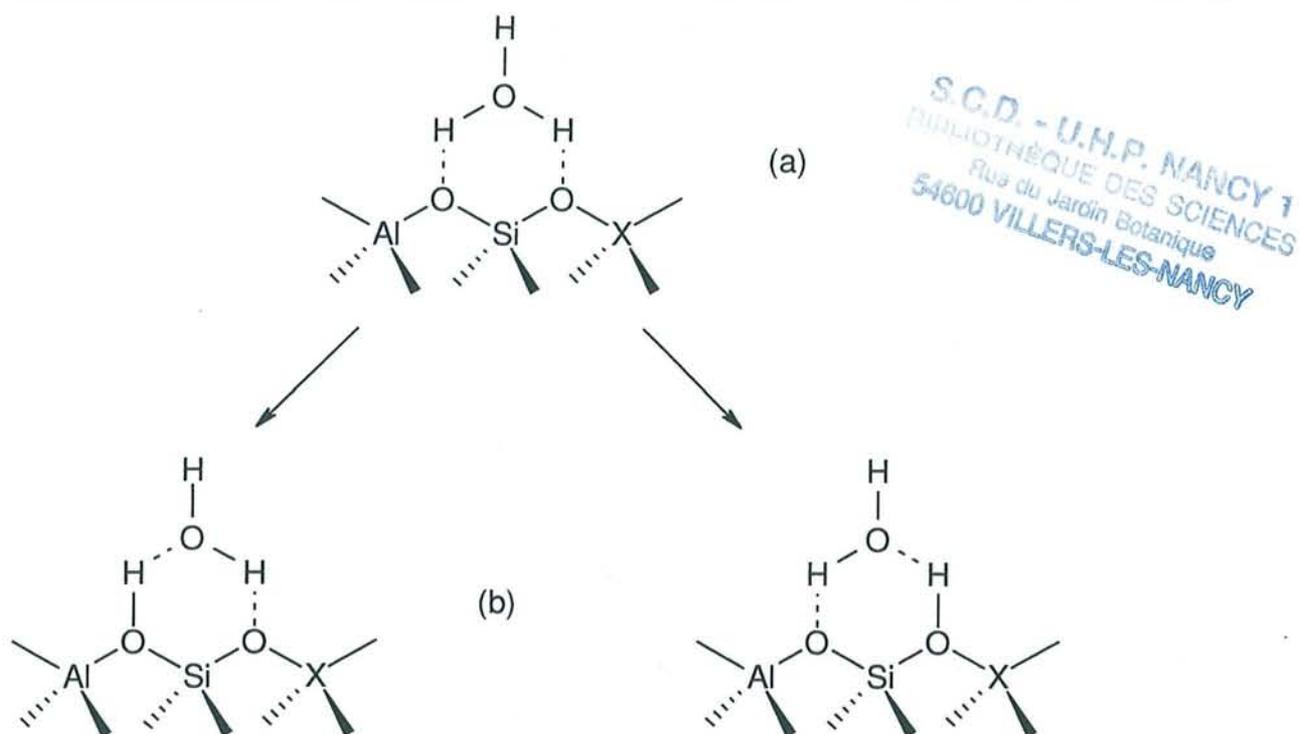
renseigner sur l'ordre local. Il est donc particulièrement difficile de rendre ainsi compte de la nature d'un site acide ; ce que l'on observe est plutôt une moyenne entre des sites acides et des sites non acides. Quant aux atomes d'hydrogène, du fait de leur faible numéro atomique, il est difficile de les situer avec précision grâce aux rayons X. D'autres approches expérimentales renseignant sur l'ordre local (spectroscopie IR, RMN, etc.) permettent d'apporter des indications supplémentaires mais la connaissance précise du système étudié demeure délicate.

La théorie semble donc toute désignée pour apporter des informations complémentaires à propos de l'étude des zéolithes. Certes, celles-ci constituent une classe de matériaux difficile à simuler (système de taille considérable à traiter avec une précision élevée) mais cela constitue un formidable défi.

Au cours de ce travail, nous avons plus particulièrement étudié les sites acides au sein des zéolithes. L'un des buts de cette étude consiste notamment à pouvoir apporter des renseignements sur la nature du complexe eau/site acide. Comme nous l'avons déjà signalé, l'acidité constitue un facteur clé dans la réactivité au sein des zéolithes et nombre de réactions vont être initiées par une attaque acide. Il semble de ce fait primordial de pouvoir mesurer et comparer l'acidité entre différentes zéolithes et même entre différents sites acides au sein d'une même zéolithe. Pour cela, l'étude de l'interaction entre le site acide et une molécule d'eau permet d'apporter des renseignements intéressants. Ce sujet a été maintes fois étudié et, à l'heure actuelle encore, il demeure une certaine polémique quant à la nature du complexe résultant de l'interaction eau/site acide. Deux cas de figure sont envisageables (Figure 1) : soit le proton est transféré sur la molécule d'eau auquel cas nous avons plutôt affaire à un phénomène de chimisorption, soit la molécule d'eau est liée par liaison hydrogène avec la zéolithe et dans ce cas, nous avons plutôt affaire à un phénomène de physisorption.

Les travaux qui vont être présentés dans la suite de cette thèse ont pour but de déterminer quelle hypothèse est la plus probable et si il existe des facteurs susceptibles de faire pencher la balance dans un sens ou dans l'autre. Pour cela, nous allons tout d'abord dans le chapitre 2 présenter la méthodologie sur laquelle s'appuie cette étude. Dans ce chapitre, nous introduisons les approches qui sont communes à la plupart des calculs présentés par la suite. Les développements plus spécifiques seront inclus dans les chapitres où ils sont utilisés. C'est ainsi, par exemple, qu'un développement sur les équations d'état se trouve en annexe au chapitre 3 ou encore que les bases de la dynamique moléculaire figurent en introduction du chapitre 5. Le premier n'est pas nécessaire pour comprendre l'étude menée durant le chapitre 3 alors que le second, s'il s'avère primordial pour saisir les résultats du chapitre 5, peut être ignoré par un lecteur ne s'intéressant pas à ce chapitre.

Dans le chapitre 3, nous allons tout d'abord présenter une étude préliminaire portant sur des phases de silice. Cette partie a eu pour but de tester sur des systèmes de taille raisonnable et de composition similaire les paramètres adéquats des calculs avant de se lancer dans l'étude de plus gros systèmes.



**Figure 1** : chimisorption (a) ou physisorption (b) de la molécule d'eau ?

Le chapitre 4 présente une première étude de deux systèmes zéolithiques : HSAPO-34 et chabazite. Après avoir présenté les zéolithes en général puis ces systèmes en particulier, nous montrons les renseignements que l'on peut espérer obtenir par de tels calculs (fréquences, paramètres de maille, etc.) ainsi qu'une comparaison avec des calculs plus traditionnels.

Le chapitre 5 présente le *nec plus ultra* des calculs pour des systèmes d'une telle taille, à savoir une dynamique moléculaire *ab initio*. Nous y présenterons des résultats intéressants concernant l'acidité du site de Brønsted, ainsi que d'autres paramètres qui seront comparés à ceux déjà obtenus par les calculs du chapitre 4.

Finalement, nous récapitulerons les renseignements obtenus par cette étude et nous tenterons de fournir des éléments pour la poursuite de ce travail.



## Chapitre 2 : Méthodologie

Le but de ce chapitre n'est pas de remplacer et/ou compléter d'excellents ouvrages portant sur les différentes méthodologies abordées au cours de ces travaux, ni de se substituer aux manuels d'utilisation des programmes utilisés. Le texte ci-présent a principalement pour but de souligner la spécificité des calculs entrepris dans le reste de cet ouvrage. Nous espérons qu'ainsi averti, le lecteur pourra se faire une idée sur les renseignements apportés par les calculs qui suivent, sur leurs mérites mais aussi sur leurs faiblesses éventuelles.

Le caractère temporel limité du travail de doctorat ainsi que le coût prohibitif de certains calculs ont nécessité de privilégier certaines voies au détriment d'autres. Ces choix inéluctables seront justifiés dans la suite du texte mais il est probable que l'augmentation de la puissance de calcul jettera un voile de suspicion sur ce choix dans les années qui suivront ce travail.

Cette discipline nouvelle qu'est la chimie théorique est particulièrement sensible à ce phénomène, mais c'est aussi ce qui fait sa force, en poussant les chercheurs à réfléchir à de nouvelles méthodologies pour faire maintenant ce qu'on pourrait faire dans le futur.

### 2.1. Equation de Schrödinger et approximation de Born-Oppenheimer

Le but des méthodes semi-empiriques et *ab initio* est de trouver la solution de l'équation de Schrödinger du système étudié. Ainsi, pour un système de  $N$  noyaux et de  $n$  électrons, nous avons l'équation suivante :

$$H(R,r)\Psi(R,r) = E_{tot} \Psi(R,r) \quad \{2.1\}$$

avec  $R$  : coordonnées des noyaux,  $r$  : coordonnées des électrons,  $\Psi(R,r)$  : fonction d'onde du système,  $E_{tot}$  : énergie totale du système et  $H(R,r)$  : Hamiltonien du système qui peut aussi s'écrire :

$$H(R, r) = T_{nucl} + T_{\acute{e}l} + V(R, r) \quad \{2.2\}$$

- $T_{nucl}$  et  $T_{\acute{e}l}$  : énergie cinétique des noyaux et des électrons respectivement.
- $V(R, r)$  : potentiel d'interaction entre tous les noyaux et tous les électrons.

Cette équation {2.1} est bien trop compliquée à résoudre ; pour cette raison, nous serons amené à procéder à diverses approximations. La première d'entre elles, utilisée dans la grande majorité des études de chimie quantique, se nomme l'approximation de Born-Oppenheimer<sup>1</sup> : puisque les électrons sont bien plus légers que les noyaux, leur mouvement est bien plus rapide et nous pouvons le découpler de celui des noyaux en deux équations séparées {2.3} et {2.5}. Pour le proton, particule légère, un traitement quantique peut parfois s'avérer nécessaire.

$$H_{\acute{e}l}(r; R)\Psi(r; R) = E_{\acute{e}l}(R)\Psi(r; R) \quad \{2.3\}$$

$$\text{avec } H_{\acute{e}l}(r; R) = T_{\acute{e}l} + V(R, r) \quad \{2.4\}$$

$\Psi(r; R)$  est la fonction d'onde électronique du système ; les positions  $R$  des noyaux n'y interviennent que comme paramètres et non pas comme variables (c'est pourquoi nous avons utilisé un point virgule pour séparer  $r$ , variables, de  $R$ , paramètres). L'énergie totale,  $E_{tot} = E_{\acute{e}l} + E_{nucl}$ , représente l'énergie du système à une configuration  $R$  fixe des noyaux où  $E_{\acute{e}l}$  est l'énergie électronique et  $E_{nucl}$  la répulsion coulombienne des noyaux.  $E_{tot}(R)$  est fonction des coordonnées nucléaires uniquement. Nous pouvons y voir là la surface d'énergie potentielle sur laquelle les noyaux se déplacent.

$$H_{nucl}(R)\Phi(R) = E\Phi(R) \quad \{2.5\}$$

$$\text{avec } H_{nucl} = T_{nucl} + E_{tot}(R) \quad \{2.6\}$$

Les noyaux se déplacent dans le champs moyen des électrons. Cette façon de considérer les choses est valable si le mouvement des électrons est beaucoup plus rapide que celui des noyaux. Cela amène l'approximation suivante sur la fonction d'onde :

$$\Psi(r, R) = \Psi(r; R)\Phi(R) \quad \{2.7\}$$

La résolution de l'équation {2.3} peut s'effectuer avec des codes de chimie quantique ; elle est en principe très coûteuse et nécessite en général de nouvelles approximations qui feront l'objet d'une discussion dans les paragraphes suivants.

La résolution de l'équation {2.5} permet de déterminer les états stationnaires des noyaux. Dans l'état actuel des moyens informatiques et compte tenu du fait que pour des noyaux atomiques, particules relativement lourdes, les effets quantiques sont plutôt négligeables, on préfère résoudre les

équations du mouvement de Newton :

$$-\frac{dE(R)}{dR_i} = m \frac{d^2 R_i}{dt^2} \quad \{2.8\}$$

Ce type de résolution se nomme dynamique moléculaire classique et fera l'objet d'une étude au chapitre 5.

## 2.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité

L'idée originelle provient des travaux de Thomas et Fermi<sup>2,3,4,5</sup> dans les années 1920 qui reposent sur une considération statistique permettant d'approximer la distribution électronique dans un atome. Ce n'est cependant qu'en 1964, suite à un article de Hohenberg et Kohn<sup>6</sup> que cette théorie réapparaît. Ces derniers montrent que le modèle de Thomas et Fermi est en fait l'approximation d'une théorie exacte, la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT* pour *Density Functional Theory*).

Pour cela, ils ont établi le théorème suivant : pour un système dans son état fondamental, sa densité électronique  $n(r)$  détermine complètement, à une constante près, le potentiel externe  $v(r)$ . Cela va avoir pour conséquence, la densité  $n(r)$  déterminant le nombre d'électrons  $N$  par intégration, que cette densité électronique va déterminer l'hamiltonien  $H$  du système et par là même, toutes ses propriétés (surfaces d'énergie potentielle, polarisabilités électroniques, etc.).

Pour un potentiel  $v(r)$  donné, on peut donc définir la fonctionnelle de  $n(r)$  suivante :

$$E_v[n(r)] = \int v(r)n(r)dr + F[n(r)] \quad \{2.9\}$$

L'indice  $v$  est là pour rappeler la dépendance de  $E$  à  $v(r)$

$$\text{et } F[n(r)] = \left( \Psi[n(r)], (\hat{T} + \hat{U})\Psi[n(r)] \right), \quad \{2.10\}$$

est aussi une fonctionnelle de  $n(r)$  puisque  $\Psi$  l'est. Le principe variationnel nous dit alors que, pour une densité d'essai  $n(r)$ ,

$$E_v[n(r)] \geq E_v[n_0(r)] = E_0, \quad \{2.11\}$$

avec  $n_0(r)$  représentant la densité exacte de l'état fondamental. La dépendance de  $F[n(r)]$  en  $n(r)$  n'est pas connue et va nécessiter de procéder à des approximations. Dans cette optique, Kohn et Sham<sup>7</sup> ont transformé les équations de la DFT en un ensemble d'équations mieux adapté à des calculs précis :

$$F[n(r)] = T_s[n(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[n(r)] \quad \{2.12\}$$

Le premier terme,  $T_s[n(r)]$  correspond à l'énergie cinétique d'un système d'électrons de densité  $n(r)$ , sans interaction entre eux. Le second terme représente l'interaction coulombienne classique des électrons entre eux. Le dernier terme comprend l'énergie d'échange-corrélation. Nous pouvons écrire la densité électronique à partir d'un jeu de fonctions d'onde à une particule,

$$n(r) = \sum_i |\Psi_i(r)|^2 \quad \{2.13\}$$

et l'énergie cinétique comme

$$T_s[n(r)] = \sum_i -\frac{1}{2} \int \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i d^3r. \quad \{2.14\}$$

Minimiser  $E[n(r)]$  pour  $n(r)$ , avec la contrainte de garder le nombre d'électrons  $N$  constant, nous conduit au jeu d'équations suivant :

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r), \text{ pour chaque } i \text{ de } 1 \text{ à } N, \quad \{2.15\}$$

avec  $V_{eff}$ , potentiel effectif défini par :

$$V_{eff} = V_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r' + V_{xc}(r) \quad \{2.16\}$$

et  $V_{xc}$ , potentiel d'échange corrélation défini par  $\partial E_{xc} / \partial n(r)$ . Ceci nous amène donc à résoudre de façon autocohérente les équations de Kohn et Sham qui sont de la forme :

$$H_{KS} |\Psi_i\rangle = \varepsilon_i |\Psi_i\rangle \quad \{2.17\}$$

Arrivé à ce point, nous n'avons encore effectué aucune approximation. Le terme d'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}[n(r)]$  est défini comme étant la différence entre la fonctionnelle exacte  $F[n(r)]$  et tous les autres termes. Comme la forme de  $F[n(r)]$  est inconnue, nous devons utiliser des approximations pour évaluer  $E_{xc}$ .

Parmi elles, la plus simple consiste à considérer que  $E_{xc}$  ne dépend que de la densité locale  $n(r)$  ce qui peut se traduire par :

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] = \int \varepsilon_{xc}(n(r)) n(r) dr \quad \{2.18\}$$

ou  $\varepsilon_{xc}(n)$  représente l'énergie d'échange corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme de densité  $n$ . Les valeurs de  $\varepsilon_{xc}$  ont été calculées par Ceperley et Alder<sup>8</sup> par des techniques de Monte-Carlo quantique puis paramétrisées par Perdew et Zunger<sup>9</sup>. Les approximations locales (nommées LDA par la suite pour *Local Density Approximation*) se sont avérées donner de bons résultats pour

divers systèmes de la physique du solide<sup>10</sup>. Pour des systèmes isolés, il a été remarqué<sup>11,12</sup> que ces approximations pouvaient avoir tendance à surestimer les liaisons entre atomes et qu'il était parfois nécessaire d'appliquer des corrections de gradient en se plaçant dans l'approximation adéquate (GGA pour *Generalized Gradient Approximation*).

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(n(r), \nabla n(r)) dr \quad \{2.19\}$$

L'énergie d'échange-corrélation est fonction à la fois de la densité électronique au point  $r$  ainsi que du gradient de cette densité au moins même point  $r$ . Les fonctions  $f$  proposées pour cette étude sont diverses et variées. Pour notre étude, nous avons utilisé, sauf mention contraire, la fonctionnelle de Perdew et Wang<sup>13</sup>.

Enfin, pour en terminer avec ce paragraphe, nous devons ajouter que les calculs mettant en jeu la fonctionnelle de la densité se déroulent sur des grilles numériques sur lesquelles la densité est discrétisée.

### 2.3. Les ondes planes en chimie quantique

Les orbitales de Kohn-Sham de l'équation {2.17} peuvent être décrites dans différentes bases. Parmi les choix les plus couramment effectués, nous trouvons les orbitales atomiques, les gaussiennes, ou encore les ondes planes. Dans ce travail, nous avons utilisé une base d'ondes planes, ce qui offre de nombreux avantages : elles ont une forme simple, qui ne fait aucune présomption sur la forme de la solution et ne sont pas sujettes aux problèmes d'erreur de superposition de base qui peuvent se produire avec d'autres bases. Comme nous allons le voir prochainement, elles offrent de plus de grandes commodités de calcul avec les ordinateurs modernes (processeurs spécialisés dans le traitement des transformées de Fourier rapides (*FFT*), bien adaptés aux signaux ondulatoires).

En principe, la représentation d'une orbitale quelconque en terme d'ondes planes nécessiterait une base continue et par la même infinie. L'imposition de conditions périodiques au système nous permet d'utiliser le théorème de Bloch<sup>14</sup>. Les orbitales de Kohn et Sham de l'équation {2.17} peuvent alors s'écrire :

$$\Psi_{j,k}(r) = \sum_G C_{j,k}(G) e^{i(k+G).r} , \quad \{2.20\}$$

ce qui peut se réagencer ainsi :

$$\Psi_{j,k} = e^{ik.r} \underbrace{\sum_G C_{j,k}(G) e^{iG.r}}_{u_{j,k}(r)} \quad \{2.21\}$$

Sous cette forme, nous percevons mieux la forme d'une équation de Bloch, produit d'une onde plane

( $e^{ik \cdot r}$ ) et d'une fonction qui a la périodicité du réseau ( $u_{j,k}(r)$ ). Il se trouve que dans le cas présent, comme les équations de Kohn et Sham sont exprimées sur une base d'ondes planes,  $u_{j,k}(r)$  est également composé d'ondes planes. Il est aisé de vérifier la périodicité de  $u_{j,k}(r)$ , c'est-à-dire que :

$u_{j,k}(r) = u_{j,k}(r+r_s)$  avec  $r_s$  vecteur formé de vecteurs de la maille.

La somme s'effectue sur les vecteurs du réseau réciproque  $\vec{G}$  et  $\vec{k}$  représente un label de symétrie qui se trouve dans la première zone de Brillouin<sup>15</sup>. En théorie, le nombre de points  $\vec{k}$  devrait être infini mais dans la pratique, les calculs seront conduits pour quelques  $\vec{k}$  judicieusement choisis. De même, le jeu d'ondes planes utilisé dans nos calculs est limité par le terme  $E_{cut}$  de telle sorte que :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |k + G|^2 \leq E_{cut} \quad \{2.22\}$$

L'équation {2.22} nous apporte deux renseignements :

- Pour une même valeur de  $E_{cut}$ , le nombre d'ondes planes va différer d'un point  $\vec{k}$  à l'autre. Par ailleurs, si le volume de la cellule change, le nombre d'ondes planes peut être amené à varier légèrement. Une explication détaillée de ce phénomène se trouve dans le texte de Rignanese<sup>16</sup>.
- La convergence va dépendre d'un seul critère,  $E_{cut}$ . C'est un avantage certain par rapport à d'autres bases pour lesquelles un changement mineur dans la base entraîne des variations considérables dans les résultats et pour lesquelles il n'y a pas encore de critère de convergence bien établi.

La densité électronique et l'énergie sont obtenues en moyennant les résultats pour toutes les valeurs de  $\vec{k}$  de la première zone de Brillouin.

$$n(r) = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} n_k(r) d^3k \quad \{2.23\}$$

avec :

$$n_k(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_{i,k}(r)|^2 \quad \{2.24\}$$

et

$$E = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} E(k) d^3k \quad \{2.25\}$$

Pour les systèmes étudiés, les intégrales sont remplacées par des sommes discrètes sur un jeu de points  $\vec{k}$  qui doit être choisi précautionneusement en s'assurant de la convergence des résultats. Une façon élégante et sûre de procéder consiste à utiliser la procédure de Monkhorst et Pack<sup>17</sup> afin de sélectionner un jeu de points spéciaux.

La première zone de Brillouin est définie dans le réseau réciproque du cristal et elle est d'autant plus petite que la maille de notre système est grande. Par ailleurs, les calculs sur les métaux, du fait de la présence d'électrons libres en leur sein, sont particulièrement sensibles à un bon échantillonnage de la zone de Brillouin si l'on souhaite une bonne description de leurs propriétés électroniques. Pour des isolants ou des semi-conducteurs, ce phénomène est beaucoup moins marqué. Pour chacun des calculs proposés par la suite, nous nous sommes assuré de la convergence pour les points  $\vec{k}$  choisis.

Cette recherche du meilleur compromis *nombre de points  $\vec{k}$  / précision des résultats* trouve son origine dans l'économie considérable en temps de calcul et en espace disque pour les calculs qui en résultent. En particulier, pour de gros systèmes (zéolithes par exemple), nous avons tout d'abord vérifié le bien-fondé de l'utilisation exclusive du point  $\Gamma$  pour nos calculs ( $\vec{k} = \vec{0}$ ) ce qui permet d'exprimer les coefficients  $C_{j,k}(G)$  de l'équation {2.20} comme des nombres réels alors que ce sont habituellement des nombres complexes.

A la lecture de ce chapitre, on peut être étonné par les avantages considérables (base complète, efficacité des codes les manipulant (FFT), définition aisée de la convergence de la base, ...) que procure l'utilisation d'une base d'ondes planes comparée aux bases traditionnellement utilisées en chimie quantique. Ce serait fermer les yeux sur les inconvénients inhérents à leur utilisation.

Parmi eux, nous pouvons citer l'utilisation des conditions périodiques qui, si elle est naturelle pour l'étude des solides "massifs", est inadéquate pour des calculs sur des molécules isolées. Une solution à ce problème consiste à placer la molécule à étudier au sein d'une "super-cellule" en s'assurant que les interactions de la molécule avec ses images périodiques soient négligeables. Cela revient à utiliser pour certains systèmes des cellules de très grandes tailles. Cela ne poserait pas de problèmes particuliers si le vide n'était pas aussi coûteux (le coût du calcul varie de façon linéaire avec le volume de la cellule).

Un autre désavantage lié à l'utilisation d'une base d'ondes planes est le nombre de fonctions de base requit pour représenter correctement les orbitales de Kohn-Sham : il faut compter jusqu'à plusieurs milliers de fonctions de base par atome mais ce nombre peut être, comme nous allons le voir dans ce qui suit, considérablement réduit. Il convient également de noter les difficultés rencontrées pendant ces dernières années pour traiter des systèmes chargés ; cette difficulté semble à présent résolue et quelques indices quant à la façon de procéder seront dévoilés ultérieurement dans ce chapitre. Enfin, nous pouvons signaler la difficulté à coder certaines fonctionnelles dans les programmes utilisant une base d'ondes planes sans une détérioration drastique des performances. Il semble néanmoins que ce problème soit sur le point d'être résolu et que l'évaluation du terme exact de l'échange soit désormais envisageable<sup>18</sup>.

## 2.4. Les pseudopotentiels

Si tous les électrons de notre système étaient explicitement pris en compte lors d'un calcul et si

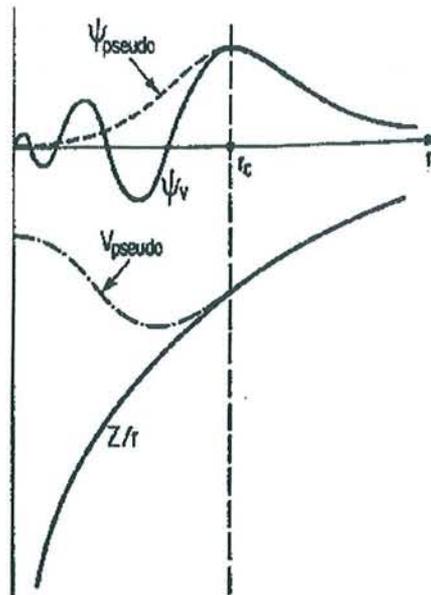
$V_{ext}$  était construit à partir du potentiel coulombien complet, le coût d'un tel calcul deviendrait rapidement prohibitif avec l'utilisation d'une base d'ondes planes :

Les oscillations rapides de la fonction d'onde au voisinage du noyau, dues au très fort potentiel de cette région et à la condition d'orthogonalité entre les différents états, imposent l'utilisation d'ondes ayant une très faible longueur d'onde, donc une grande valeur de  $E_{cut}$  ; cela aurait donc pour conséquence de nécessiter une très grande base d'ondes planes.

Heureusement, l'étude de la Physique et de la Chimie a montré en résolvant l'équation de Schrödinger que l'espace autour des atomes pouvait se diviser en deux parties :

- La région proche du noyau, appelée aussi "région de cœur" est principalement peuplée d'électrons fortement "localisés" au voisinage des noyaux. La densité de charge de ces électrons est très peu influencée par le voisinage extérieur : l'interaction de ces électrons avec les électrons de valence est peu sensible à l'environnement, ce qui facilite leur transférabilité. Toutefois, l'énergie de ces électrons de cœur peut varier en fonction de l'environnement mais ces phénomènes mesurés dans les spectroscopies (XPS et Auger) ne nous concerne pas.
- Les électrons de valence, au contraire, vont participer fortement aux interactions entre atomes.

Cette constatation implique qu'on peut considérer les électrons de cœur comme gelés et qu'on peut alors construire, pour chaque espèce atomique, un pseudopotentiel<sup>19,20,21,22</sup> prenant en compte à la fois les effets du noyau et des électrons de cœur.



**Figure 2 :** Illustration schématique du potentiel (ligne pleine) et du pseudopotentiel correspondant (ligne pointillée) et de leur fonction d'onde correspondante.

La pseudo fonction d'onde ( $\Psi_{pseudo}$ ) correspondant à ce potentiel modifié ne présente plus les oscillations rapides de la fonction d'onde d'origine  $\Psi_v$  (Figure 2), réduisant ainsi de façon

considérable le nombre d'ondes planes nécessaires à sa représentation. Par ailleurs, seuls les électrons de valence sont explicitement pris en compte dans le calcul, offrant ainsi un allègement supplémentaire de l'effort calculatoire.

Un pseudopotentiel est construit de telle sorte qu'il coïncide avec le potentiel exact au delà d'un certain rayon donné qu'on appellera rayon de cœur  $r_c$ . De la même façon, chaque pseudo fonction d'onde doit coïncider avec la fonction d'onde exacte au delà de cette distance. Arrivé à ce point, plusieurs cas de figures sont envisageables.

### 2.4.1. Pseudopotentiels à conservation de norme

Cette grande famille de pseudopotentiels<sup>23</sup> ajoute une condition supplémentaire à celles mentionnées précédemment : bien que pour  $r < r_c$ , les allures de  $\Psi_{pseudo}$  et  $\Psi_v$  diffèrent grandement, leur norme (et donc la densité électronique résultante) doit être identique, c'est-à-dire :

$$\int_0^{r_c} \Psi_v^*(r) \Psi_v(r) dr = \int_0^{r_c} \Psi_{pseudo}^*(r) \Psi_{pseudo}(r) dr \quad \{2.26\}$$

Afin d'améliorer leur transférabilité, des pseudopotentiels non locaux ont très vite vu le jour. Pour ces pseudopotentiels, la constatation que la fonction d'onde dépend du nombre quantique azimutal  $l$  et magnétique  $m$  a impliqué une forme de pseudopotentiel<sup>24</sup> comme celle-ci :

$$V = V_{loc} + \sum_{l,m} (V_l - V_{loc}) \hat{P}_{l,m} \quad \{2.27\}$$

avec  $\hat{P}_{l,m}$  projecteur qui effectue la projection de la fonction d'onde sur les fonctions propres des différents moments angulaires et  $V_{loc}$  qui représente un potentiel local, c'est-à-dire que la seule connaissance du système au point  $r$  suffit à évaluer l'opérateur. Un potentiel non local, au contraire, nécessite la connaissance du système sur tout l'espace pour être en mesure d'évaluer un tel opérateur au point  $r$ . Nous pouvons citer comme exemple l'opérateur de Coulomb et l'opérateur d'échange dans la théorie de Hartree-Fock comme exemple respectif d'opérateur local et non local.

L'évaluation du potentiel non local est plus gourmande en ressource informatique que celle du potentiel local et constitue souvent un goulot d'étranglement dans les calculs ; pour cette raison, de nombreuses études ont vu le jour afin d'utiliser au mieux les ressources informatiques. Dans cette optique, l'évaluation du potentiel non local peut s'effectuer soit dans l'espace réciproque, ce qui nécessite un temps de calcul proportionnel au cube de la taille du système, soit dans l'espace réel, selon une méthode proposée par King-Smith<sup>25</sup>. Dans ce dernier cas, le nombre d'opérations croît comme le carré de la taille du système.

Les pseudopotentiels sont construits à partir de procédures *ab initio*<sup>26</sup> : la fonction d'onde d'origine est calculée pour un atome isolé par une approche DFT en considérant tous les électrons de cet atome. Les fonctions d'onde représentant les électrons de valence sont modifiées au niveau de la

région de cœur de telle sorte que les nœuds de celle-ci soient supprimés tout en s'assurant que la contrainte de conservation de norme reste respectée. L'équation de Schrödinger est ensuite inversée de façon à retrouver le pseudopotentiel qui donnera naissance à la pseudo fonction d'onde. Les pseudopotentiels ainsi générés sont en principe transférables sur une large gamme de systèmes.

### 2.4.2. Pseudopotentiels ultra mous

La contrainte de normalisation, si elle s'est avérée commode pour la plupart des systèmes pose des problèmes ; ainsi, par exemple, dans le cas des fonctions  $2s$  de l'oxygène ou  $3d$  du nickel, les pseudo fonctions d'onde construites de cette façon ne sont guère plus "lisses" que les fonctions d'onde d'origine.

Vanderbilt<sup>27,28</sup> a alors proposé une approche nouvelle dans laquelle la contrainte de normation est supprimée. Dans de telles circonstances, nous avons alors :

$$\int_0^{r_c} \Psi_v^*(r) \Psi_v(r) dr \neq \int_0^{r_c} \Psi_{pseudo}^*(r) \Psi_{pseudo}(r) dr \quad \{2.28\}$$

et donc, nous pouvons définir la pseudo densité de charge  $n_{ps}(r)$  par :

$$n_{ps}(r) = \sum_{n,k} w_k f_{n,k} |\Psi_{n,k}\rangle \langle \Psi_{n,k}| \quad \{2.29\}$$

avec :  $w_k$  poids du point  $\vec{k}$  considéré et  $f_{n,k}$  degré d'occupation de l'orbitale  $\Psi_{n,k}$ .

Cette pseudo densité  $n_{ps}(r)$  est donc différente de la densité électronique obtenue par le calcul complet. Nous serons alors amené à introduire un terme supplémentaire,  $n_{aug}(r)$ , afin de corriger cette lacune.

$$n(r) = \sum_{n,k} w_k f_{n,k} |\Psi_{n,k}|^2 + n_{aug}(r) \quad \{2.30\}$$

Etant donné que la composante de la densité électronique qui est localisée (et soumise à de grandes variations dans l'espace) est représentée par  $n_{aug}(r)$ , et que la pseudo fonction d'onde décrit uniquement la partie lisse de la densité, des bases d'ondes planes avec une relativement faible valeur de  $E_{cut}$  ont pu être utilisées même pour des systèmes comportant des atomes de la première ligne du tableau périodique.

## 2.5. Etat électronique fondamental

Arrivé à ce point, nous disposons de tous les termes nécessaires à l'évaluation des équations Kohn-Sham {2.17}. Ces équations sont résolues de façon auto-cohérente :

Une densité d'essai,  $n_0$ , (qui, par exemple, peut être égale à la superposition des différentes

densités atomiques pour le premier pas) est utilisée pour évaluer les différents termes de l'hamiltonien de Kohn-Sham, ce qui va générer une nouvelle densité  $n_0'$  qui va remplacer la densité d'essai  $n_0$  et ainsi de suite jusqu'à ce que une solution soit trouvée.

En mixant la densité d'entrée avec la densité de sortie, la convergence est plus rapidement obtenue :

$$n_{in}^{N+1} = n_{in}^N + \gamma R[n_{in}^N] \quad \{2.31\}$$

avec  $\gamma$  valeur du "mixage" mais les fonctions peuvent (et doivent si l'on recherche l'efficacité) être bien plus compliquées.

Parmi les différentes méthodes pour déterminer les valeurs propres les plus basses, nous avons principalement utilisé une méthode de gradients conjugués<sup>29,30</sup> pour nos plus petits systèmes. Pour des systèmes de taille plus importante, une minimisation du vecteur résiduel avec préconditionnement<sup>30</sup> s'est révélée comme étant la solution la plus efficace.

## 2.6. Forces agissant sur les atomes - Théorème de Hellmann-Feynman

Nous pouvons donc, par différentes méthodes, déterminer l'état électronique fondamental. Il est important de pouvoir également exprimer les forces qui s'exercent sur les atomes qui seront considérés comme des particules ponctuelles classiques. Ces forces peuvent alors servir de deux façons possibles :

- Elles peuvent être utilisées pour résoudre numériquement les équations classiques du mouvement et permettre ainsi des simulations de dynamique moléculaire (cf {2.8}).
- Elles peuvent être minimisées par différentes techniques (gradients conjugués, *steepest descent*, Newton-Raphson, ...) bien connues<sup>31,32</sup> afin d'aboutir à une relaxation atomique du système.

Ces deux approches ont été abordées dans la suite de ce travail.

La force agissant sur un atome selon la direction  $x_i$  peut s'obtenir par dérivation de l'énergie  $E_i$  :

$$F_{x_i} = -\frac{\partial E}{\partial x_i} \quad \{2.32\}$$

avec

$$E = \langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle \quad \{2.33\}$$

d'où

$$\begin{aligned}
F_{x_i} &= -\frac{\partial}{\partial x_i} \langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle \\
&= \left\langle -\frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \middle| \hat{H}_{KS} \middle| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \middle| \hat{H}_{KS} \middle| -\frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right\rangle + \left\langle \Psi \middle| -\frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} \middle| \Psi \right\rangle
\end{aligned} \tag{2.34}$$

Comme  $\hat{H}_{KS}$  est un opérateur hermitique et que  $\Psi$  est fonction propre de cet opérateur lorsque les électrons se trouvent dans leur état fondamental, on a alors :

$$\hat{H}_{KS} | \Psi \rangle = E | \Psi \rangle \tag{2.35}$$

L'équation {2.34} peut donc s'écrire :

$$\begin{aligned}
F_{x_i} &= E \left\langle -\frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \middle| \Psi \right\rangle + E \left\langle \Psi \middle| -\frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right\rangle + \left\langle \Psi \middle| -\frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} \middle| \Psi \right\rangle \\
&= -E \frac{\partial}{\partial x_i} \langle \Psi | \Psi \rangle + \left\langle \Psi \middle| -\frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} \middle| \Psi \right\rangle
\end{aligned} \tag{2.36}$$

Le premier terme vaut zéro car  $\langle \Psi | \Psi \rangle$  est une constante (normation de la fonction d'onde) donc sa dérivée est nulle. Le résultat, également connu sous le nom du théorème de Hellmann-Feynman<sup>33</sup>, peut donc s'écrire :

$$F_{x_i} = - \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} \middle| \Psi \right\rangle \tag{2.37}$$

Ce raisonnement est valable dans le cas hypothétique d'une base complète. Il convient de remarquer que dans le cas d'une base incomplète centrée sur les atomes, le changement d'une position atomique entraîne une variation de la base elle-même. Cet effet est à l'origine des termes de correction appelés "forces de Pulay"<sup>34</sup> qui correspondent à la dérivée des fonctions de base par rapport aux positions atomiques. Bien évidemment, avec une base d'ondes planes, indépendante de ces positions, nous n'avons pas à tenir compte de ce terme. Dans le cas de systèmes périodiques où la base d'ondes planes dépend du volume de la maille, nous devons par contre considérer un terme analogue. En effet, lorsqu'on fixe l'énergie cinétique maximale associée aux ondes planes constituant la base ( $E_{cut}$ ), des variations de volume de la maille ( $V$ ) peuvent entraîner des changements dans la composition de la base. Le stress de Pulay, défini ainsi par Payne<sup>35</sup> par analogie avec les forces de Pulay, correspond à la valeur qu'il convient de rajouter à la pression effectivement obtenue avec les valeurs choisies de  $E_{cut}$  et  $V$  pour atteindre la pression que l'on devrait théoriquement obtenir si la base d'ondes planes était complète<sup>36</sup>.

## 2.7. Molécule chargée

Pendant longtemps, le calcul d'un système comprenant une molécule chargée par une méthode de type ondes planes a posé un problème car la répétition périodique de la maille élémentaire chargée entraîne une divergence de l'énergie totale. Une façon de surmonter ce problème consiste à introduire un environnement uniformément chargé en arrière plan afin que la charge totale de la molécule soit nulle.

Dans la limite d'une cellule infiniment grande, l'énergie calculée sera identique à celle d'un système isolé. Malheureusement, la convergence de l'énergie avec la taille de la cellule est très lente. Makov et Payne<sup>37</sup> ont décrit une méthode de calcul qui conduit à une convergence beaucoup plus rapide.

## 2.8. Résumé

Ce chapitre décrit les bases théoriques utilisées par la suite. La majeure partie des calculs a été effectuée à l'aide du logiciel VASP<sup>38,39,30</sup> qui utilise abondamment les outils méthodologiques esquissés dans cette section ainsi que d'autres aspects plus spécialisés décrits par ailleurs. Nous pouvons ainsi résumer les principales caractéristiques de nos calculs :

- Calculs DFT avec potentiel d'échange-corrélation LDA ou GGA.
- Imposition de conditions périodiques.
- Choix d'une base d'ondes planes convergée.
- Echantillonnage discret de la zone de Brillouin.
- Utilisation de pseudopotentiels ultra mous.

Le logiciel VASP s'est révélé être la réalisation la plus efficace et la plus complète de sa catégorie disponible actuellement.

---

<sup>1</sup> M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84**, 457 (1927).

<sup>2</sup> L.H. Thomas, *Proc. Phil. Camp. Soc.* **23**, 542 (1927).

<sup>3</sup> E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei.* **6**, 602 (1927).

<sup>4</sup> E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73 (1928).

<sup>5</sup> E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei.* **7**, 342 (1928).

<sup>6</sup> P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).

<sup>7</sup> W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).

<sup>8</sup> D.M. Ceperley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).

<sup>9</sup> J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).

- 
- <sup>10</sup> A.R. Williams and U. von Barth, *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*. (Plenum Press, New York, 1983), S. Lundqvist and N.H. March, editors.
- <sup>11</sup> F. Sim, A. St-Amant, I. Papai, and D.R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 4391 (1992).
- <sup>12</sup> Y. Jeanvoine, F. Bohr, and M.F. Ruiz-López, *Can. J. Chem.* **73**, 710 (1995).
- <sup>13</sup> J.P. Perdew, *Electronic Structure Of Solids*, P. Ziesche and H. Eschrig editors, Akademie Verlag, Berlin 1991.
- <sup>14</sup> F. Bloch, *Z. Physik.* **52**, 555 (1928).
- <sup>15</sup> L. Brillouin, *C. R. Acad. Sc.* **191**, 198 ; 292 (1930).
- <sup>16</sup> G.M. Rignanese, Ph. Ghosez, J.C. Charlier, J.P. Michenaud et X. Gonze, *Phys. Rev. B*, **52**, 8160 (1995).
- <sup>17</sup> H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- <sup>18</sup> S. Chawla et G.A. Voth, *J. Chem. Phys.* **108**, 4697 (1998).
- <sup>19</sup> J.C. Philips and L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959).
- <sup>20</sup> L. Kleinman and J.C. Philips, *Phys. Rev.* **118**, 1153 (1960).
- <sup>21</sup> M.L. Cohen and V. Heine, *Solid State Physics*, Vol. **24**, P 38, Academic Press, New York, (1970).
- <sup>22</sup> M.T. Yin and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **25**, 7403 (1982).
- <sup>23</sup> D.R. Hamman, M. Schlüter and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- <sup>24</sup> L. Kleinman and D.M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **4**, 1494 (1982).
- <sup>25</sup> R.D. King-Smith, M.C. Payne and J.S. Lin, *Phys. Rev. B* **44**, 13063 (1991).
- <sup>26</sup> G.B. Bachelet, D.R. Hamman and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26** 4199 (1982).
- <sup>27</sup> D. Vanderbilt *Phys. Rev. B* **30**, 6118 (1984).
- <sup>28</sup> D. Vanderbilt *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- <sup>29</sup> M.P. Teter, M.C. Payne and D.C. Allan, *Phys. Rev. B* **40**, 12255 (1989).
- <sup>30</sup> G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- <sup>31</sup> W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky and W.T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, New York (1986).
- <sup>32</sup> E. Polak, *Computational Methods in Optimization*, Academic Press, New York (1971).
- <sup>33</sup> R.P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).
- <sup>34</sup> P. Pulay, *Mol. Phys.* **17**, 197 (1969).
- <sup>35</sup> G.P. Francis and M.C. Payne, *J. Phys. Condens. Matter* **2**, 4395 (1990).
- <sup>36</sup> G.-M. Rignanese, Ph. Ghosez, J.-C Charlier, J.-P Michenaud et X. Gonze, *Phys. Rev. B* **52**, 8160 (1995).
- <sup>37</sup> G. Makov and M.C. Payne, *Phys. Rev. B* **51**, 4014 (1995).
- <sup>38</sup> G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **48**, 13115 (1993) ; *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
- <sup>39</sup> G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mat. Sci.* **6**, 15 (1996).

## Chapitre 3 : Silicates

Les silicates (et les alumino-silicates) constituent les composants primordiaux des roches de l'écorce terrestre et ont pour cette raison été l'objet d'un grand nombre d'investigations scientifiques<sup>1,2,3</sup> au cours des dernières décennies. Ils continuent à être très étudiés de nos jours, d'une part car de nouveaux champs d'applications s'ouvrent à eux (fibres optiques, micro-électronique, ...), d'autre part car ce sont des matériaux difficiles à appréhender et dont nous sommes loin de tout connaître du fait de leur grande complexité structurale.

Cette étude revêt pour nous un intérêt supplémentaire ; comme nous allons le voir ultérieurement, les atomes de base intervenant dans ces systèmes sont le silicium et l'oxygène et les zéolithes peuvent être considérées comme un cas particulier de silicates, comportant une grande cellule primitive avec des cavités de tailles considérables. Pour cette raison, l'étude des silicates, outre les renseignements physico-chimiques qu'elle peut nous apporter, nous permettra également de mieux connaître les mérites et les limites de nos calculs.

Il existe plusieurs familles de silicates (mésosilicates, sorosilicates, cyclosilicates, phyllosilicates, tectosilicates,...) dont les noms sont attribués en fonction de l'organisation des atomes. Nous allons plus particulièrement nous intéresser aux tectosilicates (du grec *tecto* = charpente) qui conduisent à des édifices tridimensionnels. La plupart d'entre eux sont composés de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  pour lesquels le silicium est au centre et où chaque sommet est occupé par un atome d'oxygène. Ces tétraèdres sont reliés entre eux grâce au partage d'un oxygène par deux de ces tétraèdres.

Cependant, la récente découverte de formes existantes à haute pression, telles que la coesite ou, plus remarquable encore, la stishovite<sup>4</sup>, arrangement dense de  $\text{SiO}_2$  constitué d'octaèdres  $\text{SiO}_6$  pour lesquels le silicium, au centre, est entouré de six atomes d'oxygène, chacun partagé par trois octaèdres, laisse entrevoir de nouvelles possibilités dans le domaine des matériaux. Cet intérêt est confirmé par le nombre de nouvelles études publiées portant sur des formes de  $\text{SiO}_2$  observées sous haute pression<sup>5,6,7</sup>.

### 3.1. Paramètres des calculs

Au cours de ce travail, nous allons étudier le quartz (formes alpha et bêta), la cristobalite

(formes alpha et bêta) ainsi que la stishovite. Pour chacun de ces systèmes, nous avons optimisé la géométrie en effectuant des optimisations des coordonnées fractionnaires ainsi que de la forme de la cellule (si cela est permis par la symétrie) pour une série de volumes fixés. Cette recherche de point stationnaire sur la surface d'énergie s'effectue à l'aide d'un algorithme de type gradient conjugué en utilisant les forces de Hellmann-Feynman<sup>8</sup>. Les paramètres structuraux sont considérés comme complètement relaxés lorsque les forces agissant sur les atomes sont inférieures à  $0.005 \text{ eV.Å}^{-1}$ . Nous avons répété cette procédure pour différents volumes. Nous avons ajusté les coefficients d'un polynôme sur les points ainsi obtenus, ce qui nous a permis d'estimer le volume optimal du système. Cette façon de procéder, si elle se révèle plus longue qu'une minimisation directe, comporte deux avantages :

- Elle permet d'éviter les problèmes liés au fait que notre base d'ondes planes étant, par définition, incomplète, une variation de volume pourrait engendrer un terme parasite, le stress de Pulay<sup>9</sup>, qu'il est nécessaire de prendre en compte comme correction (cf. paragraphe 2.6.).
- Les points  $E(V)$  obtenus peuvent être ajustés sur différentes équations d'état bien connues (cf. Annexe 3.7.), ce qui nous a permis d'estimer la valeur du module de compression et de sa dérivée. Nous avons donc pu ensuite comparer les valeurs obtenues par nos calculs avec les valeurs disponibles dans la littérature.

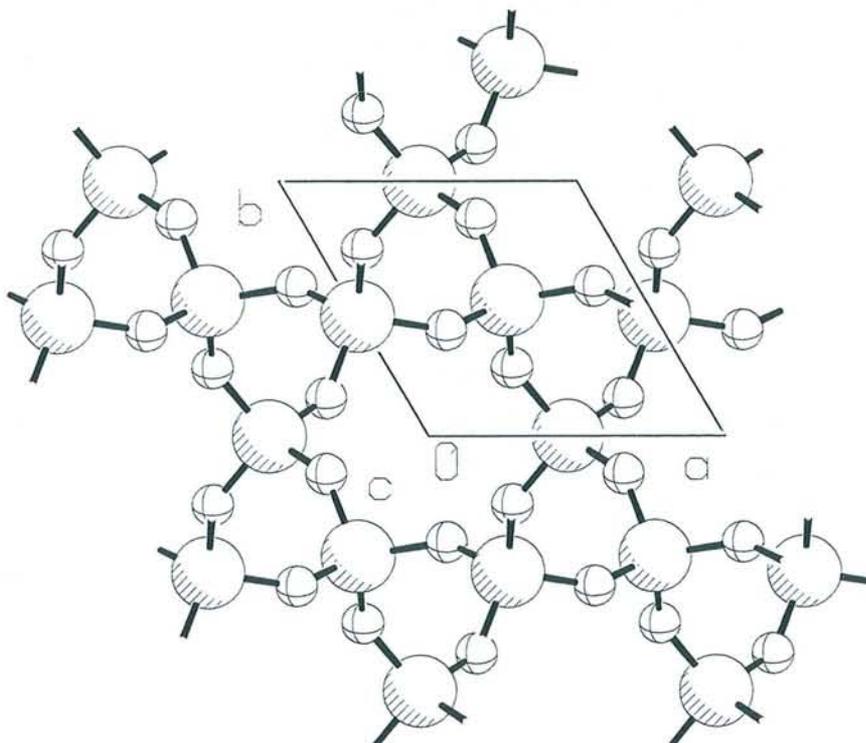
Ces travaux ont été effectués en utilisant une fonctionnelle locale de la densité<sup>10</sup>, semblable à celle développée par Mermin<sup>11</sup>, avec une fonctionnelle d'échange-corrélation dont les paramètres sont issus des travaux de Perdew et Zunger<sup>12</sup>. Des corrections généralisées de gradient ont également été envisagées ; pour cela, nous nous sommes servi des travaux de Perdew<sup>13</sup>.

Nous avons choisi l'équation d'état de Murnaghan<sup>62-63</sup> (cf. Annexe 3.7. ) pour tirer le module de compression et sa dérivée de nos calculs ; ce choix a été guidé par deux raisons. La première tient au fait que cette équation s'est révélée être utilisable sur une large gamme de pressions, allant de très fortes pressions à des pressions qui peuvent même se révéler négatives. La seconde tient à la simplicité de cette équation, qui en a probablement grandement facilité sa diffusion dans la communauté scientifique. Nous avons néanmoins constaté, lors de la comparaison de nos travaux avec d'autres études, l'emploi d'autres équations d'état (Birch-Murnaghan<sup>14,59,60</sup>, Birch, etc.). Si les résultats contenus dans ce mémoire font usage de l'équation de Murnaghan, de nombreuses autres équations ont également été envisagées et les différences de résultats de l'une à l'autre sont relativement peu importantes, toutes choses égales par ailleurs, comme l'avait remarqué Chelikowsky<sup>15,16</sup> lors de l'étude du quartz avec les équations d'état de Murnaghan et de Birch-Murnaghan. Par contre, les résultats sont sensibles au domaine de volumes sur lequel nous effectuons l'ajustement. En particulier, il convient d'éviter les volumes supérieurs au volume d'équilibre car si nous souhaitons comparer nos résultats avec l'expérience, il faut se placer dans des situations qui soient le plus semblables possible. Pour cette raison, la prise en compte des pressions négatives ( $V > V_0$ ) est à proscrire. Par la suite, nous signalerons

l'équation d'état qui a servi à estimer le module de compression et sa dérivée (EOS M pour l'équation d'état de Murnaghan, EOS BM pour Birch-Murnaghan, EOS B pour Birch, etc.)

## 3.2. Quartz

Le premier des systèmes que nous avons étudié, le quartz, a été l'objet d'un grand nombre d'études, que ce soit d'un point de vue expérimental<sup>17,18,19,20</sup> ou d'un point de vue théorique<sup>21,22,23,24,25,26,29</sup>. Le quartz se présente sous deux formes différentes : la première se rencontre à température ordinaire alors que la seconde s'observe à plus haute température. La dénomination de quartz alpha et bêta pour respectivement la forme basse et haute température, est due à Mugge<sup>27</sup> en 1907. Ces deux formes ont en commun le fait que les tétraèdres de SiO<sub>4</sub> sont arrangés en formant une hélice dont le pas est confondu avec l'axe de rotation hélicoïdal hexagonal.



**Figure 3 :** Quartz alpha (P<sub>3</sub><sub>2</sub>21).

(larges sphères ombrées : atomes de silicium ; petites sphères : atomes d'oxygène)

### 3.2.1. Quartz $\alpha$

Le quartz alpha appartient au groupe spatial de symétrie P<sub>3</sub><sub>2</sub>21 pour sa forme dextrogyre (la

forme levogyre appartient elle au groupe P3<sub>1</sub>21). Sa cellule primitive contient 9 atomes (soit 3 unités SiO<sub>2</sub>). Au sein d'un même cristal de quartz alpha, on peut observer différents domaines appelés parfois macles du Dauphiné du fait de l'origine des échantillons de quartz sur lesquels les observations furent effectuées la première fois. Ces domaines peuvent être caractérisés par le signe de l'angle tilt {3.4} défini par Dorner<sup>32</sup>. Cet angle représente la distorsion des tétraèdres de SiO<sub>2</sub> autour de l'axe 2 perpendiculaire à c. Un schéma détaillé des macles se trouve dans l'article de Silvi<sup>28</sup>.

Les atomes de silicium occupent les positions (3a) de Wyckoff avec comme coordonnées (u,0,2/3) et les atomes d'oxygène occupent eux les positions (6c) avec comme coordonnées (x,y,z-1/3). Pour un volume V donné, optimiser la structure de l'alpha quartz revient donc à rechercher le quintuplet [c/a, u, x, y, z] qui minimise l'énergie du système, le sixième degré de liberté étant le volume.

**Tableau 1** : Paramètres structuraux, distances et angles du quartz alpha (P3<sub>2</sub>21).

	Expérience <sup>a</sup>	GGA <sup>b</sup>	LDA <sup>b</sup>	GGA <sup>c</sup>	LDA <sup>c</sup>	LDA <sup>d</sup>	LDA <sup>e</sup>
a (Å)	4.9160	5.0334	4.9139	4.97	4.84	4.9541	4.8900
c (Å)	5.4054	5.5190	5.3852	5.52	5.41	5.4414	5.4900
c/a	1.1001	1.0965	1.0959	1.1107	1.1178	1.0984	1.1204
V/SiO <sub>2</sub> (Å <sup>3</sup> )	37.66	40.36	37.54	39.36	36.58	38.55	37.90
Si (u)	0.4697	0.4809	0.4706			0.4750	0.4690
O (x)	0.4135	0.4175	0.4148			0.4151	0.4180
O (y)	0.2669	0.2474	0.2648			0.2584	0.2740
O (z)	0.1191	0.1358	0.1218			0.1264	0.1440
Si – O <sub>1</sub>	1.6137	1.6189	1.6041	1.622	1.611	1.6092	1.6159
Si – O <sub>2</sub>	1.6046	1.6161	1.5985	1.625	1.617	1.6061	1.6087
SiÔSi	143.7	149.6	144.8	143.7	145.5	146.3	143.8
δ	-16.3	-10.6	-15.3				
B <sub>0</sub> (GPa)	34 – 37	31.2	35.3	48	45	37	38.1
B <sub>0</sub> '	5.99	3.1	4.9	3.0	4.9	3.2	3.9

<sup>a</sup> référence 17 pour la structure ; références 17, 18 et 19 pour le module de compression (EOS BM)

<sup>b</sup> ce travail (EOS M)

<sup>c</sup> référence 21 (EOS M)

<sup>d</sup> référence 25 (EOS personnelle)

<sup>e</sup> référence 23 (EOS BM)

Pour conduire ces calculs, nous avons tout d'abord utilisé, pour notre intégration sur la zone de Brillouin, une grille de 2x2x2 points  $\vec{k}$ , correspondant à 3 points irréductibles, puis nous avons affiné

ces calculs en étendant le nombre de points de la zone d'intégration. Les résultats présentés dans ce document correspondent aux calculs effectués avec une grille 3x3x3 (14 points irréductibles).

Comme annoncé précédemment, lors de ces calculs nous avons utilisé à la fois les approches LDA et GGA. Les résultats se trouvent dans le Tableau 1 et sont comparés avec les données théoriques et expérimentales disponibles.

Nous pouvons tout d'abord remarquer que les calculs LDA prédisent le volume ainsi que les paramètres structuraux du quartz avec une bonne précision (de l'ordre du pour-cent). Par contre, les calculs GGA conduisent à une surestimation du volume de l'ordre de 7%. En outre, les paramètres structuraux sont dans ce cas décrits avec moins de précision. Les précédents calculs LDA<sup>21,23-25</sup> prédisent des volumes par unité de SiO<sub>2</sub> compris entre 36.6 Å<sup>3</sup> et 38.55 Å<sup>3</sup> et conduisent à des paramètres structuraux moins précis. Seul Hamann<sup>21</sup> a auparavant appliqué des corrections de gradient à ses calculs. Dans ce cas, il observe également une surestimation du volume d'environ 7% par rapport à la valeur LDA, surestimation qui est en parfait accord avec la valeur que nous avançons. Par ailleurs, les distances SiO LDA sont plus proches de la valeur de 1.600 Å obtenue par un calcul Hartree-Fock périodique<sup>33</sup> (avec relaxation partielle) que les calculs GGA.

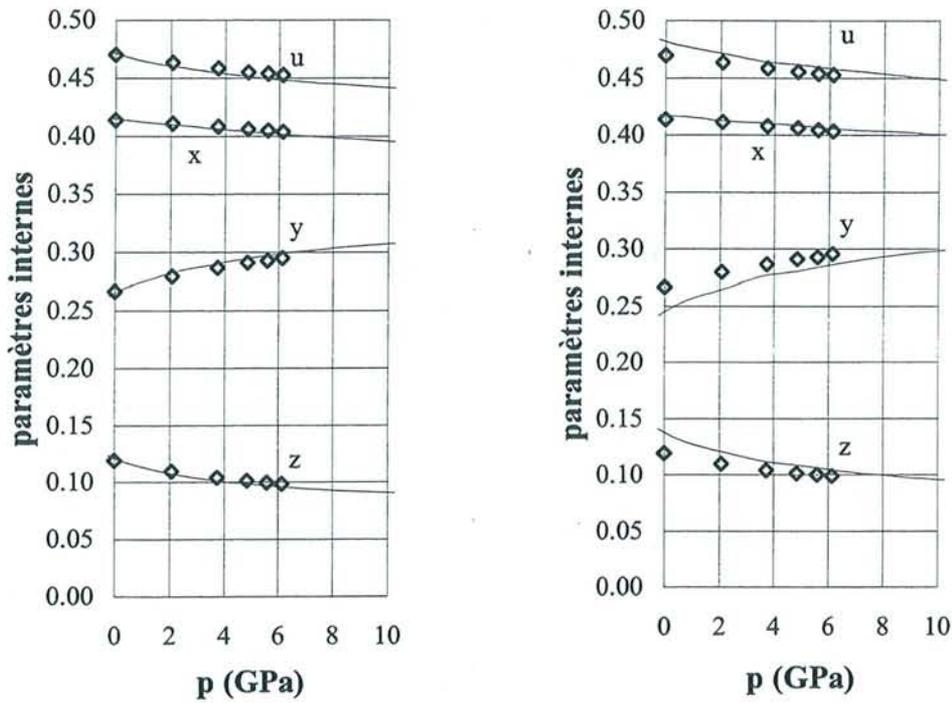
Il peut paraître surprenant de constater que l'ajout de corrections de gradient semble conduire à des résultats qui sont de qualité inférieure. Cela peut s'expliquer ainsi : le problème actuel de toutes les fonctionnelles est qu'elles ne prennent pas en compte la corrélation à longue distance, responsable des forces de dispersion. Les corrections de gradient dans le terme d'échange-corrélation ont été introduites afin de corriger en partie le caractère trop liant de LDA observé à diverses reprises lors de calculs sur des molécules isolées. Ces corrections de gradient vont corriger une partie de cela ; par contre, le problème de la dispersion n'est pas résolu. Dans un calcul périodique, les erreurs dues aux forces de dispersion, plus importantes que pour un calcul sur une molécule isolée, sont en partie compensées par la surestimation des liaisons inhérente à LDA.

En corrigeant en partie cette dernière avec GGA, la compensation est rompue et les problèmes dus à la dispersion apparaissent. Cela a un effet similaire à l'ajout d'une pression négative, comme il sera fait mention par la suite. Il faut cependant bien voir là que cette pression n'est pas une erreur provenant des corrections GGA mais plutôt un effet parasite provenant de la correction d'une partie des problèmes de LDA, partie qui ne compense désormais plus les problèmes restants (dispersion).

Il est intéressant à ce stade de l'étude de comparer l'évolution des paramètres internes en fonction de la pression avec ceux obtenus expérimentalement par Levien<sup>17</sup> (Figure 4). Alors que les paramètres LDA coïncident parfaitement avec l'expérience, on observe un décalage systématique entre les résultats GGA et l'expérience. Ce décalage ne reflète cependant pas un arrangement atomique différent car pour un volume donné, les calculs LDA et GGA prédisent des positions atomiques très proches.

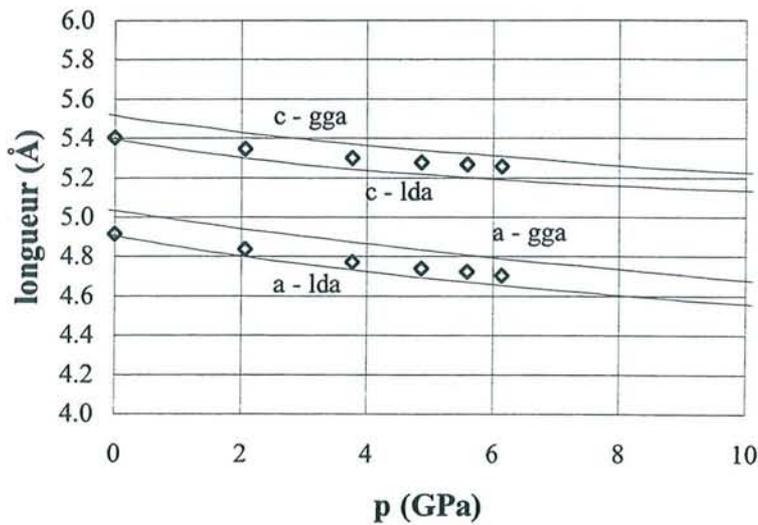
D'après ces constatations, il n'est donc pas surprenant que les calculs LDA prédisent des

paramètres de maille plus proches de l'expérience<sup>17</sup> que les calculs GGA (Figure 5).



**Figure 4 :** Evolution des paramètres internes du quartz alpha avec la pression.

[points : résultats expérimentaux (réf. 17) ; lignes continues : calculs, LDA à gauche, GGA à droite]



**Figure 5 :** Comparaison des paramètres de maille expérimentaux (points) avec ceux calculés (lignes continues).

Le module de compression ainsi que sa dérivée sont mieux décrits au sein de l'approximation LDA ; ceci est certainement dû au fait que le volume y est mieux décrit.

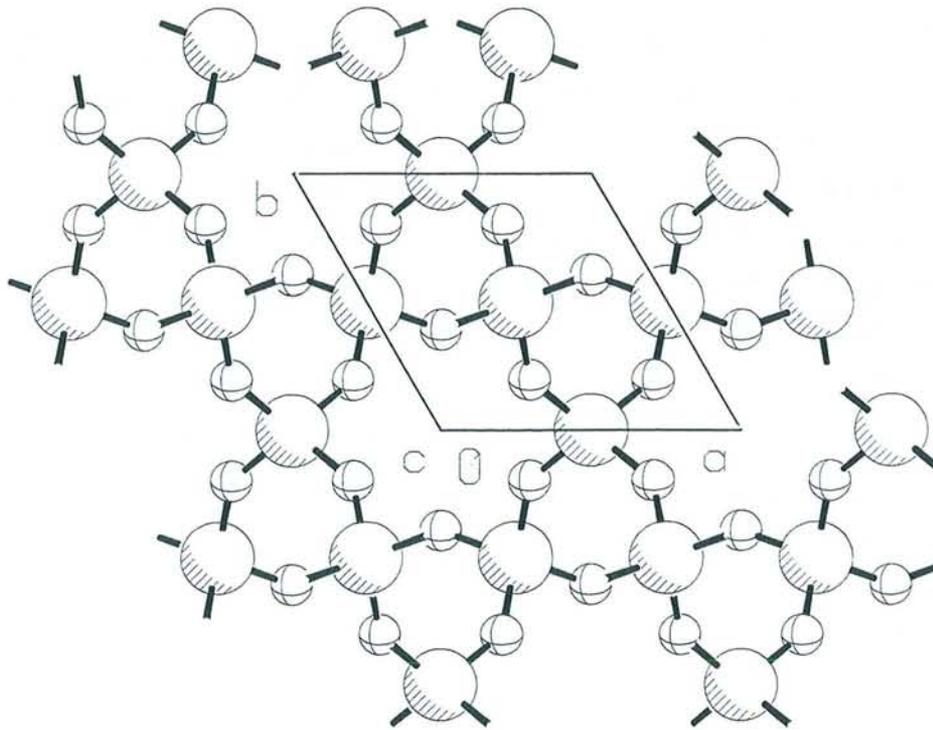
### 3.2.2. Quartz $\beta$

La nature du quartz bêta, bien qu'ayant fait l'objet de nombreuses études<sup>20,21,23,29</sup> reste un sujet controversé. Cette forme existe à haute température ( $T > 573^\circ$ ) et se caractérise par une valeur nulle de l'angle tilt précédemment évoqué pour le quartz alpha. Il n'est cependant pas établi de manière non équivoque si cette valeur nulle correspond réellement à un minimum sur l'hypersurface énergétique ou si, au contraire, elle résulte d'une moyenne entre deux valeurs de signes opposés pour lesquelles l'énergie thermique élevée permet un passage rapide de l'une à l'autre. Un article de revue de Dolino<sup>30</sup> énumère les progrès réalisés dans la connaissance des différentes phases du quartz. Le but de cette étude n'est pas de répondre à cette délicate question mais simplement de déterminer les paramètres de calcul optimaux qui pourront servir pour des systèmes de taille sensiblement plus importante.

Comme le quartz alpha, le quartz bêta est constitué d'une cellule hexagonale de dimension voisine et contenant elle aussi 9 atomes (3 unités de  $\text{SiO}_2$ ). Forme de haute symétrie, il appartient au groupe d'espace  $P6_222$ . Le silicium occupe les positions spéciales (3c) de Wyckoff soit  $(1/2, 0, 0)$  et l'oxygène les positions (6j) :  $(x, 2x, 1/2)$ . Il y a donc, à un volume  $V$  fixé, seulement deux paramètres  $[c/a, x]$  à optimiser.

Ici encore, nous avons utilisé une grille  $3 \times 3 \times 3$  de points  $\vec{k}$  qui conduit dans ce cas à traiter seulement 6 points irréductibles. La réduction du nombre de points par rapport au cas du quartz alpha est due à la plus grande symétrie du système. Nos résultats sont présentés dans le Tableau 2.

On y observe que les calculs GGA et LDA surestiment le volume de 5.8% et 2.4% respectivement. Cependant, les influences des corrections de gradient sont nettement plus limitées que dans le cas du quartz alpha, pour lequel les atomes sont rangés de façon sensiblement plus compacte. Pour les 2 types de calculs, les paramètres géométriques sont en bon accord avec l'expérience<sup>20</sup>. Par contre, il convient de noter la valeur du module de compression  $B_0$  qui est, selon la théorie, quatre fois plus grande que dans le quartz alpha, alors que l'on observe à peine un facteur deux expérimentalement. Ceci a déjà été remarqué par Chelikowsky<sup>23</sup> qui explique une telle différence par le possible ramollissement du quartz bêta à la température à laquelle la mesure expérimentale a été effectuée ( $600^\circ$ ). La valeur du module de compression LDA que nous obtenons est très proche de celle obtenue par Chelikowsky<sup>23</sup> en utilisant un potentiel de paires. Par ailleurs, l'écart de valeur du module de compression entre les deux formes du quartz peut s'expliquer par les contraintes de symétrie supplémentaires de la forme bêta qui en accroissent la rigidité, comme il sera expliqué ultérieurement.



**Figure 6 :** Quartz bêta (P6<sub>2</sub>22).

On remarque que pour des volumes supérieurs au volume d'équilibre, les deux systèmes deviennent équivalents, ce qui se traduit par la limite vers laquelle tendent les paramètres internes du quartz alpha :

$$\left\{ \begin{array}{l} u(\alpha) \rightarrow 1/2 \\ x(\alpha) \rightarrow 2x(\beta) \\ y(\alpha) \rightarrow x(\beta) \\ z(\alpha) \rightarrow 1/6 \end{array} \right. \quad \{3.1\}$$

**Tableau 2** : Paramètres structuraux, angles et distances du quartz bêta (P6<sub>2</sub>22).

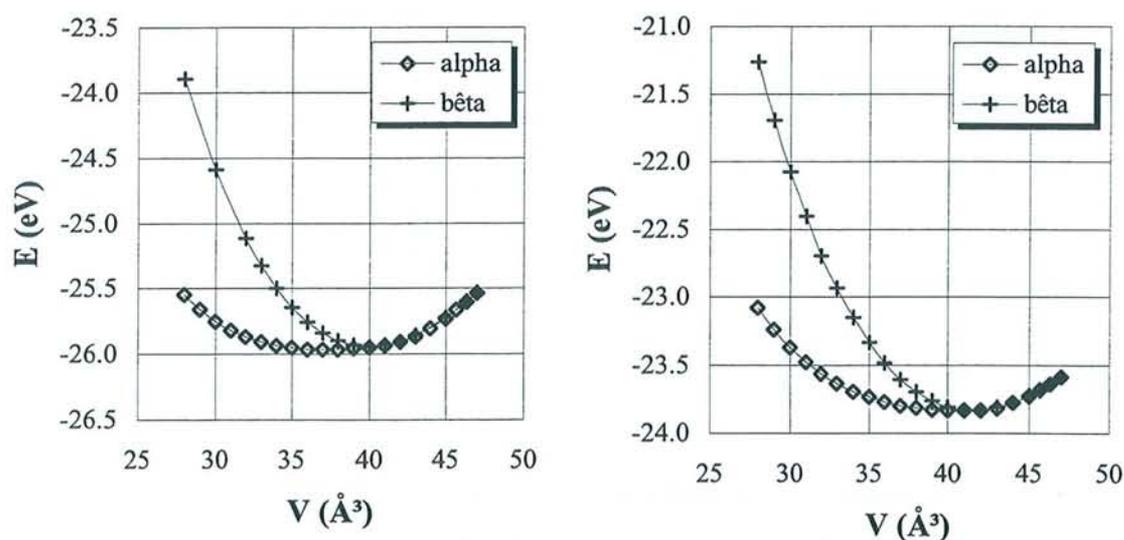
	Expérience <sup>a</sup>	GGA <sup>b</sup>	LDA <sup>b</sup>	LDA <sup>c</sup>	Potentiel de paires <sup>d</sup>
A (Å)	4.9977	5.0900	5.0309	5.0526	5.17
C (Å)	5.4601	5.5711	5.5147	5.5488	5.73
c/a	1.0925	1.0945	1.0962	1.0982	1.1083
V/SiO <sub>2</sub> (Å <sup>3</sup> )	39.37	41.67	40.29	40.89	44.27
O (u)	0.2072	0.2097	0.2094	0.2089	
Si–O	1.5895	1.6148	1.5974	1.6063	1.6340
SiÔSi	153.0	154.6	154.4	154.1	159.2
B <sub>0</sub> (GPa)	56.4	121.6	132.6		133.9
B <sub>0</sub>		2.9	3.9		2.9

<sup>a</sup> référence 20 pour la structure, référence 31 pour le module de compression.

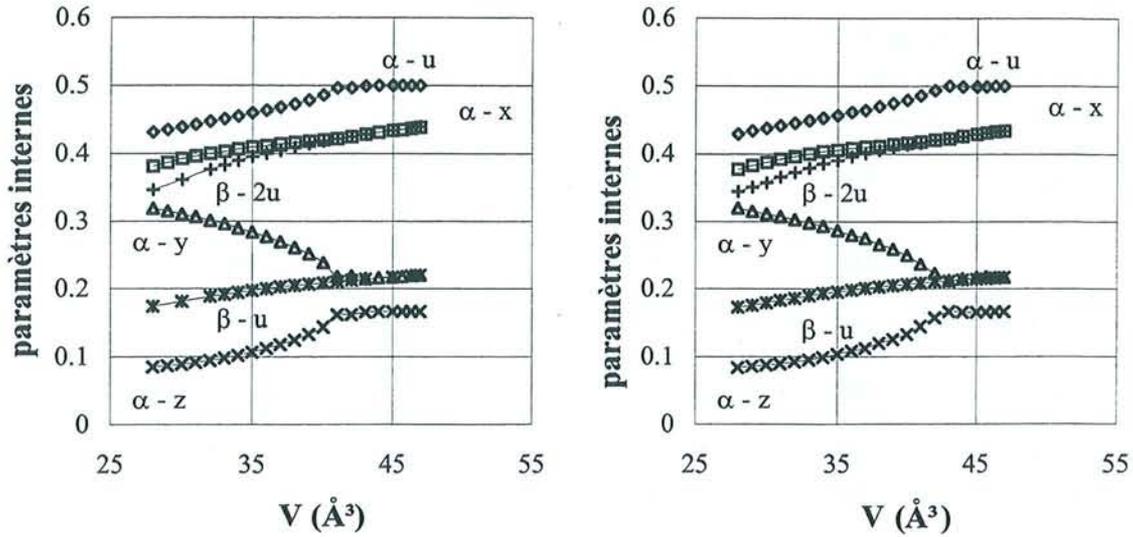
<sup>b</sup> ce travail (EOS M)

<sup>c</sup> référence 24 (EOS M)

<sup>d</sup> référence 23 (EOS BM)

**Figure 7** : Courbe  $E=f(V)$  pour le quartz - Calculs LDA à gauche, GGA à droite.

Cela peut également s'observer sur la Figure 7 qui représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille par unité de SiO<sub>2</sub>. Nous pouvons noter que les deux courbes, que ce soit dans l'approximation LDA ou GGA, se rejoignent pour un volume légèrement supérieur au volume d'équilibre. Pour des volumes supérieurs encore, seule la structure de haute symétrie correspond à un minimum d'énergie dans la configuration atomique fixée par les contraintes du groupe d'espace P3<sub>2</sub>21. Néanmoins, de tels volumes correspondent à une gamme de pressions négatives qui n'ont pas de sens physique.



**Figure 8 :** Evolution des paramètres internes du quartz avec le volume (LDA à gauche, GGA à droite).

L'étude des variations de géométrie avec le volume apporte elle aussi son lot de renseignements. Un simple développement mathématique à partir des coordonnées fractionnaires des atomes du système permet d'établir les dépendances de paramètres géométriques (distances Si–O, angles Si–O–Si, angle tilt  $\delta$ , ...) aux paramètres internes. Ainsi, on trouve pour le quartz alpha :

$$SiO_{(\alpha,1)} = \frac{1}{3} \sqrt{9a^2 \left( \frac{3}{4}(y-x)^2 + \left(1-u - \frac{x}{2} - \frac{y}{2}\right)^2 \right) + c^2(3z-1)^2} \quad \{3.2\}$$

$$SiO_{(\alpha,2)} = \frac{1}{2} \sqrt{a^2(3y^2 + 4(x-u - \frac{y}{2})^2) + 4c^2z^2} \quad \{3.3\}$$

$$\tan \delta = \frac{2\sqrt{3}}{9} \frac{c}{a} \frac{6z-1}{x} \quad \{3.4\}$$

où  $\delta$  représente l'angle tilt défini par Grimm et Dörner<sup>32</sup> et étudié par Silvi<sup>29,33</sup>.

Pour le quartz bêta, une seule distance est nécessaire pour décrire le système :

$$SiO_{(\beta)} = \frac{1}{6} \sqrt{9a^2(12u^2 - 6u + 1) + c^2} \quad \{3.5\}$$

Lorsqu'on substitue dans les formules de  $SiO_{(\alpha,1)}$  ou de  $SiO_{(\alpha,2)}$  les paramètres limites décrits précédemment, on retrouve la formule de  $SiO_{(\beta)}$ . De même, pour ces valeurs, l'angle tilt vaut zéro, valeur caractéristique du quartz bêta. Seuls les résultats LDA ont été reportés (Figure 9 à Figure 12) pour illustrer ce phénomène (les résultats GGA sont en tout point identiques). Ceci permet de comprendre comment les deux systèmes réagissent lors de la compression.

Au delà du volume de coalescence, on observe une forte augmentation de la distance Si–O alors que l'augmentation de l'angle Si– $\hat{O}$ –Si est plutôt modérée. Pour des volumes inférieurs, le comportement des deux systèmes diverge :

- Le quartz alpha subit une diminution plus marquée de l'angle Si– $\hat{O}$ –Si alors que les distances Si–O restent quasiment inchangées lors d'une compression plus importante.
- Le quartz bêta voit ses distances Si–O diminuer car sa plus grande symétrie ne lui permet de réduire d'avantage le surcoût énergétique d'une compression que par une diminution notable de ses distances Si–O.

Nous pouvons également noter que le rapport c/a du quartz bêta est plus élevé que celui du quartz alpha, ce qui peut une nouvelle fois s'expliquer par les contraintes de symétrie supplémentaires de la forme bêta.

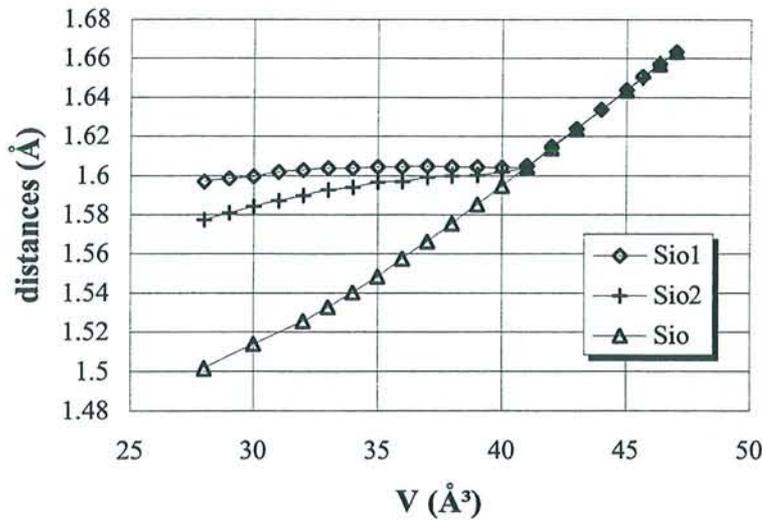


Figure 9 : Evolution avec le volume des distances Si–O du quartz.

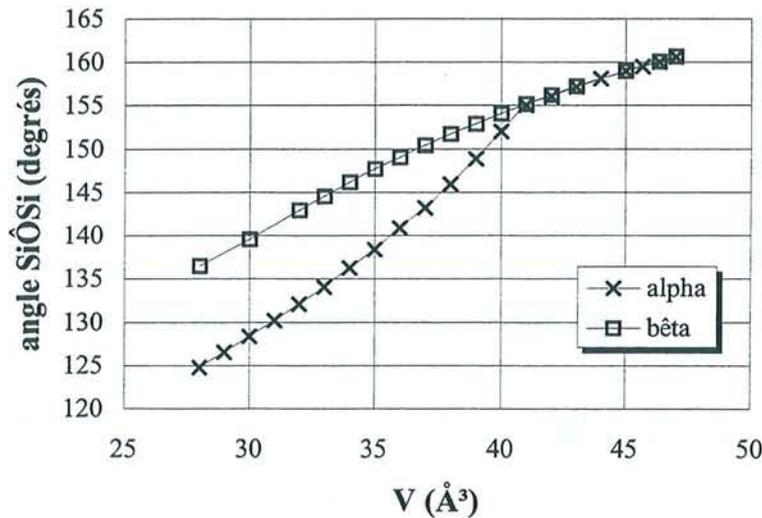
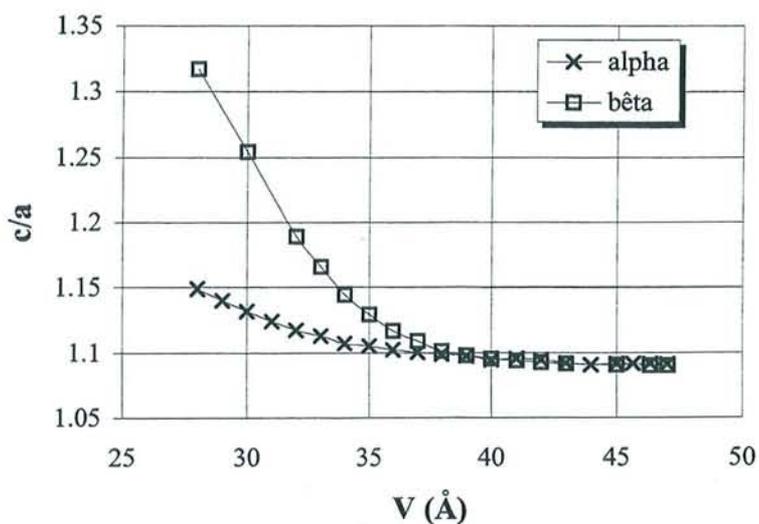
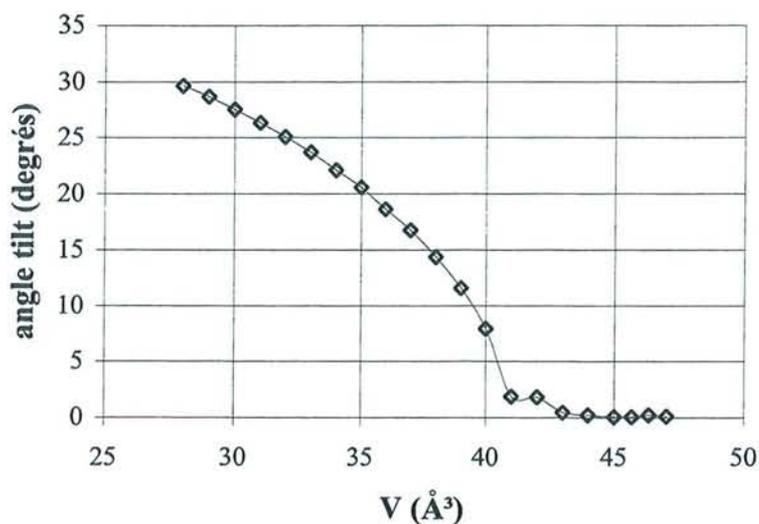


Figure 10 : Evolution avec le volume de l'angle Si– $\hat{O}$ –Si du quartz.



**Figure 11 :** Evolution avec le volume du rapport  $c/a$  du quartz.

La réaction des distances SiO et des angles Si $\hat{O}$ Si à une variation de volume pour les différentes formes du quartz permet d'expliquer la plus grande valeur du module de compression de la forme bêta.



**Figure 12 :** Evolution avec le volume de l'angle tilt du quartz alpha.

### 3.3. Cristobalite

Tout comme le quartz, la cristobalite existe sous deux formes, alpha et bêta. Toutes deux forment un réseau relativement ouvert où les tétraèdres de SiO<sub>4</sub> constituent des anneaux à 8 membres,

même si la structure exacte de la forme bêta reste sujet à controverse.

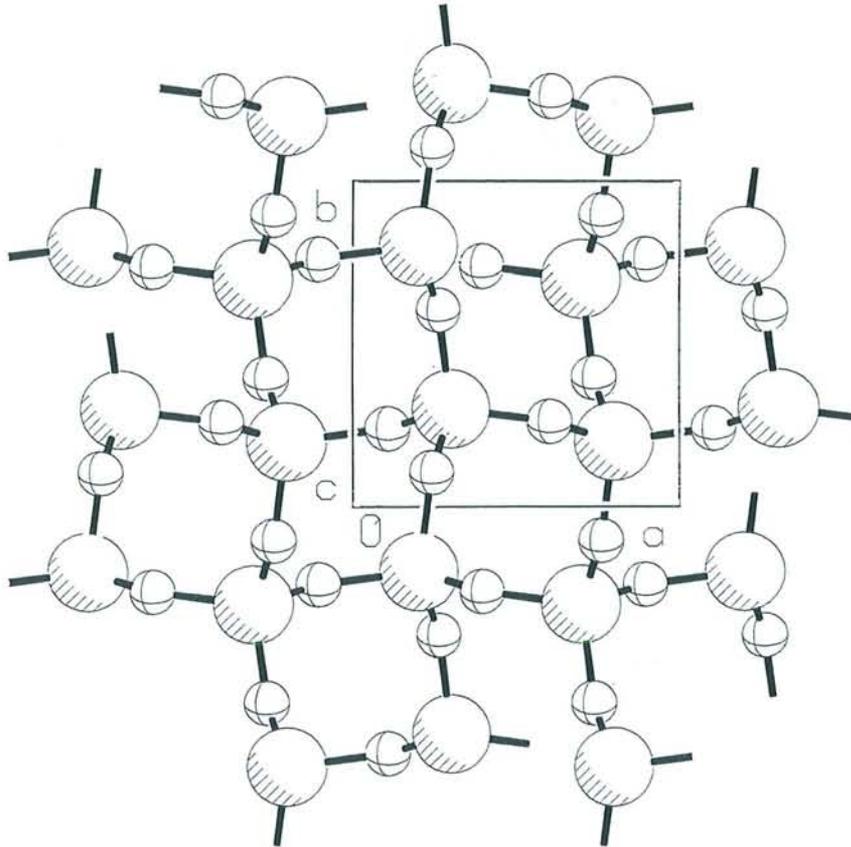
Une première structure a été proposée par Wyckoff<sup>34</sup> avec le groupe d'espace Fd3m dans lequel les atomes de silicium forment un sous réseau du type de celui du diamant et où les atomes d'oxygène se trouvent à mi-chemin entre les atomes Si. Cette structure a beaucoup été critiquée : d'une part à cause de ses angles Si-Ô-Si de 180°, d'autre part du fait de ses distances Si-O de 1.54 Å, fortement inférieures aux valeurs que l'on peut rencontrer dans les autres silicates.

Une autre structure dérivant de celle-ci a alors été proposée par Barth<sup>35</sup> ; les atomes ont été déplacés de leurs positions hautement symétriques et l'ensemble appartient alors au groupe d'espace P2<sub>1</sub>3. C'est ce système dont l'étude est reportée dans les paragraphes qui suivent car le but de cette étude préliminaire est surtout de valider nos outils de calculs par une étude de systèmes déjà étudiés par d'autres approches.

Un troisième modèle a été suggéré initialement par Nieuwenkamp<sup>36</sup>, puis repris par Peacor<sup>37</sup> ; il est basé sur une distribution désordonnée des atomes d'oxygène sur différents sites équivalent, laquelle distribution préserve la symétrie Fd3m. Ce modèle n'est pas présenté dans ce mémoire mais a fait l'objet d'une étude détaillée<sup>38</sup>. Enfin, pour être exhaustif, il convient de citer également un troisième modèle basé lui aussi sur une distribution désordonnée et dont la paternité revient à Wright et Leadbetter<sup>39</sup>.

### 3.3.1. *Cristobalite* $\alpha$

Bien que moins connue que le quartz, la cristobalite suscite également de nombreuses études. Il a ainsi été montré récemment par Yeganeh-Haeri, Weidner et Parise<sup>40</sup> que la cristobalite alpha possède un rapport de Poisson négatif. Celle-ci appartient au groupe d'espace P4<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2 et sa cellule primitive contient 12 atomes (soit 4 unités SiO<sub>2</sub>). Les atomes de silicium occupent les positions (4a) de Wyckoff avec les coordonnées (u,u,0) et les atomes d'oxygène occupent les positions (8b) avec (x,y,z). Pour un volume V fixé, nous avons donc cinq paramètres à optimiser (c/a,u,x,y,z). Les calculs ont été réalisés en utilisant une grille de 3x3x3 points  $\vec{k}$ , correspondant à 6 points irréductibles. Les résultats obtenus se trouvent dans le Tableau 3 et sont comparés aux données expérimentales<sup>41,42,43,44,45</sup> et théoriques<sup>23,25,24</sup> déjà disponibles.



**Figure 13 :** Cristobalite alpha ( $P4_12_12$ )

Une fois encore, les calculs LDA prédisent le volume d'équilibre et les paramètres internes avec une bonne précision alors que les calculs GGA surestiment le volume de 9.5%. En dépit de cette surestimation, les distances Si–O calculées avec l'approximation GGA sont semblables à celles calculées par l'approximation LDA. L'accroissement de volume se répercute essentiellement par un accroissement des angles Si–O–Si. La faible valeur du module de compression (11.5 GPa) reflète la flexibilité inhabituelle du réseau de la cristobalite.

Tableau 3 : Paramètres structuraux, angles et distances de la cristobalite alpha (P4<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2).

	Expérience <sup>a</sup>	GGA <sup>b</sup>	LDA <sup>b</sup>	LDA <sup>c</sup>	LDA <sup>d</sup>	Potentiel de paires <sup>e</sup>
a (Å)	4.9717	5.1197	4.9745	5.0630	4.9586	4.96
C (Å)	6.9222	7.1511	6.9247	7.0823	6.9074	6.68
c/a	1.3923	1.3968	1.3920	1.3988	1.3930	1.3468
V/SiO <sub>2</sub> (Å <sup>3</sup> )	42.78	46.86	42.84	45.39	42.46	41.08
Si (u)	0.3003	0.2871	0.2989	0.2895	0.3028	0.330
O (x)	0.2392	0.2432	0.2397	0.2431	0.2383	0.231
O (y)	0.1044	0.0792	0.1010	0.0833	0.1093	0.140
O (z)	0.1787	0.1652	0.1769	0.1687	0.1816	0.190
Si–O <sub>1</sub>	1.6026	1.6212	1.5973	1.6036	1.6046	1.6175
Si–O <sub>2</sub>	1.6034	1.6059	1.5989	1.6039	1.6113	1.6553
SiÔSi	146.5	154.1	147.6	152.4	144.9	141.9
B <sub>0</sub> (Gpa)	11.5	9.4	12.8	11.9	14.8	20
B <sub>0</sub> '	9	3.8	6.3	3.0	2.4	7.8

<sup>a</sup> référence 45 (EOS BM)

<sup>b</sup> ce travail (EOS M)

<sup>c</sup> référence 25 (EOS personnelle)

<sup>d</sup> référence 24 (EOS M)

<sup>e</sup> référence 23 (EOS BM)

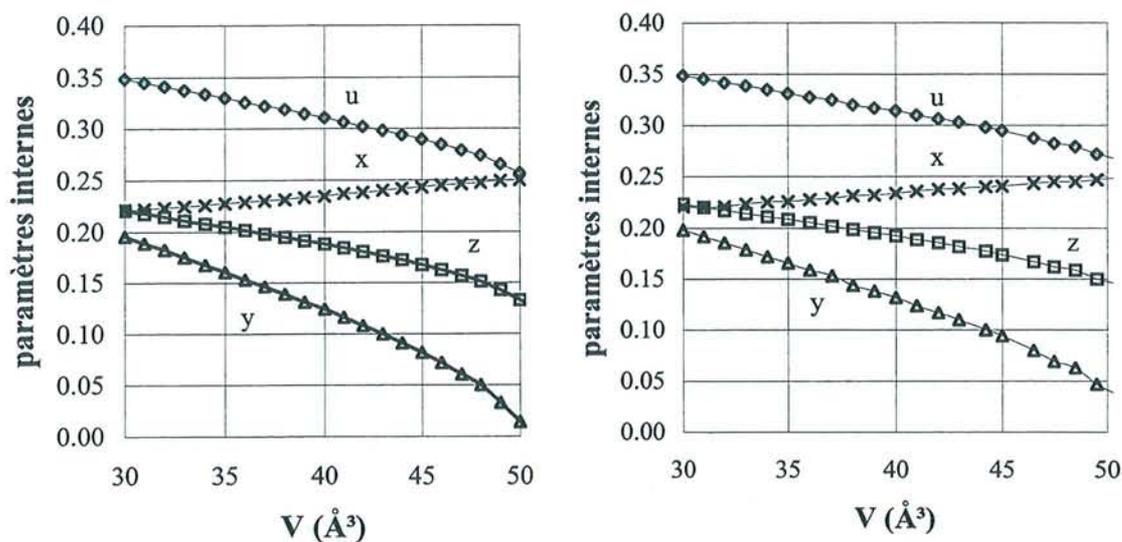


Figure 14 : évolution des paramètres internes de la cristobalite alpha (P4<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2) avec le volume (LDA à droite, GGA à gauche)

Cette flexibilité est confirmée par la grande variation des paramètres internes avec le volume (Figure 14). Ceux-ci tendent de façon continue vers les paramètres de la forme cubique de symétrie Fd3m avec un rapport  $c/a \rightarrow \sqrt{2}$  et

$$\begin{cases} u \rightarrow 1/4 \\ x \rightarrow 1/4 \\ y \rightarrow 0 \\ z \rightarrow 1/8 \end{cases} \quad \{3.6\}$$

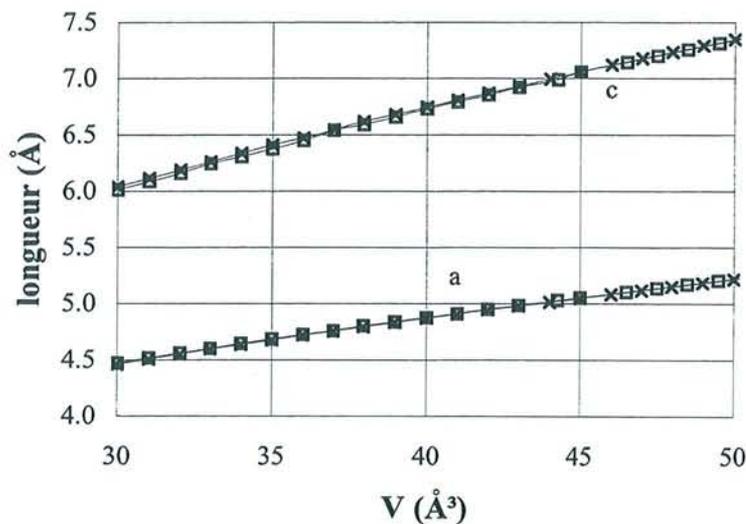
Pour avoir une expression analytique des distance SiO, nous pouvons procéder aux mêmes développements mathématiques que pour le quartz :

$$SiO_1 = \sqrt{a^2 \left[ \left( \frac{1}{2} - u + y \right)^2 + \left( \frac{1}{2} - u - x \right)^2 \right] + c^2 \left( \frac{1}{4} - z \right)^2} \quad \{3.7\}$$

$$SiO_2 = \sqrt{a^2 \left[ (x - u)^2 + (y - u)^2 \right] + c^2 z^2} \quad \{3.8\}$$

En faisant évoluer la structure vers la forme cubique Fd3m, ces deux distances tendent vers la même limite qui vaut :

$$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{3a^2}{2}} \quad \{3.9\}$$



**Figure 15 :** Paramètres de la cellule de la cristobalite alpha (P4<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2).  
(les croix représentent les calculs LDA, les carrés les calculs GGA)

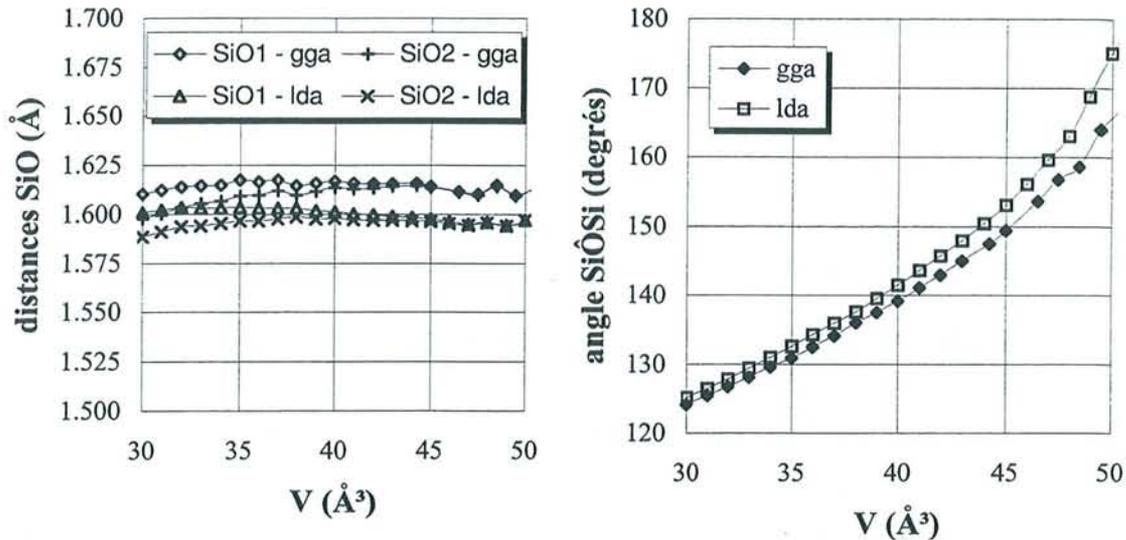


Figure 16 : Distances Si–O et angle SiÔSi de la cristobalite alpha (P4<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2).

La grande flexibilité du réseau de la cristobalite s'explique aisément en observant la variation des distances et des angles avec le volume (Figure 16) : l'essentiel de la compression du système peut se dissiper dans les angles Si–Ô–Si qui subissent de fortes variations mais engendre une dépense énergétique limitée comparée à ce que nécessiterait une compression des liaisons Si–O. On remarque par ailleurs que celles-ci semblent inchangées par la diminution de volume. La cristobalite étant une forme peu dense de SiO<sub>2</sub>, elle possède une grande capacité à être comprimée.

Nos résultats LDA sont en parfait accord avec ceux de Liu<sup>24</sup>, eux aussi à base de pseudopotentiels. Les calculs de Teter<sup>25</sup>, basés eux sur des pseudopotentiels à conservation de norme, prédisent eux une surestimation de volume de l'ordre de 6.1%. La différence entre nos résultats et les leurs pourrait provenir de l'utilisation de pseudopotentiels "durs", pour lesquels une convergence de la base d'ondes planes est quasi impossible à obtenir.

### 3.3.2. Cristobalite β

Dans la structure cubique P2<sub>1</sub>3, les atomes de silicium ainsi que 4 atomes d'oxygène occupent les positions spéciales (4a) du Wyckoff soit (u, u, u) avec u=0.255 pour Si<sub>1</sub>, u=-0.008 pour Si<sub>2</sub> et u=0.125 pour O<sub>1</sub>. Les 12 autres atomes d'oxygène O<sub>2</sub> occupent les position (12b) soit (x, y, z) avec x=y≈0.66 et z=0.06. La maille de la cristobalite bêta peut être considérée comme une "super" maille de la forme alpha avec :

$$\begin{cases} \vec{a}_\beta = \vec{a}_\alpha + \vec{b}_\alpha \\ \vec{b}_\beta = \vec{a}_\alpha - \vec{b}_\alpha \end{cases} \quad \{3.10\}$$

et

$$\left\{ \begin{array}{l} \|\vec{a}_\alpha\| = \|\vec{b}_\alpha\| \\ \|\vec{a}_\beta\| = \|\vec{b}_\beta\| = \sqrt{2}\|\vec{a}_\alpha\| \end{array} \right. \quad \{3.11\}$$

Les calculs ont tout d'abord été effectués avec une grille 2x2x2 de points  $\vec{k}$ , puis ont été affinés avec une grille 3x3x3 similaire à celle utilisée pour les calculs de la forme alpha.

Tout comme la forme alpha, la forme bêta est extrêmement flexible grâce à la déformation aisée des angles Si-Ô-Si. La grande flexibilité du réseau de la cristobalite implique une courbe E(V) relativement plate au niveau du volume minimum, ce qui rend plus imprécis sa localisation.

Comme pour les autres structures étudiées, le volume d'équilibre ainsi que les paramètres internes sont mieux décrits dans l'approximation locale que par les calculs avec correction de gradient où l'on peut noter, une fois encore, une surestimation du volume GGA (4.8%).

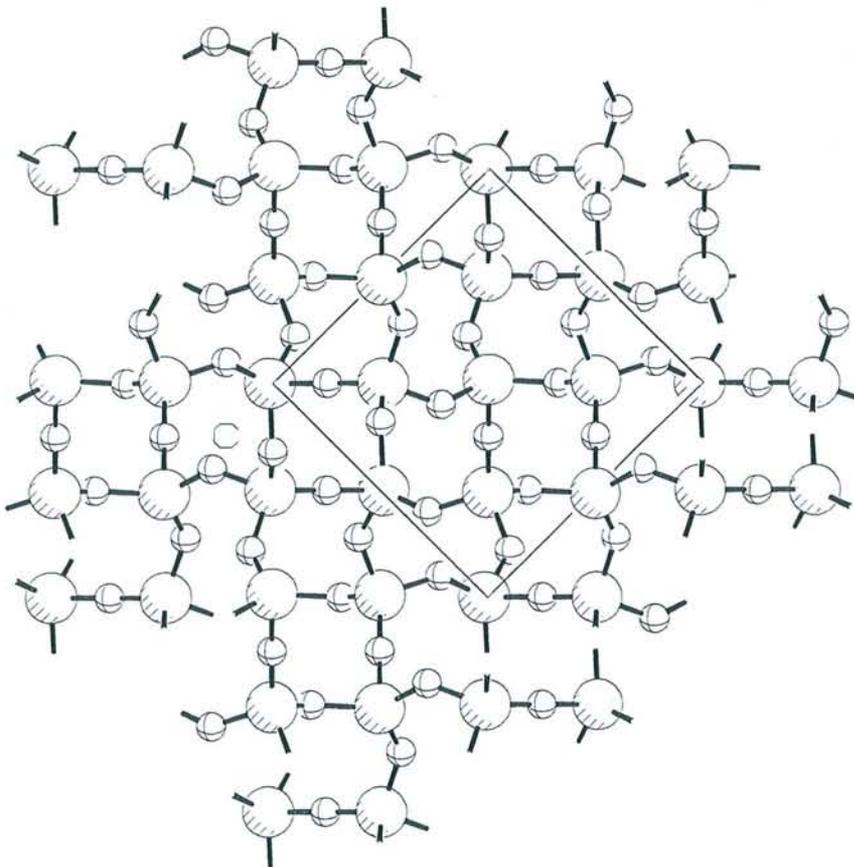


Figure 17 : Cristobalite bêta (P2<sub>1</sub>3).

Nous pouvons exprimer les 4 distances Si–O en fonction des paramètres internes et du paramètre de maille de cette forme bêta de la cristobalite:

$$\left\{ \begin{array}{l} Si_1O_1 = \sqrt{3}|u_{Si1} - u_{O1}| \\ Si_2O_1 = \sqrt{3}|u_{O1} - u_{Si2}| \\ Si_1O_2 = \frac{1}{2}a\sqrt{12u_{Si1}^2 + 8u_{Si1}^2(x - y + z - 1) + 4(y(y - 1) + z(z - 1) + x(x - 2)) + 6} \\ Si_2O_2 = \frac{1}{2}a\sqrt{12u_{Si2}^2 + 8u_{Si2}^2(y + z - x) + 4(y(y - 1) + x(x - 1) + z^2) + 2} \end{array} \right. \quad \{3.12\}$$

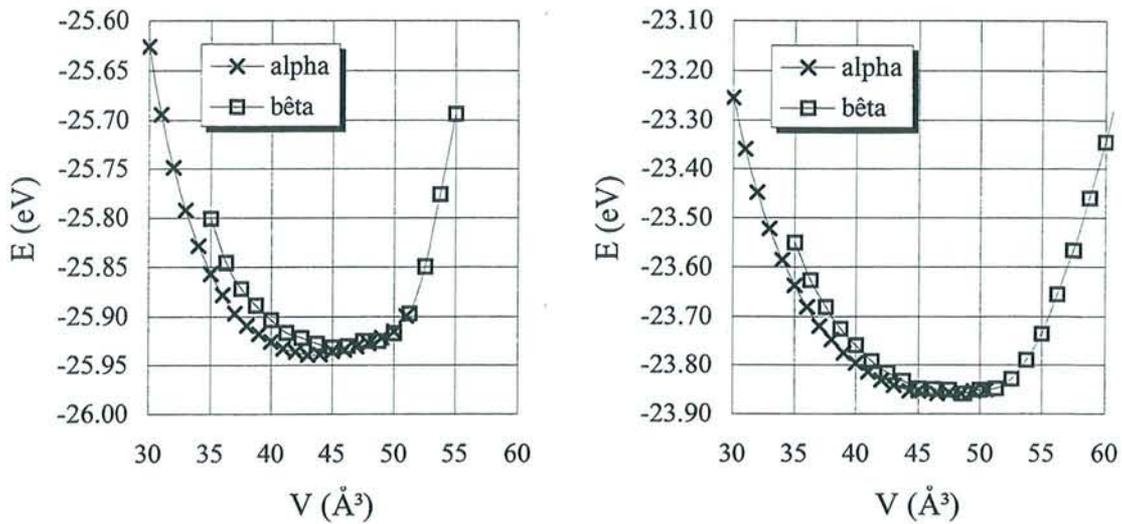
**Tableau 4 :** Paramètres structuraux, angles et distance de la cristobalite bêta (P2<sub>1</sub>3).

	Expérience <sup>a</sup>	GGA <sup>b</sup>	LDA <sup>b</sup>	Potentiel de paires <sup>c</sup>
a (Å)	7.159	7.2709	7.1274	7.07
V/SiO <sub>2</sub> (Å <sup>3</sup> )	45.87	48.05	45.26	44.17
Si (u)	0.255	0.2709	0.2758	0.298
Si (u)	-0.008	0.0157	0.0185	0.032
O <sub>1</sub> (x)	0.125	0.1433	0.1470	0.164
O <sub>2</sub> (x)	0.66	0.6384	0.6391	0.634
O <sub>2</sub> (y)	0.66	0.6495	0.6552	0.669
O <sub>2</sub> (z)	0.06	0.0672	0.0557	0.022
Si <sub>1</sub> – O <sub>1</sub>	1.6120	1.6069	1.5900	1.6409
Si <sub>1</sub> – O <sub>2</sub>	1.6084	1.6123	1.5966	1.6378
Si <sub>2</sub> – O <sub>1</sub>	1.6492	1.6069	1.5863	1.6164
Si <sub>2</sub> – O <sub>2</sub>	1.6641	1.6131	1.5973	1.6386
Si <sub>1</sub> Ô <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	137.2	155.0	150.6	142.5
B <sub>0</sub> (GPa)	16	12.5	14.0	18.8
B <sub>0</sub> '		4.2	7.1	10.5

<sup>a</sup> référence 41

<sup>b</sup> ce travail (EOS M)

<sup>c</sup> référence 23 (EOS BM)



**Figure 18 :** Courbe  $E=f(V)$  pour la cristobalite (LDA à gauche, GGA à droite).

Pour des volumes supérieurs à  $51 \text{ \AA}^3$ , on observe que la structure  $P2_13$  se relaxe en structure  $Fd3m$ , de plus haute symétrie comme cela a déjà été observé pour la forme alpha. Cela se traduit par les valeurs limites (Figure 19) que prennent les paramètres internes :

$$\begin{cases} u_{Si1} \rightarrow 1/4 \\ u_{Si2} \rightarrow 0 \\ u_{O1} \rightarrow 1/8 \\ x_{O2} \rightarrow 5/8 \\ y_{O2} \rightarrow 5/8 \\ z_{O2} \rightarrow 1/8 \end{cases} \quad \{3.13\}$$

Avec ces valeurs, les quatre distances Si–O de la cristobalite bêta tendent vers la même valeur, à savoir :  $\sqrt{3} \cdot a_\beta / 8$ , ce qui est exactement la valeur limite trouvée pour la forme bêta si l'on se rappelle que  $\|\vec{a}_\beta\| = \sqrt{2} \|\vec{a}_\alpha\|$ .

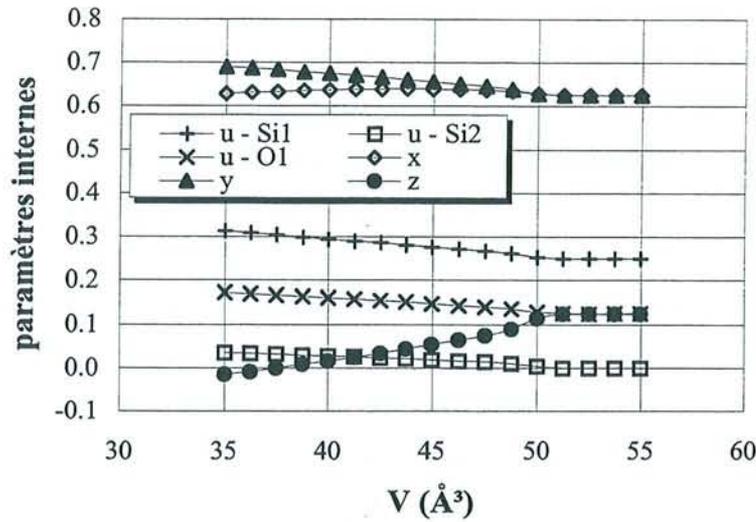


Figure 19 : Evolution des paramètres internes de la cristobalite bêta (P2<sub>1</sub>3) - calculs LDA.

La Figure 20 permet de mieux comprendre l'évolution des paramètres internes et le passage à la symétrie P2<sub>1</sub>3 : lors d'une augmentation de volume, l'angle Si-Ô-Si augmente et ce jusqu'à ce qu'il atteigne la valeur limite de 180 degrés, caractéristique de la symétrie P2<sub>1</sub>3 (vers 51 Å<sup>3</sup> pour le calcul LDA). A partir de cette valeur, l'angle ne peut plus évoluer et ce sont les distances, jusqu'alors peu sensibles au changement de volume, qui vont alors réagir à l'expansion. Ce point caractéristique se remarque sur toutes les courbes, que ce soit pour l'évolution des paramètres internes, des distances ou encore des angles. Cette façon de réagir du système à une variation de volume (en faisant varier des angles plutôt que des longueurs de liaisons) permet une fois encore d'expliquer la flexibilité du système.

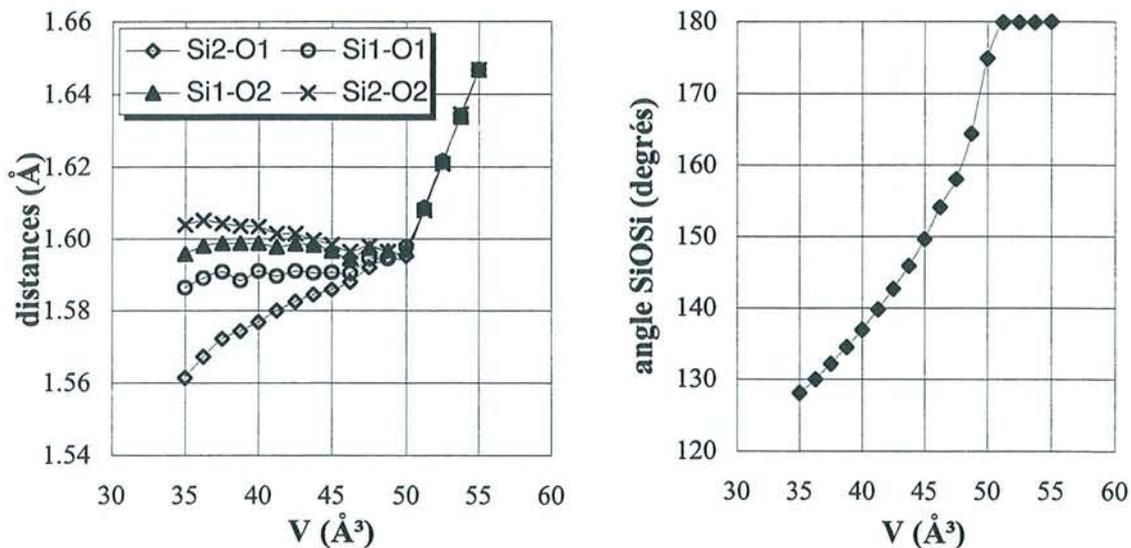
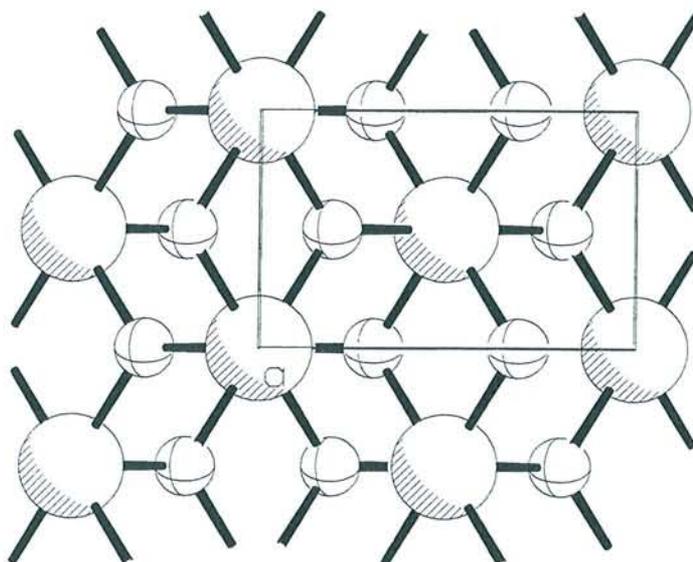


Figure 20 : Evolution des distances et des angles dans la cristobalite bêta (P2<sub>1</sub>3) - calculs LDA

### 3.4. Stishovite

La stishovite a été synthétisée pour la première fois en laboratoire<sup>4</sup> et on a ensuite découvert sa présence dans des cratères de météorites. Elle a la même structure que le rutile ( $\text{TiO}_2$ ). Son groupe d'espace est  $P4_2/mnm$  et sa cellule primitive comporte 2 unités de  $\text{SiO}_2$  pour lesquelles le silicium occupe les positions octaédrales (2a) avec comme paramètre (0,0,0) et l'oxygène les positions (4f) avec (x,x,0). Un possible chemin réactionnel pour la transition de phase entre la cristobalite alpha et la stishovite proposé par O'Keeffe et Hyde<sup>46</sup> a été étudié par Silvi<sup>47</sup>. L'un des mérites de cette étude est de rendre compte de la sensibilité de la réaction à la pression, prédisant notamment une pression de transition de phase proche de celle à laquelle la stishovite est synthétisée.

Chaque atome de silicium est au centre d'un octaèdre où il se trouve hexacoordiné par 6 atomes d'oxygène (Figure 21). Pour minimiser l'énergie d'un tel système à volume constant, il convient donc d'optimiser seulement 2 paramètres (c/a et x). Nous avons utilisé une grille de  $3 \times 3 \times 5$  points  $\vec{k}$  ce qui correspond à 9 points irréductibles. Le plus grand nombre de points selon  $\vec{c}$  permet de tenir compte de la plus faible dimension selon cet axe, étant entendu que, toutes choses étant égale par ailleurs, des calculs précis nécessitent d'autant plus de points  $\vec{k}$  dans une direction que l'axe est petit. Nous avons cependant débuté une étude similaire avec une grille  $4 \times 4 \times 4$  (6 points irréductibles) et les résultats sont très proches de ceux présentés ci-après. Cela est dû au fait que les calculs dans les isolants et les semi-conducteurs sont beaucoup moins sensibles à l'échantillonnage de la zone de points  $\vec{k}$  sur laquelle se fait l'intégration.



**Figure 21** : Stishovite ( $P4_2/mnm$ ) dans le plan (O,b,c).

**Tableau 5 :** Paramètres structuraux, angles et distances de la stishovite ( $P4_2/mnm$ ).

	Expérience <sup>a</sup>	GGA <sup>b</sup>	LDA <sup>b</sup>	GGA <sup>c</sup>	LDA <sup>c</sup>	HF <sup>d</sup>	HF <sup>e</sup>	LAPW <sup>f</sup>
a (Å)	4.1773	4.2206	4.1585	4.29	4.20	4.15	4.1541	4.16
c (Å)	2.6655	2.7141	2.6825	2.68	2.65	2.69	2.6649	2.66
c/a	0.6381	0.6431	0.6451	0.6247	0.6309	0.6481	0.6415	0.640
V/SiO <sub>2</sub> (Å <sup>3</sup> )	23.26	24.17	23.19	24.66	23.37	23.16	22.99	23.01
O (x)	0.3061	0.3057	0.3056			0.306	0.3067	0.306
Si–O <sub>1</sub>	1.8083	1.8247	1.7972	1.87	1.82	1.7959	1.8018	1.8002
Si–O <sub>2</sub>	1.7574	1.7851	1.7624	1.77	1.76	1.7622	1.7507	1.7526
SiÔSi	130.7	130.5	130.4			130.2	130.4	130.6
B <sub>0</sub> (GPa)	313	301	306	260	286		327.4	324
B <sub>0</sub>	2.8-5.99	3.4	3.9	3.0	4.6		2.8	4.0

<sup>a</sup> références 48 et 49<sup>b</sup> ce travail (EOS M)<sup>c</sup> référence 21 (EOS M)<sup>d</sup> référence 50 (EOS BM)<sup>e</sup> référence 51 (EOS BM)<sup>f</sup> référence 52 (EOS B)

Du fait de sa simplicité, un grand nombre d'études portant sur la stishovite ont vu le jour. Les plus marquantes ainsi que nos résultats sont compris dans le Tableau 5. Le volume LDA est prédit avec une extrême précision (-0.3 %) et la surestimation de volume par le calcul GGA est de 4 %. Comme nous pouvons le constater, les variations de volume d'une méthode à l'autre sont relativement limitées. Dans de telles circonstances, il est fort logique que les paramètres structuraux varient peu et restent de ce fait en bon accord avec l'expérience. La grande similitude des résultats de Cohen<sup>52</sup> avec nos calculs confirme la qualité des pseudopotentiels que nous avons utilisés.

Le résultat le plus marquant de cette étude et qui a déjà été remarqué par Hamann<sup>21</sup> est que les calculs GGA prédisent une différence d'énergie structurale entre le quartz alpha et la stishovite bien plus importante qu'avec les calculs LDA (cf. Tableau 6) :

**Tableau 6 :** Comparaison des différences d'énergie entre le quartz alpha et la stishovite (calculs ramenés à une unité de SiO<sub>2</sub>).

	Exp <sup>a</sup>	LDA <sup>b</sup>	GGA <sup>b</sup>	LDA <sup>c</sup>	GGA <sup>c</sup>	HF <sup>d</sup>	HF <sup>e</sup>
ΔE (eV)	0.54	0.112	0.649	0.02	0.57	0.57	0.72

<sup>a</sup> référence 53 ; <sup>b</sup> ce travail ; <sup>c</sup> référence 50 ; <sup>d</sup> référence 21 ; <sup>e</sup> référence 51

L'utilisation d'autres types de corrections de gradient a été envisagée et conduit à des effets encore plus importants<sup>38</sup>.

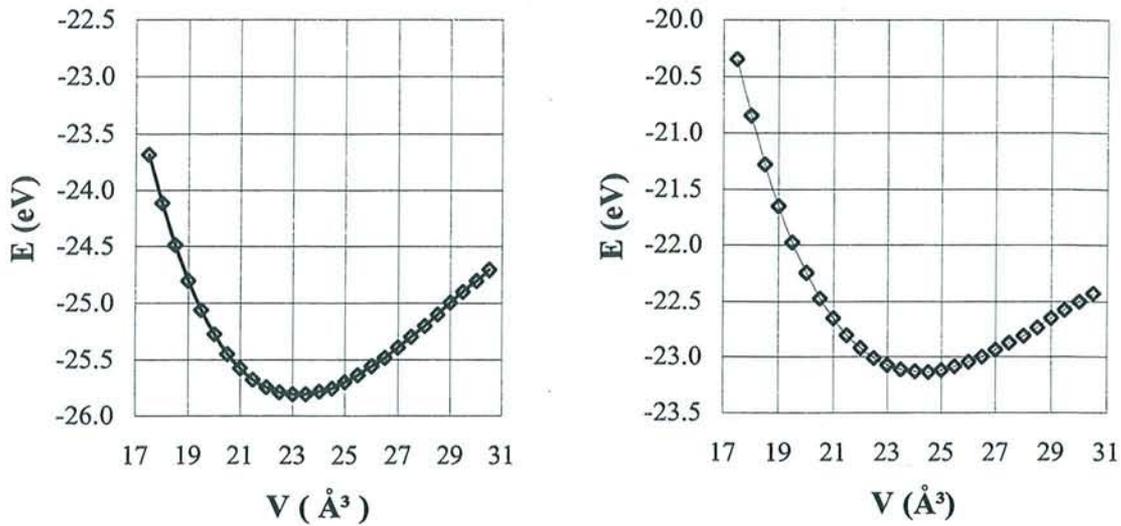


Figure 22 : Courbe  $E=f(V)$  pour la stishovite (LDA à gauche, GGA à droite)

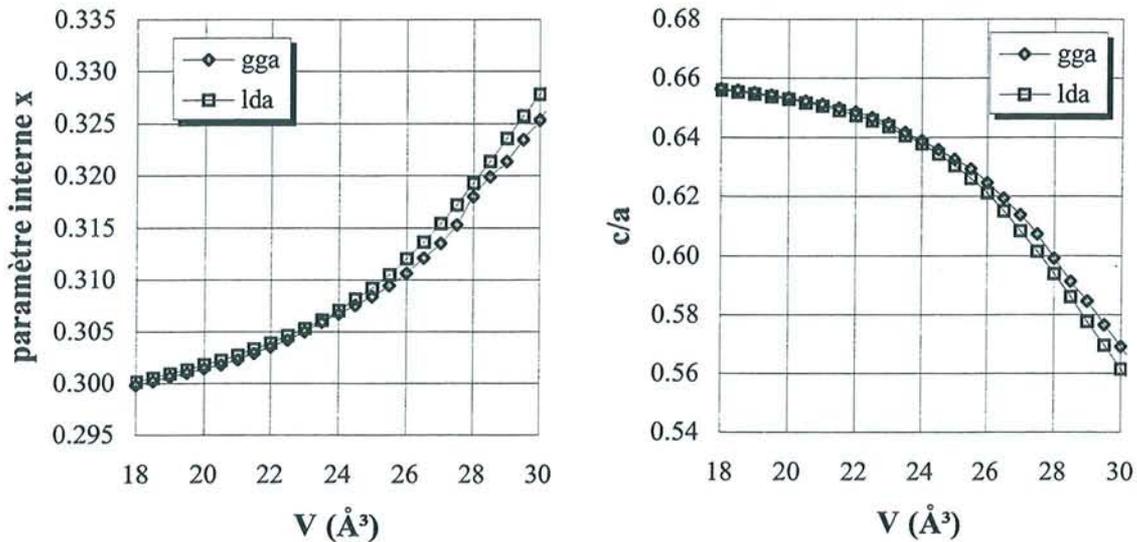


Figure 23 : Evolution du paramètre interne (gauche) et du rapport  $c/a$  (droite) pour la stishovite.

Sur la Figure 23, nous pouvons voir que l'évolution du rapport  $c/a$  et du paramètre interne  $x$  sont en accord avec ce qui a été observé expérimentalement<sup>49</sup>, à savoir une diminution de  $x$  et une augmentation de  $c/a$  lors de la compression. Par ailleurs, nous pouvons remarquer que pour un volume  $V$  fixé, il n'y a quasiment pas de différence entre les résultats LDA et GGA.

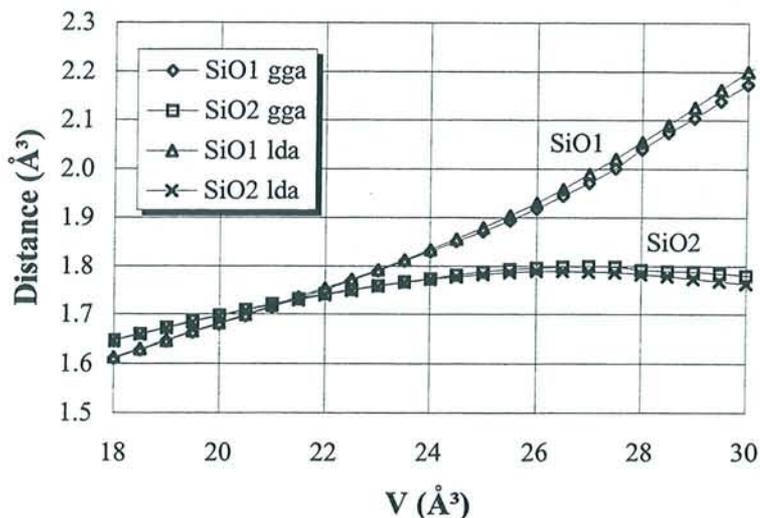


Figure 24 : Evolution des distances SiO dans la stishovite en fonction du volume.

A la différence de la cristobalite précédemment étudiée, la stishovite est un système dense et la valeur exceptionnellement élevée de son module de compression laisse présager un système très rigide. Il est particulièrement important de comparer l'évolution des distances et des angles avec le volume. Sur la Figure 24, on peut voir une très grande variation des distances Si-O avec le volume, particulièrement de la distance Si-O<sub>1</sub>.

Ces distances peuvent s'exprimer ainsi :

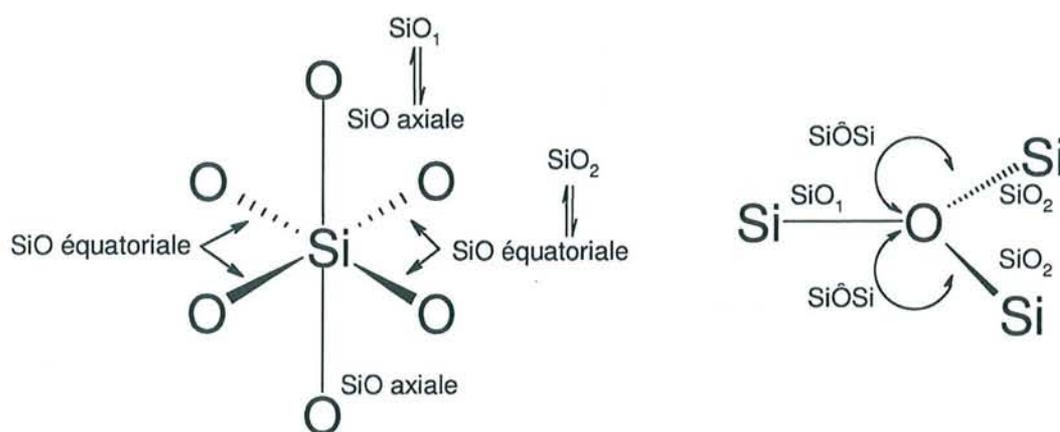
$$SiO_1 = \sqrt{2} \cdot x \cdot a$$

$$SiO_2 = \frac{1}{2} \sqrt{8a^2 \left(\frac{1}{2} - x\right)^2 + c^2} \tag{3.14}$$

Comme nous l'avons précédemment indiqué, chaque atome de silicium dans la stishovite est entouré par 6 oxygènes en formant deux types de liaison (Figure 25) :

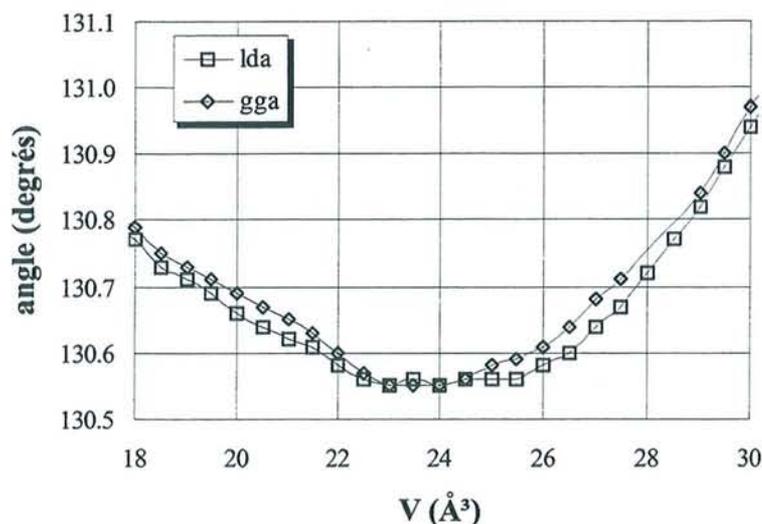
- Les Si–O axiales, au nombre de deux, et qui vont subir de grandes variations avec les variations de volume, que l'on appelle aussi SiO<sub>1</sub> pour plus de simplicité.
- Les Si–O équatoriales, au nombre de quatre, et qui vont subir peu de variations avec le volume, notées aussi SiO<sub>2</sub>.

Chaque oxygène est donc impliqué dans trois liaisons avec des atomes de silicium, deux de type SiO<sub>2</sub> et une de type SiO<sub>1</sub>.



**Figure 25 :** Définition des distances et des angles dans la stishovite.

L'angle Si- $\hat{O}$ -Si utilisé dans le Tableau 5 est défini comme sur la Figure 25. L'atome d'oxygène étant coplanaire aux trois atomes de silicium, la somme des trois angles Si- $\hat{O}$ -Si doit être égale à 360 degrés, la marge de variation des deux angles identiques figurant sur la figure et du troisième qui leur est complémentaire est donc très réduite, comme cela peut s'observer sur la Figure 26. On peut également noter que le minimum se situe au voisinage du volume d'équilibre.



**Figure 26 :** Evolution en fonction du volume de l'angle Si- $\hat{O}$ -Si dans la stishovite.

L'étude des propriétés structurales de la stishovite<sup>54</sup> fournit une bonne revue des travaux expérimentaux et théoriques ayant vu le jour. L'une des conclusions de cet article est que pour ce système admettant peu de degrés de liberté, l'étude théorique que ce soit à l'aide de potentiels atomiques ou encore de façon *ab initio* fournit des renseignements similaires, ce qui n'était pas le cas pour l'étude du quartz<sup>55</sup>. En effet, pour cette dernière, l'utilisation du même potentiel<sup>56</sup> conduisait à des résultats de médiocre qualité, ou nécessitait l'ajout de termes au champ de forces, ce qui détériorait la qualité de certains des précédents résultats (module de compression, etc.). En ce sens, l'utilisation

d'une méthode *ab initio*, valable quelque soit le système considéré et nous affranchissant d'un paramétrage délicat et parfois contestable, comporte de solides atouts. Le principal inconvénient d'une telle démarche demeure le coût d'une telle approche mais, ne doutons pas qu'à l'avenir, avec les progrès des ordinateurs, cette voie pourra se généraliser.

### 3.5. Transitions de phase induites par la pression

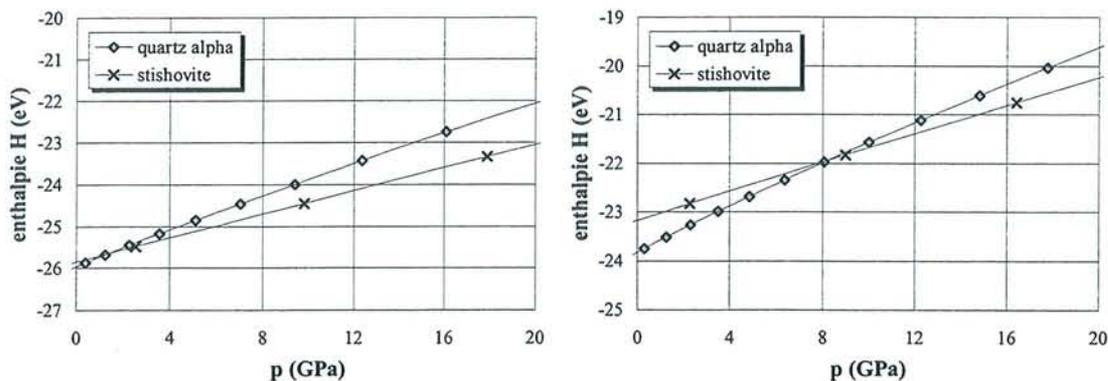
La pression à laquelle les transitions de phase doivent s'opérer peuvent se calculer aisément à partir des résultats précédemment obtenus.

On obtient tout d'abord la pression à partir de la formule bien connue<sup>57</sup> :

$$p = -\frac{\partial E}{\partial V} \quad \{3.15\}$$

Une première méthode consisterait à construire graphiquement la tangente commune aux courbes  $E=f(V)$  car la pression à laquelle la transition doit se produire est la même pour les deux systèmes.

Afin d'éviter les problèmes liés à l'imprécision d'une construction graphique, nous avons préféré procéder autrement : nous cherchons la pression pour laquelle l'énergie libre  $G$  de nos deux systèmes est égale, soit encore, pour une température nulle, quand l'enthalpie  $H$  de nos deux systèmes est égale.



**Figure 27** : Enthalpie en fonction de la pression pour le quartz alpha et la stishovite.

L'intersection des deux courbes permet de déterminer la pression de transition.

à gauche : calculs LDA - à droite : calculs GGA.

La pression de transition prédite par les calculs LDA est de 1.5 GPa alors que le même calcul avec corrections de gradient prévoit une valeur de 8.3 GPa, beaucoup plus proche de la valeur expérimentale<sup>58</sup> : 7.46 GPa.

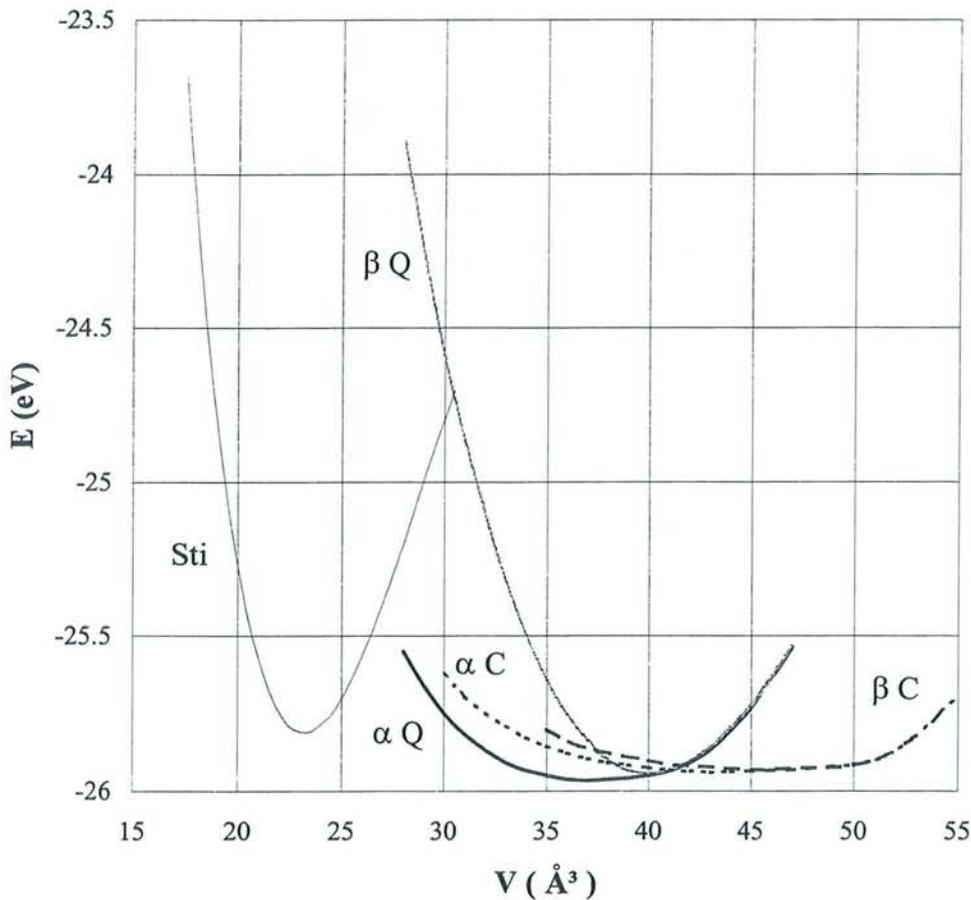
Cela peut sembler étrange à première vue car dans toute la discussion qui précède et ce quel que soit le système étudié, nous avons précisé que le système à l'équilibre était mieux décrit (module de

compression, paramètres internes, vecteurs de la maille, ...) par les calculs LDA que par les calculs GGA.

L'explication provient du fait que, pour la différence d'énergie  $\Delta E$ , les résultats GGA sont bien meilleurs. Les courbes  $E = f(V)$  pour tous les systèmes étudiés dans ce chapitre se trouvent Figure 28 et Figure 29. Nous pouvons tout d'abord y remarquer que la différence d'énergie entre le quartz alpha et la stishovite est effectivement moindre avec les calculs LDA qu'avec les calculs GGA. Alors que les calculs LDA prédisent une stabilité du quartz alpha plus grande que celle de la cristobalite alpha, l'ordre est inversé pour les calculs GGA. Cependant, la différence d'énergie entre les deux systèmes étant faible, il est risqué d'en tirer plus de conclusions.

Sur ces deux figures, nous pouvons également observer que plus un système est aisément compressible (c'est-à-dire plus son module de compression est faible), et plus sa courbe  $E = f(V)$  est évasée. Nous pouvons apprécier graphiquement la différence qu'il existe entre les deux formes de quartz. Une telle différence ne se rencontre pas pour les deux formes de cristobalite. La stishovite, du fait de sa nature particulière est le système le plus difficilement compressible.

Enfin, ces figures permettent également de se rendre compte de la surestimation du volume par les calculs GGA.



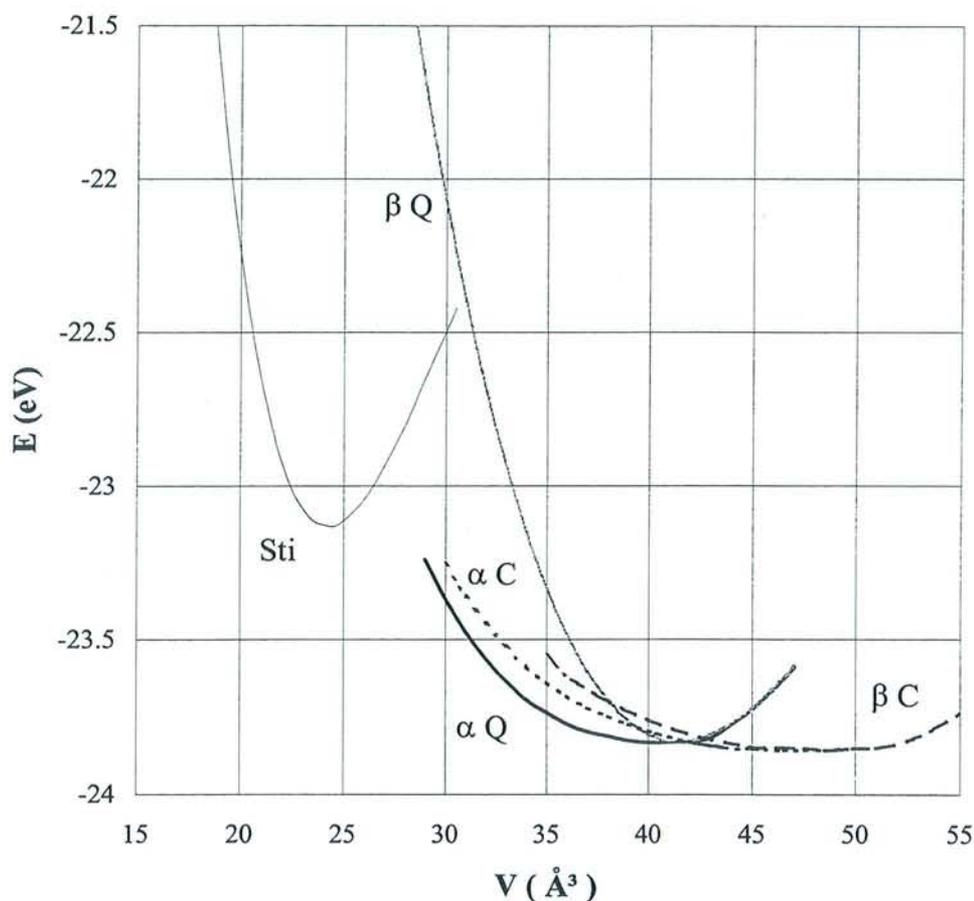
**Figure 28 :** Courbes  $E=f(V)$  pour le quartz (alpha et bêta), la cristobalite (alpha et bêta) et la stishovite. Calculs LDA.

### 3.6. Conclusions

Cette étude préliminaire nous a apporté plusieurs renseignements ; tout d'abord, on peut remarquer que les pseudopotentiels que nous utilisons sont suffisamment précis et remplacent avantageusement les calculs "all electrons".

Par ailleurs, ces calculs semblent donner une meilleure description du système sans prise en compte des corrections de gradient dans la fonctionnelle de la densité qu'avec celles-ci. Ces corrections de gradient amènent à une surestimation de volume d'équilibre. Cependant, pour un même volume, les calculs LDA et GGA et prédisent des positions atomiques similaires.

Nous avons également montré que si la prise en compte de corrections de gradient est plutôt préjudiciable à nos résultats pour la description des paramètres géométriques, il est nécessaire d'en tenir compte dès lors que l'on s'intéresse à des différences d'énergie entre plusieurs systèmes.



**Figure 29** : Courbes  $E=f(V)$  pour le quartz (alpha et bêta), la cristobalite (alpha et bêta) et la stishovite. Calculs GGA.

Enfin, nous pouvons saluer cette approche *ab initio* qui permet, quelque soit le système considéré, de s'affranchir de l'utilisation d'un champ de forces qui nécessiterait des paramétrages

déliçats afin de rendre compte de la variété des systèmes traités (silicium tétraédrique ou octaédrique) ainsi que de la diversité de leurs conditions d'existence (haute ou basse pression, température élevée ou non, etc.). Gageons qu'à l'avenir, les progrès technologiques aidant, nous pourrons appliquer cette méthode à des systèmes de plus en plus complexes.

## 3.7. Annexe : les équations d'état

Dans la littérature, nous avons rencontré de nombreux emplois d'équations d'état, portant des noms proches mais ayant cependant des formes variées. Afin d'en connaître un peu plus sur leur origine, leur spécificité, etc., nous avons consulté l'ouvrage de Anderson<sup>61</sup> qui fournit de nombreux renseignements sur le sujet. Cet ouvrage étant d'une diffusion relativement limitée (et comportant quelques erreurs typographiques sournoises), nous avons jugé bon d'inclure le résumé qui suit dans ce mémoire. Soulignons également que ces considérations sont valables pour des solides ioniques ou covalents.

### 3.7.1. Origine thermodynamique

Par le terme d'équation d'état (EdE), nous signifions que la pression est définie en fonction des deux variables que sont le volume  $V$  et la température  $T$  comme suit :

$$p = p(V, T) \quad \{3.16\}$$

Les équations d'état vont dériver de l'énergie libre de Helmholtz :

$$F = U - TS = E_{ST} + F_{vib} + E_{el} \quad \{3.17\}$$

Le premier terme,  $E_{ST}$ , correspond au potentiel d'un réseau statique au zéro absolu.

Le dernier terme,  $E_{el}$ , correspond au potentiel provenant des électrons libres ; il est particulièrement important dans les métaux mais peut être négligé pour les systèmes d'isolants qui nous intéressent dans cette étude.

Le second terme,  $F_{vib}$ , provenant de la vibration des atomes au voisinage de leur positions d'équilibre, peut se décomposer ainsi :

$$F_{vib} = E_{PZ} + E_{TH}, \quad \{3.18\}$$

où le premier terme est un terme quantique provenant des vibrations à 0 K alors que le second est le terme d'énergie thermique due au peuplement des différents niveaux énergétiques de vibrations à une température  $T$  donnée.

L'énergie libre de Helmholtz peut donc se décomposer en deux termes, le premier comprenant les contributions énergétiques à  $T=0$  et le second regroupant les contributions énergétiques fonction de la température :

$$F = E_{T=0} + F_{TH} \quad \{3.19\}$$

avec

$$E_{T=0} = E_{ST} + E_{PZ}. \quad \{3.20\}$$

Comme

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad \{3.21\}$$

on a donc :

$$p = -\left(\frac{\partial E_{T=0}}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial F_{TH}}{\partial V}\right)_T \quad \{3.22\}$$

La pression  $p$  est donc fonction de  $V$  et  $T$ , excepté lorsque  $T=0$  où l'on a  $p = p_{T=0}(V)$ . Dans les autres cas, nous avons la formulation suivante :

$$p(V, T) = p_{T=0}(V) + p_{TH}(V, T) \quad \{3.23\}$$

avec :

$$p_{TH}(V, T) = -\left(\frac{\partial F_{TH}}{\partial V}\right)_T, \quad \{3.24\}$$

ce qui peut aussi s'écrire en introduisant la définition de la compression  $\eta = \frac{V}{V_0}$  :

$$p(\eta, T) = p_{T=0}(\eta) + p_{TH}(\eta, T) \quad \{3.25\}$$

Pour être exhaustif, il convient d'ajouter que pour des métaux à haute température, il faudra ajouter un terme additionnel  $p_{el}(V, T)$  provenant de l'énergie des électrons libres  $E_{el}$  qu'on a négligé dans le calcul de l'énergie libre de Helmholtz mais qui ne l'est plus dans ce cas particulier.

### 3.7.2. Le module de compression et sa dérivée

Lorsque l'on parle de module de compression, il convient d'être particulièrement attentif au contenu physique qui se cache derrière cette appellation.

- Module de compression isotherme  $B_T$

$$B_T = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\eta \left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_T = V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{TT} \quad \{3.26\}$$

Cette quantité est particulièrement importante car elle est en relation directe avec les vitesses acoustiques et sismiques et intervient comme un paramètre fondamental dans l'interprétation des mesures de compression. Cette quantité est donc souvent mesurée expérimentalement et constitue pour nous un paramètre de choix à comparer aux résultats de nos calculs.

Du fait de la courte période des ondes devant le temps de relaxation thermique, on se situe le plus souvent dans des conditions adiabatiques.

- Module de compression adiabatique  $B_S$

$$B_S = -V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = -\eta \left( \frac{\partial p}{\partial \eta} \right)_S = V \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{TS} \quad \{3.27\}$$

En général,  $B_S > B_T$  mais, à température ambiante, les deux valeurs sont très proches (de l'ordre du pour-cent). Ce n'est qu'à très haute température que l'on fera la distinction entre les deux.

Si l'on remplace la pression  $p(\eta, T)$  par  $p_{T=0}(\eta) + p_{TH}(\eta, T)$  dans l'expression du module de compression, on obtient :

$$B_T(\eta, T) = B_{T=0}(\eta, 0) + B_{TH}(\eta, T) \quad \{3.28\}$$

Le second terme, qui a une contribution limitée à  $B_T$ , est donc souvent négligé. A température ambiante,  $B_T(\eta)$  est inférieur à  $B_0(\eta)$  d'environ 1 à 2 %. On a par ailleurs :

$$B_T(\eta, 0) = B_S(\eta, 0) \quad \{3.29\}$$

Un autre paramètre qui va intervenir dans l'expression de l'équation d'état est la dérivée du module de compression :

$$B' = \frac{dB}{dp} = - \left( \frac{V}{B} \right) \left( \frac{dB}{dV} \right) = - \left( \frac{\eta}{B} \right) \left( \frac{dB}{d\eta} \right) \quad \{3.30\}$$

Cette valeur est sans dimension.

### 3.7.3. Exemples d'équations d'état

Au commencement de l'étude des équations d'état des solides, la pression était reliée au volume par deux paramètres mesurables,  $B_{T=0}$  et  $V_0$  ainsi que par une constante empirique  $\xi$ .

Birch<sup>59,60</sup> a montré que  $\xi$  était déterminé par  $B_0'$ , ce qui a amené à l'utilisation d'une équation d'état à 3 paramètres :

$$p = f(V/V_0, B_0, B_0') \quad \{3.31\}$$

Les équations d'état peuvent se subdiviser en trois catégories :

- Celles basées sur la définition mécanique des contraintes finies.
- Celles basées sur l'hypothèse de l'existence de relations entre les variables de l'équation d'état.
- Celles basées sur des potentiels interatomiques.

L'ouvrage d'Anderson<sup>61</sup> apporte de nombreuses informations sur ce sujet. Dans la suite de cette annexe, nous nous intéresserons uniquement à un exemple des deux premiers types.

## Equation de Birch-Murnaghan

Sa paternité revient à Birch<sup>59,60</sup> qui a étendu l'étude des travaux de Murnaghan<sup>62,63</sup>. Elle est certainement la plus utilisée en géophysique et son utilisation a en quelque sorte, légitimé son usage.

La déformation d'un cristal est habituellement décrite par les paramètres de tension (*strain*). Dans l'approche Lagrangienne, un vecteur du cristal  $\vec{r}$  dans son état final est relié à l'état initial  $\vec{r}_0$  par le tenseur de tension  $\underline{\underline{\varepsilon}}$  :

$$\vec{r} - \vec{r}_0 = \underline{\underline{\varepsilon}} \cdot \vec{r}_0 \quad \{3.32\}$$

Dans l'approche Eulérienne, la déformation est au contraire définie par rapport à l'état final :

$$\vec{r} - \vec{r}_0 = \underline{\underline{\varepsilon}} \cdot \vec{r} \quad \{3.33\}$$

L'équation de Birch-Murnaghan utilise la formulation Eulérienne selon laquelle le changement de volume, exprimé par la compression  $\eta = (V/V_0)$  et la tension  $\underline{\underline{\varepsilon}}$  sont reliés par l'équation :

$$\eta^2 = \left( \frac{V}{V_0} \right)^2 = |\det(1 - 2\underline{\underline{\varepsilon}})| \quad \{3.34\}$$

d'où pour  $\underline{\underline{\varepsilon}} = \varepsilon \cdot \underline{\underline{I}}$  :

$$\varepsilon = \frac{1}{2} (1 - \eta^{-2/3}) \quad \{3.35\}$$

On peut développer l'énergie  $E(\varepsilon)$  en une série en  $\varepsilon$  :

$$E(\varepsilon) = K_{T_0} V_0 \sum_{m=2}^{\infty} \left( \frac{C_m}{m!} \right) \varepsilon^m \quad \{3.36\}$$

avec  $K_{T_0} V_0$  ayant la dimension d'une énergie. La sommation commence à partir de  $m = 2$  du fait de la condition  $p_0 = 0$ .

En se servant des dérivées successives de  $E$  par rapport à  $V$ :

$$E' = -p, E'' = -\frac{B}{V}, E''' = -\frac{B}{V^2} \left( 1 - \frac{B'V}{B} \right) \dots \quad \{3.37\}$$

on peut exprimer la pression au 3<sup>ème</sup> ordre :

$$p = B_{T_0} V_0 \varepsilon \varepsilon' \frac{1}{(\varepsilon_0 V_0)^2} \left\{ 1 - \frac{\varepsilon}{2} \left( \frac{1+B'_0}{\varepsilon_0 V_0} + \frac{3\varepsilon_0''}{(\varepsilon_0')^2} \right) \right\} \quad \{3.38\}$$

ainsi que l'énergie au 3<sup>ème</sup> ordre :

$$E(\varepsilon) = \frac{1}{2} \frac{B_{T_0} V_0 \varepsilon^2}{(\varepsilon' V_0)^2} \left\{ 1 - \frac{\varepsilon}{3} \left( \frac{1+B'_0}{\varepsilon_0 V_0} + 3 \frac{\varepsilon_0}{(\varepsilon_0')^2} \right) \right\} \quad \{3.39\}$$

Si l'on tient compte de l'hypothèse que les tensions sont Eulériennes :

$$p(\varepsilon, 0) = -3B_{T_0} (1 - 2\varepsilon)^{5/2} \varepsilon \left( 1 - \frac{3}{2} (B'_0 - 4) \varepsilon \right) \quad \{3.40\}$$

$$E(\varepsilon) = \frac{9}{2} B_{T_0} V_0 \varepsilon^2 (1 - (B' - 4) \varepsilon) \quad \{3.41\}$$

soit, si on choisit d'exprimer ces quantités en fonction de V grâce à la définition de  $\varepsilon$  :

$$p(V) = \frac{3}{4} B_{T_0} \left( \frac{3}{2} (B' - 4) \left( \frac{V_0}{V} \right)^3 + (14 - 3B') \left( \frac{V_0}{V} \right)^{7/3} + \frac{1}{2} (3B' - 16) \left( \frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right) \quad \{3.42\}$$

$$E = \frac{9}{16} B_{T_0} V_0 \left( (B' - 4) \left( \frac{V_0}{V} \right)^2 + (14 - 3B') \left( \frac{V_0}{V} \right)^{4/3} + \frac{1}{2} (3B' - 16) \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} + (6 - K') \right) \quad \{3.43\}$$

## Equation de Murnaghan

La base de cette équation est l'hypothèse de Murnaghan<sup>62,63</sup> énonçant que le module de compression,  $B$ , est une fonction linéaire de la pression  $p$  :

$$B = B_{T_0} + B'_0 p, \text{ or } B = -V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right) \quad \{3.44\}$$

avec

$$\omega = \frac{V}{V_0} = \eta^{-1} \quad \{3.45\}$$

d'où :

$$B = \omega \left( \frac{\partial p}{\partial \omega} \right), \quad \{3.46\}$$

ce qui nous amène à résoudre l'équation différentielle suivante :

$$\omega \frac{dp}{d\omega} = B_{T0} + B'_0 p \quad \{3.47\}$$

Après simplification, nous obtenons l'isotherme de l'équation d'état de Murnaghan :

$$\frac{p}{B_{T0}} = \frac{1}{B'_0} \left( \omega^{B'_0} - 1 \right) \quad \{3.48\}$$

et, en se servant de la définition de la pression {3.21}, on peut exprimer l'énergie en fonction du volume :

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_{T0} V}{B'_0 (B'_0 - 1)} \left[ B'_0 \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad \{3.49\}$$

Bien qu'ayant des noms proches, les équation de Birch-Murnaghan et de Murnaghan sont très différentes, que ce soit dans leur forme mais aussi dans les hypothèses qui leur ont donné naissance.

<sup>1</sup> L. Bragg and G.F. Claringbull, *Crystal structures of Minerals* (Bell and Sons, London, 1965).

<sup>2</sup> R.J. Hemley, C.T. Prewitt, and K.J. Kingma, *Silica: Physical behaviour, Geochemistry and Materials Applications*, in *Reviews in Mineralogy*, vol. 29 (Mineralogical Society of America, Washington DC, 1994).

<sup>3</sup> *Modeling of Minerals and Silicated Materials*, edited by B. Silvi et P. D'Arco, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1997). *Topics in Molecular Organization and Engineering*, Vol. 15.

<sup>4</sup> S.M. Stishov and S.V. Popova, *Geokhimiya* **10**, 873 (1961).

<sup>5</sup> Y. Tsuchida et T. Yagi, *Nature*, **347**, 267 (1990).

<sup>6</sup> N. Binggeli et J.R. Chelikowsky, *Nature*, **353**, 344 (1991).

<sup>7</sup> K.J. Kingma, R.J. Hemley, H-k. Mao et D.R. Veblen, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3927 (1993).

<sup>8</sup> R.P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).

<sup>9</sup> M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias et J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).

<sup>10</sup> W. Kohn and L.J. Sham, *Phys Rev.* **140**, A1133 (1965).

<sup>11</sup> N. D. Mermin, *Phys. Rev.* **140**, A1141 (1965).

<sup>12</sup> J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).

<sup>13</sup> J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pedersen, D.J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).

<sup>14</sup> K.Y. Kim et A.L. Ruoff, *J. Appl. Phys.* **52**, 245 (1981).

<sup>15</sup> J.R. Chelikowsky, H.E. King, Jr, N. Troullier, J.L. Martins et J. Glinnemann, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3309 (1990).

<sup>16</sup> J.R. Chelikowsky, N. Troullier, J.L. Martins et H.E. King, Jr, *Phys. Rev. B.* **44**, 489 (1991).

- 
- <sup>17</sup> L. Levien and C.T. Prewitt, *Am. Mineral.* **66**, 324 (1981).
- <sup>18</sup> J. Glinneman, H.E. King, H. Schulz, Th. Hahn, S.J. La Placa and F. Dacol, *Z. Kristallogr.* **198**, 177 (1992).
- <sup>19</sup> R.M. Hazen, L.W. Finger, R.J. Hemley and H.K. Mao, *Solid State Comm.* **72**, 507 (1989).
- <sup>20</sup> A.F. Wright and M.S. Lehmann, *J. Solid State Chem.* **36**, 371 (1981).
- <sup>21</sup> D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 660 (1996).
- <sup>22</sup> D.C. Allan and M.P. Teter, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1136 (1987); *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 3274 (1990).
- <sup>23</sup> N.R. Keskar and J.R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **46**, 1 (1992).
- <sup>24</sup> Feng Liu, S.M. Garofalini, R.D. King-Smith and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **49**, 12528 (1994).
- <sup>25</sup> D.M. Teter, G.V. Gibbs, M.B. Boisen, D.C. Allan and M.P. Teter, *Phys. Rev. B* **52**, 8064 (1995).
- <sup>26</sup> R. Dovesi, C. Pisani, C. Roetti et B. Silvi, *J. Chem. Phys.* **86**, 6967 (1987).
- <sup>27</sup> O. Mugge, *N. Jahrb. f. Mineral. Festband* 181 (1907).
- <sup>28</sup> B. Silvi, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **226**, 126 (1991).
- <sup>29</sup> B. Silvi, Ph. D'Arco, V.R. Saunders and R. Dovesi, *Phys. Chem. Minerals* **17**, 674 (1991).
- <sup>30</sup> G. Dolino, *Phase Transitions* **21**, 59 (1990).
- <sup>31</sup> Landolt-Börnstein Tables, New Series, No. 11 (Springer-Verlag, Berlin, 1979) Vol. III; V.G. Zubov et M.M. Firsova, *Kristallographia* **1**, 546 (1956).
- <sup>32</sup> H. Grimm and B. Dorner, *J. Phys. Chem. Solids* **36**, 407 (1975).
- <sup>33</sup> B. Silvi, P. D'Arco et M. Causà, *J. Chem. Phys.* **93**, 7225 (1990).
- <sup>34</sup> W.L. Wyckoff, *Am. J. Sci.* **9**, 448 (1925); *Z. Kristallogr.* **62**, 189 (1925).
- <sup>35</sup> T.F.W. Barth, *Am. J. Sci.* **23**, 350 (1932).
- <sup>36</sup> W. Nieuwenkamp, *Z. Kristallogr.* **96**, 454 (1937).
- <sup>37</sup> D.R. Peacor, *Z. Kristallogr.* **138**, 274 (1973).
- <sup>38</sup> T. Demuth, Y. Jeanvoine, J. Hafner and J. Ángyán, en cours de rédaction.
- <sup>39</sup> A.F. Wright and A.J. Leadbetter, *Philos. Mag.* **31**, 1391 (1975).
- <sup>40</sup> A. Yeganeh-Haeri, D.J. Weidner et J.B. Parise, *Science*, **257**, 650 (1992).
- <sup>41</sup> T.F.W. Barth, *Am. J. Sci.* **24**, 97 (1932).
- <sup>42</sup> W. Nieuwenkamp, *Z. Kristallogr.* **92**, 82 (1935).
- <sup>43</sup> W.A. Dollase, *Z. Kristallogr.* **121**, 369 (1965).
- <sup>44</sup> J.J. Pluth, J.V. Smith and J. Faber, *J. Appl. Phys.* **57**, 1045 (1985).
- <sup>45</sup> R.T. Downs and D.C. Palmer, *Am. Mineral.* **79**, 9 (1994).
- <sup>46</sup> M. O'Keeffe et B.G. Hyde, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **32**, 2923 (1976).
- <sup>47</sup> B. Silvi, L.-H. Jolly et P. D'Arco, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **260** 1 (1992).
- <sup>48</sup> M. Sugiyama, S. Endo and K. Koto, *Mineral. J. Japan* **13**, 455 (1987).
- <sup>49</sup> N.L. Ross, J.F. Shu, R. Hazen and T. Gasparik, *Am. Mineralog.* **75**, 739 (1990).
- <sup>50</sup> D.M. Sherman, *J. Geophys. Res.* **98** 11865 (1993).
- <sup>51</sup> L.-H. Jolly, B. Silvi et P. D'Arco, *Eur. J. Mineral.* **6**, 7 (1994).
- <sup>52</sup> R.E. Cohen, *Am. Mineral.* **76**, 733 (1991).
- <sup>53</sup> J.L. Holm, O.J. Kleppa and E.F. Westrum, *Geochim. Cosmochim. Acta* **31**, 2289 (1967).
- <sup>54</sup> N.R. Keskar, N. Troullier, J.L. Martins et J.R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **44**, 4081 (1991).

- 
- <sup>55</sup> J.R. Chelikowsky, H.E. King Jr. et J. Glinnemann, *Phys. Rev. B* **41**, 10866 (1990).
- <sup>56</sup> S. Tsuneyuki, M. Tsukada, H. Aoki et Y. Matsui, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 869 (1988).
- <sup>57</sup> Voir par exemple : D.C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*. Dover Edition (1998).
- <sup>58</sup> M. Akaogi and A. Navrotsky, *Phys. Earth Planet. Inter.* **36**, 124 (1984).
- <sup>59</sup> F. Birch, *J. Appl. Phys.* **9**, 279 (1938).
- <sup>60</sup> F. Birch, *J. Geophys. Res.* **57**, 227 (1952).
- <sup>61</sup> O.L. Anderson, *Equation of State of Solids for Geophysics and Ceramic Science*, Oxford Monographs on Geology and Geophysics No. 31 (Oxford University Press 1995).
- <sup>62</sup> F.D. Murnaghan, *Am. J. Math.* **59**, 235 (1937).
- <sup>63</sup> F.D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **30**, 244 (1944).

# Chapitre 4 : Zéolithes – Etude statique

## 4.1. Présentation des Zéolithes

### 4.1.1. Généralités

#### Historique

L'histoire des zéolithes débute en 1756 avec la découverte par le minéralogiste suédois Cronstedt de la stilbite<sup>1</sup>. Les zéolithes sont décrites comme un nouveau groupe minéralogique constitué d'aluminosilicates d'alcalins et d'alcalino-terreux. Les zéolithes doivent leur nom à une observation de Cronstedt : lorsque celles-ci sont chauffées avec un chalumeau, elles perdent de l'eau ce qui provoque des sifflements comme si elles bouillaient, d'où leur nom de zéolithes du grec *zéo*, qui bout et *lithos*, la pierre.

L'idée que les zéolithes étaient constituées d'un réseau spongieux provient de Friedel<sup>2</sup> en 1896 après avoir observé que divers liquides tels que le benzène, le chloroforme, ou encore l'alcool pouvaient être occlusés. Ce n'est néanmoins qu'en 1930 que les premières structures de zéolithes furent déterminées par Taylor<sup>3</sup> et Pauling<sup>4</sup>.

Au milieu des années 1930, on pouvait déjà trouver des articles décrivant de nombreux travaux sur ces systèmes : échanges d'ions, phénomènes d'adsorption, tamis moléculaires, propriétés structurales ainsi que des synthèses ; cependant, du fait d'une caractérisation incomplète et de la difficulté à reproduire les résultats expérimentaux, ces travaux ne suscitaient qu'un intérêt moindre.

Barrer, à la suite de son travail pionnier du milieu des années 30, proposa en 1945 une première classification<sup>5</sup> des zéolithes basée sur des considérations de taille moléculaire. C'est lui aussi en 1948 qui décrivit la première synthèse<sup>6</sup> définitive d'un analogue synthétique à la mordénite.

Le travail de Barrer inspira Milton, employé de la "*Linde Division of Union Carbide*

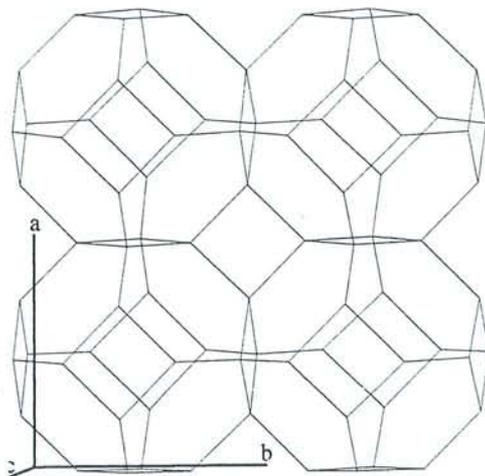
*Corporation (UCC)*" pour la recherche de nouvelles approches dans la séparation et la purification de l'air. Lui et son collègue, D. W. Brech, furent à l'origine entre 1949 et 1954 de la découverte d'un grand nombre de zéolithes employées industriellement : les zéolithes type A, X et Y. Les premières zéolithes ainsi synthétisées avaient pour rôle la séparation et la purification de systèmes chimiques.

La première utilisation de zéolithes comme catalyseur remonte à 1959 où une branche de l'UCC élaborait un catalyseur d'isomérisation<sup>7</sup> à partir de zéolithe Y.

En 1969, *Mobil Oil* se servit de la zéolithe Y comme catalyseur de crackage. Depuis, les zéolithes sont l'objet d'un nombre croissant d'études, donnant lieu à un nombre considérable de brevets. Des ouvrages spécialisés<sup>8,9</sup> facilitent l'orientation dans la littérature abondante dans ce domaine.

## Structure

Les zéolithes ont pour formule générale  $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].wH_2O$  où  $n$  représente la valence du cation  $M$ . Les charpentes zéolithiques sont formées de tétraèdres de  $[SiO_4]^{4-}$  et de  $[AlO_4]^{5-}$  reliés entre eux par partage d'un oxygène. Ces tétraèdres sont appelés unités de construction primaires (*PBU* pour *Primary Building Units*) alors que les cages et les anneaux découlant de leur association sont souvent nommés unités de construction secondaires (*SBU* pour *Secondary Building Units*). Ceci va donner naissance à un grand nombre de structures possibles. Une chose remarquable parmi ces structures est l'existence de cages et de canaux permettant de se déplacer à l'intérieur des zéolithes.



**Figure 30** : Représentation de 4 unités de la Sodalite en mode "fil de fer".

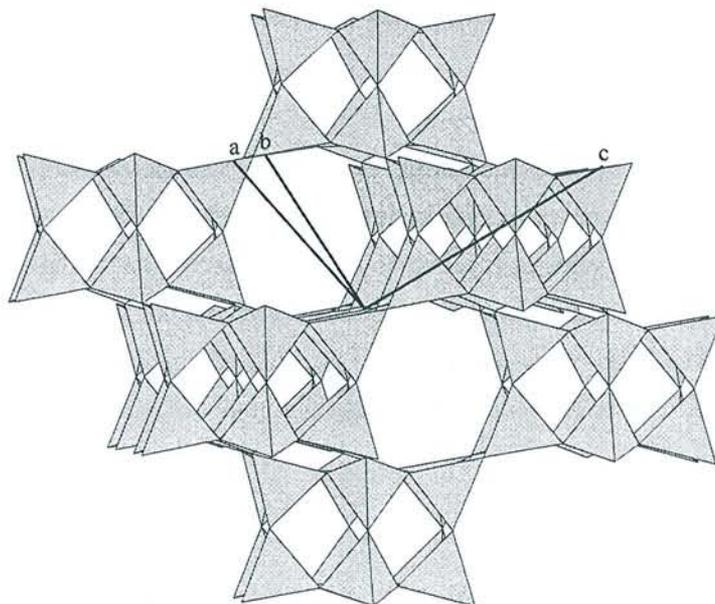
Il existe plus de 600 types de matériel zéolithique connus à ce jour et leur système de dénomination souvent chaotique ajoute encore à la difficulté de s'y retrouver. On peut cependant énoncer la règle suivante concernant leur nomenclature : les zéolithes naturelles sont souvent baptisées du nom de la place où elles ont été découvertes (bikitalite d'après Bikita, Zimbabwe) ou du nom de la personne qui les a mises à jour (ex : barrerite, tirée du nom du Pr. Barrer). Les zéolithes synthétiques

reçoivent une abréviation de l'institution ou de l'organisation qui les a découvertes (ZSM pour *Zeolite Socony Mobil*, VPI pour *Virginia Polytechnic Institute*).

Les zéolithes, comme nous l'avons déjà mentionné, possèdent un nombre important de structures tridimensionnelles mais il convient de signaler, dans un souci d'exhaustivité, l'existence de zéolithes lamellaires et fibreuses, respectivement bi et mono dimensionnelles. Cependant, ces systèmes présentent peu d'intérêt catalytique et ne seront plus abordés par la suite.

La représentation du système peut être adaptée à sa complexité et au but recherché. Si l'on souhaite rendre compte de la structure 3D, on pourra utiliser un modèle à base de fils de fer ou seuls les atomes tétraédriques figurent aux intersections des lignes alors que les atomes d'oxygène sont omis afin de conserver une bonne lisibilité (Figure 30). On peut également choisir de ne représenter que les tétraèdres des atomes T (Figure 31). Cette vue est particulièrement utile pour se rendre compte de l'agencement des canaux et des cavités. Si l'on souhaite par contre montrer l'encombrement stérique d'une molécule qui diffuserait à travers les canaux, il est possible d'utiliser une représentation de type CPK.

Comme nous avons pu le voir au chapitre précédent sur les silicates, les tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  sont électriquement neutres lorsqu'ils sont connectés au sein d'un réseau tridimensionnel. Par contre, la substitution d'un tétraèdre de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  par un  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  va créer un déséquilibre de charges. Afin de maintenir la neutralité électrique, une charge positive va devoir venir compenser la charge négative résultant de cette substitution. Cette charge va provenir soit de cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , ...) soit d'un proton.



**Figure 31** : Représentation de la chabazite par des polyèdres pour les sites tétraédriques.

Les cations peuvent être mono- ou bivalents ; leur localisation est extrêmement importante car la distribution des charges en résultant va grandement modifier l'activité catalytique. De la même

façon, le proton neutralisant la charge apportée par l'aluminium va avoir un caractère d'acide de Brønsted et a fait l'objet de nombreuses études mentionnées par la suite.

Ceci trouvera notamment une explication détaillée dans le paragraphe suivant où nous évoquerons les corrélations entre les particularités structurales des zéolithes et leur utilisation.

## Applications

Du précédent rappel historique, il ressort que les zéolithes ont acquis une importance considérable du fait de leurs champs d'applications riches et variés. On peut schématiquement diviser ceux-ci en 3 domaines majeurs :

### *Echangeur d'ion*

Les propriétés d'échangeur d'ions des zéolithes ont été étudiées depuis de nombreuses années même si, bien souvent, ces études avaient essentiellement pour but la modification des propriétés de la zéolithe elle-même. Nous pouvons cependant citer quelques applications particulières :

### **Traitement des déchets radioactifs**

Les zéolithes sont utilisées afin de retirer le césium et le strontium des déchets nucléaires : les déchets sont tout d'abord lavés pendant une longue période par de l'eau qui est ensuite nettoyée par des zéolithes. Une fois qu'elles ont servi, les zéolithes sont scellées dans des ciments spéciaux avant d'être stockées. Le succès de cette opération est assuré par la grande sélectivité de certaines zéolithes pour ces ions ainsi que par leur résistance à de fortes doses de radiations.

### **Traitement de l'eau**

Les zéolithes sont utilisées également pour retirer l'ammoniaque et les ions ammoniums des eaux de déchets. Elles peuvent ainsi réduire leur concentration de plus de 90%. Une fois utilisées, les zéolithes peuvent être nettoyées et régénérées afin de resservir. La clintoptilotite est souvent utilisée du fait de sa disponibilité et de sa sélectivité pour les ions ammonium mais les zéolithes synthétiques telles que les zéolithes F et W se sont révélées être plus efficaces encore, du fait de leurs capacités d'échange supérieures. Avec leur coût de synthèse diminuant régulièrement, ces systèmes sont promis à un brillant avenir.

### **Détergent**

Les zéolithes sont le plus souvent associées aux formules des nouvelles poudres de lessives en remplacement de certains phosphates pour supprimer les ions  $\text{Ca}^{2+}$  en adoucissant ainsi les eaux.

### *Tamis moléculaire*

Les tunnels dans les zéolithes ont des formes et des tailles variées permettant à celles-ci d'être

utilisées comme tamis moléculaire. Bien entendu, la taille des pores va jouer dans ce procédé mais ce n'est pas tout ; il faut également tenir compte du diamètre de l'ouverture de ces pores. Cette ouverture peut être modulée en jouant sur le cation. Ainsi, avec la zéolithe A, si on remplace les ions  $\text{Na}^+$  par des ions  $\text{Ca}^{2+}$ , l'ouverture des pores s'agrandit et permet l'adsorption d'une grande quantité d'alcanes linéaires. Par contre, les hydrocarbures ramifiés, cycliques et aromatiques, trop volumineux, sont exclus.

Par des procédés similaires, on peut supprimer les petits alcanes linéaires d'un mélange d'hydrocarbures, ce qui a pour effet d'augmenter l'indice d'octane du mélange (et par la même d'éviter une auto inflammation lors de la compression du mélange air/carburant qui provoque un cliquettement du moteur et son usure prématurée).

### *Catalyseurs*

Du fait de leur structure, les zéolithes sont grandement utilisées comme catalyseurs : leur état hautement divisé leur procure une grande surface interne et un grand nombre de sites catalytiques. Du fait de leur structure cristallisée, elles ont également moins tendance à présenter des variations d'activité que les catalyseurs amorphes et disposent de plus d'une grande stabilité thermique.

L'acidité des zéolithes va jouer un grand rôle dans l'amorçage de nombre de réactions. Enfin, il convient de souligner le rôle tout particulier de tamis moléculaire des zéolithes, ce qui va pouvoir donner lieu à une catalyse avec sélection de forme. Cette sélectivité va pouvoir s'opérer de trois façons distinctes :

- Sélectivité des réactifs : en empêchant certaines molécules d'entrer dans les pores pour atteindre les sites réactifs. Exemple : sélection d'hydrocarbures à chaînes linéaires/hydrocarbures à chaînes ramifiées où seuls les premiers peuvent atteindre le site catalytique.
- Sélectivité des produits : ce cas de figure est très semblable au précédent mis à part le fait que la sélectivité a lieu après la réaction. Seuls certains produits formés peuvent diffuser à travers les pores et quitter la zéolithe.
- Sélectivité des états de transition : c'est le cas de figure le moins "évident". L'encombrement stérique va défavoriser la formation de certains états de transition et de ce fait, on n'observera pas les produits qui auraient pu en découler même si ceux-ci et les réactifs leur ayant donné naissance ne rencontrent pas de problème de taille au sein du système.

Parmi les grands types de réactions considérées, on peut citer le craquage catalytique (zéolithe Y, ZSM-5) qui consiste à convertir les fractions lourdes du pétrole en fractions légères (essence) par des ruptures de chaînes carbonées. Nous pouvons également citer la conversion du méthanol en essence<sup>10</sup>.

## Synthèse et caractérisation

Ces deux points importants ont pendant de longues années freiné l'étude des zéolithes en rendant les expériences difficilement reproductibles.

### *Synthèse*

Les premières tentatives essayèrent de reproduire les conditions géologiques volcaniques (hautes pressions et températures élevées) dans lesquelles furent découvertes les premières zéolithes naturelles mais ces travaux se révélèrent souvent infructueux. En 1862, St. Claire-Deville reporta ainsi la synthèse de la levynite<sup>11</sup> par chauffage dans un tube de verre scellé d'un mélange de silicate de potassium et d'aluminate de sodium.

Milton et Breck se placèrent dans des conditions hydrothermales (température < 100°C, pression atmosphérique) et générèrent alors la zéolithe A. Elles sont désormais en général préparées à l'aide d'un gel d'aluminosilicate obtenu à partir de solutions de silicates de sodium et d'aluminates  $[Al(OH)_4]^-$  à pH élevé en présence d'un hydroxyde de métaux alcalins ou alcalino-terreux. Par cette voie, on obtient alors des zéolithes riches en aluminium (X, Y, A). Si l'on souhaite plutôt synthétiser des zéolithes riches en silice, on remplacera les cations des métaux alcalins par de gros cations organiques tels que le tétraméthylammonium  $[(CH_3)_4N]^+$ . En limitant ainsi par leur taille importante le nombre de cations présents dans le milieu, on limite également le nombre de tétraèdres  $[AlO_4]$  présents, ce qui conduit à des zéolithes riches en silice (ZSM-5, ZK-4).

Faire varier le rapport Si/Al permet de jouer sur la structure de la zéolithe et à ce jour encore, de nombreux paramètres influant sur la nature de la zéolithe synthétisée ne sont pas complètement assimilés. Parmi eux, on peut citer la température, le pH, le temps de croissance, etc. La Recherche continue de travailler afin de pouvoir, un jour peut-être, synthétiser des zéolithes "à la carte".

### *Caractérisation*

#### **Diffraction**

Les méthodes de diffraction de rayons X sont parmi les plus couramment utilisées pour déterminer une structure cristalline.

Parmi elles, la diffraction sur monocristaux est certainement la plus puissante mais elle nécessite un cristal de taille relativement grande pour pouvoir s'appliquer. Si cela est envisageable avec les zéolithes naturelles, c'est la plupart du temps impossible avec les zéolithes synthétiques car il est quasiment impossible de faire croître des cristaux jusqu'à une taille suffisante.

Une façon de contourner ce problème est de procéder à des études de diffraction de rayons X sur poudres. Même si cette méthode apporte moins de renseignements que la précédente, il est

possible, grâce à des procédures numériques (Rietveld) de prédire des positions atomiques reproduisant le diffractogramme observé.

Ces deux techniques de rayons X présentent cependant un point commun : les rayons X, diffusés par le nuage électronique entourant les noyaux, ne permettent pas de différencier les atomes d'aluminium de ceux du silicium car ces deux atomes apparaissent très semblables l'un de l'autre. On peut ainsi observer le squelette de la structure mais il est impossible de pouvoir attribuer précisément la position respective des atomes de silicium et d'aluminium. La règle de Löwenstein, en interdisant d'avoir des motifs Al–O–Al dans la structure autorise un affinement dans l'assignation des positions de Si et Al.

La diffraction de neutrons permet, outre une meilleure distinction entre les atomes de silicium et d'aluminium, de voir la position des molécules d'eau.

La microscopie électronique à haute résolution s'utilise quant à elle pour l'étude structurale de zéolithes notamment lors de l'observation de défauts ou d'intercroissances.

## Spectroscopie

### *Spectroscopie infrarouge (IR)*

La spectroscopie IR permet de caractériser différents aspects dans l'étude des zéolithes, notamment :

- Vibrations du réseau.
- Etudes d'adsorption de molécules.
- Nature du groupe OH.

C'est ce dernier point qui nous intéresse le plus dans notre étude. Les hydroxyles se situant à la surface ou au voisinage d'un défaut, qui sont des hydroxyles terminaux, vibrent aux environs de  $3740\text{ cm}^{-1}$ . Ces hydrogènes ont une acidité équivalente à celle de l'acide éthanoïque.

Les hydrogène liés à des oxygène pontant ont une acidité similaire à celle de l'acide sulfurique concentré. Cette acidité est due en grande partie à la polarisation de la liaison OH par le tétraèdre  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  voisin. On attribue traditionnellement les bandes entre  $3650$  et  $3550\text{ cm}^{-1}$  à ces hydrogène acides. Plus cette fréquence est basse et plus faible est la liaison, donc plus fort est l'acide. Néanmoins, l'acidité observée est influencée par d'autres facteurs comme l'accessibilité du site par exemple.

### *Résonance magnétique nucléaire (RMN)*

La spectroscopie RMN à rotation à l'angle magique (MAS NMR), en éliminant l'élargissement du signal habituellement observé chez les solides, apporte elle aussi des renseignements fort utiles. En se servant du fait que le  $^{29}\text{Si}$  a un spin nucléaire  $I=1/2$ , on peut observer des pics différents en fonction de l'environnement chimique des oxygène entourant le  $^{29}\text{Si}$  (Al ou Si).

La spectroscopie du  $^{27}\text{Al}$  ( $I=5/2$ ) n'apporte pas les mêmes renseignements. Du fait de la règle de Löwenstein, il n'est pas envisageable de trouver le motif Al–O–Al, les oxygènes autour du  $^{27}\text{Al}$  ont donc forcément un silicium pour deuxième voisin et donnent donc un déplacement chimique unique. Toutefois, cela peut apporter un renseignement important car ce déplacement chimique est caractéristique de la structure de la zéolithe.

### 4.1.2. Systèmes étudiés

## Exigences

### *Exigences théoriques*

L'étude réactionnelle des zéolithes est particulièrement difficile car elle nécessite d'effectuer des calculs au niveau électronique afin de prendre en compte les éventuelles ruptures et créations de liaisons, ce que des calculs utilisant des champs de forces classiques peuvent difficilement reproduire.

Par ailleurs, les énergies relatives mises en jeu sont faibles comparées à l'énergie absolue de ces systèmes, en conséquence de quoi le chercheur s'intéressant à de tels systèmes se voit obligé de traiter des systèmes de taille importante (jusqu'à plusieurs centaines d'atomes par maille primitive) avec une méthode de calcul suffisamment précise pour que les différences d'énergie entre plusieurs systèmes puissent être attribuées de manière non équivoque aux systèmes eux-mêmes et non à l'incertitude de la méthode utilisée.

Ceci nécessite donc d'effectuer des calculs sur de "gros" systèmes avec une grande précision. Ces deux requêtes ont été longtemps incompatibles entre elles mais les récents progrès, tant du point de vue des ordinateurs que des codes de calculs, permettent désormais d'espérer traiter de tels systèmes ou tout du moins des systèmes modèles qui soient très proches du système physique considéré.

Diverses méthodes théoriques ont été envisagées par Sauer<sup>12, 13</sup> dans ses deux articles de revue. La plus simple possible consiste à choisir un petit nombre d'atomes pour représenter au mieux un fragment de la zéolithe. Cet ensemble d'atomes porte le nom de cluster ou encore de molécule prototype. La saturation des liaisons coupées aux bords de ce cluster est en général obtenue par des atomes d'hydrogène.

Ces clusters ont l'avantage que leur petite taille permet d'envisager des calculs électroniques de grande quantité mais souffrent de quelques inconvénients :

- Les atomes artificiellement introduits à la frontière du fragment peuvent induire des effets indésirables.
- Les interactions à longue distance ainsi que les effets de la cage de la zéolithe ne sont pas pris en compte.

Ce dernier point peut être corrigé en utilisant des modèles de clusters plus raffinés dans lesquels la molécule prototype est insérée au sein d'un milieu sensé rendre compte de l'environnement qu'elle aurait dans le cristal<sup>14,15,16,17</sup> ou encore en augmentant la taille du cluster<sup>18,19</sup>. Ces deux corrections si elles apportent des améliorations sensibles amènent également une nette augmentation des ressources informatiques requises. Ces clusters permettent néanmoins d'apporter des informations précieuses quant aux mécanismes se déroulant sur les sites acides<sup>20,21,49</sup>. L'utilisation de tels potentiels a pendant longtemps été la seule possibilité d'effectuer des calculs de dynamique moléculaire sur ces systèmes ; comme nous le verrons au chapitre suivant, ces études ont apporté elles aussi de nombreuses informations.

Le modèle périodique 3D semble être celui qui permet la meilleure description des zéolithes. Les calculs en découlant peuvent être soit de type Hartree–Fock<sup>22</sup>, soit de type DFT en utilisant une base d'onde plane et des pseudopotentiels<sup>23,24,25</sup> comme il a été mentionné au chapitre précédent. Enfin, à l'heure actuelle, les plus gros systèmes ne peuvent être traités que par des potentiels empiriques<sup>26,27,28</sup> de type mécanique moléculaire.

Il convient cependant de signaler, et ce point sera repris en détail ultérieurement lors de l'analyse de nos résultats, que ces calculs périodiques ne rendent pas non plus entièrement compte de la réalité physique : dans la plupart des cas, la distribution des sites de substitution ne suit pas un arrangement strictement périodique strict à longues distances.

### *Exigences expérimentales*

D'après ce qui a été rapporté au paragraphe précédent, nous avons tout intérêt à choisir un système qui soit de taille raisonnable afin d'être en mesure d'effectuer des calculs de bonne qualité. Si le système choisi pouvait par ailleurs avoir fait l'objet d'une étude expérimentale, cela constituerait un plus non négligeable pour plusieurs raisons. Cela permettrait tout d'abord de valider nos calculs en confrontant les résultats à l'expérience. Cela permettrait également d'accéder à des paramètres qui restent inaccessibles expérimentalement tels que la géométrie précise du site acide, géométrie qui est souvent une moyenne de sites acides (sites avec substitution) et de sites non acides (sites sans substitution).

Malheureusement, les zéolithes les plus étudiées expérimentalement<sup>29,30,31,32,33</sup> ont souvent de grosses mailles élémentaires (ZSM-5, faujasite, zéolithe Y, etc.) car ce sont celles qui sont les plus intéressantes d'un point de vue catalytique (larges pores, cavités importantes). De tels systèmes sont difficilement traitables encore actuellement<sup>34</sup> et ne l'étaient absolument pas lorsque ces travaux ont débuté.

Heureusement, un silicoaluminophosphate, HSAPO-34, analogue à la chabazite, s'est révélé être un catalyseur industriel de choix pour les conversions de méthanol en oléfines légères<sup>10</sup>. Ce silicoaluminophosphate ainsi que H-SSZ13, la forme riche en silice de la chabazite ont été l'objet récemment d'études par diffraction de neutron et par spectroscopie<sup>35,36</sup>. Le résultat de ces études a

abouti à une description détaillée des sites acides de Brønsted dans chacun de ces systèmes. Par ailleurs, les résultats d'une étude basée sur une méthode DFT semblable à celle que nous avons utilisée ont très récemment été publiés par Shah, Gale et Payne<sup>23,37,38</sup>. Du fait de l'existence de données expérimentales et théoriques, ces deux systèmes nous ont particulièrement intéressés et nous allons tout d'abord les présenter dans le paragraphe qui suit.

### Modèles structuraux.

Le réseau de la chabazite, commun à l'aluminosilicate H-SSZ-13 et au silicoaluminophosphate HSAPO-34, appartient au système trigonal qui permet d'indexer les mailles selon les repères rhomboédrique ou hexagonal.

Ce dernier conduit à décrire le cristal par 48 atomes T (T=Si, Al, ou P) et 96 atomes d'oxygène. C'est le système de choix pour les cristallographes ainsi que pour les représentations graphiques. Cependant, pour des calculs électroniques où le nombre d'atomes par maille conditionne la durée et les exigences matérielles (mémoire, espace disque, etc.) de la simulation, on a tout intérêt à choisir de décrire notre cristal dans le repère rhomboédrique. Dans ce cas, nous avons besoin de 12 atomes T et de 24 atomes d'oxygène pour décrire notre système.

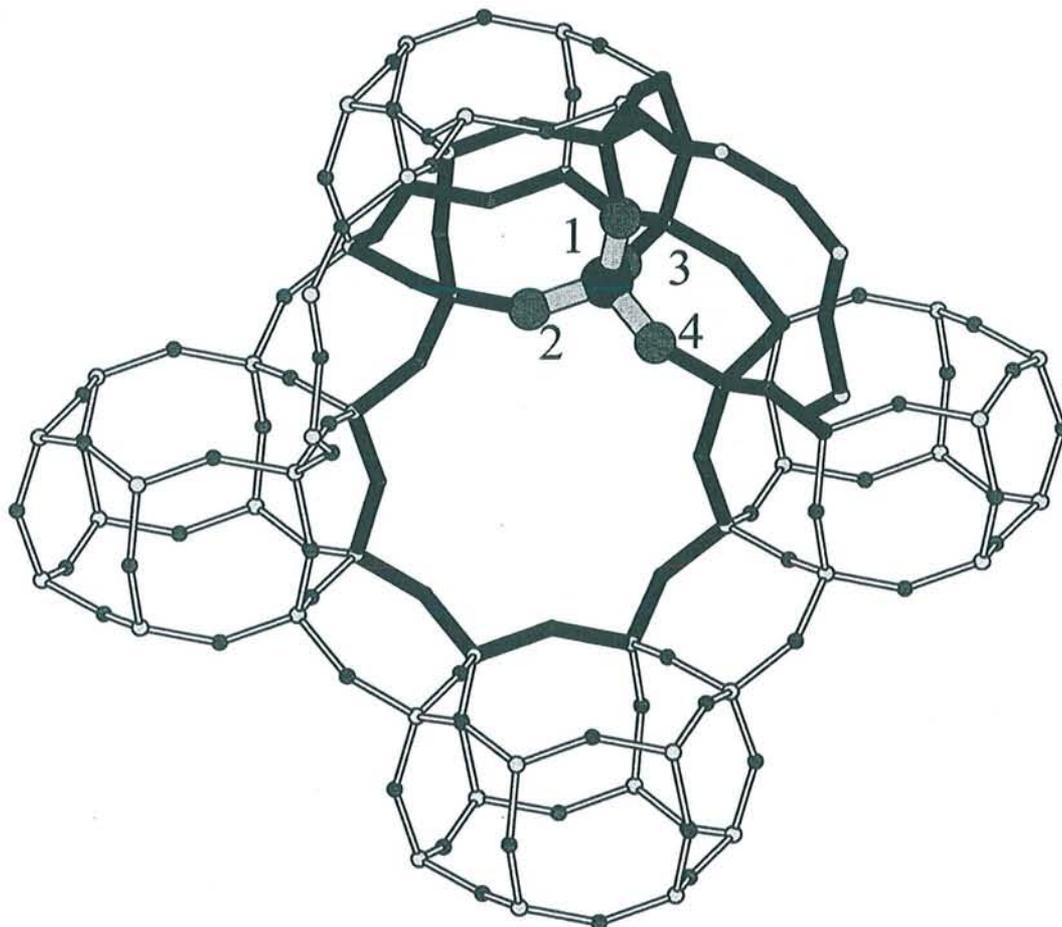
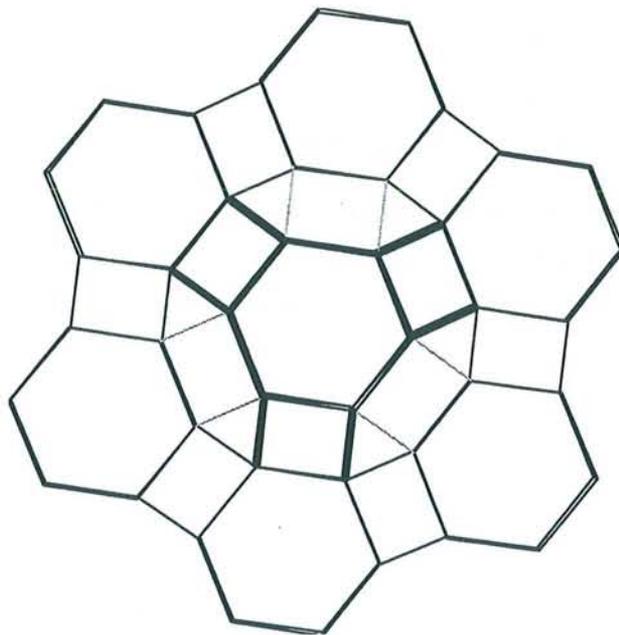


Figure 32 : Les quatre sites de protonation dans HSAPO-34 et H-SSZ-13.

La Figure 32 représente approximativement 4 cellules primitives rhomboédriques assimilables chacune à un prisme hexagonal et la Figure 33 explicite mieux comment les cellules rhomboédriques sont reliées entre elles. Les rectangles gras du centre indiquent que le prisme central est relié par des cycles à 4 atomes T à un autre prisme qui se trouve au dessus de lui alors que les traits pointillés indiquent une connexion avec un prisme situé en dessous. Ce dessin permet de constater l'alternance entre les connexions vers des prismes hauts et des prismes bas.

En l'absence de substitution  $Al \rightarrow Si$  ou  $Si \rightarrow P$  tous les atomes tétraédriques sont équivalents. Les 4 oxygène non équivalents sont visibles Figure 32 ; ils peuvent être différenciés d'après leur appartenance respective aux différents anneaux du système (Tableau 7). Ainsi, l'oxygène dénommé  $O_1$  appartient à un anneau à 8 oxygène et à 2 anneaux à 4 oxygène.



**Figure 33** : Disposition spatiale des prismes dans HSAPO-34 et H-SSZ-13.

Le groupe d'espace de la chabazite pure (sans aluminium) est  $R\bar{3}m$ . L'alternance des atomes d'aluminium et de phosphore dans son analogue aluminophosphate détruit un plan miroir ce qui conduit au groupe d'espace  $R\bar{3}$ .

**Tableau 7** : Implication des différents sites de substitution aux anneaux (cf. **Figure 32**)

	Anneaux à 4 oxygène	Anneaux à 6 oxygène	Anneaux à 8 oxygène
Site $O_1$	2	0	1
Site $O_2$	1	1	1
Site $O_3$	2	1	0
Site $O_4$	1	0	2

Si une substitution a lieu, le groupe d'espace est alors réduit au groupe  $P1$ . Pour chacun des systèmes considérés (aluminosilicate ou silicoaluminophosphate), quatre modèles peuvent être construits d'après les 4 sites de protonation possibles sur les oxygène adjacents au site de substitution.

## Paramètres des calculs

Les calculs *ab initio* périodiques<sup>39</sup> ont été effectués avec le logiciel VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*). Devant l'ampleur des calculs à effectuer, il a fallu ajuster au mieux les paramètres des calculs afin d'obtenir des résultats fiables et précis pour un minimum de ressources informatiques.

Pour un même système moléculaire, les deux paramètres qui vont le plus influencer sur les besoins machine et sur les résultats d'un calcul sont la valeur de troncature des ondes planes ( $E_c$ ) et le nombre de points  $\vec{k}$  utilisés pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin.

Bien entendu, ces paramètres peuvent être amenés à varier selon le type de calcul (calcul ponctuel, relaxation, dynamique moléculaire) et les renseignements que l'on souhaite en tirer.

L'utilisation de pseudopotentiels ultra-mous nous a permis dans tous les cas de figure d'utiliser des valeurs de troncature de l'énergie des ondes planes relativement faibles. Ainsi, pour un calcul de relaxation atomique, nous avons utilisé une valeur de  $E_c=300$  eV. Des essais avec de plus grandes valeurs de  $E_c$  nous ont montré que ces résultats structuraux étaient stables, c'est-à-dire que l'utilisation d'une base plus étendue ne modifiait pas substantiellement les résultats obtenus. Les charges d'augmentation, nécessaires à la prise en compte de la non conservation de la norme des pseudopotentiels ultra-mous (cf. chapitre 2) ont été développées sur une base d'ondes planes ayant une énergie de troncature de 900 eV.

L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été limitée au point  $\Gamma$ . Des calculs avec une grille de points  $2 \times 2 \times 2$  nous ont confirmé que les calculs limités au point  $\Gamma$  étaient suffisamment précis pour obtenir des structures qui soient convergées.

Ces paramètres structuraux sont considérés comme entièrement convergés lorsque les forces agissant sur les atomes sont inférieures à  $0.03 \text{ eV.Å}^{-1}$ . Cette valeur est une limite et constitue le critère de convergence de nos calculs. Elle est d'autant plus facile à atteindre que le système possède de nombreuses symétries (systèmes sans substitutions) ; dans ce cas de figure, il est très aisé de descendre bien au delà de cette valeur. Pour des systèmes possédant moins de symétries (typiquement les systèmes avec substitution  $\text{Al} \rightarrow \text{Si}$  ou  $\text{Si} \rightarrow \text{P}$ ), vouloir descendre au delà de cette valeur n'apporte pas de grands changements dans la structure finale pour un nombre de pas de relaxation qui croît très rapidement. Cette valeur est à ajuster selon le système étudié tout comme doit l'être la valeur du pas d'essai (contrôlé par la variable POTIM) dans l'algorithme du gradient conjugué ou de quasi-Newton.

Ces deux méthodes de recherche d'un minimum ont conduit, bien heureusement, aux mêmes résultats finaux mais il convient de préciser que la seconde, si elle s'avère très efficace au voisinage du

minimum, est plus sensible à la géométrie du système à partir de laquelle on part. Pour cette raison, nous avons généralement utilisé quelques pas à l'aide du gradient conjugué pour se rapprocher du minimum avant d'utiliser quasi-Newton qui converge plus rapidement lorsqu'il est proche de la solution.

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les calculs LDA fournissent une bonne estimation du volume d'équilibre mais ne permettent pas une estimation correcte des énergies relatives mises en jeu. Etant donné que nous sommes particulièrement attaché à calculer des différences d'énergies entre plusieurs systèmes, nous souhaitons que les calculs effectués en rendent le mieux compte possible. Pour cette raison, les calculs portant sur les zéolithes seront effectués avec les corrections de gradient de Perdew et Wang dans l'expression de la fonctionnelle d'échange-corrélation telle qu'elle a été proposée par Perdew et Zunger.

## 4.2. Systèmes déshydratés

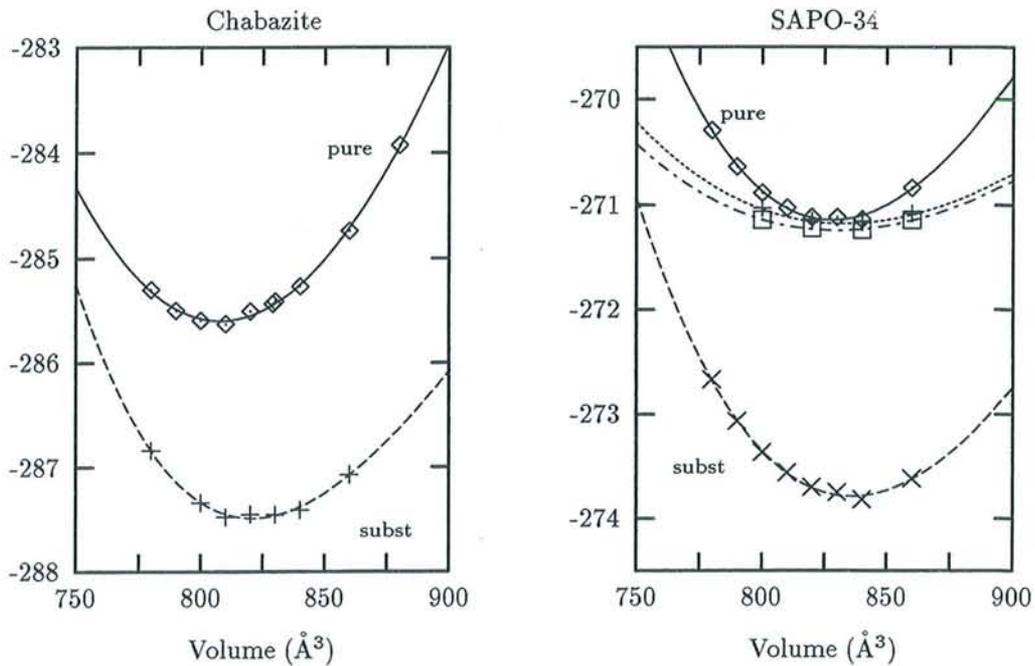
### 4.2.1. Optimisation de volume

Une première tâche a tout d'abord consisté à déterminer le volume théorique des systèmes étudiés. Afin d'éviter les problèmes liés aux variations de volume lors de l'utilisation d'une base incomplète, nous avons procédé d'une façon similaire à ce qui a été fait pour les silicates. Il faut cependant souligner que dans ce cas de figure, c'est plus pour éviter le stress de Pulay (car notre base est plus limitée que celle utilisée pour les silicates, où la petite taille des systèmes étudiés rendait moins pénalisant l'emploi d'une base très étendue) que pour obtenir des propriétés macroscopiques supplémentaires par ajustement de coefficients à une équation d'état.

Nous avons donc procédé en deux étapes ; au cours de la première, nous avons tout d'abord optimisé les positions atomiques et la forme de la cellule pour un volume  $V$  donné. En répétant cette procédure pour différents volumes, nous avons obtenu une courbe  $E=f(V)$  sur laquelle nous avons ajusté les coefficients d'un polynôme, ce qui nous a permis d'estimer le volume  $V_0$  donnant lieu à l'énergie la plus basse. Nous avons ensuite effectué une nouvelle relaxation du système pour  $V=V_0$ .

Cette procédure en deux temps a donc été utilisée pour déterminer le volume de  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  (forme pure de SAPO-34). Nous avons trouvé un volume de  $832.4 \text{ \AA}^3$  et un module de compression  $K_0$  de 32 GPa (équation d'état de Birch-Murnaghan). Le même calcul avec une grille  $2 \times 2 \times 2$  de points  $\vec{k}$  conduit à un volume très proche ( $829.6 \text{ \AA}^3$ ). Les coordonnées fractionnaires ainsi que les paramètres de la maille sont extrêmement proches ce qui démontre que l'échantillonnage de la zone de Brillouin limitée au seul point  $\Gamma$  est une bonne approximation pour cette étude.

Cette première estimation du volume d'équilibre de  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  est très gourmande en temps CPU et appliquer cette procédure à des formes substituées (moins symétriques) laisse présager des calculs plus longs encore. Nous avons donc cherché à obtenir une estimation du volume d'équilibre par une approche comportant des approximations supplémentaires<sup>25</sup>. Pour cela, nous avons effectué des calculs ponctuels à différents volumes pour une maille déterminée et des positions atomiques exprimées en coordonnées fractionnaires fixées également. Nous avons alors comparé la courbe  $E=f(V)$  obtenue avec celle résultant d'une optimisation complète aux différents volumes  $V$ . Une première constatation que nous pouvons énoncer est que le minimum estimé par cette méthode ( $828.0 \text{ \AA}^3$ ) est très proche de la valeur obtenue par relaxation complète ( $832.4 \text{ \AA}^3$ ). Nous nous sommes donc servi de cette procédure pour estimer les volumes d'équilibre de la chabazite et de SAPO-34 avec et sans substitutions. Les résultats (Tableau 8) sont comparés avec les données expérimentales et théoriques disponibles.



**Figure 34** : Courbes  $E=f(V)$  pour chabazite et SAPO-34

Les lignes continues représentent l'énergie des structures idéales (sans substitution) pour différents volumes en utilisant les coordonnées fractionnaires du Tableau 9. Les lignes discontinues représentent l'énergie des structures substituées (site de protonation  $\text{O}_1$ ) pour différents volumes en utilisant les coordonnées fractionnaires optimisées avec la maille expérimentale. La ligne pointillée représente l'énergie de  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  relaxée à chaque volume. Les carrés représentent des calculs similaires en utilisant une grille  $2 \times 2 \times 2$  de points  $\vec{k}$ . Afin de représenter tous les systèmes sur la même figure, l'énergie des systèmes purs a été décalée vers le bas.

Tableau 8 : Comparaison des volumes expérimentaux et théoriques

	Vasp		Expérience		potentiel
	pure	substituée			pure
SAPO-34	828.0	836.0	822.4 <sup>a</sup>	820.2 <sup>b</sup>	792.7 <sup>c</sup>
Chabazite	807.9	820.8	796.0 <sup>d</sup>	792.3 <sup>e</sup>	766.6 <sup>f</sup>

<sup>a</sup> hydratée (réf. 44)<sup>b</sup> déshydratée (réf. 35)<sup>c</sup> réf. 42<sup>d</sup> SSZ-13 (réf. 41)<sup>e</sup> HSSZ-13 (réf. 36)<sup>f</sup> réf. 23

Pour chacun des deux systèmes envisagés, une mono substitution a pour effet d'augmenter légèrement le volume d'équilibre (+8 Å<sup>3</sup> pour la chabazite, +12.9 Å<sup>3</sup> pour SAPO-34) ce qui va dans le même sens que les constatations expérimentales faites sur des formes siliceuses de zéolithes et leurs analogues substitués<sup>40</sup>.

Le volume expérimental de la forme déshydratée de HSAPO-34<sup>35</sup> est de 822.4 Å<sup>3</sup> et le volume de ce même matériau, hydraté<sup>44</sup> cette fois est de 820.4 Å<sup>3</sup> ; ces valeurs sont toutes deux légèrement inférieures à notre prédiction théorique. Pour la chabazite, nous pouvons comparer notre estimation théorique aux valeurs expérimentales de SSZ-13<sup>41</sup> (forme de chabazite riche en silice) et à son équivalent hydraté H-SSZ-13<sup>36</sup>, respectivement 796.0 et 792.3 Å<sup>3</sup>. Une fois encore, notre prédiction théorique est en dessus de la valeur expérimentale. Ce phénomène, quoi que moins prononcé, est similaire à ce qui a déjà été observé au chapitre précédent avec les silicates pour lesquels nous observons une surestimation du volume d'équilibre avec les calculs GGA.

Tableau 9 : Coordonnées fractionnaires de la chabazite et de AlPO<sub>4</sub>-34 calculées pour les paramètres expérimentaux de la maille<sup>a</sup>

Atome	Chabazite			Atome	AlPO <sub>4</sub> -34		
	x	y	z		x	y	z
Si	0.60559	0.83416	0.37618	Al	0.62240	0.16664	0.39808
				P	0.62223	0.38847	0.16613
O <sub>1</sub>	0.75567	0.24433	0.50000	O <sub>1</sub>	0.24935	0.51289	0.76435
O <sub>2</sub>	0.65134	0.34866	0.00000	O <sub>2</sub>	0.39361	0.75024	0.75955
O <sub>3</sub>	0.75060	0.75060	0.39377	O <sub>3</sub>	0.53618	0.82349	0.51698
O <sub>4</sub>	0.52323	0.52323	0.83049	O <sub>4</sub>	0.65114	0.99004	0.35176

<sup>a</sup> Chabazite : groupe d'espace R-3m, a=9.291 Å, α=93.92° ; AlPO<sub>4</sub>-34 : groupe d'espace R-3, a=9.389 Å, α=94.33° ; la liste complète des coordonnées fractionnaires des structures optimisées pour les 4 sites de protonation pour la chabazite et SAPO-34 est disponible sur <http://www.lctn.u-nancy.fr/supplmat/acidsites>

Des optimisations antérieures des paramètres de la cellule d'une forme pure (sans substitutions Al → Si) de chabazite<sup>23</sup> et de AlPO<sub>4</sub>-34<sup>42</sup> par mécanique moléculaire prévoient un volume de 766.6 et 792.7 Å<sup>3</sup> respectivement, ce qui constitue une valeur plus faible que celles mesurées expérimentalement. Par contre, des calculs similaires effectués sur des modèles mono substitués de chabazite<sup>43</sup> prédisent un volume théorique (environ 820 Å<sup>3</sup>) proche du volume mesuré expérimentalement.

Les coordonnées fractionnaires de la forme pure de SAPO-34 et de la chabazite relaxées dans la maille expérimentale correspondant aux volumes de 796.0 et 820.2 Å<sup>3</sup> figurent dans le Tableau 8. Ce sont ces valeurs qui ont été utilisées durant la recherche du volume d'équilibre des formes substituées. Ces valeurs de la maille proviennent des références 44 et 41 respectivement et sont très proches des valeurs plus récentes mesurées par diffraction de neutron<sup>35,36</sup>.

Pour la suite de cette étude, nous avons choisi d'utiliser les paramètres expérimentaux de la maille pour nos calculs. En effectuant nos calculs à un volume sensiblement plus petit que le volume théorique que l'on a déterminé précédemment, nous espérons compenser la surestimation de volume due aux corrections GGA en sachant, d'après les résultats des précédents calculs sur les silicates, que pour un même volume, la géométrie d'équilibre LDA est très proche de la géométrie d'équilibre GGA.

### 4.2.2. *Systemes purs et substitués*

Outre le fait d'utiliser les paramètres de maille expérimentaux dans nos calculs, une autre simplification a également été effectuée : même pour les systèmes avec une substitution, nous avons conservé l'équivalence des axes cristallographiques. En d'autres termes, malgré le fait que la substitution brise la symétrie d'origine et que les axes cristallographiques a, b et c ne doivent donc plus être nécessairement identiques, nous avons conservé cette condition lors des relaxations.

Afin de tester le bien-fondé de cette approximation, nous avons effectué une nouvelle optimisation de HSAPO-34 avec comme site de protonation le site 1 ; pour cette nouvelle optimisation, la cellule pouvait se relaxer et les contraintes précédemment citées n'étaient plus imposées. Les résultats de cette optimisation sont comme on s'y attendait, très semblables et les plus importantes déviations dans les longueurs de liaisons sont de l'ordre de 0.004 Å.

Les coordonnées internes après optimisation de la chabazite et de SAPO-34, avec (O<sub>1</sub> ... O<sub>4</sub>) ou sans substitution (pure), se trouvent Tableau 10 et Tableau 11 où elles sont par ailleurs comparées aux récentes données expérimentales de HSSZ-13 et de HSAPO-34.

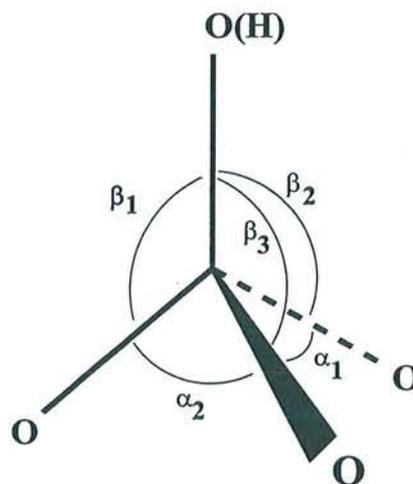
Les longueurs des liaisons Si–O dans la chabazite pure sont comprises entre 1.605 et 1.616 Å, ce qui est proche de l'intervalle observé expérimentalement (1.602–1.614) pour les silicates les plus simples (cf. chapitre 3). De même, les distances P–O et Al–O dans AlPO<sub>4</sub>-34 valent entre 1.526-1.539 et 1.727–1.747 Å respectivement, ce qui est un peu plus que les distances mesurées

expérimentalement dans la berlinite<sup>45</sup> (1.521–1.524 et 1.734–1.739 Å), l'analogue aluminophosphate au quartz alpha.

Les angles T-Ô-T sont compris entre 144°–154° dans chaque système. Afin de caractériser les déformations angulaires, nous avons généré les coordonnées internes naturelles selon la définition originelle de Pulay<sup>46</sup> à l'aide du programme INTCOR<sup>47</sup>. Ces coordonnées internes naturelles décrivent les déformations angulaires autour d'un atome tétraédrique (Figure 35). La liaison comprenant l'oxygène protoné est assimilée à l'axe C<sub>3</sub> et les 5 atomes définissent les angles  $\alpha$  et  $\beta$  ainsi qu'il est représenté sur le schéma. Ces angles servent alors à définir les coordonnées internes naturelles comme suit :

- Déformation symétrique =  $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 - \beta_1 - \beta_2 - \beta_3$ .
- Déformation asymétrique1 =  $2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3$ .
- Déformation asymétrique2 =  $\alpha_2 - \alpha_3$ .
- Rocking1 =  $2\beta_1 - \beta_2 - \beta_3$ .
- Rocking2 =  $\beta_2 - \beta_3$ .

Dans les systèmes non substitués, les tétraèdres de SiO<sub>4</sub>, AlO<sub>4</sub> et PO<sub>4</sub> sont peu distordus, comme en témoignent les valeurs des angles O-T-O ( $109.5^\circ \pm 2^\circ$ ), peu éloignées de la valeur du tétraèdre parfait ainsi que la modicité des coordonnées internes naturelles.



**Figure 35** : Coordonnées internes naturelles décrivant les déformations angulaires autour d'un atome tétraédrique d'après la définition de Pulay<sup>46</sup>

**Tableau 10** : Géométrie de la chabazite pure (T=Si) et effets de la substitution Al → Si (T=Al) sur les paramètres géométriques.

	expérience <sup>36</sup>	pure	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	O <sub>4</sub>
T-O <sub>1</sub>	1.617	1.616	1.904	1.691	1.692	1.700
T-O <sub>2</sub>	1.599	1.605	1.659	1.876	1.685	1.694
T-O <sub>3</sub>	1.615	1.612	1.693	1.705	1.938	1.693
T-O <sub>4</sub>	1.613	1.612	1.689	1.696	1.665	1.876
Si <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	1.617	1.616	1.702	1.580	1.577	1.581
Si <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	1.600	1.605	1.557	1.697	1.572	1.572
Si <sub>3</sub> -O <sub>3</sub>	1.615	1.612	1.579	1.586	1.714	1.584
Si <sub>4</sub> -O <sub>4</sub>	1.615	1.612	1.576	1.576	1.557	1.701
∠T-O <sub>1</sub> -Si <sub>1</sub>	144.8	154.1	132.9	146.1	146.2	137.9
∠T-O <sub>2</sub> -Si <sub>2</sub>	149.4	150.6	160.6	136.8	150.3	142.7
∠T-O <sub>3</sub> -Si <sub>3</sub>	147.8	150.2	151.9	142.3	135.2	145.2
∠T-O <sub>4</sub> -Si <sub>4</sub>	150.0	144.1	139.4	136.9	148.4	135.2
∠O <sub>1</sub> -T-O <sub>2</sub>	110.3	109.7	105.0	107.4	120.1	113.5
∠O <sub>1</sub> -T-O <sub>3</sub>	110.2	109.0	104.7	116.0	104.9	116.6
∠O <sub>1</sub> -T-O <sub>4</sub>	107.9	111.8	95.3	115.9	114.1	107.0
∠O <sub>2</sub> -T-O <sub>3</sub>	109.7	109.5	114.3	104.2	95.4	114.7
∠O <sub>2</sub> -T-O <sub>4</sub>	108.4	107.9	114.5	94.7	113.0	94.3
∠O <sub>3</sub> -T-O <sub>4</sub>	110.2	108.9	119.4	115.2	106.0	107.9
déformation symétrique (T)		-0.9	16.7	13.4	16.5	13.7
déformation antisymét. 1 (T)		0.5	-0.8	-0.4	2.5	-0.5
déformation antisymét. 2 (T)		-0.1	-1.9	-1.9	-0.2	-0.1
rocking 1 (T)		2.3	4.5	3.9	3.5	4.6
rocking 2 (T)		0.4	-4.9	-5.1	-5.5	4.2
déformation symétrique (Si <sub>1</sub> )		-0.9	9.7	-2.7	-3.8	-3.8
déformation symétrique (Si <sub>2</sub> )		0.6	-1.8	10.6	-0.1	-1.4
déformation symétrique (Si <sub>3</sub> )		1.2	-1.8	-2.3	8.8	-1.6
déformation symétrique (Si <sub>4</sub> )		-0.9	-0.4	-1.6	-0.6	10.9

Les longueurs de liaisons dans la chabazite pure sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles pour HSSZ-13. Pour ce système, les sites acides présents dans le milieu en faible concentration (0.7 substitution par unité rhomboédrique) ne perturbent pas considérablement la géométrie "moyenne" observée. La comparaison est moins probante pour la structure optimisée de AlPO<sub>4</sub>-34 et la structure expérimentale de HSAPO-34. Dans ce dernier cas, les sites acides sont présents à une plus grande concentration (1.32 par unité rhomboédrique) et par conséquent, la structure moyenne observée par diffraction est plus éloignée de la structure hypothétique d'un réseau sans substitution. Cela est souligné par l'élongation des distances P-O mettant en jeu un oxygène accepteur du proton (O<sub>2</sub> et O<sub>4</sub>) comparées aux deux autres distances P-O et aux valeurs théoriques du

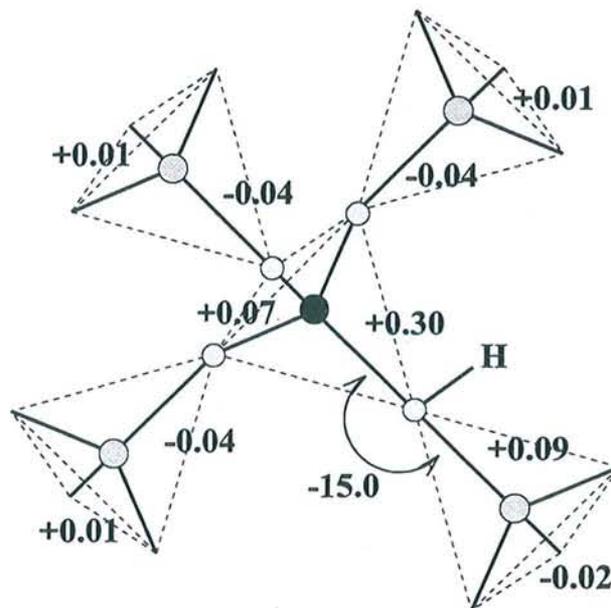
modèle sans substitutions. Les distances expérimentales autour du site 3 sont par ailleurs quelque peu troublantes ; la liaison P/Si–O est encore plus courte que la plus petite distance P–O calculée dans le modèle idéal, alors que la distance Al–O<sub>3</sub> est environ aussi longue que les distances Al–O optimisées dans le cas du modèle protoné. L'existence de corrélations fortes invoquées dans la procédure de raffinement de Rietveld de la structure pseudo-centrique de HSAPO-34 pourraient être à l'origine de ce comportement, expliquant ainsi le large intervalle de longueurs de liaisons<sup>48</sup>.

**Tableau 11** : Géométrie de AlPO<sub>4</sub>-34 (T=P) et effets de la substitution Si → P (T=Si) sur les paramètres géométriques.

	expérience <sup>35</sup>	pure	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	O <sub>4</sub>
T-O <sub>1</sub>	1.509	1.536	1.782	1.573	1.571	1.575
T-O <sub>2</sub>	1.547	1.526	1.556	1.760	1.565	1.571
T-O <sub>3</sub>	1.483	1.539	1.578	1.581	1.792	1.571
T-O <sub>4</sub>	1.598	1.528	1.564	1.574	1.558	1.756
Al <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	1.702	1.744	1.828	1.705	1.696	1.700
Al <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	1.667	1.727	1.682	1.817	1.686	1.687
Al <sub>3</sub> -O <sub>3</sub>	1.818	1.747	1.706	1.708	1.828	1.709
Al <sub>4</sub> -O <sub>4</sub>	1.707	1.728	1.679	1.689	1.675	1.812
∠T-O <sub>1</sub> -Al <sub>1</sub>	145.4	151.2	130.7	144.3	152.1	140.9
∠T-O <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub>	148.3	147.8	154.6	134.1	147.6	144.3
∠T-O <sub>3</sub> -Al <sub>3</sub>	148.3	147.5	148.3	147.9	138.9	154.1
∠T-O <sub>4</sub> -Al <sub>4</sub>	152.1	145.4	151.0	142.5	148.3	134.0
∠O <sub>1</sub> -T-O <sub>2</sub>	108.8	111.1	105.6	105.1	116.7	113.0
∠O <sub>1</sub> -T-O <sub>3</sub>	111.5	110.2	103.9	113.1	104.6	114.4
∠O <sub>1</sub> -T-O <sub>4</sub>	108.2	108.6	99.7	116.1	114.9	105.5
∠O <sub>2</sub> -T-O <sub>3</sub>	109.9	108.3	113.4	106.3	98.2	117.0
∠O <sub>2</sub> -T-O <sub>4</sub>	106.9	107.7	114.3	98.1	113.7	100.4
∠O <sub>3</sub> -T-O <sub>4</sub>	111.4	111.0	117.5	115.8	106.1	104.3
déformation symétrique (T)		-0.9	14.5	14.5	14.9	14.0
déformation antisymét. 1 (T)		-1.7	-1.4	1.4	1.9	2.7
déformation antisymét. 2 (T)		1.7	-3.2	-1.9	0.9	1.0
rocking 1 (T)		0.5	1.0	3.8	3.8	2.6
rocking 2 (T)		1.9	-4.0	-4.9	-4.5	-2.8
déformation symétrique (Al <sub>1</sub> )		-1.7	7.3	-4.8	-6.1	-4.2
déformation symétrique (Al <sub>2</sub> )		1.3	-2.0	10.3	2.4	0.6
déformation symétrique (Al <sub>3</sub> )		-0.1	-3.0	-3.6	8.7	-3.3
déformation symétrique (Al <sub>4</sub> )		0.5	1.8	-0.1	0.4	10.1

Les angles  $T-\hat{O}-T'$  pour les sites de substitution 2 et 3 sont en bon accord avec l'expérience dans une fourchette de  $2^\circ$ . Par contre, les prédictions théoriques de  $150^\circ-155^\circ$  et  $144^\circ-145^\circ$  des angles autour de  $O_1$  et  $O_4$  respectivement semblent en apparent désaccord avec les valeurs mesurées expérimentalement de  $145^\circ$  et  $150^\circ$ . Ce désaccord avec l'expérience se retrouve également dans les calculs à base d'ondes planes de Shah<sup>38</sup> tout comme dans ceux de Sastre<sup>42</sup>, basés eux sur des potentiels empiriques.

La substitution d'un atome tétraédrique ( $Al \rightarrow Si$  pour la chabazite,  $Si \rightarrow P$  pour SAPO-34) et la protonation sur un oxygène voisin afin de compenser le déficit de charge provoqué par la substitution vont introduire des perturbations significatives dans la géométrie du système. Bien que ces distorsions soient sensiblement plus marquées dans le cas de HSAPO-34 que dans celui de la chabazite, nous pouvons cependant tirer quelques considérations générales communes aux deux systèmes. Dans ce paragraphe, nous nous occuperons principalement de remarques globales et une description plus détaillée du site acide aura lieu dans une prochaine section. La Figure 36 donne un bon résumé de la globalité des phénomènes observés lors de la substitution/protonation.



**Figure 36** : Résumé des principales tendances géométriques lors de la substitution et de la protonation au sein d'une zéolithe.

Une première chose que nous pouvons remarquer est que les effets de la substitution s'estompent lorsque l'on s'éloigne du site de substitution. Une autre remarque importante que nous pouvons énoncer est que l'on observe une alternance dans le signe des variations des distances de liaisons lorsque l'on passe d'une couche de voisins à la suivante. Cette constatation va dans le sens de la règle de la conservation de l'ordre de liaison qui a été évoquée pour la première fois dans ce

contexte par van Santen et Kramer<sup>49</sup>. Nous pouvons considérer que les conséquences géométriques de la substitution deviennent négligeables à partir de la troisième couche d'atomes en partant du site de substitution.

Les déformations les plus importantes ont lieu, comme on s'y attendait, au niveau de l'atome T substitué. La substitution d'un Si dans la chabazite ou d'un P dans HSAPO-34 conduit à une expansion considérable du tétraèdre correspondant, accompagnée par une déformation de celui-ci due principalement à la protonation qui a lieu sur un de ses sommets.

Le changement de géométrie le plus remarquable observé après substitution/protonation concerne l'élongation de la distance T–O(H) : 0.30 Å pour la chabazite et 0.25 Å pour HSAPO-34. Elle résulte de deux phénomènes dont les effets vont dans le même sens :

- Affaiblissement de la liaison T–O(H) dû à la protonation sur l'oxygène, ce qui va diminuer la présence des électrons impliqués dans la liaison T–O au détriment de la liaison O–H.
- Effet "stérique" de la substitution : une distance P–O est de l'ordre de 1.53 Å, une distance Si–O mesure approximativement 1.61 Å et une distance Al–O vaut à peu près 1.73 Å. Il est par conséquent logique que lorsqu'on procède à une substitution Al → Si ou Si → Al, on note une augmentation de la distance T–O. Par ailleurs, l'augmentation plus importante de la distance T–O dans le cas de la chabazite que dans le cas de HSAPO-34 est tout à fait compatible avec l'augmentation de distance plus importante lorsqu'on passe de Si à Al (0.12 Å) que lorsqu'on passe de P à Si (0.08 Å).

Les trois autres liaisons T–O subissent une augmentation de distance beaucoup moins marquée que T–O(H) : 0.06–0.09 Å pour la chabazite et 0.03–0.04 Å pour HSAPO-34. Si l'on se remémore le deuxième point de ce qui vient d'être écrit précédemment, on peut même noter que ces distances Al–O et Si–O sont inférieures aux valeurs qu'elles prennent dans les autres systèmes étudiés. Ainsi, par exemple, la distance AlO<sub>2</sub> dans la chabazite substituée et protonée en O<sub>1</sub> vaut 1.659 Å, ce qui correspond à une augmentation par rapport à la distance SiO<sub>2</sub> dans le système non substitué mais cette valeur pour une liaison AlO est relativement faible comparée à ce qu'on peut trouver dans AlO<sub>4</sub>-34.

Si l'on souhaite décrire les déformations angulaires de l'atome tétraédrique T, il est plus commode d'utiliser le jeu de coordonnées internes naturelles ainsi qu'il a été défini sur la Figure 35. En procédant ainsi, nous pouvons alors remarquer que la déformation principale provient d'une combinaison symétrique, valant environ 15° alors que les autres composantes (déformations asymétriques et rockings) sont pratiquement négligeables.

Parmi les quatre tétraèdres constituant les premiers voisins du site de substitution, nous pouvons noter que les déformations les plus prononcées sont observées dans le tétraèdre partageant l'oxygène qui subit la protonation. La distance T–O(H) augmente sous l'effet de la protonation de 0.08–0.10 Å alors que les trois autres distances T–O appartenant au même tétraèdre sont réduites de 0.03 Å dans le cas de la chabazite et de 0.02 Å dans celui de HSAPO-34. Les déformations angulaires sont dominées

par une contribution symétrique de  $10^\circ$  pour le tétraèdre comprenant l'oxygène où a lieu la protonation et sont beaucoup plus limitées pour les trois autres tétraèdres. Pour ceux-ci, nous pouvons également ajouter que les distances T'-O avec l'oxygène partagé par le tétraèdre central subissant la substitution diminuent de 0.04–0.05 Å, en accord avec la loi de conservation de l'ordre de liaison.

Parmi les angles T-Ô-T, les déformations les plus importantes sont observées pour ceux comportant l'oxygène où a lieu la protonation ; dans ce cas, on observe une diminution de  $10\text{--}20^\circ$ . Pour les autres angles T-Ô-T, nous assistons à une variation plus modérée de  $0\text{--}10^\circ$ . Le comportement du site O<sub>4</sub> est plus particulier, que ce soit pour la chabazite ou pour HSAPO-34. Dans ce cas, la déformation n'est pas localisée sur l'angle T-Ô<sub>4</sub>-T' mais est partagée avec d'autres angles tels que T-Ô<sub>1</sub>-T' et T-Ô<sub>2</sub>-T' qui participent aux anneaux à 8 oxygène, aisément déformables.

Les déformations symétriques à proximité du site de substitution des tétraèdres de la seconde couche sont relativement importantes, de l'ordre de  $10^\circ$ .

### ***4.2.3. Stabilité relative des différents sites de protonation***

La stabilité relative des différents sites de protonation figure dans le Tableau 12. Nous pouvons y remarquer que pour chacun des deux systèmes considérés, les différences d'énergie relative entre les quatre sites de protonation possibles sont plutôt faibles et demeurent en dessous de  $2.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , à peu près le double de l'énergie due aux fluctuations thermiques à température ambiante. Comme nous l'avons déjà mentionné, l'utilisation de corrections GGA est indispensable à la prédiction de différences énergétiques avec une précision raisonnable. Néanmoins, il y a encore des approximations dans notre méthode qui pourraient compromettre la validité des résultats que nous allons énoncer. Parmi elles, nous pouvons tout d'abord citer l'utilisation du seul point  $\Gamma$  pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin, ainsi l'utilisation d'une base d'ondes planes insuffisamment étendue. Comme nous l'avons déjà mentionné, ces critères ont peu d'influence sur la géométrie d'équilibre obtenue après relaxation mais pourraient jouer un rôle sur les différences d'énergie obtenues. Néanmoins, il nous semble que même si l'on utilisait une base plus complète pour nos calculs, ce n'est pas là que se trouverait le point critique mais plutôt dans la façon que nous avons de modéliser le système réel. En effet, dans ce dernier, les sites acides sont arrangés de manière désordonnée et des effets d'entropie peuvent jouer un rôle dans les résultats. De telles considérations ne peuvent être reproduites facilement avec notre modèle périodique. Une solution pourrait consister à considérer une "super cellule" contenant plusieurs cellules primitives mais une telle approche n'est pas applicable dans l'immédiat pour deux raisons principales :

- En augmentant la taille de la cellule traitée, on augmente de façon considérable les ressources nécessaires à la conduite du calcul.

- Le nombre de possibilités de combiner les sites de substitution au sein de la "super cellule" devient très rapidement important et implique autant d'études similaires à mener en parallèle. Même si l'instinct du chimiste peut et doit intervenir à ce niveau pour effectuer une présélection des cas de figure les plus intéressants, il reste beaucoup de cas susceptibles d'être intéressants à traiter.

En dépit des limitations de nos calculs, il convient de souligner que les résultats sont en bon accord avec l'expérience. Dans le cas de HSSZ-13, les données expérimentales indiquent que la protonation a lieu pour les sites  $O_1$  et  $O_2$ , ce qui correspond bien aux sites de plus basse énergie dans nos calculs.

La situation est quelque peu plus nuancée pour HSAPO-34. Pour ce système déshydraté, les protons sont localisés sur  $O_2$  et  $O_4$  alors que dans le même système mais hydraté cette fois, un ion hydroxonium se trouve au voisinage du site  $O_1$  alors que le site  $O_2$  reste protoné et qu'une molécule d'eau y est liée par liaison hydrogène. Dans ce cas, la prédiction théorique  $O_1 < O_2 < O_4 < O_3$  est seulement en partie vérifiée par les résultats expérimentaux  $O_2 < O_4 < O_1$ . Deux récents articles font usage de calculs sur des systèmes similaires. Sastre<sup>42</sup> a trouvé, suite à une étude par mécanique moléculaire, que les énergies relatives des différents sites de substitution de HSAPO-34 se situaient dans une fourchette de  $5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , les plus stables étant les sites  $O_1$  et  $O_2$ , en bon accord avec l'expérience. Par contre, Shah<sup>38</sup> par un calcul ab initio à base d'ondes planes, similaire à notre travail, prédit que les sites  $O_1$  et  $O_2$  sont les plus stables, que ce soit pour la chabazite ou pour SAPO-34.

#### 4.2.4. *Caractéristiques locales du site acide*

Les plus importants paramètres géométriques de la chabazite et de HSAPO-34 protoné se trouvent Tableau 12. La longueur de liaison O–H est relativement peu sensible à l'environnement qui l'entoure : elle est comprise entre  $0.973 \text{ \AA}$  et  $0.976 \text{ \AA}$  dans chacun des systèmes étudiés. Cette valeur est probablement exagérée de  $0.010 \text{ \AA}$  environ, ce qui est une conséquence de la surestimation systématique de la liaison X–H par la plupart des fonctionnelles de la DFT (cf. paragraphe 2.2).

Les liaisons Si–O et Al–O sont, elles par contre, beaucoup plus sensibles à l'environnement et varient pour les différents sites acides d'un même matériau.

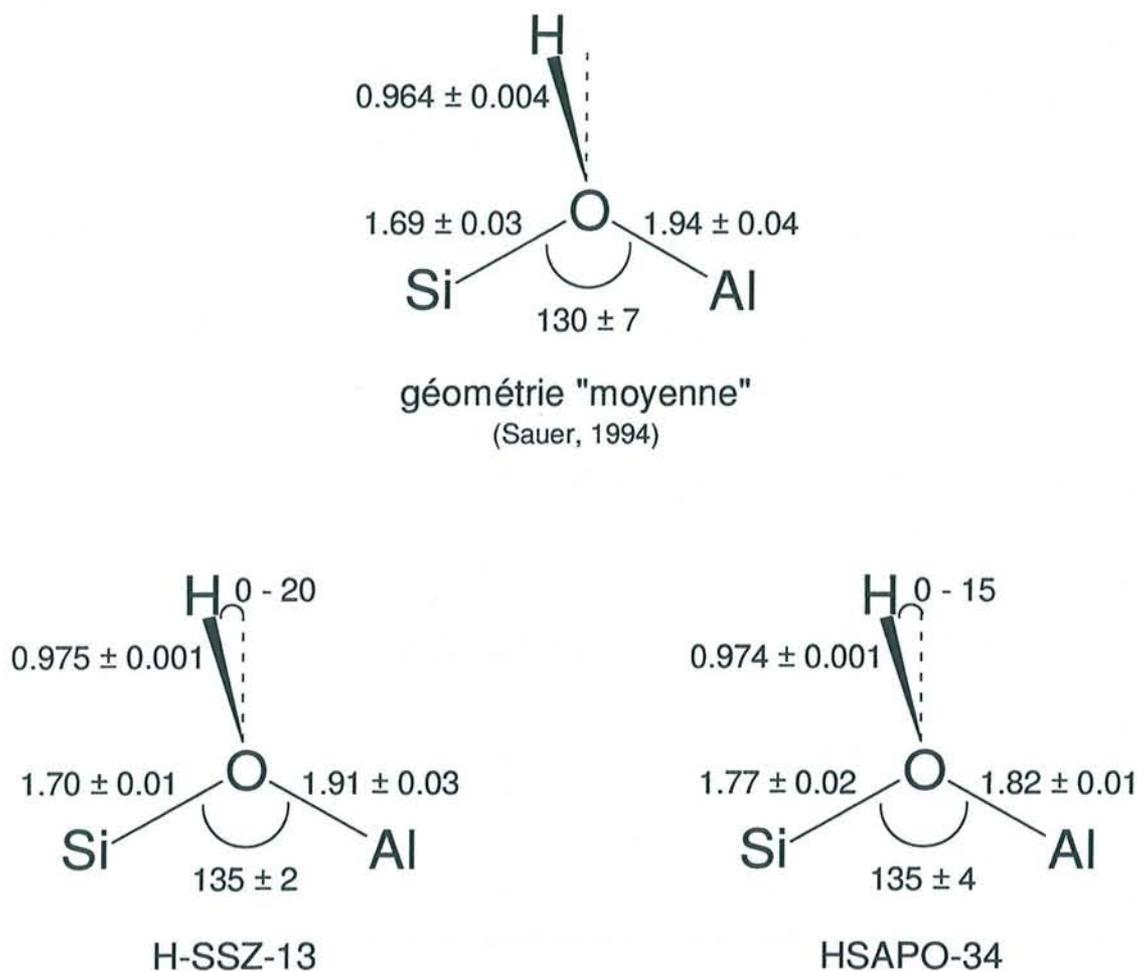
**Tableau 12** : Paramètres géométriques et énergie relative des 4 sites acides de Brønsted pour H-SSZ-13 (chabazite) et HSAPO-34

	$\Delta E$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	O-H	Si-O	Al-O	$\angle$ Si-O-H	$\angle$ Al-O-H	$\angle$ Al-O-Si	out(OH) <sup>a</sup>
chabazite								
O <sub>1</sub>	0.00	0.974	1.702	1.904	116.4	110.6	132.9	0.6
O <sub>2</sub>	1.25	0.976	1.697	1.876	113.4	108.5	136.8	13.7
O <sub>3</sub>	1.43	0.975	1.714	1.938	114.8	109.1	135.2	11.6
O <sub>4</sub>	2.10	0.976	1.701	1.876	114.9	106.9	135.2	20.5
HSAPO-34								
O <sub>1</sub>	0.00	0.973	1.782	1.828	112.0	117.3	130.7	-0.2
O <sub>2</sub>	0.74	0.975	1.760	1.817	109.4	114.9	134.1	14.7
O <sub>3</sub>	2.10	0.976	1.792	1.828	107.7	113.2	138.8	6.2
O <sub>4</sub>	1.68	0.974	1.756	1.812	110.4	115.4	134.0	5.8

<sup>a</sup> out(OH) est l'angle "hors du plan" (*out of plane*)

Il est intéressant de remarquer que bien que dans l'aluminosilicate et dans le silicoaluminophosphate le site acide puisse se résumer à un fragment Si-O(H)-Al, les distances Si-O et Al-O y sont relativement différentes. Dans la chabazite, la distance Si-O vaut  $1.70 \pm 0.01$  Å et la distance Al-O vaut  $1.91 \pm 0.03$  Å alors que dans SAPO-34, elles valent respectivement  $1.78 \pm 0.02$  Å et  $1.82 \pm 0.01$  Å.

D'après la structure moyenne du site de Brønsted postulée par Sauer<sup>13</sup> sur la base de calculs sur divers modèles de clusters, les distances Si-O et Al-O valent respectivement  $1.69 \pm 0.03$  Å et  $1.94 \pm 0.04$  Å. Un tel modèle ne peut pas s'appliquer à des silicoaluminophosphates pour lesquels la distance Si-O est trop grande et la distance Al-O est trop petite comparées à la valeur qu'elles prennent pour les aluminosilicates. Par contre, ce modèle prédit correctement la valeur de la distance Si-O et donne une bonne approximation, bien qu'elle soit certainement un peu exagérée, de la distance Al-O dans les aluminosilicates.



**Figure 37** : Comparaison entre nos résultats et la structure moyenne postulée par Sauer<sup>13</sup>.

L'angle Al- $\hat{O}$ -Si est sensible au site de protonation et se comporte de façon analogue dans les deux types de matériel. Le proton attaché au site 1 se situe dans le plan Al-O-Si que ce soit pour la chabazite ou pour HSAPO-34, ce qui reflète la relative symétrie de l'environnement autour de ce site (prisme hexagonal, cf. Figure 32). Pour les autres sites, le proton se situe en dehors du plan Al- $\hat{O}$ -Si d'un angle variant entre 5° et 20°. C'est beaucoup moins que les valeurs récemment obtenues par diffraction de neutron sur HSSZ-13<sup>36</sup> et HSAPO-34<sup>35</sup>. Afin de vérifier qu'un tel minimum local ne nous ait pas échappé, nous avons procédé à de nouvelles optimisations en partant de structures voisines de celles décrites dans ces études expérimentales mais dans tous les cas, après quelques pas d'optimisation, nous sommes retombé dans la structure décrite dans ce travail, avec une valeur faible mais non nulle pour autant de l'angle hors du plan.

Les paramètres du site acide sont en accord raisonnable avec les résultats trouvés précédemment dans la littérature et qui ont été obtenus ou par des calculs sur des molécules modèles ou par des modèles périodiques. On peut cependant noter que les distances Al-O obtenues par des calculs sur des clusters sont systématiquement surestimées alors que les distances Si-O sont en bien meilleur accord et diffèrent beaucoup moins des valeurs obtenues par calculs sur des modèles périodiques. Si l'on

souhaite comparer nos résultats avec ceux de Shah<sup>38</sup> obtenus par une méthodologie similaire, la première constatation qui nous vient à l'esprit est la faible valeur des distances T–O (T=Al, Si), ce qui peut probablement s'expliquer par le faible volume utilisé pour leur cellule primitive. Une autre constatation troublante que l'on peut faire en comparant leur résultats avec les nôtres est que les distances Al–O et Si–O sont quasi indiscernables dans leurs résultats. Nous reviendrons sur la géométrie du site acide lors du chapitre suivant lorsque nous exploiterons nos dynamiques moléculaires. Nous pouvons cependant dès à présent souligner les renseignements que peut apporter la modélisation en permettant d'étudier chaque site de protonation séparément alors que l'expérimentateur a le plus souvent affaire à un mélange de différents sites. En connaissant le comportement individuel de chaque site, nous pouvons mieux aborder les résultats expérimentaux, en allant même jusqu'à pouvoir attribuer des fréquences de vibration comme nous allons le voir dans ce qui suit, confirmant ainsi l'assignation des expérimentateurs.

### 4.2.5. Fréquences de vibration

Les analyses de fréquences de vibration ont été limitées au mode d'élongation OH qui est certainement le mode le mieux compris expérimentalement. Le calcul de ces fréquences OH est facilité par le fait que l'on peut fort justement considérer ce mode comme pur, c'est-à-dire comme complètement découplé du reste des mouvements des atomes de notre zéolithe. Ce postulat a été vérifié par l'analyse vibrationnelle complète d'un fragment modèle de zéolithe Gaussian 94<sup>50</sup> (g94) dans l'approximation harmonique : on peut vérifier que le vecteur propre associé à la fréquence aux environs de  $3600\text{ cm}^{-1}$  est constituée à plus de 99.9 % de l'élongation OH. Les masses atomiques utilisées pour le calcul sont :  $m_{\text{O}} = 15.994911\text{ u.m.a}$  et  $m_{\text{H}} = 1.007830\text{ u.m.a}$ .

## Méthodes

### *Fréquences harmoniques*

Les dérivées secondes analytiques de l'énergie calculées dans le programme g94 nous permettent de connaître les valeurs exactes<sup>b</sup> des fréquences harmoniques. Ce résultat peut être approché numériquement de deux façons possibles, soit par dérivation numérique des forces, soit à l'aide des dérivées numériques secondes de l'énergie. En comparant celles-ci aux valeurs "exactes" obtenues par g94, nous pouvons estimer la précision de la différentiation numérique.

Afin d'éviter de tels problèmes lors du calcul de la dérivée seconde de l'énergie, il est commode d'ajuster un polynôme sur l'énergie puis de le dériver analytiquement par la suite. Une hypothèse supplémentaire qui est couramment ajoutée est que la courbe d'énergie potentielle est une fonction de Morse :

---

<sup>b</sup> valeurs exactes par rapport au modèle choisi.

$$E(x) = E_0 + D_e(1 - \exp(\beta(x - x_0)))^2 \quad \{4.1\}$$

Le développement de cette fonction au troisième ordre, tel qu'il a été utilisé par Shah<sup>38</sup>, peut s'écrire :

$$E(x) = E_0 + D_e(\beta^2(x - x_0)^2) - D_e(\beta^3(x - x_0)^3) \quad \{4.2\}$$

La fréquence harmonique d'un tel système vaut alors :

$$\omega_e = \beta \sqrt{\frac{2D_e}{\mu}}, \quad \{4.3\}$$

avec  $\omega_e$ , fréquence harmonique et  $\mu = (m_1 m_2)/(m_1 + m_2)$  la masse réduite de deux atomes de masse  $m_1$  et  $m_2$ .

Cet ajustement au troisième ordre a très rapidement montré ses limites : il donne de bons résultats tant que l'amplitude de la déformation est faible ( $x \leq 0.02 \text{ \AA}$ ) ; dans ce cas, la fréquence harmonique exacte de  $3685 \text{ cm}^{-1}$  est en bon accord avec les calculs à partir du polynôme d'ordre 3 pour le potentiel de Morse. Par contre, pour des déformations plus importantes, un polynôme au troisième ordre se révèle insuffisant. Une explication possible est que dans la théorie des perturbations, les corrections à l'énergie au 1<sup>er</sup> ordre font intervenir le terme en  $k_4$  alors que ce sont les corrections au 2<sup>nd</sup> ordre qui font intervenir le terme en  $k_3$ . De ce fait, il convient de développer l'expression {4.1} au moins jusqu'à l'ordre 4.

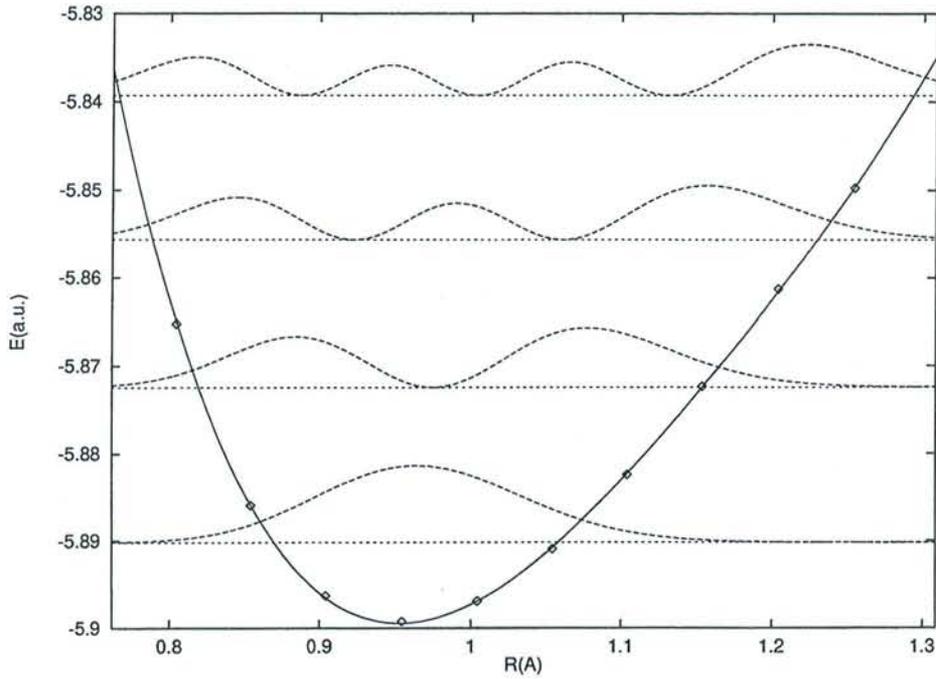
Enfin, une autre solution, ainsi qu'a pratiqué Ugliengo<sup>51</sup>, consiste à résoudre l'équation de Schrödinger à une dimension pour un potentiel exprimé par un polynôme de degré 6. La fréquence harmonique est obtenue à partir de l'hypothèse que nous avons affaire à un potentiel de type Morse et que la différence entre les fréquences  $0 \rightarrow 1$  et  $0 \rightarrow 2$  est proportionnelle à l'anharmonicité. Cette méthode étant relativement originale et s'étant de plus révélée comme la plus performante, nous reviendrons plus en détail sur la méthodologie inhérente dans le prochain paragraphe.

### Fréquences anharmoniques

L'approche la plus efficace consiste à résoudre, de façon numérique ou analytique, l'équation de Schrödinger à une dimension après avoir ajusté la courbe du potentiel OH sur une fonction appropriée. Si le potentiel est un potentiel de Morse, la solution analytique exacte est connue :

$$\omega_n = (n + 1/2)\omega_e - (n + 1/2)^2 \omega_e x_e \quad \{4.4\}$$

avec  $\omega_e$ , fréquence harmonique donnée par {4.1} et  $\omega_e x_e = \beta^2 \hbar / 2\mu$ , paramètre d'anharmonicité. Le problème est alors d'utiliser une plage de valeurs pour l'élongation  $\delta x$  très étendue, ce qui n'est pas toujours réalisable, en particulier pour des systèmes périodiques pour lesquels on risque de rencontrer des interactions fortes de l'hydrogène avec le reste du système.



**Figure 38** : Calcul des fréquences de vibration : la courbe continue représente l'ajustement d'une fonction analytique sur l'énergie ; les lignes pointillées horizontales représentent les différents niveaux vibrationnels du système ainsi modélisé. Les courbes en pointillés correspondent au carré de la fonction d'onde de chaque niveau vibrationnel.

Le principe du travail de Shah<sup>38</sup> est de développer le potentiel de Morse jusqu'au troisième ordre seulement, puis d'ajuster ses résultats sur un polynôme du troisième degré duquel sont déduites les fréquences harmoniques et anharmoniques de vibration. La méthode employée par Ugliengo<sup>51</sup> semble, dans notre cas de figure, être la plus intéressante ; elle consiste à modéliser l'énergie par une fonction analytique sur un domaine pour lequel les deux premiers niveaux vibrationnels sont inclus. Pratiquement, nous avons ajusté la courbe d'énergie potentielle OH sur l'intervalle  $[r_0 - 0.2 ; r_0 + 0.3]$  Å autour de  $r_0$ , distance d'équilibre. Les premiers niveaux vibrationnels sont ensuite calculés par résolution numérique de l'équation de Schrödinger en utilisant la méthode décrite par Lindberg<sup>52</sup>. Cette méthode, basée sur la formulation matricielle de Numerov à partir de matrices tridiagonales, a été implémentée dans le programme ANHARM<sup>53</sup>. Une fois que nous sommes en possession de la valeur des plus bas niveaux énergétiques de vibration, nous pouvons calculer la constante d'anharmonicité à partir des deux plus basses fréquences de transition :

$$2\omega_e x_e = 2\omega_{01} - \omega_{02} \quad \{4.5\}$$

et la fréquence harmonique correspondante est obtenue par :

$$\omega_e = \omega_{01} + 2\omega_e x_e \quad \{4.6\}$$

Cette façon de procéder est celle des expérimentateurs qui font l'hypothèse que la courbe de potentiel de OH peut être décrite par une fonction de Morse. Cette approximation se révèle parfaitement justifiée dans le cas d'une liaison O–H, comme on pourra le constater dans le paragraphe suivant en comparant les différences très minimes entre les valeurs de  $\omega_h$  et  $\omega_e$ .

## Résultats et discussion

L'étude des fréquences de vibration OH constituent l'une des approches expérimentales les plus performantes pour caractériser les interactions entre les sites acides de Brønsted et les molécules adsorbées au sein des zéolithes. Elles sont particulièrement sensibles aux contraintes imposées par les atomes de la charpente zéolithique ainsi qu'aux interactions électrostatiques à longue distance avec les charges du cristal. Pour ces raisons, le calcul des fréquences de vibrations doit être fondé sur une description détaillée de l'environnement du site acide ; à ce titre, notre approche périodique *ab initio* de haut niveau semble être spécialement prometteuse.

Les fréquences harmoniques et anharmoniques pour les différents sites de protonation sont présentées dans le Tableau 13. Les fréquences harmoniques  $\omega_h$  ont été calculées par différentiation numérique des forces analytiques. Les fréquences anharmoniques  $\omega_{01}$  et l'estimation des fréquences harmoniques correspondantes  $\omega_e$  ont elles été calculées grâce à la méthode de Ugliengo<sup>51</sup> décrite précédemment.

**Tableau 13** : Comparaison des fréquences harmoniques et anharmoniques (en  $\text{cm}^{-1}$ ) calculées pour H-SSZ-13 et HSAPO-34 avec les valeurs expérimentales et théoriques.

		Expérience <sup>a</sup>		ce travail		Shah <sup>b</sup>	
		$\omega_{01}$	$\omega_{01}$	$\omega_e$	$\omega_h$	$\omega_{01}$	$\omega_e$
Chabazite	O <sub>1</sub>	3603	3574	3739	3747	3590	3845
	O <sub>2</sub>	3579	3555	3719	3726	3565	3825
	O <sub>3</sub>		3557	3724	3733	3570	3830
	O <sub>4</sub>		3545	3710	3719	3580	3840
HSAPO-34	O <sub>1</sub>	3625	3590	3755	3765	3610	3870
	O <sub>2</sub>	3601	3572	3735	3742	3600	3860
	O <sub>3</sub>		3554	3718	3726	3605	3865
	O <sub>4</sub>	3630	3580	3745	3756	3600	3860

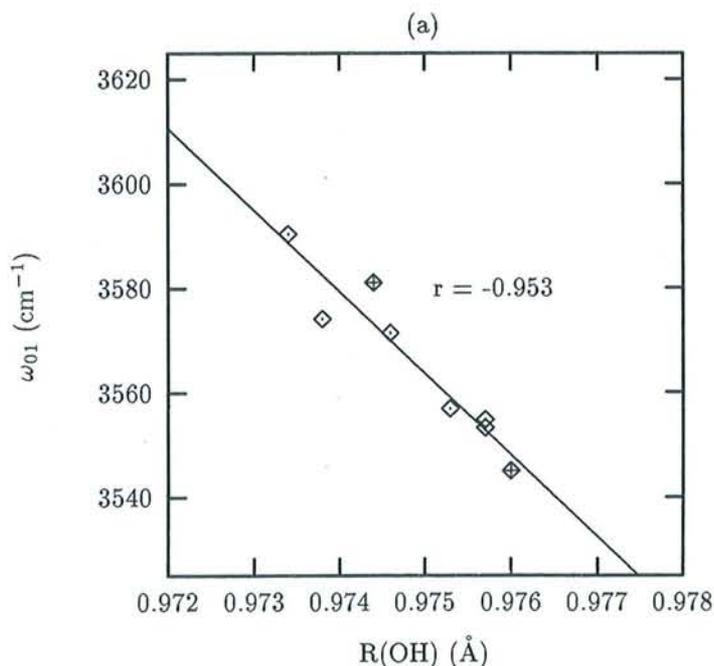
<sup>a</sup> références 35 et 36

<sup>b</sup> référence 38

Il y a plusieurs points que nous pouvons remarquer. Tout d'abord, nous constatons une légère différence, de l'ordre de  $10 \text{ cm}^{-1}$  entre  $\omega_h$  et  $\omega_e$ , ce qui indique que la courbe de potentiel OH dévie légèrement d'une courbe de Morse. Nous pouvons également observer que les constantes d'anharmonicité  $\omega_e x_e$  que nous avons calculé, autour de  $82.5 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ , sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales obtenues pour la mordénite<sup>54</sup> ou pour H-ZSM-5<sup>55</sup>. Par contre, que ce soit

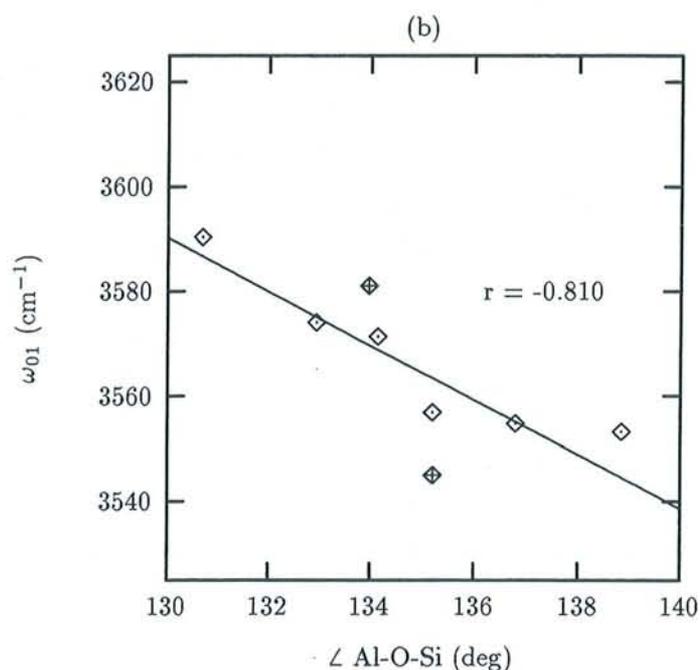
les fréquences harmoniques ou les fréquences anharmoniques, toutes deux sont sous-estimées par la paramétrisation actuelle de la DFT, et ce d'une valeur de 25–30  $\text{cm}^{-1}$  environ. Cela est très probablement une conséquence de la surestimation des longueurs de liaison O–H qui semble accabler la plupart des fonctionnelles LDA ou GGA, avec peut-être une exception pour la fonctionnelle hybride B3LYP<sup>56</sup>, pour laquelle une partie de l'échange est calculée de façon exacte.

Les fréquences anharmoniques calculées par Shah<sup>38</sup> sont en parfait accord avec l'expérience. Il est un peu troublant de constater que ce bon accord semble provenir de deux phénomènes se compensant partiellement : les fréquences harmoniques sont surestimées mais cela est contrebalancé par la forte anharmonicité  $\omega_e x_e = 130 \text{ cm}^{-1}$  qu'ils ont estimé par un fit polynomial à l'ordre 3. Dans leur article, les auteurs ne font pas mention du domaine autour de  $r_0$  sur lequel ils ont effectué leur fit. Cela ne nous permet pas de nous prononcer clairement sur l'origine de telles valeurs ; à la vue de notre expérience sur des systèmes similaires, nous pouvons toutefois supposer que ceux-ci ont utilisé un intervalle relativement important autour de  $r_0$  (ce que laisse présager la forte anharmonicité calculée) et que dans ce cas, un fit polynomial d'ordre 3 est insuffisant pour rendre compte de  $\omega_e$ . C'est probablement pour cette raison que l'on observe de si grandes valeurs pour les fréquences harmoniques. Les calculs de Sastre<sup>42</sup>, à base d'un modèle de type *shell* (coquille + noyau), rapportent des fréquences harmoniques comprises entre 3750 et 3780  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui est dans le même ordre de grandeur que les résultats expérimentaux.



**Figure 39** : Corrélation entre la distance OH et la fréquence de vibration anharmonique  $\omega_{01}$  de OH. Si nous ne prenons pas en compte les deux points marqués d'une croix et correspondant au site de protonation O<sub>4</sub>, le coefficient de corrélation s'améliore ( $r=-0.966$ ).

Par contre, la comparaison expérience/théorie est plus problématique concernant l'attribution des fréquences. Les calculs à base d'ondes planes de Shah<sup>38</sup> rendent parfaitement compte de la séparation de  $24 \text{ cm}^{-1}$  que l'on observe expérimentalement entre les protons des sites  $O_1$  et  $O_2$  dans la chabazite, mais ils échouent pour HSAPO-34 à rendre compte de la séparation de  $30 \text{ cm}^{-1}$  observée expérimentalement entre  $O_2$  et  $O_4$  ; leurs calculs prévoient en effet une fréquence de vibration OH identique pour ces deux sites acides. Les calculs de Sastre<sup>42</sup> ne sont guère plus heureux sur ce sujet et ne parviennent pas à retrouver la séparation de  $25\text{--}30 \text{ cm}^{-1}$  entre les protons sur les sites  $O_1$  et  $O_4$  et les protons des sites  $O_2$ . Nos calculs reproduisent ces différences de fréquences, de façon qualitative pour HSSZ-13, système pour lequel nous sous-estimons la différence entre  $O_2$  et  $O_4$  ( $10 \text{ cm}^{-1}$  pour nos calculs contre  $30 \text{ cm}^{-1}$  pour l'expérience). Pour HSAPO-34, nous avons un excellent accord pour les différences de fréquences entre les sites 1 et 2.



**Figure 40** : Corrélation entre l'angle  $\text{Al}\hat{\text{O}}\text{Si}$  et la fréquence de vibration anharmonique  $\omega_{01}$  de OH. Si nous ne prenons pas en compte les deux points marqués d'une croix et correspondants au site de protonation  $O_4$ , le coefficient de corrélation s'améliore considérablement ( $r=-0.940$ ).

Nous notons par ailleurs une corrélation entre les fréquences et les longueurs de liaisons O–H d'une part, les angles  $\text{Al}\hat{\text{O}}(\text{H})\text{--Si}$  d'autre part (Figure 39 et Figure 40). Les points sur ces dessins incluent les 4 structures de chabazite et de HSAPO-34. Les coefficients de régression linéaire sont de qualité relativement médiocre si l'on inclue le jeu complet de points théoriques mais ils deviennent bien meilleurs si l'on retire les deux points marqués d'une croix. Ces deux points correspondent au site de protonation  $O_4$  pour la chabazite et HSAPO-34. Nous avons déjà mis en évidence le caractère particulier de ce site lors du paragraphe concernant la déformation locale au niveau du site acide. Pour le site 4, nous avons déjà remarqué la nature délocalisée des déformations angulaires résultant d'une substitution. Une fois encore, ce site se particularise ; ce phénomène est probablement relié à la

conformation spatiale adoptée par les tétraèdres de Si et de Al. Alors que pour les autres sites, l'angle dièdre O–T–O–H est de  $0 \pm 10^\circ$ , dans le cas d'une protonation au niveau du site O<sub>4</sub>, l'angle dièdre O<sub>1</sub>–Si–O<sub>4</sub>–H vaut approximativement  $40^\circ$ . En d'autres termes, le tétraèdre du silicium se trouve alors dans une situation décalée (cf. Figure 32). Une conséquence de ceci est que l'hydrogène peut alors se trouver coordonné par trois atomes d'oxygène distants de moins de 3 Å alors que pour les autres sites de protonation, seulement deux oxygène se trouvent à proximité du proton.

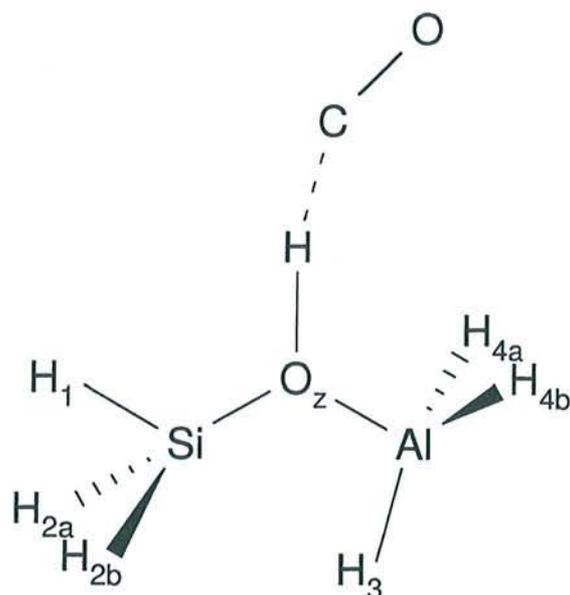
### La molécule de CO : une sonde pour l'acidité du site de Brønsted ?

Le monoxyde de carbone, CO, est une molécule fréquemment utilisée comme sonde en spectroscopie infrarouge<sup>57,58</sup> lors de l'étude des sites acides en raison de la grande sensibilité à l'environnement chimique qui l'entoure de ses modes de vibration. Cette molécule peut également être utilisée pour caractériser les groupes hydroxyles de divers oxydes<sup>59</sup>. Pour cette utilisation, CO a des avantages certains (peu de gêne stérique, équilibre instantané) qui compensent largement ses relativement faibles interactions avec les sites étudiés. Pour ces raisons, un grand nombre d'études tant expérimentales que théoriques ont vu le jour concernant, dans le domaine qui nous intéresse là, la mesure des interactions avec un site acide de Brønsted au sein des zéolithes.

Dans ce qui suit, nous avons uniquement calculé les fréquences d'élongation de OH ainsi que l'effet de la molécule de CO au voisinage de l'atome d'hydrogène. Nous espérons en tirer des informations de plusieurs types ; ce sera tout d'abord l'occasion de comparer des résultats obtenus par divers types de calculs : ceux basés sur des ondes planes, plutôt d'usage dans la communauté des physiciens, et ceux auxquelles la communauté des chimistes est plus sensible et qui utilisent une base localisée sur les atomes (une base de fonctions gaussiennes pour cette étude). Nous espérons également être en mesure d'estimer l'effet de l'environnement périodique sur les calculs que nous avons effectué.

#### *Comparaison de calculs VASP et g94*

Pour comparer, dans un premier temps, les informations obtenues par un calcul à base d'ondes planes avec les résultats obtenus par des calculs sur une base de gaussiennes, nous avons décidé de poursuivre l'étude de Ugliengo<sup>54</sup> sur le système BRO. Ce système constitue une des représentations les plus simples du site acide au sein d'une zéolithe. Il est constitué d'un atome de silicium, d'un atome d'aluminium, d'un atome d'oxygène et de 7 atomes d'hydrogène. Un plan de symétrie se trouve confondu dans le plan de la figure. Parmi les quatre conformations possibles, Ugliengo a trouvé que seule celle représentée Figure 41, pour laquelle les hydrogènes terminaux de Si et Al se trouvent dans une position décalée, correspond à un minimum.



**Figure 41** : Nomenclature des atomes dans le système BRO/CO.

Nous avons alors optimisé ce système avec les codes de calcul dont nous disposions, à savoir VASP et g94. Nous avons également optimisé le système en présence d'une molécule de monoxyde de carbone ; pour cette étude, nous avons envisagé les deux cas de figure : soit la molécule de CO pointe vers le site acide par son atome de carbone (BRO/CO), soit par son atome d'oxygène (BRO/OC). Pour effectuer les calculs de clusters avec VASP, nous avons utilisé la technique de la super cellule : nous avons construit une maille de taille suffisante pour que les interactions entre les atomes d'une molécule placée au sein de celle-ci et ceux d'une molécule image soient suffisamment faibles pour être négligeables. Dans notre cas, nous avons utilisé une maille de 10 Å de côté. Nous avons ensuite effectué quelques calculs pour des mailles de taille croissante afin de s'assurer de la convergence de nos résultats avec la taille de la cellule.

Comme ce qui a été montré par Ugliengo, le système BRO/CO s'avère être plus stable en énergie que le système BRO/OC, comme c'est le cas de nombreux systèmes interagissant avec le monoxyde de carbone. La différence d'énergie entre les deux configurations, calculée par la méthode MP2 avec une base double zêta et en incluant l'erreur de superposition de base vaut  $2.9 \text{ kcal.mol}^{-1}$  alors que nous trouvons par un calcul VASP avec la fonctionnelle de la densité PW91 une valeur très proche de  $2.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .

Nous avons par ailleurs effectué des calculs similaires à ceux de Ugliengo avec le programme g94 par un calcul DFT. Nous avons choisi d'utiliser la fonctionnelle BPW91 qui est la plus proche de celle implémentée dans VASP afin de faire la part de la différence des résultats originaires de la méthode (pseudopotentiels, type de base, etc.), de la part provenant de la fonctionnelle. Les résultats figurent dans le Tableau 14. Nous pouvons constater que les valeurs provenant de VASP sont très proches de ceux obtenus par g94. Les principales tendances sont bien reproduites, notamment les perturbations apportées par la molécule de CO. Nous pouvons toutefois remarquer que les distances

calculées avec VASP sont toujours inférieures à celles obtenues par g94. Un calcul Hartree Fock avec une base similaire confirme la constatation de Ugliengo, à savoir que la prise en compte de la corrélation électronique est nécessaire si l'on souhaite correctement décrire le système. La valeur trop élevée de la distance H<sup>.....</sup>C en constitue une bonne preuve. La base 6-31G\* semble un peu juste pour une telle étude où la densité électronique entre les atomes d'hydrogène et de carbone est relativement faible. L'emploi de fonctions diffuses et de fonctions de polarisation sur l'hydrogène est préconisé.

**Tableau 14** : Paramètres géométriques du système BRO/CO. Entre parenthèses figurent les modifications apportées par CO.

Méthode	VASP		g94	
	BPW91	BPW91/6-31G*	HF/6-31G*	MP2/DZP <sup>a</sup>
O <sub>2</sub> H	0.987 (+0.014)	0.988 (+0.012)	0.954	0.975
H <sup>.....</sup> C	2.001	2.033	2.286	2.087
CO	1.140	1.143	1.110	1.153
SiO <sub>2</sub>	1.706 (-0.012)	1.724 (-0.011)	1.700	1.711
AlO <sub>2</sub>	1.978 (-0.013)	2.007 (-0.016)	2.009	2.011
SiH <sub>1</sub>	1.485 (+0.001)	1.498 (+0.001)	1.471	
SiH <sub>2</sub>	1.474 (+0.001)	1.487 (+0.001)	1.463	
AlH <sub>3</sub>	1.610 (-0.001)	1.623 (-0.001)	1.602	
AlH <sub>4</sub>	1.594 (+0.003)	1.614 (+0.003)	1.600	
∠ SiO <sub>2</sub> Al	118.6 (+1.2)	121.5 (+1.7)	118.9	
∠ O <sub>2</sub> AlH	91.6 (+2.3)	92.2 (+2.1)	95.6	

<sup>a</sup> référence 51

Nous avons ensuite cherché à calculer les fréquences du système BRO et BRO/CO. Pour cela, nous avons procédé à la même approche que celle décrite précédemment qui consiste à ajuster un polynôme sur la courbe d'énergie du proton puis de se servir de ce polynôme pour résoudre numériquement l'équation de Schrödinger.

Le bon accord entre les structures calculées par VASP et g94 avec une fonctionnelle similaire, malgré l'approximation quelque peu grossière de la "super cellule", ne rend donc pas surprenant le bon accord que l'on observe entre les fréquences. Nous pouvons toutefois noter une sensible exagération de l'interaction entre BRO et CO lors du calcul avec la "super cellule" ; ceci se manifeste par un décalage exagéré de la fréquence calculée pour BRO/CO.

Tableau 15 : Comparaison des fréquences calculées pour BRO et BRO/CO avec l'expérience.

Méthode	VASP		g94				Exp. <sup>a</sup>	
	BPW91		BPW91/6-31G*		MP2/DZP <sup>a</sup>		BRO	BRO/CO
	BRO	BRO/CO	BRO	BRO/CO	BRO	BRO/CO		
$\omega_{01}$	3625	3219 (-406)	3552	3239 (-313)	3765	3541 (-224)	3608	3302 (-306)
$\omega_{02}$	7076	6170	6938	6245	7380	6869		
$\omega_e$	3799	3485 (-314)	3718	3474 (-244)	3915	3753 (-162)	3798	3574 (-224)
$\omega_e x_e$	87	133	83	117	76	106	95	136

<sup>a</sup> référence 51

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
 BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
 Rue du Jardin Botanique  
 54600 VILLERS-LES-NANCY

### Comparaison de calculs périodiques et de calculs non périodiques

Nous avons souhaité accomplir les mêmes calculs pour le modèle périodique cette fois. Nous avons donc, dans un premier temps, effectué les relaxations du système HSAPO-34 monosubstitué avec une molécule de CO à l'intérieur de la cage en considérant les trois sites de protonation les plus probables : O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub> et O<sub>4</sub>. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 16.

Comme on peut le remarquer, l'environnement du système change considérablement la géométrie du site acide. La première constatation que nous pouvons faire est, excepté pour le site 4, la molécule de CO s'est largement rapprochée du proton. Pour cette raison, les effets de celle-ci sur le proton sont importants. Ainsi, nous pouvons observer une élévation de la distance O<sub>2</sub>H, distance d'autant plus grande que le carbone du CO est proche de l'hydrogène. Afin de nous assurer que ces résultats n'étaient pas dus à la fonctionnelle utilisée, nous avons réoptimisé le système en utilisant une fonctionnelle LDA pour le système pour lequel la distance H...C est la plus sujette à caution, c'est-à-dire le site 2. Les résultats sont similaires et l'on n'observe pas un éloignement de la molécule de CO du site acide. Nous avons ensuite cherché à calculer les fréquences de vibration OH pour chacun des systèmes étudiés. Les résultats figurent également dans le Tableau 16. Comme nous pouvions nous y attendre, les fréquences du système HSAPO-34 + CO sont fortement décalées vers le bas. Même pour le site de substitution 4, pour lequel on n'assiste pas à un rapprochement très prononcé de CO, on observe encore un décalage supplémentaire d'environ 100 cm<sup>-1</sup> de la fréquence par rapport au système BRO/CO. Afin de s'assurer que ce décalage ne provient pas exclusivement de la géométrie de la molécule de CO, nous avons effectué un calcul de fréquence sur le système BRO/CO<sup>c</sup> en contraignant la distance H...C à valoir 1.7 Å. Nous trouvons alors  $\omega_{01}=3079$  cm<sup>-1</sup>,  $\omega_e=3333$  cm<sup>-1</sup> et  $\omega_e x_e=127$  cm<sup>-1</sup>. Pour ce cas extrême, on n'observe pas pour autant un tel décalage des fréquences. Le décalage des fréquences que l'on peut constater dans le système périodique serait donc lié à la fois aux contraintes

<sup>c</sup> Avec le programme g94 et en utilisant la fonctionnelle BPW91.

stériques mais également à la polarisation due aux atomes de la charpente zéolithique qui affaiblit considérablement la liaison  $O_zH$ .

**Tableau 16** : géométrie et fréquences du système HSAPO-34 + CO. Les valeurs entre parenthèses indique le déplacement de fréquence du à la présence de CO.

Site	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>4</sub>
O <sub>z</sub> H	1.0005	1.0045	0.9948
H·····C	1.8438	1.8156	1.9798
CO	1.1387	1.1394	1.1390
∠ O <sub>z</sub> HC	170.3	167.3	179.0
∠ HCO	169.2	162.8	177.4
AlO <sub>z</sub>	1.8040	1.7980	1.7969
SiO <sub>z</sub>	1.7646	1.7437	1.7413
∠ AlO <sub>z</sub> Si	130.6	134.3	131.4
∠ AlO <sub>z</sub> H	116.6	113.9	116.1
∠ SiO <sub>z</sub> H	111.6	110.1	112.2
$\omega_{01}$	2904 (-686)	2820 (-752)	3076 (-504)
$\omega_{02}$	5483	5301	5866
$\omega_e$	3229 (-526)	3159 (-576)	3363 (-382)
$\omega_e x_e$	162	169	143

Des calculs sur chabazite + CO montrent un comportement similaire, c'est-à-dire un déplacement vers le bas des fréquences considérable. A la vue des expériences sur de tels systèmes pour lesquels les expérimentateurs observent un décalage de 300  $cm^{-1}$  environ, nous pouvons nous poser la question sur l'origine des grandes valeurs que nous calculons. Il serait souhaitable de pouvoir effectuer des calculs similaires en utilisant cette fois une fonctionnelle plus élaborée qui calcule de façon exacte une partie du terme d'échange ainsi que le fait B3LYP<sup>56</sup>.

Cependant, à la vue d'une étude systématique de Silvi<sup>60</sup> sur les déplacements de fréquence dans des complexes liés par des liaisons H, pour la fonctionnelle B3LYP, il convient d'appliquer les corrections suggérées par Dkhissi<sup>61</sup> afin d'obtenir de meilleurs résultats. La fonctionnelle BPW91 a un très nette tendance à surestimer le décalage des fréquences lors de la complexation par liaison H, en particulier lors de la prise en compte de l'anharmonicité.

## 4.3. Systèmes hydratés

### 4.3.1. Données expérimentales

La plupart des techniques expérimentales échouent lorsqu'il s'agit de prouver de façon non équivoque l'existence de l'ion hydroxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  au sein des zéolithes. Les bandes infrarouges attribuées par certains auteurs<sup>62</sup> à  $\text{H}_3\text{O}^+$  peuvent également s'interpréter par une molécule d'eau liée à un hydroxyle acide<sup>49,63</sup>. L'identification en RMN des spectres basse température à bande large<sup>64,65</sup> (*broad line*) de  $^1\text{H}$  ou des spectres à l'angle magique<sup>66</sup> sont soumis à controverse également.

D'après une récente étude dans HSAPO-34 hydratée, il a été montré par spectroscopie infrarouge et par diffraction de neutrons que les deux formes (protonée et non protonée) coexistent au sein de l'échantillon. Le transfert de proton sur la molécule d'eau est observé pour les sites de protonation  $\text{O}_1$  alors que pour les sites  $\text{O}_2$ , aucun transfert de proton n'est observé ; dans ce cas, la molécule est simplement physisorbée au niveau du site acide.

### 4.3.2. Calculs théoriques

#### Optimisation de géométrie

Nous avons procédé à une série d'optimisations de HSAPO-34 et de la chabazite contenant une molécule d'eau par unité rhomboédrique. Le site 3 se trouve dans une situation avec trop de contraintes stériques pour conduire à des résultats intéressants. Après relaxation, la stabilisation du système eau + zéolithe est bien plus limitée que pour les autres sites de protonation. Les sites de protonation 1, 2 et 4, conformément à ce qui est observé expérimentalement conduisent à une stabilisation de l'ensemble bien plus conséquente. Parmi eux, il s'est avéré que le site 1 était celui qui conduisait à la plus grande stabilisation du système, que ce soit pour la chabazite ou pour HSAPO-34. Nous avons envisagé pour chaque site de protonation étudié un grand nombre de conformations de départ, dérivant des études de cluster ou des résultats expérimentaux. Néanmoins, toutes ces conformations ont invariablement conduit à la conformation décrite pour la Figure 42.

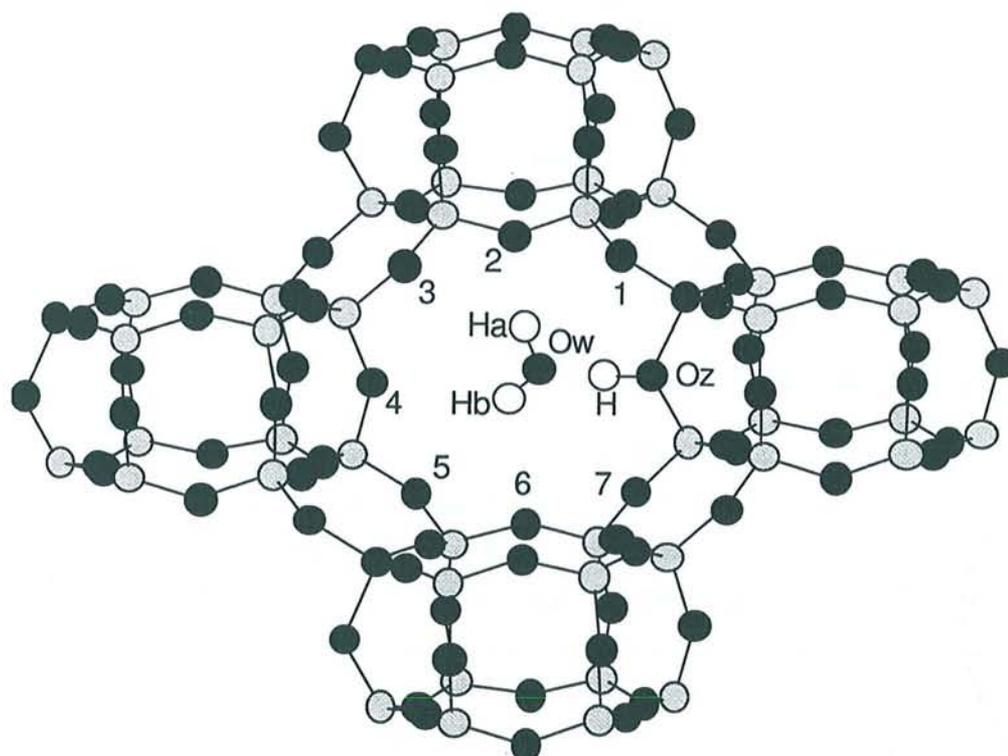
En fait, il convient de nuancer ces propos car selon les configurations de départ, nous avons observé deux structures semblables, notées *d* et *g* selon que la molécule d'eau est plutôt en interaction avec les oxygène de l'anneau à 8 du côté droit du site de substitution ( $\text{H}_a$  a des interactions privilégiées avec  $\text{O}_2$ ) ou du côté gauche ( $\text{H}_b$  a des interactions privilégiées avec  $\text{O}_6$ ). Les configurations *d*, pour lesquelles la molécule d'eau est orientée du côté du site de substitution semblent quelque peu plus stables que les configurations *g*, en particulier pour HSAPO-34, pour laquelle on trouve une stabilisation de  $2.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Pour la chabazite, cet écart, plus faible, est dans la plage d'incertitude de la méthode employée. Nous pouvons noter que la plage de chaleur d'adsorption calculée [ $19.0 - 21.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ] est en bon accord avec les mesures expérimentales ou les calculs théoriques.

La première constatation que nous pouvons faire à la vue de ces résultats est que la configuration obtenue n'est pas celle qui est considérée avec les modèles de cluster. En effet, nous remarquons que la liaison hydrogène prédominante qui se crée entre un atome d'hydrogène de la molécule d'eau et un atome d'oxygène de la charpente zéolithique s'établit avec le second oxygène à partir du site de substitution et non avec le premier comme c'est envisagé par les modèles de clusters. Il convient de relativiser cependant cette constatation ; pour d'autres zéolithes possédant des ouvertures/apertures de taille supérieure, des interactions privilégiées pourraient éventuellement avoir lieu avec des atomes d'oxygène premiers voisins de la charpente zéolithique.

**Tableau 17** : Paramètres géométriques de HSAPO-34 et chabazite hydratées.

	SAPO <i>d</i>	SAPO <i>g</i>	chabazite <i>d</i>	Chabazite <i>g</i>
$E_{\text{liaison}}$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	21.5	18.9	21.1	20.5
O <sub>z</sub> H	1.061	1.048	1.067	1.064
O <sub>w</sub> H	1.436	1.472	1.426	1.419
O <sub>w</sub> O <sub>z</sub>	2.492	2.514	2.490	2.479
∠ O <sub>w</sub> HO <sub>z</sub>	174.8	172.2	174.6	174.2
SiO <sub>z</sub>	1.738	1.737	1.665	1.667
AlO <sub>z</sub>	1.793	1.786	1.868	1.871
∠ SiO <sub>z</sub> Al	128.2	129.4	129.8	128.4
∠ SiO <sub>z</sub> H	113.7	117.0	117.9	115.2
∠ AlO <sub>z</sub> H	117.5	113.6	112.2	116.2
O <sub>w</sub> H <sub>a</sub>	0.985	0.973	0.981	0.971
O <sub>w</sub> H <sub>b</sub>	0.972	0.980	0.972	0.982
∠ H <sub>a</sub> O <sub>w</sub> H <sub>b</sub>	109.2	109.4	109.9	110.6
O <sub>1</sub> H <sub>a</sub>	2.816	3.482	2.653	3.367
O <sub>2</sub> H <sub>a</sub>	1.869	2.712	2.037	2.821
O <sub>3</sub> H <sub>a</sub>	2.764	2.962	2.992	3.114
O <sub>4</sub> H <sub>a</sub>	3.550	3.107	3.485	3.043
O <sub>4</sub> H <sub>b</sub>	2.940	3.547	2.973	3.515
O <sub>5</sub> H <sub>b</sub>	3.301	3.053	2.916	2.739
O <sub>6</sub> H <sub>b</sub>	2.891	1.993	2.816	1.961
O <sub>7</sub> H <sub>b</sub>	3.416	2.690	3.453	2.845
∠ O <sub>2</sub> H <sub>a</sub> O <sub>w</sub>	162.0	132.1	157.9	133.5
∠ O <sub>6</sub> H <sub>b</sub> O <sub>w</sub>	128.3	156.8	128.0	152.8

Dans le cas qui nous intéresse ici, la faible taille de l'anneau permet lorsque notre molécule d'eau se situe au centre de celui-ci de rendre possible un grand nombre de liaisons hydrogène favorables. Celles avec les seconds atomes d'oxygène voisins du site de protonation (O<sub>2</sub> et O<sub>6</sub>) semblent privilégiées (quasi linéarité, faibles distances, etc.) mais les autres interactions ne sont pas à négliger complètement pour autant (O<sub>3</sub>, O<sub>5</sub>, ...).



**Figure 42** : Nomenclature des atomes d'oxygènes impliqués dans l'anneau à 8.  $O_z$  correspond ici au site de protonation 1 et les numéros des oxygène ne font pas référence au type de site.

Il est intéressant de noter les effets de l'hydratation sur la géométrie de la zéolithe. Nous pouvons tout d'abord noter un net allongement de la distance  $O_zH$  ; pour SAPO *g* pour laquelle l'interaction molécule d'eau/zéolithe est moindre, comme en témoigne la plus faible énergie de liaison, cet allongement de distance est moins prononcé. Nous pouvons également noter que l'hydratation, en fragilisant la liaison  $O_zH$ , va diminuer les effets de celle-ci sur la géométrie du site de protonation. En effet, l'interaction entre  $O_w$  et H va entraîner une délocalisation des électrons impliqués dans la liaison  $O_zH$  au profit de  $O_wH$ . D'après la règle de la conservation de l'ordre de liaison, l'affaiblissement de  $O_zH$  va donc modérer les effets de la substitution discutés précédemment. C'est effectivement ce que l'on observe : les distances  $SiO_z$  et  $AlO_z$  sont inférieures à ce qu'elles valent dans le système non hydraté. De façon surprenante, l'angle  $Si\hat{O}_zAl$  conserve sa valeur proche de  $130^\circ$ . Nous pouvons remarquer que les différences entre les liaisons  $SiO_z$  et  $AlO_z$  entre l'aluminosilicate (chabazite) et l'aluminophosphosilicate (HSAPO-34), même si elles s'estompent, sont toujours présentes.

La courte distance entre  $O_w$  et  $O_z$  (entre 2.48 et 2.52 Å) est conforme à ce qui a été mesuré expérimentalement. Pour les systèmes *d*, l'angle  $H\hat{O}_zT$  ( $T=Si$  pour la chabazite,  $Al$  pour HSAPO-34) est plus petit que  $H\hat{O}_zT'$  ( $T'=Al$  pour la chabazite,  $Si$  pour HSAPO-34).

La molécule d'eau voit un allongement de sa distance  $O_wH$  la plus impliquée dans une liaison hydrogène avec les atomes d'oxygène de la charpente zéolithique ( $H_a$  pour les systèmes *d*,  $H_b$  pour les systèmes *g*).

Néanmoins, quel que soit le système considéré, jamais nous n'observons un transfert de proton sur la molécule d'eau. Lorsque nous débutons une relaxation pour un système pour lequel l'hydrogène acide se trouve sur la molécule d'eau, dès les premiers pas celui-ci s'en retourne sur l'oxygène de la zéolithe.

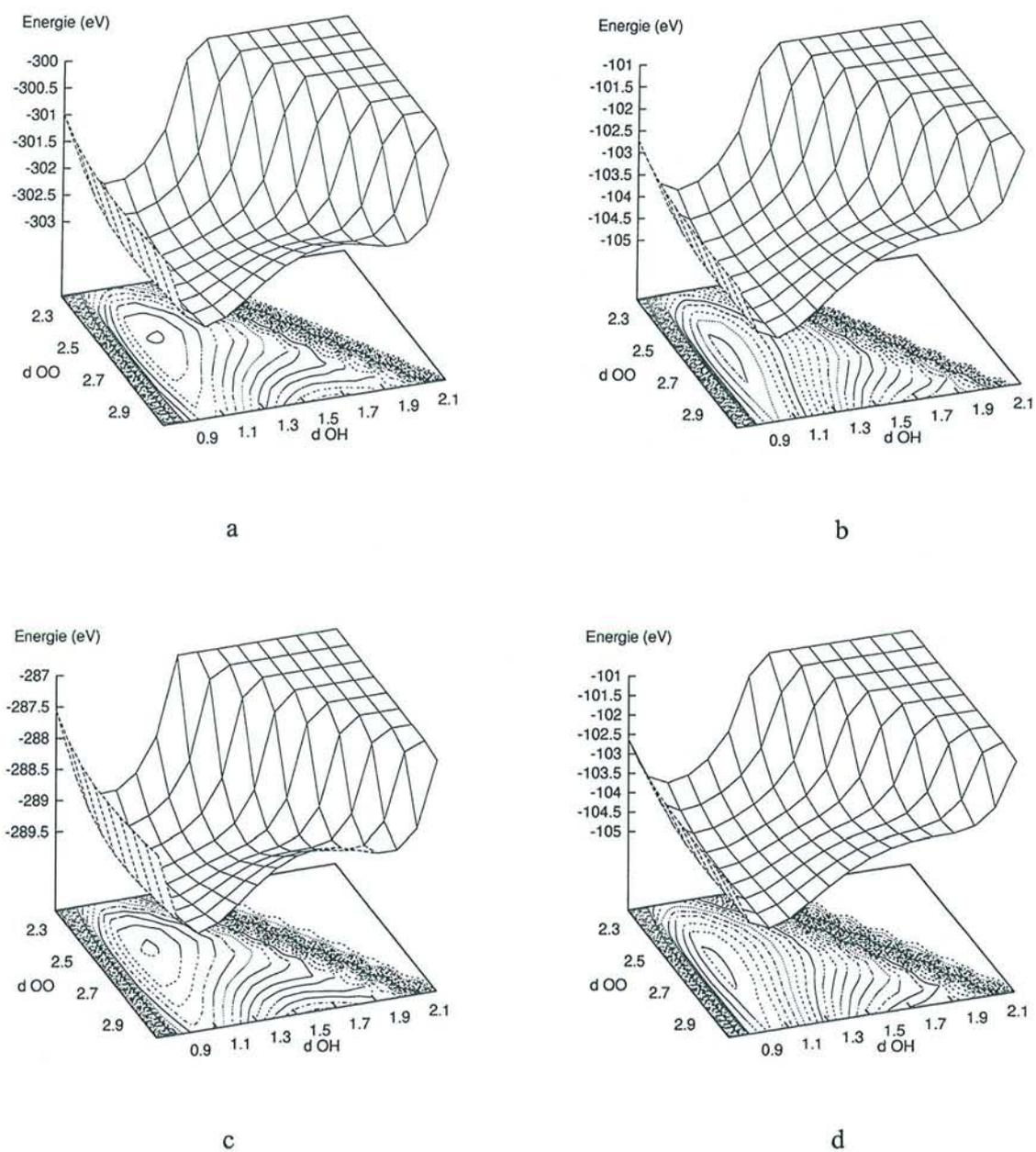
## Surface de potentiel du proton

Afin d'étudier plus en détail la stabilité de l'ion hydroxonium au sein de la zéolithe, nous avons essayé de calculer la surface de potentiel du proton. Pour cela, nous avons maintenu les atomes de la zéolithe aux positions qu'ils occupent dans le système relaxé et nous avons effectué une série de calculs ponctuels en translatant la molécule d'eau le long de l'axe  $O_w-O_z$ . Pour chacune des positions de la molécule d'eau envisagée, nous avons déplacé l'hydrogène, partant d'une position où celui-ci se trouve lié à  $O_z$  de la zéolithe (faible valeur de  $O_zH$ ) pour arriver à une position où celui-ci se trouve lié à la molécule d'eau (grande valeur de  $O_zH$ ). En faisant figurer l'énergie du système comme une fonction de  $O_zO_w$  et de  $O_wH$ , nous pouvons grossièrement évaluer la surface de potentiel du proton. Les résultats se trouvent sur la Figure 43 (dessins a et c).

Nous pouvons remarquer que l'allure des surfaces de HSAPO-34 et de la chabazite sont très proches. Pour les deux systèmes, la position correspond au proton siégeant sur l'oxygène de la zéolithe.

Afin de considérer l'effet de l'environnement périodique, nous avons effectué les mêmes calculs pour des clusters  $(OH)_3AlO_zHSi(OH)_3$  pour lesquels les distances  $AlO_z$  et  $SiO_z$  sont celles observées dans le modèle périodique. Les résultats se trouvent également Figure 43 (dessins b et d).

Alors que les distinctions entre HSAPO-34 et chabazite sont minimales, les différences entre le modèle périodique et le modèle cluster sont frappantes. On peut tout d'abord noter que l'environnement périodique favorise la délocalisation de l'hydrogène acide, comme le montre les courbes isoénergétiques provenant de ces surfaces (Figure 43). Nous reviendrons plus en détail sur ces calculs dans la dernière partie du chapitre suivant.



**Figure 43** : Surfaces de potentiel du proton ; (a) : chabazite - (b) : cluster provenant de la chabazite - (c) : HSAPO-34 - (d) : cluster provenant de HSAPO-34.

<sup>1</sup> A.F. Cronstedt, Akad. Handl. Stockholm, **18**, 120-130 (1756).

<sup>2</sup> G. Friedel, Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristallogr., **19**, 94-118 (1896).

<sup>3</sup> W.H. Taylor, Z. Kristallogr., **74**, 1 (1930).

<sup>4</sup> L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Sci., **16**, 453 (1930); Z. Kristallogr., **74**, 213 (1930).

- 
- <sup>5</sup> R.M. Barrer, *J. Soc. Chem. Ind.*, **64**, 130 (1945).
- <sup>6</sup> R.M. Barrer, *J. Chem. Soc.*, 2158 (1948).
- <sup>7</sup> R.M. Milton, in M.L. Occelli and H.E. Robson (Eds.), *Zeolite Synthesis*, ACS Sympos. Ser. 398, American Chemical Society, Washington, D.C., 1989, pp. 1-10.
- <sup>8</sup> H. van Bekkum, E.M. Flanigen and J.C. Jansen (editors), *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier.
- <sup>9</sup> Jule A. Rabo, *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ACS Monograph **171**.
- <sup>10</sup> S.L. Meisel, J.P. McCulloch, C.H. Lechthaler et P.B. Weisz, *Chem. Technol.* **6**, 86 (1976).
- <sup>11</sup> H. de St. Claire-Deville, *Compt. Rend.*, **54**, 324 (1862).
- <sup>12</sup> J. Sauer, *Chem. Rev.* **89**, 199 (1989).
- <sup>13</sup> J. Sauer, P. Ugliengo, E. Garrone, V.R. Saunders, *Chem. Rev.* **94**, 2095 (1994).
- <sup>14</sup> M. Allavena, K. Seiti, E. Kassab, G. Ferenczy et J.G. Ángyán, *Chem. Phys. Lett.* **168**, 461 (1990).
- <sup>15</sup> C. Pisani, U. Birkenheuer, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **29**, 221 (1995).
- <sup>16</sup> U. Eichler, C.M. Kölmel et J. Sauer, *J. Comput. Chem.* **18**, 463 (1997).
- <sup>17</sup> S.P. Greatbanks, I.H. Hillier et P. Sherwood, *J. Comput. Chem.* **18**, 562 (1997).
- <sup>18</sup> H.V. Brand, L.A. Curtis et L.E. Iton, *J. Phys. Chem.* **96**, 7725 (1992).
- <sup>19</sup> H.V. Brand, L.A. Curtis et L.E. Iton, *J. Phys. Chem.* **97**, 12773 (1993).
- <sup>20</sup> S.R. Blaszkowski, A.P.J. Jansen, M.A.C. Nascimento et R.A. van Santen, *J. Phys. Chem.* **98**, 12938 (1994).
- <sup>21</sup> S.R. Blaszkowski, M.A.C. Nascimento et R.A. van Santen, *J. Phys. Chem.* **100**, 3463 (1996).
- <sup>22</sup> E. Àpra, R. Dovesi, C. Freyria-Fava, C. Pisani, C Roetti et V.R. Saunders, *Mod. Sim. Mater. Sci. Eng.* **1**, 297 (1993).
- <sup>23</sup> R. Shah, J.D. Gale et M.C. Payne, *J. Phys. Chem.*, **100**, 11688 (1996).
- <sup>24</sup> L. Campana, A. Selloni, J. Weber, A. Pasquarello, I. Pápai et A. Goursot, *Chem. Phys. Lett.* **226**, 245 (1994).
- <sup>25</sup> F. Filippone, F. Buda, S. Iarlori, G. Moretti et P. Porta, *J. Phys. Chem.* **99**, 12883 (1995).
- <sup>26</sup> S.C. Kim, N.R. Keskar, A.V. Mc Cormick, J.R. Chelikowsky et H.T. Davis, *J. Chem. Phys.* **18**, 562 (1995).
- <sup>27</sup> G. Sastre, D.W. Lewis et C.R.A. Catlow, *J. Phys. Chem.* **100**, 6722 (1996).
- <sup>28</sup> K.P. Shröder et J. Sauer, *J. Phys. Chem.* **100**, 11043 (1996).
- <sup>29</sup> A.N. Fitch, H. Jobic et A. Renouprez, *J. Phys. Chem.* **90**, 1311 (1986).
- <sup>30</sup> U. Loshe, B. Parlitz et V. Patzelová, *J. Phys. Chem.* **93**, 3677 (1989).
- <sup>31</sup> D.F. Parillo et R.J. Gorte, *J. Phys. Chem.* **97**, 8786 (1993).
- <sup>32</sup> M. Hunger et T. Horvath, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 12302 (1996).
- <sup>33</sup> A. Thursfield et M.W. Anderson, *J. Phys. Chem.* **100**, 6698 (1996).
- <sup>34</sup> T. Demuth et J. Hafner, (1998), à publier.
- <sup>35</sup> L.J. Smith, A.K. Cheetham, L. Marchese, J.M. Thomas, P.A. Wright, J. Chen et E. Gianotti, *Catal. Lett.* **41**, 13 (1996).
- <sup>36</sup> L.J. Smith, A. Davidson et A.K. Cheetham, *Catal. Lett.* **49**, 143 (1997).
- <sup>37</sup> R. Shah, J.D. Gale et M.C. Payne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1996).
- <sup>38</sup> R. Shah, J.D. Gale et M.C. Payne, *Phase transitions* **61**, 67 (1997).
- <sup>39</sup> Y. Jeanvoine, J. Ángyán, G. Kresse et J. Hafner, *J. Phys. Chem. B* **102**, 5573 (1998).
- <sup>40</sup> J.A. Hriljac, M.M. Eddy, A.K. Cheetham, J.A. Donohue et G.J. Ray, *J. Solid State Chem.* **106**, 66 (1993).

- <sup>41</sup> S.I. Zones et R.A. Van Nostrand, *Zeolites* **8**, 166 (1988).
- <sup>42</sup> G. Sastre, D.W. Lewis et C.R.A. Catlow, *J. Phys. Chem.* **101**, 5249 (1997).
- <sup>43</sup> F. Haase, J. Sauer et J. Hutter, *Chem. Phys. Lett.* **266**, 397 (1997).
- <sup>44</sup> L. Smith, A.K. Cheetham, R.E. Morris, L. Marchese, J.M. Thomas, P. Wright et J. Chen, *Science* **271**, 799 (1996).
- <sup>45</sup> Ngo Thong et D. Schwarzenbach, *Acta Crystallogr. A*, **35**, 658 (1979).
- <sup>46</sup> P. Pulay, G. Fogarasi, F. Pang et J.E. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2550 (1979).
- <sup>47</sup> G. Fogarasi, X. Zhou, P.W. Taylor et P.J. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 8191 (1992).
- <sup>48</sup> A.K. Cheetham, communication personnelle.
- <sup>49</sup> R.A. van Santen et G.J. Kramer, *Chem. Rev.* **95**, 637 (1995).
- <sup>50</sup> Gaussian 94, Revision B.3, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales et J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- <sup>51</sup> I.N. Senchenya, E. Garrone et P. Ugliengo, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **368**, 93 (1996).
- <sup>52</sup> B. Lindberg, *J. Chem. Phys.*, **88**, 3805 (1988).
- <sup>53</sup> Programme permettant de résoudre l'équation de Schrödinger nucléaire à une dimension. Ecrit par P. Ugliengo en 1989. Non publié.
- <sup>54</sup> E. Garrone, V.B. Kazansky, L.M. Kustov, J. Sauer, I.N. Senchenya et P. Ugliengo, *J. Phys. Chem.*, **96**, 1040 (1992).
- <sup>55</sup> V.B. Kazansky, L.M. Kustov, V.Y. Borokov, *Zeolites* **3**, 77 (1982).
- <sup>56</sup> K.J. Farnworth et P.J. O'Malley, *J. Phys. Chem.* **100**, 1814 (1996).
- <sup>57</sup> G. Della Gatta, B. Fubini, G. Ghiotti et C. Morterra, *J. Catal.* **43**, 90 (1976).
- <sup>58</sup> E.A. Paukshtis, R.I. Soltanov et E.N. Yurchenko, *React. Kinet. Catal. Lett.* **19**, 105 (1982).
- <sup>59</sup> G. Ghiotti, E. Garrone, C. Morterra et A. Zecchina, *J. Phys. Chem.* **83**, 2363 (1979).
- <sup>60</sup> B. Silvi, R. Wiczorek, Z. Latajka, M.E. Alikhani, A. Dkhissi et Y. Bouteiller, Critical analysis of the calculated frequency shifts of hydrogen-bonded complexes, soumis à *J. Chem. Phys.*
- <sup>61</sup> A. Dkhissi, M.E. Alikhani et Y. Bouteiller, *JMS* **416**, 1 (1997).
- <sup>62</sup> L. Marchese, J. Chen, P.A. Wright et J.M. Thomas, *J. Phys. Chem.* **97**, 8109 (1993).
- <sup>63</sup> A.G. Pelmenschikov et R.A. van Santen, *J. Phys. Chem.* **97**, 10678 (1993).
- <sup>64</sup> L. Heeribout, V. Semmer, P. Batamak, C. Dorémieux-Morin, J. Fraissard et G. Antos, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91**, 3933 (1995).
- <sup>65</sup> P. Batamak, C. Dorémieux-Morin, J. Fraissard et D. Freude, *J. Phys. Chem.* **95**, 3790 (1991).
- <sup>66</sup> M. Hunger, D. Freude et H. Pfeifer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87**, 657 (1991).



# Chapitre 5 : Zéolithes - Etude dynamique

## 5.1. Bases théoriques

### 5.1.1. Origine

La dynamique moléculaire (DM) est basée sur l'intégration des équations du mouvement de Newton pour tous les atomes du système. Ses applications sont nombreuses et variées ; parmi celles-ci, nous pouvons citer : la recherche conformationnelle, la génération d'ensembles statistiques en vue de calculer des propriétés thermodynamiques, structurales ou dynamiques, mais aussi l'étude du mouvement de molécules (diffusion, repliement de protéines, etc.).

Les équations du mouvement de Newton proviennent de la relation bien connue liant l'accélération d'une particule,  $a_i$ , aux forces  $F_i$  agissant sur celles-ci et à sa masse  $m_i$ .

$$F_i = m_i a_i \quad \{5.1\}$$

La force  $F_i = -\partial E / \partial x_i$  est le gradient de l'énergie potentielle du système. Elle s'obtient par dérivation de l'expression analytique du potentiel si l'on utilise un champ de forces. Si l'on effectue des calculs *ab initio*, le théorème de Hellmann-Feynman, discuté au paragraphe 2.6 permet, lorsqu'il s'applique, de simplifier l'évaluation de la force. L'ensemble des coordonnées et vitesses successives provenant de ces équations de Newton couvrant une période de temps plus ou moins importante constituent ce que l'on nomme une trajectoire.

Avant d'aller plus loin dans l'obtention et l'utilisation des trajectoires en dynamique moléculaire, il convient de souligner deux propriétés fondamentales des équations de Newton :

- conservation de l'énergie : d'après le postulat de la mécanique newtonienne, la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle se conserve.

- les équations du mouvement sont réversibles dans le temps, c'est-à-dire que si à un instant  $t$  on inverse le signe de toutes les vitesses, les atomes vont suivre la trajectoire qu'ils ont suivi jusqu'alors mais en sens inverse.

Pour des systèmes comprenant plus de deux particules indépendantes, les équations de Newton ne possèdent malheureusement pas de solution analytique. Nous allons donc avoir besoin de résoudre numériquement ces équations. Pour cela, nous allons utiliser une méthode basée sur les différences finies : connaissant les positions et les vitesses à un temps  $t$ , nous allons calculer les positions et les vitesses à un temps  $t + \delta t$  avec  $\delta t$  intervalle de temps court.

L'intégration numérique se doit de satisfaire un certain nombre de propriétés et de posséder certaines qualités. Elle doit tout d'abord satisfaire les deux propriétés fondamentales évoquées ci-dessus (conservation de l'énergie et réversibilité dans le temps). Elle doit par ailleurs permettre d'utiliser un relativement grand pas d'intégration  $\delta t$  tout en reproduisant le mieux possible la trajectoire (plusieurs algorithmes d'intégrations doivent aboutir à des trajectoires similaires. Au bout d'un certain temps, des erreurs numériques peuvent cependant conduire les trajectoires à diverger).

Selon la nature de la simulation et du système que l'on étudie, on pourra également être amené à privilégier certaines qualités pour l'intégration numérique. Ainsi, pour une dynamique moléculaire classique (basée sur un champ de forces), qui s'effectue généralement sur un grand nombre d'atomes, on sera particulièrement sensible à la rapidité de l'intégration ainsi qu'à la mémoire requise par l'algorithme d'intégration : doit-on garder en mémoire les positions, vitesses et accélérations à l'instant  $t - 2\delta t$ ,  $t - \delta t$  et  $t$  pour prédire l'instant  $t + \delta t$  ou la seule connaissance de l'instant  $t$  et de quelques informations sur l'instant  $t - \delta t$  est-elle suffisante ?

Dans le cas de dynamiques moléculaires *ab initio*, le nombre d'atomes dans le système est nécessairement beaucoup plus réduit et le temps nécessaire à l'intégration est négligeable devant le temps que nécessite le calcul des forces du système. Pour ces raisons, la vitesse et la mémoire nécessaire ne constituent pas des critères de choix prépondérants.

### 5.1.2. Algorithmes d'intégration

Il existe un grand nombre d'algorithmes pour intégrer les équations du mouvement de Newton, passés en revue dans l'excellent ouvrage de Allen et Tildesley<sup>1</sup>. Nous allons brièvement évoquer deux de ceux-ci. Dans ce qui suit,  $r$  représente une position,  $v$  une vitesse et  $a$  une accélération.

#### Verlet

L'algorithme d'intégration de Verlet<sup>2</sup> est basé sur un développement de Taylor des positions atomiques à  $t + \delta t$  et  $t - \delta t$  :

$$r(t + \delta t) = r(t) + v(t)\delta t + a(t)\delta t^2/2 + \mathcal{O}(\delta t^3) \quad \{5.2\}$$

$$r(t - \delta t) = r(t) - v(t)\delta t + a(t)\delta t/2 - \mathcal{O}(\delta t^3) \quad \{5.3\}$$

si l'on somme {5.2} et {5.3}, il y a élimination des termes du premier et du troisième ordre ,

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + a(t)\delta t^2 + \mathcal{O}(\delta t^4) \quad \{5.4\}$$

l'équation {5.4} est donc correcte jusqu'au troisième ordre (erreurs en  $\delta t^4$ ). Les vitesses n'y apparaissent pas mais peuvent être obtenues à partir des équations {5.2} et {5.3} :

$$v(t) = \frac{r(t + \delta t) - r(t - \delta t)}{2\delta t} + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad \{5.5\}$$

Ce type d'algorithme est simple à programmer. Il conserve relativement bien l'énergie, même pour un intervalle d'intégration  $\delta t$  assez grand et est réversible dans le temps. Son principal inconvénient est que les vitesses au temps  $t$  ne peuvent être calculées qu'une fois les positions  $r(t + \delta t)$  connues. Par ailleurs, pour initier une trajectoire, on a besoin de connaître  $r(t - \delta t)$  et  $r(t)$  alors qu'on préfère habituellement débiter en connaissant  $r(t)$  et  $v(t)$ .

### Verlet vitesse

Il constitue une version modifiée de l'algorithme précédent qui peut se retrouver par élimination des vitesses<sup>3</sup>.

$$r(t + \delta t) = r(t) + v(t)\delta t + a(t)\delta t^2/2 \quad \{5.6\}$$

Les vitesses sont mises à jour selon l'expression :

$$v(t + \delta t) = v(t) + \frac{\delta t}{2}(a(t) + a(t + \delta t)) \quad \{5.7\}$$

Exprimées de cette façon, elles garantissent une plus grande stabilité dans la trajectoire mais il est nécessaire de connaître les accélérations au temps courant et au pas précédent. Il est possible de s'affranchir de cette contrainte en exprimant les vitesses au demi pas  $\delta t/2$ .

$$v(t + \delta t/2) = v(t) + \frac{\delta t}{2}a(t) \quad \{5.8\}$$

Les nouvelles forces, et par là même, les accélérations au temps  $t + \delta t$  sont évaluées à cet instant, ce qui permet d'en tirer la vitesse à l'instant  $t + \delta t$  :

$$v(t + \delta t) = v(t + \delta t/2) + \frac{\delta t}{2}a(t + \delta t) \quad \{5.9\}$$

Cet algorithme a les mêmes mérites que Verlet dont il dérive. Il a supprimé l'inconvénient de ne pouvoir exprimer les vitesses au temps  $t$  que si l'on connaît les positions à l'instant  $t + \delta t$ . Par contre, il

nécessite d'évaluer les vitesses en deux temps, ceci afin de minimiser le stockage mémoire des données de la trajectoire. C'est malgré tout l'un des algorithmes les plus utilisés en dynamique moléculaire et c'est celui que nous utiliserons car il s'est avéré plus stable énergétiquement que l'algorithme prédictif/correcteur pour l'intervalle de temps  $\delta t$  considéré. Le choix de cet intervalle de temps est primordial. Il convient de choisir le meilleur compromis entre une valeur importante, qui, pour un temps CPU donné, permet de simuler de longues périodes de dynamique, et une valeur plus petite, garante de la stabilité et de la précision de l'intégration numérique. La valeur la plus élevée que l'on peut choisir pour  $\delta t$  est limitée par les mouvements de plus haute fréquence de notre système. Nous reviendrons plus en détail sur ce point lors de la présentation des paramètres de nos dynamiques.

### 5.1.3. Ensembles statistiques et température

Arrivé à ce point, nous disposons d'un algorithme d'intégration ainsi que de conditions périodiques sur notre cellule. Pour les simulations de systèmes moléculaires, la définition des conditions périodiques est rendue nécessaire afin d'éviter que des atomes sortent de la boîte de simulation. Pour nous, le cas est beaucoup plus simple car le système que l'on souhaite simuler est déjà périodique par nature ; nous n'avons qu'à fixer comme boîte de simulation la maille cristalline (ou son multiple) de notre système. Ce qu'il nous manque pour commencer une simulation de dynamique moléculaire, ce sont des vitesses initiales. Au cours de ce paragraphe, nous allons donc voir comment définir des vitesses initiales et comment ces vitesses sont reliées à la température. Ceci rendra alors nécessaire de définir certains concepts comme les ensembles thermodynamiques sur lesquels nous allons effectuer la simulation et d'autres expressions de vocabulaire statistique.

## Température et énergie cinétique

### Définitions

Pour un système comportant  $N$  atomes sans aucune contrainte interne (qui a donc  $3N$  degrés de liberté), l'énergie cinétique moyenne de ce système peut s'écrire, d'après le théorème de l'équipartition de l'énergie :

$$\langle K \rangle = \frac{3Nk_bT}{2} \quad \{5.10\}$$

avec  $k_b$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Par ailleurs, la mécanique classique nous dit que l'énergie cinétique d'un atome en mouvement vaut  $mv^2/2$ , donc l'énergie cinétique totale de l'échantillon de  $N$  atomes peut se calculer par :

$$K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \quad \{5.11\}$$

Il s'agit dans la formule précédente de l'énergie cinétique instantanée. Nous pouvons tirer des deux équations précédentes la température cinétique instantanée :

$$T = \frac{1}{k_b N_l} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \quad \{5.12\}$$

où  $N_l$  représente le nombre de degré de liberté de notre système si celui-ci possède  $N_c$  contraintes ( $N_l = 3N - N_c$ ). La moyenne de cette température cinétique instantanée va nous donner la température thermodynamique.

### Initialisation et période d'équilibre

Pour une température  $T$  souhaitée, les vitesses initiales vont être générées aléatoirement selon une distribution de type Maxwell-Boltzmann. Elles seront par ailleurs corrigées de façon à ce qu'il n'y ait pas de moment cinétique global, c'est-à-dire, de sorte que :

$$\sum_{i=1}^N m_i v_i = 0 \quad \{5.13\}$$

A la suite de cela, il convient de laisser le système s'équilibrer en laissant la dynamique évoluer et en réajustant éventuellement de temps en temps les vitesses à la température désirée. Les détails pratiques de ceci seront donnés dans le paragraphe concernant les paramètres de nos dynamiques.

## Ensembles statistiques

Les quatre ensembles thermodynamiques les plus couramment utilisés sont :

- Ensemble microcanonique appelé aussi  $NVE$ . Les trois variables thermodynamiques que sont le nombre de moles, le volume et l'énergie du système sont maintenues constantes. Pour connaître les autres variables thermodynamiques, il convient d'en faire la moyenne sur la simulation. Cet ensemble offre l'avantage qu'il n'est pas nécessaire de procéder à des ajustements de pression ou de température. L'énergie totale est naturellement conservée dans les équations du mouvement. Les légères fluctuations que l'on peut éventuellement observer lors des pas de la dynamique moléculaire sont dues essentiellement à des erreurs d'arrondi lors de l'intégration numérique de la trajectoire. C'est cet ensemble que nous avons choisi d'utiliser lors de cette étude. Cet ensemble ne permet pas d'équilibrer un système jusqu'à une température ou une pression souhaitée.
- Ensemble canonique ( $NVT$ ). La température est maintenue constante lors de la simulation par un réajustement des vitesses lors de la période d'équilibration de la simulation, puis le système est couplé à un thermostat de Nosé<sup>4,5</sup> lors de la période d'exploitation de la dynamique.
- Ensemble isotherme-isobare ( $NPT$ ). La pression ainsi que la température  $y$  sont maintenues constantes. Les travaux de Rahman et Parrinello<sup>6,7</sup> en sont à l'origine et Wentzcovitch<sup>8</sup> y a apporté quelques modifications lors de l'étude des transitions de phase.

- Ensemble grand canonique ( $\mu VT$ ). Dans cet ensemble, le nombre de particules du système peut être amené à varier ; c'est, en plus de la pression et de la température, le potentiel chimique  $\mu$  qui est conservé. Cet ensemble n'est pas très aisé à manipuler en dynamique moléculaire ; pour cette raison, son utilisation y reste marginale. On le rencontre plus fréquemment dans les simulations de type Monte-Carlo.

## 5.2. Paramètres des simulations

Pendant de longues années, les seules études de dynamique moléculaire à voir le jour, pour des raisons de coût CPU ont utilisé des champs de forces. Malgré les restrictions imposées par de tels champs de forces (connectivité entre les atomes préétablie et fixée, ce qui empêche la création et la rupture de liaisons), de telles études ont apporté de nombreux renseignements intéressants. En particulier, les travaux sur les zéolithes se sont tournés vers deux directions. Les premiers ont cherché à étudier les propriétés structurales et dynamiques du réseau zéolithique. Parmi ceux-ci, nous pouvons citer les travaux de Demontis et Suffritti<sup>9,10,11</sup> ou de Nicholas<sup>12</sup>. Le second point étudié a été la diffusion de molécules au sein des zéolithes. De nombreuses études ont vu le jour sur ce sujet, cherchant notamment à appréhender l'effet de modifications structurales sur la diffusion. Les travaux de Derouane<sup>13,14,15</sup> traitant du comportement de l'eau au sein de la Ferrierite constituent un bon exemple de ce qu'on peut modéliser avec un champ de forces. Les travaux de Chitra<sup>16</sup>, de Demontis<sup>17</sup> ou encore de Bopp<sup>18</sup> apportent des variantes dans ce domaine. L'article de Demontis<sup>19</sup> constitue une bonne revue de ce qu'on peut actuellement faire dans ce domaine. Cependant, avec l'avènement d'ordinateurs de plus en plus puissant et de codes de calcul de plus en plus performants, il devient à présent envisageable de s'affranchir de l'utilisation de champ de forces en effectuant des dynamiques moléculaires *ab initio*. L'article de Galli et Pasquarello<sup>20</sup> présente les différentes approches possibles. Il convient cependant de signaler que les zéolithes<sup>21,22,23,24,29</sup> actuellement traitées comptent parmi les systèmes les plus simples au sein des nombreuses zéolithes existantes et que les dynamiques effectuées sont très courtes, du fait du temps de calcul considérable requis.

Les calculs ont été effectués à l'aide du programme VASP. La fonctionnelle utilisée est la même que celle utilisée précédemment. Pour des calculs de dynamique moléculaire, le temps de calcul nécessaire est encore plus important que pour les relaxations. La troncature de la base d'ondes planes s'est faite à  $E=300$  eV.

Les dynamiques moléculaires ont été effectuées dans l'ensemble microcanonique une fois le système thermalisé. Pour thermaliser le système, nous sommes partis de la géométrie optimisée que nous avons "chauffée" progressivement de 0 K à 300 K par tranche de 10 K. Entre chaque réajustement de la température, le système évoluait à énergie constante. Ensuite, une fois le système arrivé approximativement à 300 K, nous avons procédé à une dynamique longue de plusieurs picosecondes à température constante dans l'ensemble canonique ( $NVT$ ). Enfin seulement, une dynamique partant de cet état a été effectuée dans l'ensemble microcanonique. Les premiers pas ont à

nouveau servi à la thermalisation et seulement après cela nous sommes rentré dans la phase de production.

Nous avons utilisé l'algorithme Verlet vitesse pour l'intégration des trajectoires en utilisant un pas d'intégration  $\delta t$  de 0.5 fs ( $5.10^{-16}$ s). Ce relativement grand  $\delta t$  est justifié par le fait que nos simulations ont été effectuées sur des systèmes deutérés. Outre le fait de pouvoir utiliser un temps d'intégration plus élevé, le système a été deutéré afin de reproduire les conditions expérimentales de la diffraction de neutrons.

La température de la simulation (approximativement 300 K) a, par contre, été choisie considérablement plus grande que la valeur expérimentale (15 K) afin de permettre au système d'explorer une plus grande région de l'espace des phases durant une trajectoire relativement courte (de 3 à 6 ps selon le système, comme il sera précisé lors de la discussion ultérieurement).

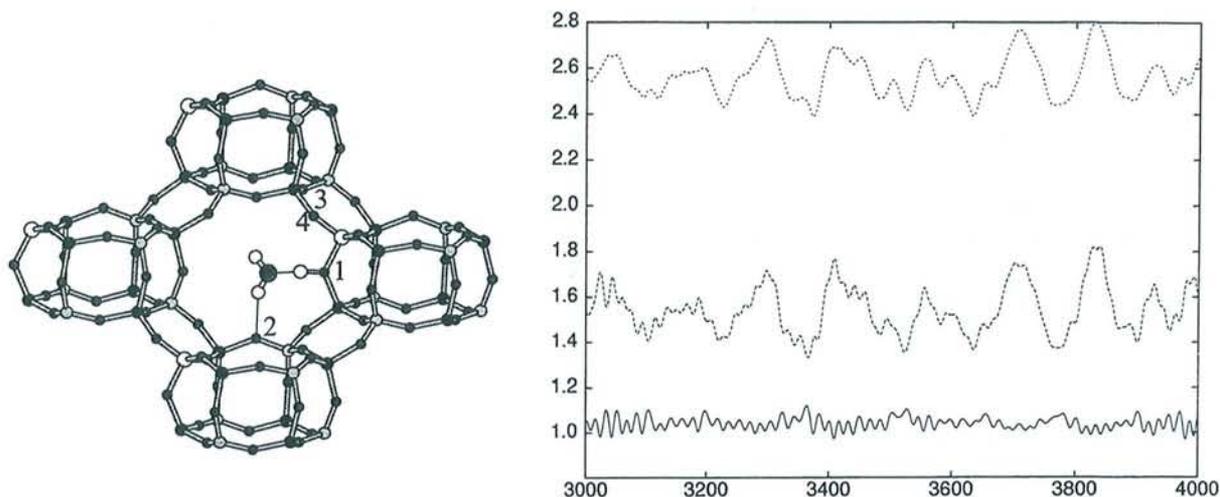
La cellule du système a été maintenue constante à la valeur expérimentale utilisée précédemment (cellule rhomboédrique,  $a=9.389$  Å et  $\alpha=94.33^\circ$  pour HSAPO-34,  $a=9.291$  Å et  $\alpha=93.92^\circ$  pour la chabazite). Par contre, tous les atomes sont autorisés à se déplacer durant la dynamique, que ce soit les molécules au sein de la zéolithe ou encore les atomes de la charpente zéolithique. Bien entendu, la symétrie éventuelle du système est supprimée lors d'une dynamique moléculaire.

Pour les relaxations moléculaires, nous avons utilisé la même approche que celle utilisée dans le chapitre précédent. Nous avons donc conservé constants les vecteurs de la maille et seules les coordonnées fractionnaires (environ 120) ont été optimisées.

## 5.3. Résultats

### 5.3.1. Premières observations

Nous avons tout d'abord effectué une première dynamique moléculaire sur le système HSAPO-34. Pour cette première simulation, nous avons considéré que le système est monosubstitué et que le site de protonation se situe sur  $O_1$ . La cellule primitive comporte une molécule d'eau. En se référant à la formule générale de HSAPO-34,  $H_xSi_xAl_6P_{6-x}O_{24} \cdot (H_2O)_n$ , cette première simulation revient donc à considérer  $n=x=1$ .



**Figure 44** : Distances interatomiques caractérisant le complexe eau/site acide pour une portion de trajectoire de dynamique moléculaire pour le système HSAPO-34 + H<sub>2</sub>O.

Une trajectoire typique de ce système est représentée sur la Figure 44. Trois paramètres géométriques y sont portés :

- la distance oxygène - oxygène entre la molécule d'eau et le site acide de Brønsted,  $R(O_wO_z)$ .
- la distance entre le proton et l'oxygène de l'eau,  $R(O_wH)$ .
- la distance entre le proton et l'oxygène du site acide de la zéolithe,  $R(O_zH)$ .

Comme nous pouvons le constater, aucun transfert de proton ne peut être observé au cours de cette trajectoire : la distance  $R(O_wH)$  demeure constamment supérieure à  $R(O_zH)$ . Nous pouvons également remarquer que le proton acide effectue des oscillations relativement limitées autour de sa position d'équilibre alors que l'amplitude des mouvements de la molécule d'eau sont nettement plus conséquents (environ 0.4 Å). Ces remarques concernant l'amplitude respective des mouvements de H et de l'eau justifient la corrélation que l'on observe entre  $R(O_wH)$  et  $R(O_wO_z)$  : La première peut s'expliquer comme étant une translation de la seconde à laquelle viennent se superposer les faibles oscillations du proton.

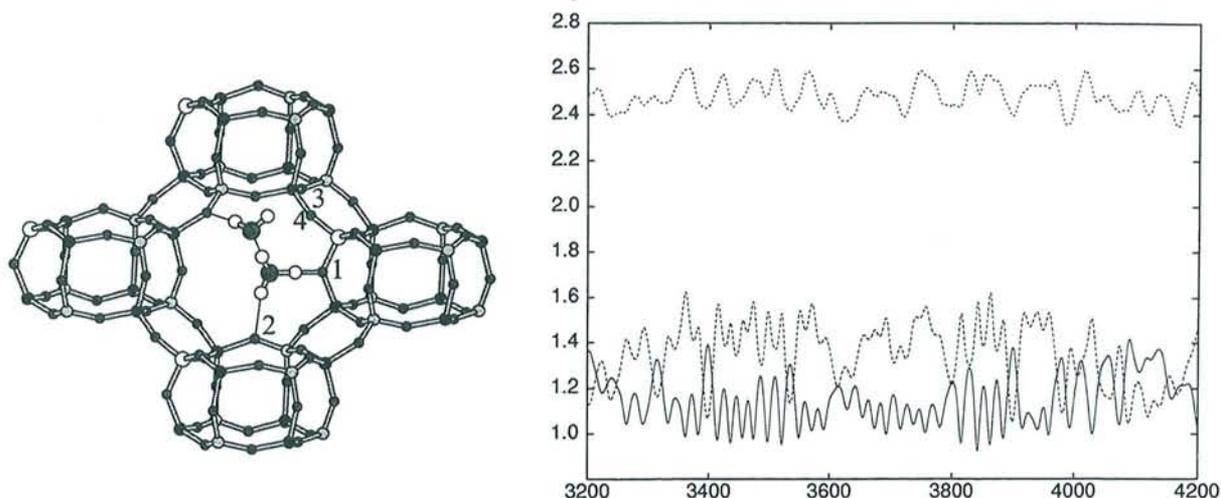
Les optimisations de géométrie à partir de configurations provenant de la dynamique conduisent toutes à des structures similaires à ce qui a déjà été observé au chapitre précédent et qui se trouve représenté Figure 42 : la molécule d'eau se trouve stabilisée par une seconde liaison hydrogène effectuée avec l'oxygène second voisin du site de protonation et appartenant à un anneau à 8 oxygène. Comme nous l'avons déjà remarqué, cette possibilité n'est en général pas envisagée par les modèles basés sur des clusters et cette constatation constitue un élément original de ce travail.

Cependant, ni ces liaisons hydrogène, ni même les interactions électrostatiques à grandes distances, pourtant complètement prises en compte dans notre modèle périodique, ne permettent de stabiliser l'ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> dans HSAPO-34.

Nous avons procédé à des simulations similaires pour le proton situé sur le site  $O_2$  ou le site  $O_4$  qui constituent avec le site  $O_1$ , les seuls sites protonés observés expérimentalement dans HSAPO-34, hydratée ou non. Les résultats sont similaires à ce que nous avons constaté pour le site  $O_1$ , à savoir que l'on n'observe pas de transfert de proton.

Arrivé à ce point, nous pouvons nous demander si ces simulations ne sont pas en contradiction avec les données expérimentales de Smith<sup>25</sup>. Ce n'est pas forcément le cas... Bien que nos modèles mono-hydratés reproduisent de façon correcte la composition expérimentale, il manque l'aspect désordre que l'on peut trouver dans le cristal réel. Ce désordre peut s'observer tant au niveau de la distribution des sites de substitution qu'au niveau de la distribution des sites de protonation. Par ailleurs, les molécules d'eau sont elles aussi distribuées de manière plus ou moins désordonnée au sein du cristal. Ce qu'on observe expérimentalement résulte en fait d'une composition moyenne sur un vaste domaine, domaine qui peut comporter des variations locales d'une tranche à une autre. Comme nous l'avons mentionné en introduction, une meilleure façon de décrire ce système serait de procéder en simulant une super cellule comportant, par exemple, deux cellules ordinaires et trois substitutions. Un tel système n'est malheureusement que difficilement traitable à l'heure actuelle à moins de posséder pour son usage personnel un super ordinateur, comme ceux des centres de calculs, réservé aux dynamiques du système. Ne disposant pas d'un tel équipement, nous avons tenté d'étudier ces effets par une cellule primitive comprenant une substitution et deux molécules d'eau ( $x=1, n=2$ ).

Les trois distances caractérisant le complexe site acide/eau telles qu'elles ont été présentées lors du système monohydraté se trouvent Figure 45 pour le système dihydraté. Les différences avec les trajectoires précédentes sont frappantes. Tout d'abord, on peut remarquer que l'amplitude des oscillations de la molécule d'eau  $R(O_wO_z)$  devient beaucoup plus limitée que précédemment (0.22 Å), ce qui peut s'expliquer par la gêne stérique occasionnée par la présence de la seconde molécule d'eau. Dans le même temps, nous pouvons remarquer que les oscillations du proton  $R(O_2H)$  deviennent elles beaucoup plus grandes, environ quatre fois supérieures à ce qu'on pouvait observer dans le cas monohydraté. Nous pouvons alors observer dans ce cas de nombreux sauts de proton de la zéolithe vers la molécule d'eau. Il convient de signaler que ces sauts sont très rapidement suivis d'un retour du proton sur la zéolithe.



**Figure 45** : Distances interatomiques caractérisant le complexe eau/site acide pour une portion de trajectoire de dynamique moléculaire pour le système HSAPO-34 + 2H<sub>2</sub>O.

Afin de déterminer si ces géométries pour lesquelles nous observons un transfert correspondent effectivement à une structure stable sur l'hypersurface énergétique, nous avons procédé à des relaxations de géométrie en partant de structures d'où l'on peut observer un tel transfert. De telles structures de départ sont choisies parmi différents pas de la trajectoire de la dynamique satisfaisant la condition :  $R(O_wH) < R(O_zH)$ .

Ces relaxations ont toutes conduit à différents minima locaux, certaines préservant le transfert du proton<sup>a</sup>, d'autres non (Tableau 18). Les structures pour lesquelles on assiste à un transfert de proton sont caractérisées par une faible valeur de la distance  $R(O_wO_z)$ , distance comprise entre 2.435 et 2.455 Å. Ces valeurs sont légèrement inférieures à la valeur expérimentale de 2.51 Å. Une structure typique de ce genre, où l'on observe le transfert du proton peut se voir sur la Figure 42.

Nous venons donc de constater de qu'en présence d'une seconde molécule d'eau dans la cage de la zéolithe, le transfert du proton était grandement facilité. Il reste néanmoins à clarifier le rôle qu'y joue cette deuxième molécule d'eau. Deux hypothèses s'offrent à nous. La première revient à dire que du fait du peu d'espace libre disponible au sein de la cavité de la zéolithe, la présence d'une seconde molécule d'eau va avoir pour effet de contraindre la première molécule d'eau à rester plus proche du proton, à proximité du site acide. La seconde hypothèse se base sur l'augmentation de la basicité d'une molécule d'eau<sup>26</sup> lorsque celle-ci établit des liaisons hydrogène avec l'environnement. C'est exactement ce qui se passe ici lorsque la seconde molécule d'eau établit des liaisons hydrogène avec la première, renforçant vraisemblablement la basicité de celle-ci.

<sup>a</sup> Les structures avec transfert de proton ont été identifiées par le critère géométrique un peu arbitraire  $R(O_wH) < R(O_zH)$ . Un critère moins arbitraire pourrait consister à effectuer une analyse topologique<sup>27</sup>.

**Tableau 18** : Structures obtenues après relaxations de systèmes provenant de pas de la dynamique moléculaire de HSAPO-34 pour lesquels le proton est transféré sur l'eau. La distance soulignée correspond à la plus courte distance entre un oxygène ( $O_z$  ou  $O_w$ ) et H.

	$\Delta E$	R( $O_zH$ )	R( $O_wH$ )	R( $O_wO_z$ )
HSAPO-34. 2 H <sub>2</sub> O				
	-32.11	1.2460	<u>1.1895</u>	2.4351
	-31.85	<u>1.1649</u>	1.2729	2.4368
	-31.04	1.2364	<u>1.2040</u>	2.4397
	-30.85	1.3206	<u>1.1349</u>	2.4545
	-30.52	<u>1.1282</u>	1.3386	2.4649
	-30.23	<u>1.1017</u>	1.3630	2.4612
HSAPO-34.H <sub>2</sub> O.CH <sub>4</sub>				
	-20.24	1.0560	1.4485	2.5018
	-19.53	1.0537	1.4357	2.4861
	-20.53	1.0578	1.4497	2.5030
	-19.03	1.0565	1.4382	2.4913
	-22.03	1.0554	1.4515	2.5023
	-19.90	1.0497	1.4566	2.4988
HSAPO-34. H <sub>2</sub> O				
	-18.08	1.0424	1.4783	2.5193
	-19.70	1.0517	1.4554	2.5054
	-18.40	1.0467	1.4661	2.5094
	-19.18	1.0460	1.4663	2.5079
	-19.43	1.0501	1.4387	2.4851
	-17.17	1.0439	1.4879	2.5287

Afin de tester ces hypothèses, nous avons tout d'abord remplacé la seconde molécule d'eau par une molécule de taille similaire et chimiquement inerte (vis à vis de la molécule d'eau) puis nous avons à nouveau relaxé le système. La molécule chargée de remplacer la seconde molécule d'eau est une molécule de méthane. Après relaxation, nous remarquons que la distance R( $O_zH$ ) diminue d'environ 0.04–0.07 Å par rapport à la structure dihydratée alors que la distance R( $O_wH$ ) diminue elle de 0.05–0.26 Å (Tableau 18). Nous pouvons également noter une nette augmentation de la distance R( $O_wH$ ), impliquant que les systèmes pour lesquels nous observons un transfert de proton sur l'eau perdent ce caractère protoné.

Nous avons effectué un calcul similaire pour lequel le système est relaxé après suppression de la seconde molécule d'eau. Les résultats de ces calculs figurent eux aussi Tableau 18. Nous pouvons constater que les résultats sont similaires à ceux du système méthane + eau, c'est-à-dire que pour les

systèmes HSAPO-34 + 2 H<sub>2</sub>O pour lesquels nous observons un transfert de proton du site acide de la zéolithe vers la première molécule d'eau, le proton s'en retourne sur son site acide d'origine si on relaxe à nouveau le système après suppression de la seconde molécule d'eau.

Nous pouvons tirer comme conclusion de ces simulations qu'un effet stérique n'est pas suffisant pour expliquer le transfert du proton à la molécule d'eau dans le cas du système dihydraté. Ce transfert du proton est plutôt dû aux effets électroniques engendrés par les interactions par liaisons hydrogène de la seconde molécule d'eau, en augmentant le caractère basique de l'atome d'oxygène de la première molécule d'eau.

Avant d'en terminer avec cette partie, il convient d'ajouter que nous n'avons pas observé de transfert de proton d'un site acide à un autre via la molécule d'eau. Ainsi, lorsque l'hydrogène acide quitte l'oxygène acide de la zéolithe, il revient ensuite sur ce même site. Ceci est justifié par le faible temps de séjour du proton sur la molécule d'eau, rendant impossible un réarrangement des atomes de la zéolithe au voisinage du site de substitution qui favoriserait la protonation en un autre site. Par ailleurs, ce site de protonation est le plus stable des quatre sites envisageables pour le système deshydraté. Néanmoins, la faible différence d'énergie entre le site de protonation 1 et 2 rend envisageable le transfert lors d'une dynamique moléculaire plus longue.

### 5.3.2. Moyennes

#### Effet de l'hydratation

Nous avons effectué quelques picosecondes de dynamique pour HSAPO-34 sans molécule d'eau, avec une molécule d'eau et avec deux molécules d'eau par cellule primitive. Nous nous sommes ensuite intéressé aux valeurs moyennes de distances et d'angles caractéristiques de notre système calculées après la simulation en faisant la moyenne de ces valeurs sur toute la durée de la phase d'exploitation de la trajectoire. Ceci nous permet de connaître les effets de l'hydratation. Les résultats sont contenus dans le Tableau 19. Nombre des constatations que nous allons faire dans ce paragraphe ont déjà été effectuées lors des calculs de relaxation, la dynamique moléculaire confirmant ce qui a déjà été remarqué précédemment.

La toute première observation que nous pouvons faire est que l'hydratation, en fragilisant la liaison O<sub>2</sub>H va de ce fait diminuer les traits caractéristiques de la substitution Si→P. Ainsi, nous pouvons noter une nette diminution de la liaison AlO<sub>2</sub> ainsi que de la liaison SiO<sub>2</sub>, ce qui confirme la règle de l'ordre de liaison. Lors de l'ajout d'une seconde molécule d'eau, celle-ci va avoir pour effet de renforcer la basicité de la première, et par la même d'en accentuer encore les effets. Néanmoins, les effets sont beaucoup moins marqués lors de l'ajout de la seconde molécule d'eau que lors de l'ajout de la première. La distance R(O<sub>2</sub>H) est beaucoup plus sensible à ce phénomène encore. Nous pouvons noter une augmentation de 0.0822 Å pour l'ajout d'une molécule d'eau et une augmentation de 0.1349 Å pour l'ajout de deux molécules d'eau.

**Tableau 19** : Effet de l'hydratation sur la géométrie du site acide à partir des moyennes provenant de dynamiques moléculaires de HSAPO-34 protonée sur le site O<sub>1</sub>.

	SAPO 1 déshydratée	SAPO 1+ 1 H <sub>2</sub> O	SAPO 1+ 2 H <sub>2</sub> O
AlO <sub>z</sub>	1.8378	1.8052	1.7989
SiO <sub>z</sub>	1.7921	1.7501	1.7384
O <sub>z</sub> H	0.9763	1.0585	1.1112
O <sub>w</sub> H		1.5119	1.4204
O <sub>z</sub> O <sub>w</sub>		2.5498	2.5092
∠ AlO <sub>z</sub> Si	129.9	128.4	128.6
∠ AlO <sub>z</sub> H	115.9	115.7	114.2
∠ SiO <sub>z</sub> H	111.2	113.5	113.2
∠ O <sub>z</sub> HO <sub>w</sub>		166.8	166.3
∠ HO <sub>w</sub> H		108.1	108.1

Lors de l'ajout d'une seconde molécule d'eau, la distance R(O<sub>w</sub>O<sub>z</sub>) est diminuée, ainsi que nous l'avions remarqué précédemment. D'après les relaxations, après suppression de la seconde molécule d'eau ou bien après avoir remplacé celle-ci par une molécule de méthane, nous pouvons ajouter que celle-ci n'a pas qu'un rôle stérique en limitant l'espace disponible pour la première molécule d'eau mais qu'elle intervient aussi d'un point de vue électronique.

Il est intéressant de noter que les angles, Al $\hat{O}_z$ H et Si $\hat{O}_z$ H ne sont pas sensibles à l'hydratation. Nous pouvons même aller plus loin encore en notant qu'il ne semble pas y avoir de corrélation entre la valeur de Al $\hat{O}_z$ Si et l'acidité de la zéolithe, ce qui va à l'encontre des raisonnements expérimentaux.

Il est également curieux de constater qu'il n'y a pas de changement dans la valeur de H $\hat{O}_w$ H, alors que intuitivement, on s'attendrait plutôt à voir cette valeur augmenter pour le système dihydraté pour lequel on assiste à des transferts de protons entre la zéolithe et la première molécule d'eau. En fait, ce résultat est tout à fait en accord avec le résultat des optimisations de géométrie pour différents clusters d'eau<sup>28</sup> ou nous pouvons constater que la valeur de l'angle H $\hat{O}$ H n'est pas sensible au nombre de molécules d'eau intervenant dans le cluster, ni au fait que celle-ci ait plutôt un rôle de donneur ou d'accepteur de proton.

Les distances moyenne obtenues par dynamique moléculaire pour la charpente zéolithique sont proches de celles obtenues par relaxation atomique ; elles s'avèrent sensiblement plus grandes (environ 0.01 Å) mais reproduisent bien les différentes particularités observées. Par contre, les distances impliquant le positionnement de la molécule d'eau sont considérablement plus grandes, ce qui peut s'expliquer par le fait que les mouvements des atomes dans ce cas de figure ne sont plus limités aux vibrations atomiques mais, par exemple, que la molécule d'eau va pouvoir bouger au sein de la matrice que constitue la zéolithe, en explorant ainsi l'espace des phases.

Enfin, il convient de remarquer la quasi linéarité des atomes  $O_z$ , H et  $O_w$ , ce qui est très favorable à la mise en place de liaisons hydrogène.

### Comparaison des différents sites de substitution

Nous avons également effectué des dynamiques moléculaires de durée similaire pour HSAPO-34 monohydratée en considérant cette fois le site 2 ou le site 4 comme site de protonation. Le site 3 n'a pas été envisagé car comme nous l'avons déjà remarqué, celui n'est ni observé expérimentalement, ni favorisé dans nos simulations.

**Tableau 20** : Comparaison des différents sites de protonation à partir des moyennes provenant de dynamiques moléculaires de HSAPO-34.

	Site $O_1$	Site $O_2$	Site $O_4$
$AlO_z$	1.8052	1.8029	1.7963
$SiO_z$	1.7501	1.7349	1.7315
$O_zH$	1.0585	1.0467	1.0454
$O_wH$	1.5119	1.5492	1.5417
$O_zO_w$	2.5498	2.5753	2.5732
$\angle AlO_zSi$	128.4	131.3	130.0
$\angle AlO_zH$	115.7	114.4	115.2
$\angle SiO_zH$	113.5	112.0	111.1
$\angle O_zHO_w$	166.8	167.0	169.5
$\angle HO_wH$	108.1	107.3	106.4

Nous avons, une fois ces dynamiques effectuées, procédé au calcul de grandeurs moyennes susceptibles de nous apporter des informations. Les résultats sont consignés dans le Tableau 20.

Nous pouvons tout d'abord constater qu'après hydratation, l'ordre de grandeur des distances  $SiO_z$  et  $AlO_z$  est similaire à celui déjà obtenu pour les systèmes deshydratés après relaxation atomique.

Nous pouvons par ailleurs remarquer que c'est pour le site 1 que la distance  $O_zH$  est la plus grande, ce qui va dans le sens de l'observation expérimentale : c'est avec ce site que l'on observe un transfert de proton. Si dans le cas du système monohydraté, nous n'observons pas un tel transfert, il n'en reste pas moins que c'est pour ce site que la liaison  $O_zH$  semble la plus fragile. Nous pouvons également remarquer que pour ce site, la molécule d'eau est sensiblement plus proche du site acide, comme peut en témoigner la plus faible valeur de la distance  $O_zO_w$ .

La quasi linéarité observée précédemment pour les atomes  $O_z$ , H et  $O_w$  est encore de mise pour les sites 2 et 4, comme le montre la valeur de l'angle  $O_zHO_w$ .

Enfin, sans la simulation avec deux molécules d'eau par cellule, nous serions tenté de dire que la plus grande valeur de l'angle  $\text{H}\hat{\text{O}}_{\text{w}}\text{H}$  de l'eau pour le site 1 est reliée à la plus grande facilité de transfert du proton de la zéolithe sur celle-ci. En fait, il convient de modérer considérablement ces déclarations car nous avons vu que la valeur de cet angle ne changeait pas après ajout d'une seconde molécule d'eau dans la cage de la zéolithe, alors que la localisation du proton change considérablement. Il semblerait que cette valeur ne constitue pas une sonde valable de l'acidité de HSAPO-34.

### Comparaison Chabazite / HSAPO-34

Nous avons également essayé de comparer les paramètres géométriques moyens des dynamiques. Pour cela, nous nous sommes particulièrement intéressé à la géométrie du site acide des deux systèmes. Nous pouvons remarquer (Tableau 21) que la distance  $\text{O}_z\text{H}$  est sensiblement plus grande dans la chabazite que dans HSAPO-34, comme c'était déjà le cas pour les relaxations ; ceci semble aller dans le sens de l'observation de Shah qui prévoit une acidité de l'aluminosilicate sensiblement plus élevée que celle du silicoaluminophosphate.

**Tableau 21** : Comparaison entre la chabazite et HSAPO-34 à partir des moyennes obtenues par dynamique moléculaire

	Sapo-34 site 1 + 1 H <sub>2</sub> O	Chabazite site 1 + 1 H <sub>2</sub> O
$\text{AlO}_z$	1.8052	1.8792
$\text{SiO}_z$	1.7501	1.6696
$\text{O}_z\text{H}$	1.0585	1.0650
$\text{O}_w\text{H}$	1.5119	1.4496
$\text{O}_z\text{O}_w$	2.5498	2.5067
$\angle \text{AlO}_z\text{Si}$	128.4	127.8
$\angle \text{AlO}_z\text{H}$	115.7	114.1
$\angle \text{SiO}_z\text{H}$	113.5	116.8
$\angle \text{O}_z\text{HO}_w$	166.8	171.6
$\angle \text{HO}_w\text{H}$	108.1	109.1

Nous pouvons également remarquer que la molécule d'eau se trouve sensiblement plus proche de l'oxygène de la zéolithe dans le cas de la chabazite (distance  $\text{O}_w\text{O}_z$ ). Il convient cependant de prendre ces remarques avec précautions du fait de la faible durée de la simulation effectuée sur chacun de ces systèmes, en particulier pour la chabazite (3 ps de dynamique).

### 5.3.3. Fonctions de Distribution Radiale

Dans l'investigation des structures à l'échelle atomique par des dynamiques moléculaires, les fonctions de distribution radiale (RDF pour *radial distribution functions*) peuvent apporter des renseignements intéressants. Une fonction de distribution radiale  $g_{ij}(r)$  représente la probabilité de trouver un atome  $i$  à la distance  $r$  de l'atome  $j$ , ou inversement.

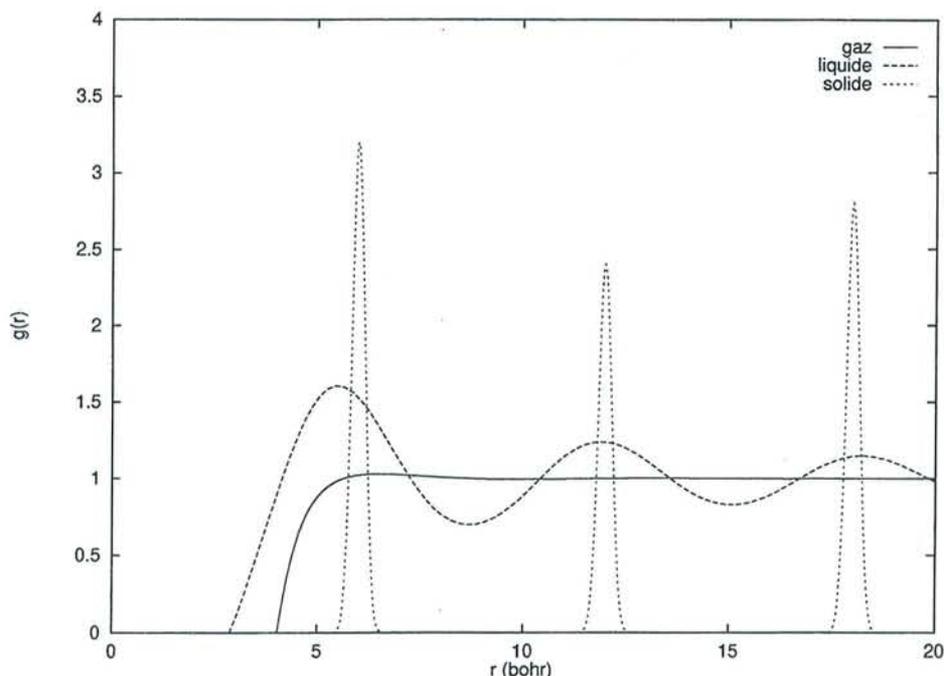


Figure 46 : RDF typiques d'un système solide, liquide et gazeux.

Ces RDF sont fréquemment utilisées pour déterminer les structures expérimentales à partir de mesures de diffraction de rayons X ou de neutrons. Leur allure varie en fonction de l'état du système considéré (cf. Figure 46). Pour un système solide, on observe des pics fins traduisant l'ordre à grande distance d'un tel système. Pour un système liquide, en dessous d'une certaine distance,  $g(r)$  vaut zéro car les forces répulsives empêchent les atomes de s'approcher ainsi. A partir d'une valeur de  $r$  proche du diamètre moléculaire,  $g(r)$  croît rapidement et atteint un premier maximum avant de décroître. Pour ces valeurs de  $r$ , la probabilité de trouver une molécule est grande ; on y trouve là la première couche de solvation. Le pic suivant va correspondre à la seconde couche de coordination. On remarque également que  $g(r)$  tend vers l'unité lorsque  $r$  est grand, signifiant qu'à longue distance, l'influence de la molécule centrale a disparu. On peut estimer le nombre de molécules intervenant dans une couche de solvation si l'on connaît la densité  $\rho$  du fluide. En effet, on peut écrire le nombre de molécules  $n(r)$  contenues entre la sphère de rayon  $r$  et la sphère de rayon  $r + dr$  :

$$n(r) = 4\pi\rho r^2 g(r) dr \quad \{5.14\}$$

Le nombre de coordination se trouve en intégrant  $n(r)$  pour  $r$  variant de 0 à  $R$ , valeur correspondant au minimum de  $g(r)$  après le premier pic.

Pour un système gazeux enfin, une fois une certaine valeur limite de  $r$  dépassée, correspondant approximativement à la somme des rayons atomiques et au dessous de laquelle il est impossible de trouver deux atomes ayant cette distance,  $g(r)$  est approximativement constante et proche de l'unité. Cela signifie que au delà d'une certaine distance pour laquelle les forces de répulsion entre atomes sont si grandes que l'on ne peut envisager de telles configurations, il n'y a plus de distance privilégiée pour laquelle on a plus de chance de trouver une paire d'atomes.

Le système qui nous intéresse ici est particulier. HSAPO-34 est incontestablement un solide. Cependant, au sein de ce solide se trouve une ou deux molécules d'eau qui sont beaucoup plus mobiles que les atomes constituant la charpente zéolithique. Les RDF les plus intéressantes concernent le système dihydraté car elles permettent d'apporter des renseignements sur les déplacements de la seconde molécule d'eau, plus mobile que la première qui reste de toute façon confinée au voisinage du site acide, comme nous en apporterons la preuve ultérieurement.

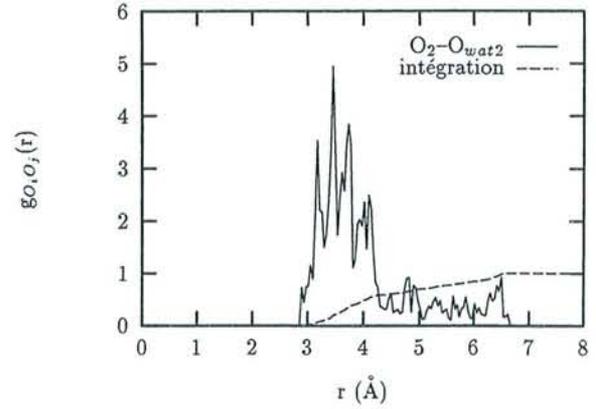
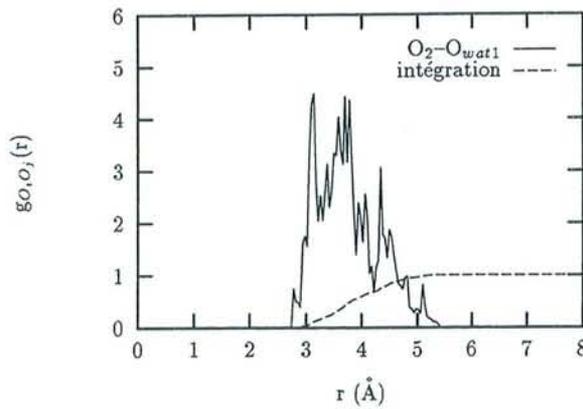
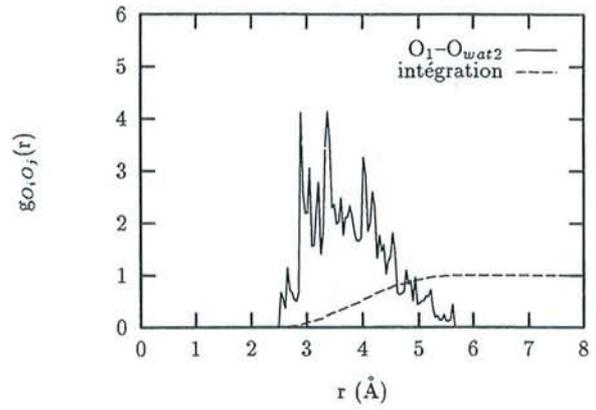
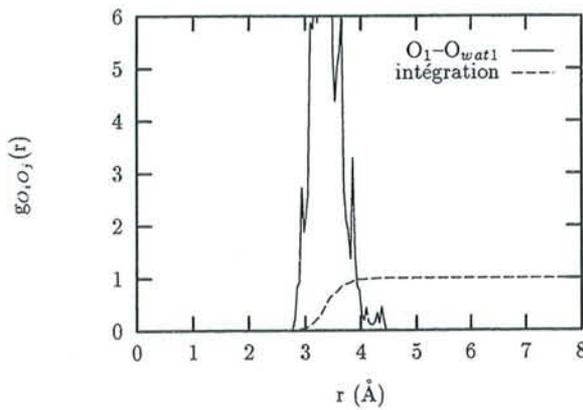
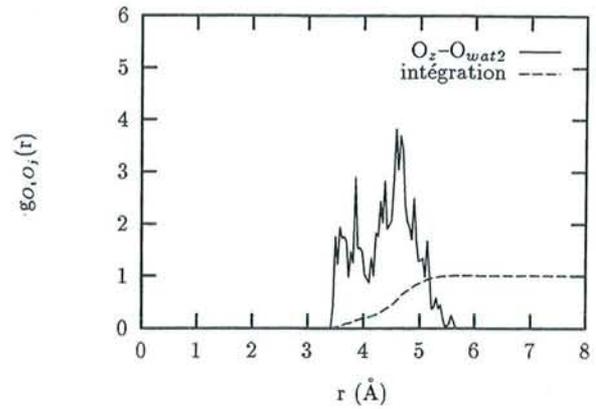
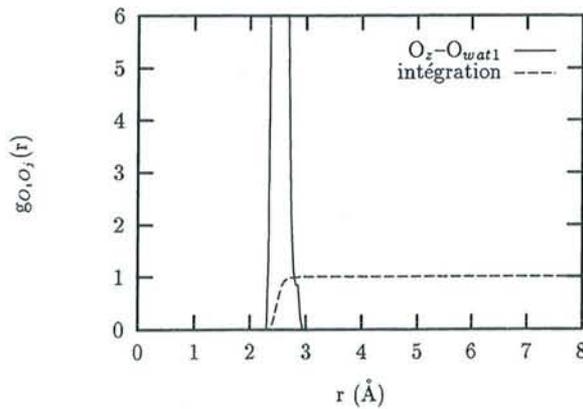
Afin d'étudier les déplacements des molécules d'eau au sein de HSAPO-34, nous avons calculé un certain nombre de RDF. Celles-ci peuvent se ranger en 2 catégories : les premières, de type  $g_{OO}$  font intervenir l'oxygène d'une des deux molécules d'eau et l'un des 24 atomes d'oxygène non équivalents de HSAPO-34. Leur intégration sur toute la cellule doit nous donner l'unité car une seule paire OO du type considéré est prise en compte dans chacune de ces RDF.

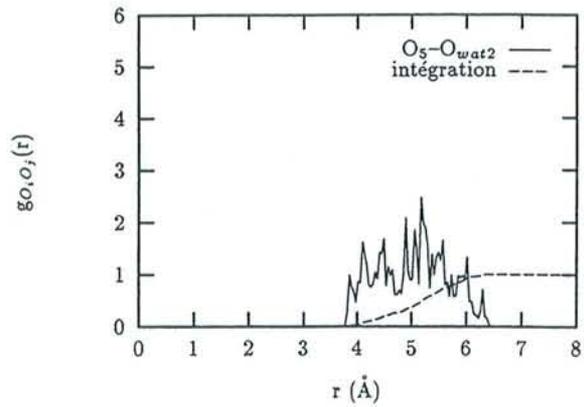
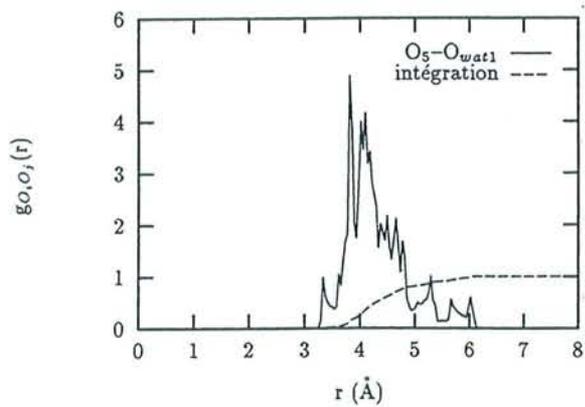
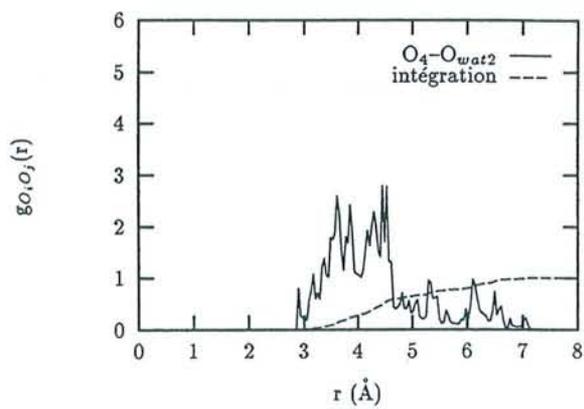
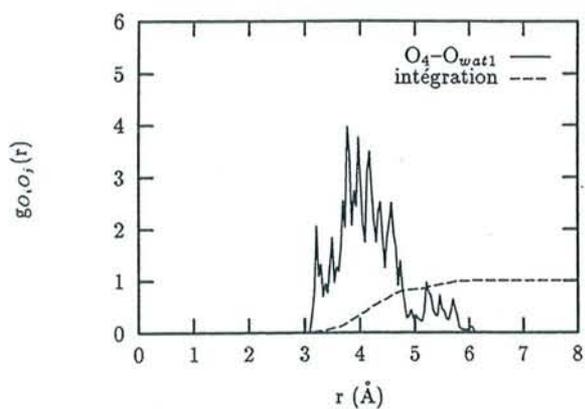
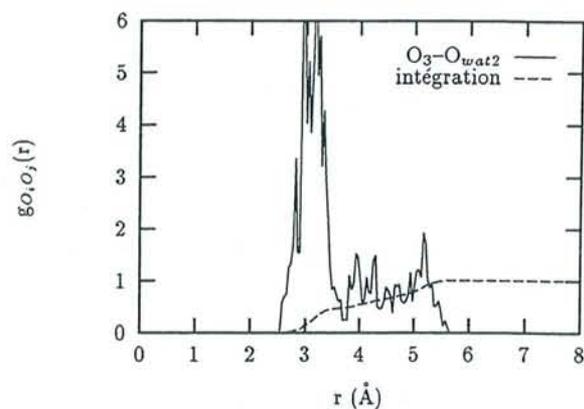
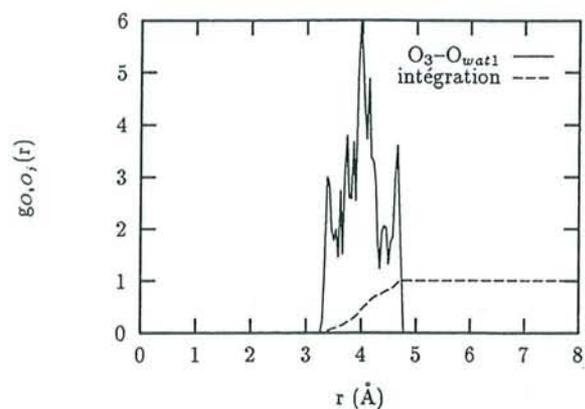
Les secondes, de type  $g_{OH}$  font intervenir l'un des 24 atomes d'oxygène de HSAPO-34 et les cinq atomes d'hydrogène compris dans la cellule (l'hydrogène acide, les deux hydrogène de la première molécule d'eau ainsi que les deux hydrogènes de la seconde molécule d'eau). L'intégration de  $g_{OH}$  doit nous donner cinq, nombre de paires (O, H) possibles.

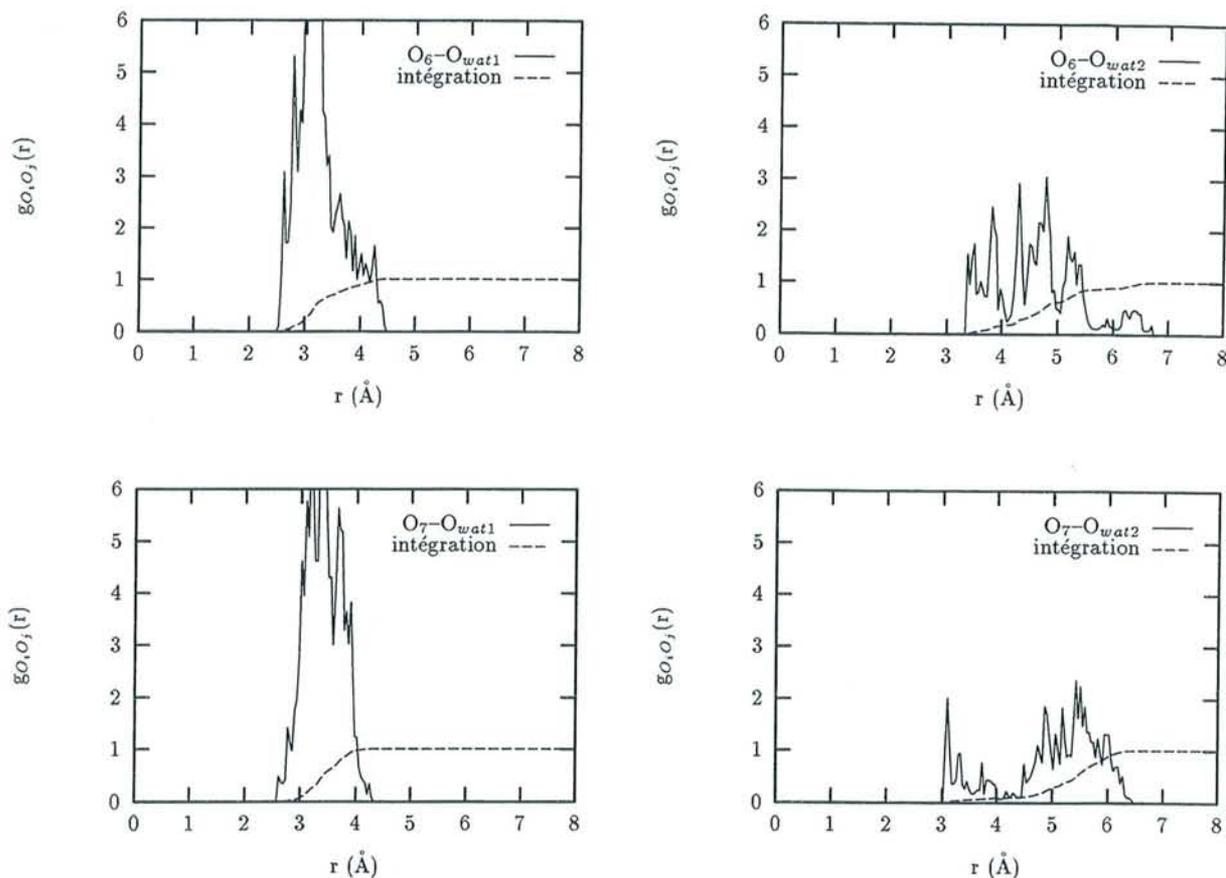
Nous avons choisi de ne représenter ici que les RDF faisant intervenir les oxygène de HSAPO-34 appartenant au même anneau à 8 que  $O_z$ , c'est-à-dire les oxygène 1 à 7 plus  $O_z$  si l'on utilise la même nomenclature qu'au chapitre précédent (Figure 42). Nous attirons ici l'attention du lecteur sur la distinction qu'il convient de faire entre cette numérotation des atomes d'oxygène appartenant à un anneau à 8, notés  $O_z$ , 1, 2, ..7, et les quatre sites de substitutions possibles discutés au chapitre précédent, qui se distinguent grâce à leur implication dans les anneaux et qui sont eux notés  $O_1$ ,  $O_2$ ,  $O_3$  et  $O_4$ .

Intéressons nous tout d'abord aux renseignements que peuvent nous apporter les  $g_{OO}$  en considérant tout d'abord la première molécule d'eau (Figure 47, dessins de la colonne de gauche). Une première chose que l'on peut remarquer est que pour  $O_z$ , on observe un pic très fin, ce qui signifie que la première molécule d'eau reste au voisinage du site acide. Elle n'y est pas "fixée" pour autant comme le prouve la largeur de 0.8 Å du pic. Par ailleurs, la molécule est libre de se réorienter de façon à avoir les interactions les plus favorables possibles entre ses deux atomes d'hydrogène et les oxygène de la charpente zéolithique. Si l'on considère les atomes d'oxygène 1 et 7, on peut constater que les pics sont

sensiblement plus larges mais demeurent cependant limités à un intervalle de 2.6 à 4.3 Å environ. Ils correspondent essentiellement aux deux possibilités de liaison hydrogène évoquées au chapitre précédent que peuvent établir les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau avec les oxygène du réseau, à savoir les oxygène  $O_2$  et  $O_6$ . Plus nous considérons des atomes d'oxygène éloignés du site de protonation (oxygènes 3 à 5), plus la pente de la courbe d'intégration est faible, ce qui traduit le caractère plus délocalisé de la molécule d'eau par rapport à cet oxygène de la charpente zéolithique.







**Figure 47** : RDF de type  $g_{oo}$  pour, à droite l'oxygène de la première molécule d'eau, à gauche l'oxygène de la seconde molécule d'eau.

La ligne en pointillés représente l'intégration (*running coordination number*).

Si l'on regarde à présent les RDF faisant intervenir l'oxygène de la seconde molécule d'eau (Figure 47, dessins de la colonne de droite), on peut constater que les courbes d'intégration sont beaucoup moins abruptes que celles qui font intervenir l'oxygène de la première molécule d'eau. Du fait de ses interactions plus faibles avec les atomes de la charpente zéolithique, la seconde molécule est beaucoup plus mobile que la première. En effet, celle-ci est plutôt confinée au voisinage du site acide. La seconde molécule d'eau, elle ne possède pas une telle interaction privilégiée ; elle va certes établir des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène de HSAPO-34 mais ces interactions seront plus faibles que l'interaction entre l'hydrogène acide et l'oxygène de la première molécule d'eau.

En regardant ces RDF, on peut également se rendre compte que la seconde molécule d'eau a une tendance plus marquée à se trouver au voisinage des oxygène 2 et 3 que des oxygène 5 et 6. Par ailleurs, la seconde molécule d'eau est beaucoup moins cantonnée que la première dans l'anneau à 8 contenant le site acide. Elle peut aller interagir avec des oxygènes impliqués dans d'autres anneaux.

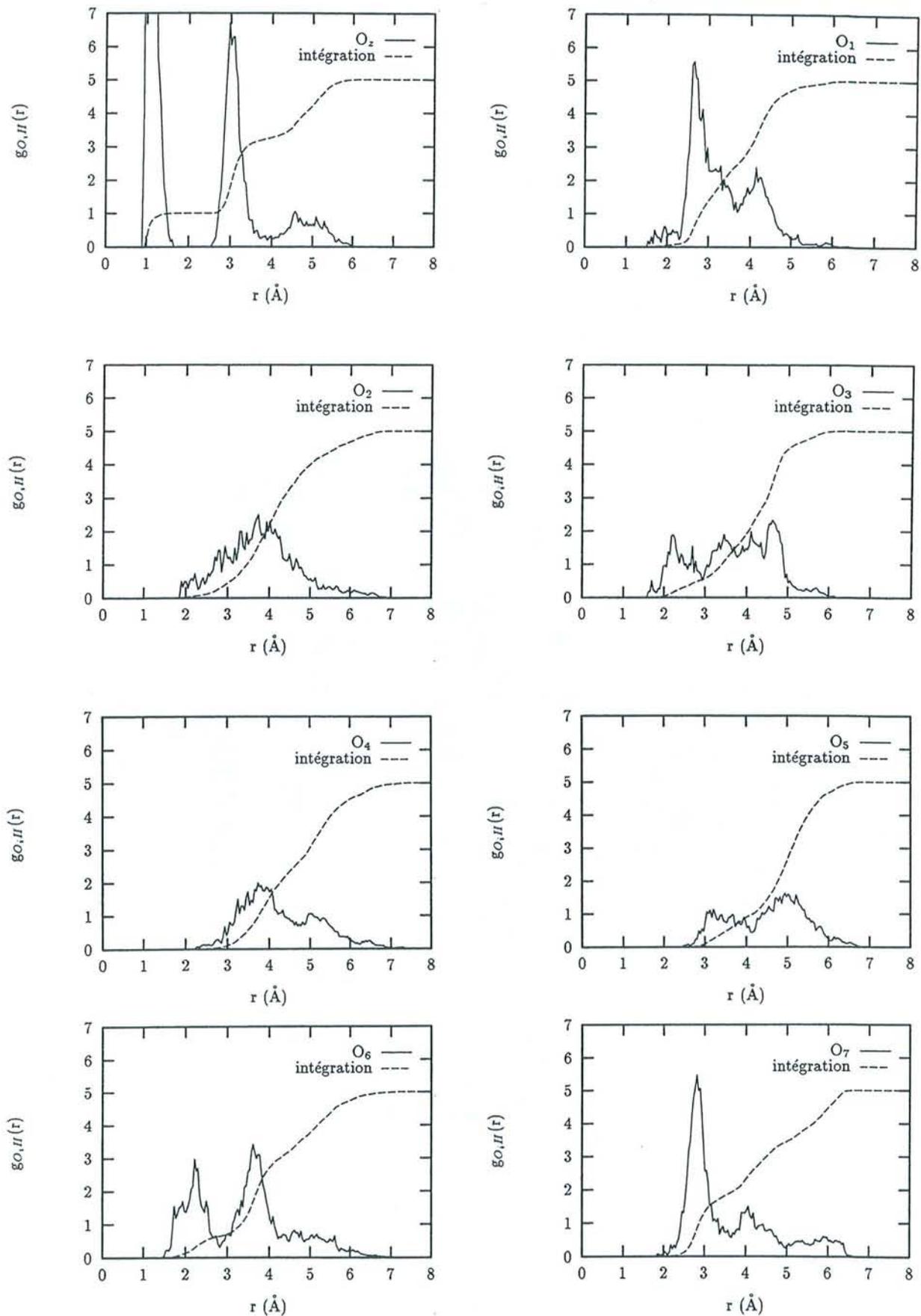
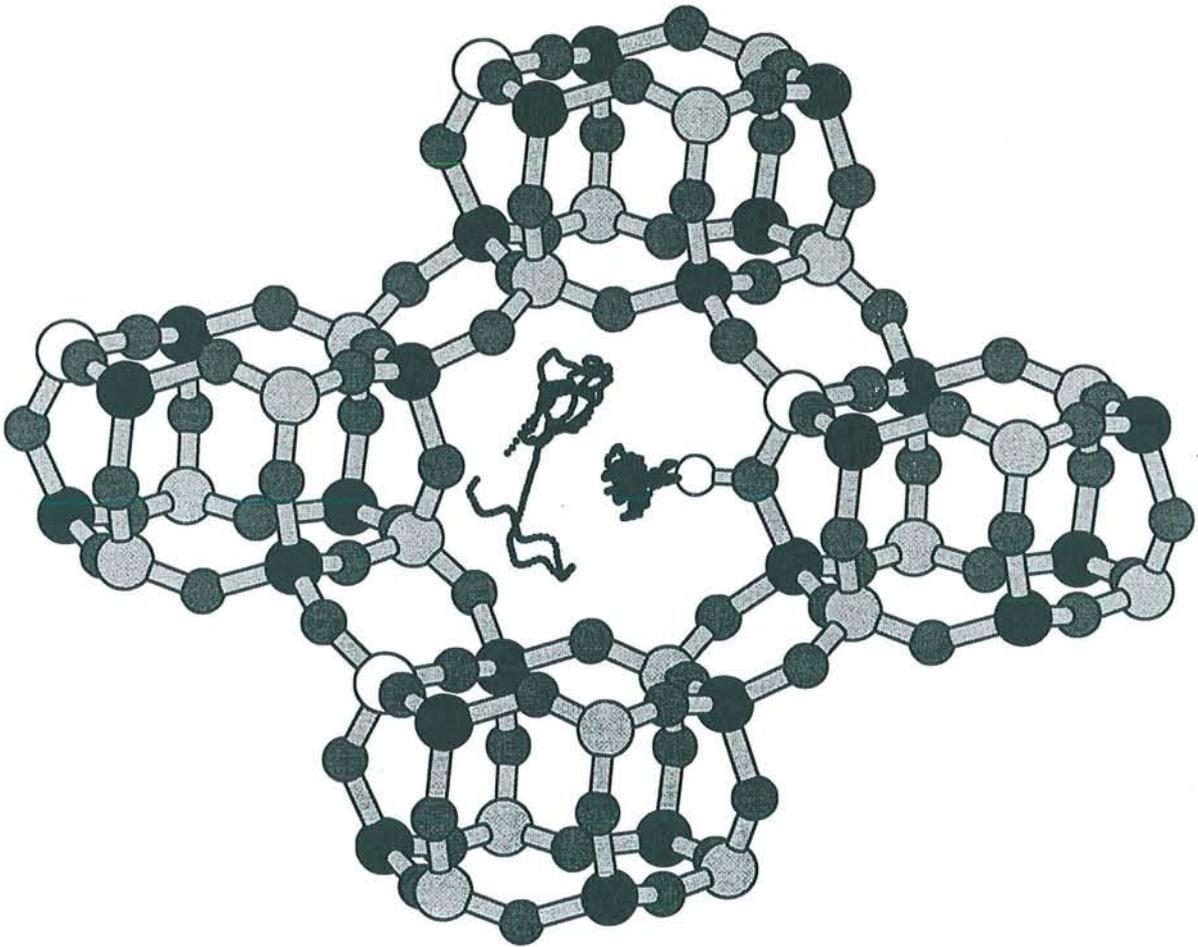


Figure 48 : RDF de type  $g_{O,H}$ . La ligne en pointillés représente l'intégration.

Les RDF de type  $g_{OH}$  vont nous apporter des renseignements complémentaires (Figure 48). Celle faisant intervenir  $O_z$  est la plus facile à expliquer. On y voit clairement trois massifs : le premier, très fin et compris entre 0.9 et 1.6 Å correspond aux paires formées par  $O_z$  et l'hydrogène acide. On peut voir ensuite à travers le second pic les deux atomes d'hydrogène de la première molécule d'eau. Enfin, le troisième pic, dont le début est confondu avec la fin du second, fait intervenir les deux atomes d'hydrogène de la seconde molécule d'eau. Ce pic, beaucoup plus large que les deux précédents, traduit bien le caractère plus délocalisé de la seconde molécule d'eau. Pour cette RDF, il est très facile d'attribuer les atomes impliqués dans les différents pics car ceux-ci sont bien séparés, comme en témoigne la courbe d'intégration sur laquelle on peut clairement distinguer trois plateaux. Cette démarche est beaucoup plus difficile pour les autres oxygène présentés. Ainsi, pour les oxygène 2, 3, 4 et 5, nous ne pouvons quasiment distinguer aucun plateau, ce qui rend l'exploitation de ces RDF délicate.



**Figure 49** : Trajectoire suivie par les deux molécules d'eau au sein de la zéolithe.

Pour conclure sur la position relative des deux molécules d'eau, nous pouvons présenter la Figure 49 où est schématisée la trajectoire effectuée par chacune des deux molécules. Nous y voyons clairement que la seconde molécule est beaucoup moins confinée que la première au voisinage d'un

oxygène. Elle semble par ailleurs préférer se situer à proximité des atomes  $O_2$  et  $O_3$  que des atomes  $O_5$  et  $O_6$  (si l'on continue à se référer à la nomenclature introduite Figure 42).

### 5.3.4. Fréquences

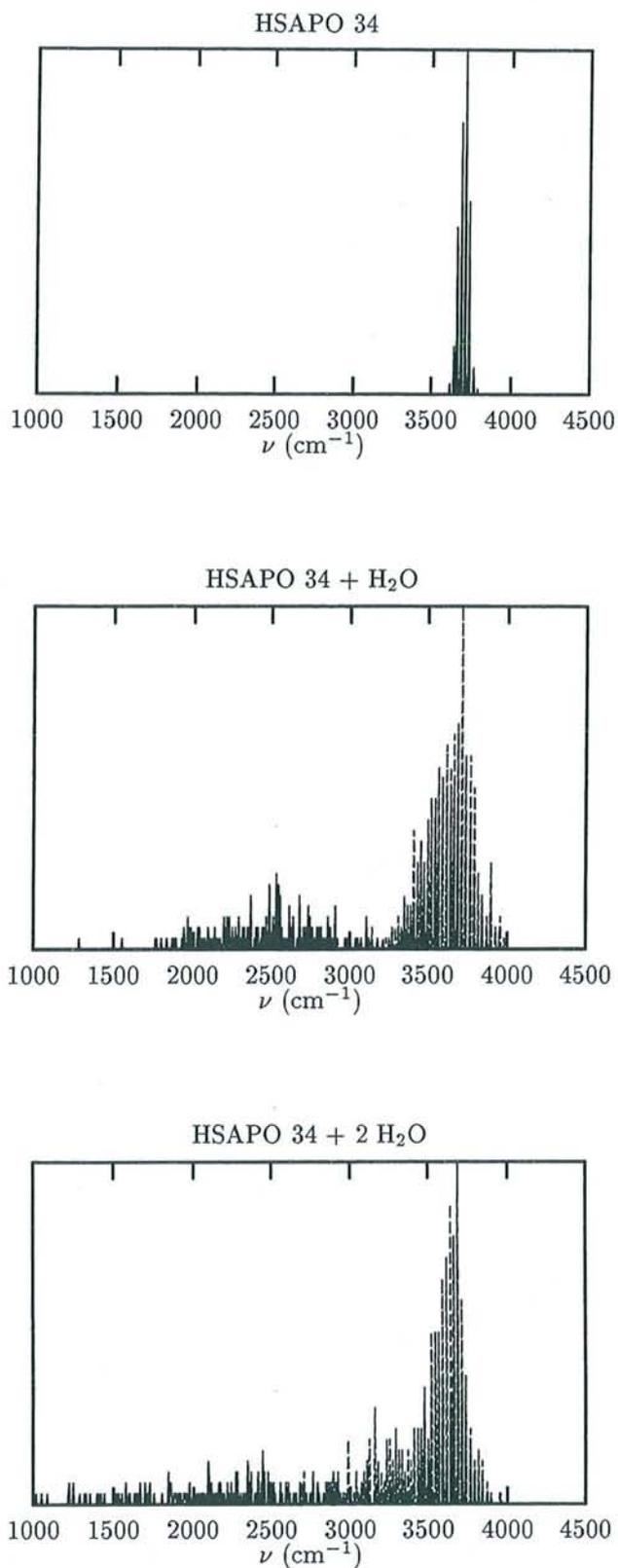
Parmi les renseignements que l'on peut souhaiter tirer d'une dynamique moléculaire, les propriétés faisant intervenir le temps vont jouer un rôle considérable (coefficients de transport, coefficient de diffusion, etc.). Ce qui nous intéresse présentement est le calcul des fréquences de vibration de H. Il y a plusieurs méthodes pour calculer de telles fréquences. La plus couramment utilisée consiste à effectuer des transformées de Fourier des fonctions d'autocorrélation des vitesses. Nous avons tout d'abord essayé cette approche mais la faible durée de nos trajectoires rendait très imprécises les transformations de Fourier. Pour cette raison, nous avons finalement préféré avoir recours à une méthode similaire à celle employée par Blöchl<sup>29</sup>. Ce dernier a construit des histogrammes à partir des vibrations instantanées des atomes d'hydrogène. Ces fréquences ont été calculées par recherche de deux zéros consécutifs dans la vitesse des oscillations de l'atome d'hydrogène. Cette méthode a l'avantage d'inclure des effets d'anharmonicité mais a comme principal inconvénient de ne donner des résultats significatifs que pour les vibrations qui sont bien découplées des autres modes de vibration.

Un problème supplémentaire que nous avons rencontré est le fait que dans notre système, les atomes d'hydrogène ont été remplacés par des atomes de deutérium. Nous avons donc dû appliquer une correction aux fréquences afin de pouvoir comparer les résultats obtenus grâce à nos dynamiques à ceux provenant des calculs statiques du chapitre précédent ou encore aux valeurs expérimentales. Cette correction peut se calculer par :

$$\omega_H = \omega_D \sqrt{\frac{\mu_D}{\mu_H}} \quad \{5.15\}$$

où  $\omega_D$  représente la fréquence calculée à l'aide des histogrammes à partir de notre dynamique,  $\mu_H$  et  $\mu_D$  représente la masse réduite de OH et OD respectivement. D'après la valeur des masses des atomes d'oxygène, d'hydrogène et de deutérium utilisées dans nos dynamiques, le radical de l'expression {5.15} vaut  $\sqrt{17/9}$ .

Il convient toutefois de bien garder à l'esprit que ces résultats ne sont pas quantitatifs mais uniquement qualitatifs. Ils n'ont pas l'intention de reproduire les valeurs mesurées expérimentalement. Il faudrait pour cela procéder à des simulations bien plus longues et procéder ensuite à un traitement complexe des données. Le but de cette partie est uniquement de donner une description qualitative de l'évolution des fréquences de vibration OH lors de l'hydratation tout d'abord, puis des effets de l'ajout d'une seconde molécule d'eau.



**Figure 50** : Fréquences de vibration OH calculées à partir de la trajectoire de la dynamique.  
(Figure du haut : SAPO déshydratée, milieu : SAPO + 1 H<sub>2</sub>O, bas : SAPO + 2 H<sub>2</sub>O).

Les résultats se trouvent Figure 50. Le dessin du haut représente la fréquence de vibration de l'hydrogène du site acide pour HSAPO-34 deshydratée. On y observe un pic fin centré sur 3700  $\text{cm}^{-1}$

environ, ce qui est sensiblement plus que la valeur calculée à partir du système relaxé au chapitre précédent. En présence d'une molécule d'eau (figure du milieu), on peut observer deux pics bien distincts. Le pic le plus large, allant de 1700 à 2800  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de l'hydrogène acide alors que le pic plus fin de 3400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations des deux atomes d'hydrogène de la molécule d'eau. On voit donc que la présence d'une molécule d'eau a pour effet de décaler considérablement les fréquences de vibration de l'hydrogène acide vers les basses fréquences, comme cela avait déjà été vu en présence de CO. L'interaction plus forte entre  $\text{H}_2\text{O}$  et le site acide justifie un déplacement encore plus important que celui rencontré en présence de CO. Si l'on considère le système dihydraté à présent, on remarque des phénomènes identiques à ceux observés pour le système monohydraté mais plus amplifié encore. Ainsi, le pic correspond aux vibrations de l'hydrogène acide est encore plus étalé qu'auparavant. Cependant, nous pouvons douter de l'application de cette procédure pour le calcul des fréquences car dans ce cas, on assiste à des transferts de proton entre HSAPO-34 et la première molécule d'eau.

## 5.4. Vers un proton quantique ?

Nous avons cherché à étudier avec plus de détails les facteurs susceptibles de favoriser le transfert de proton. Pour cela, nous sommes partis de deux structures obtenues par les relaxations lors de l'étude du paragraphe 5.3.1. La première, que nous nommerons A, correspond à un cas pour lequel nous n'observons pas de transfert de proton alors que le système B correspond lui au contraire à un cas où l'on observe un tel transfert.

Pour chacun des deux systèmes A et B, nous avons envisagé deux cas de figure :

- Le système comprend deux molécules d'eau, ainsi qu'il a été obtenu suite à la précédente relaxation ; nous obtenons les modèles A\_2 et B\_2.
- La seconde molécule d'eau a été supprimée de la cellule de simulation, ainsi qu'il a été discuté au paragraphe 5.3.1 ; nous obtenons alors les modèles A\_1 et B\_1.

Pour chacun des quatre modèles considérés, nous avons cherché à reproduire la surface d'énergie du proton en envisageant trois cas, la distance  $\text{O}_z\text{O}_w$  prenant successivement les valeurs de 2.3, 2.5 et 2.7 Å, ce qui correspond plus ou moins à l'amplitude des déplacements autour de la valeur d'équilibre :  $2.5 \pm 0.2$  Å. Les résultats se trouvent Figure 51 à Figure 54.

L'étude des résultats pour le système A\_1 (Figure 51) apporte de nombreux renseignements. Ce système, pour lequel nous avons retiré la seconde molécule d'eau, est semblable à celui étudié lors du paragraphe 4.3.2. Nous pouvons constater une nette tendance à trouver le proton attaché à l'oxygène de la zéolithe, à une distance d'environ 1.05 Å de  $\text{O}_z$ . L'éloignement de la molécule d'eau ( $\text{O}_z\text{O}_w$ ) semble avoir très peu d'influence sur la distance  $\text{O}_z\text{H}$ , ainsi que le prouve les valeurs du minimum fort semblables pour  $R=2.3, 2.5$  et  $2.7$  Å.

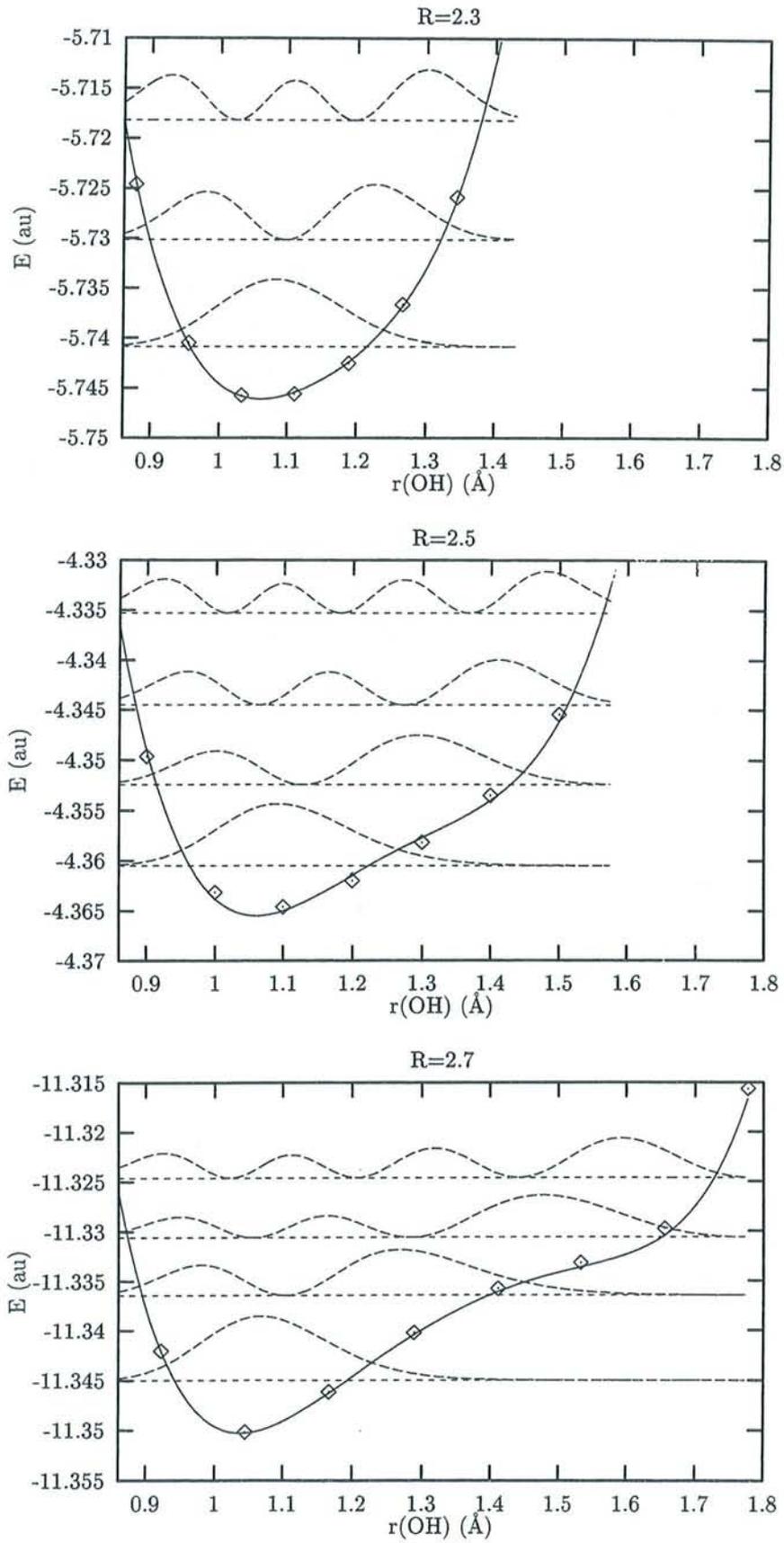


Figure 51 : Surface potentielle du proton pour le système A\_1.

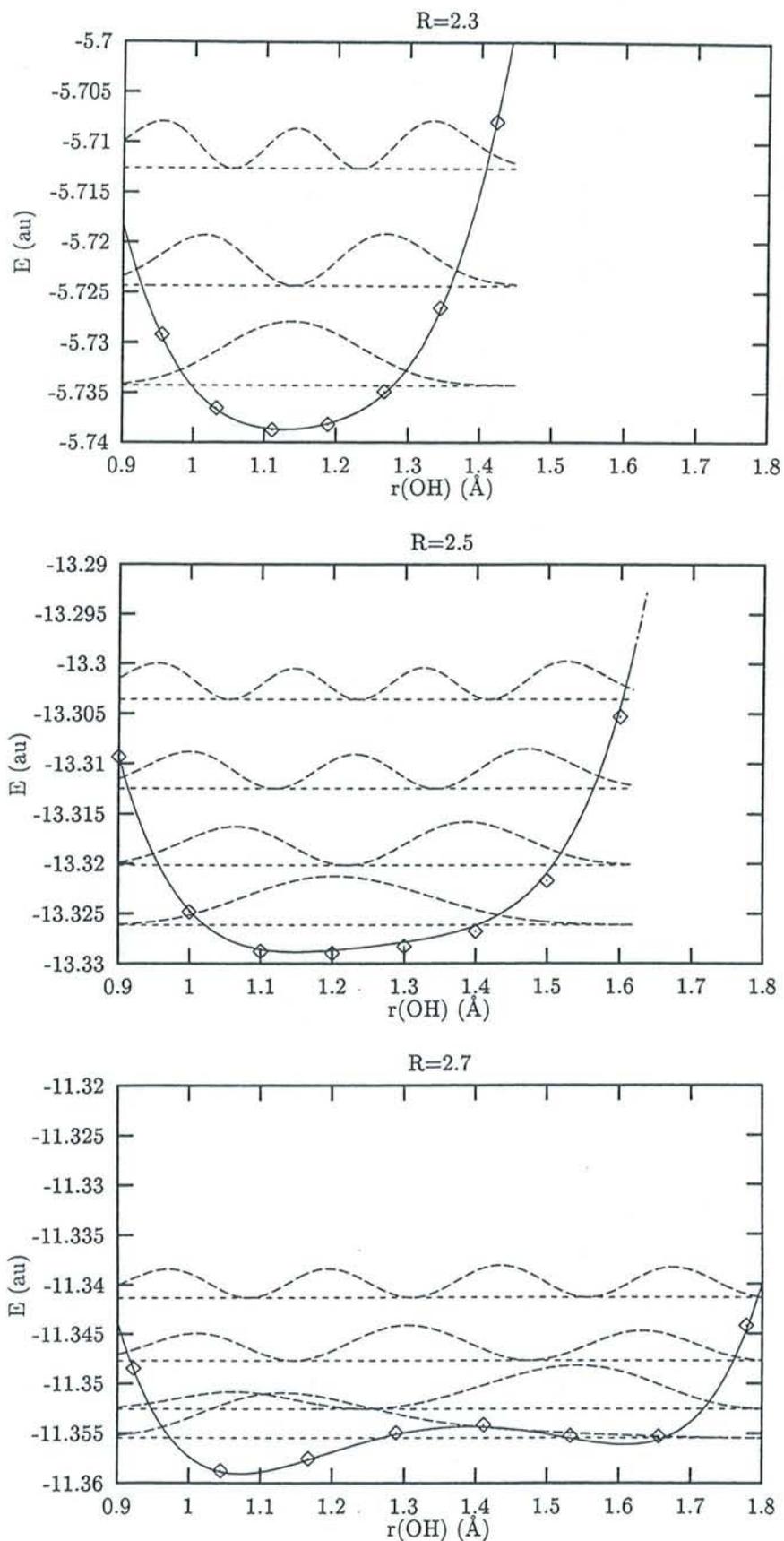


Figure 52 : Surface potentielle du proton pour le système A\_2.

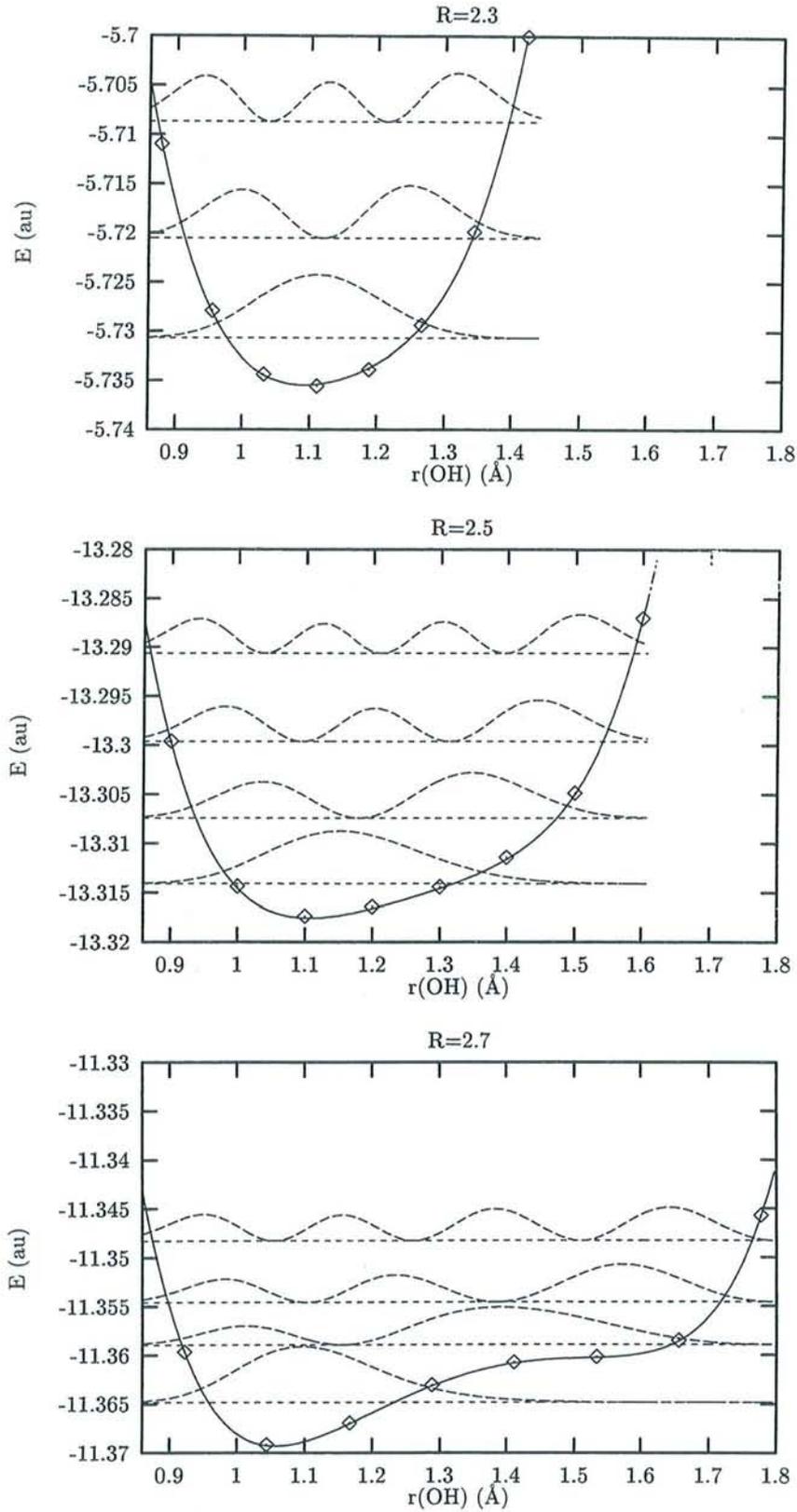


Figure 53 : Surface potentielle du proton pour le système B\_1.

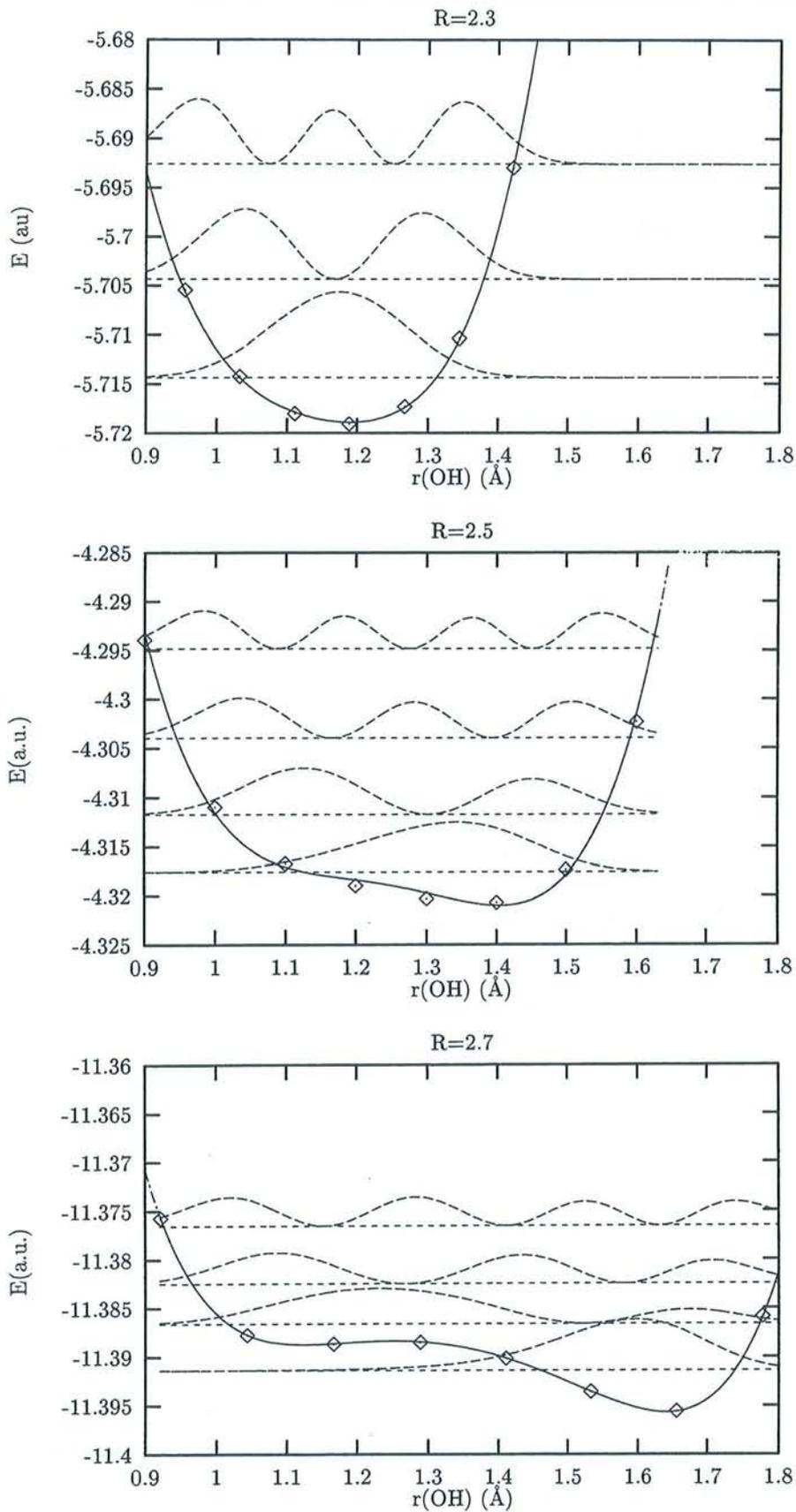


Figure 54 : Surface potentielle du proton pour le système B\_2.

Nous pouvons également remarquer que le maximum de probabilité de présence prédit par la fonction d'onde est très semblable à la position obtenue pour le minimum de l'énergie. Cependant, pour  $R=2.5$  et  $R=2.7 \text{ \AA}$ , alors que l'on observe une dissymétrie de celle-ci (ligne pleine), la fonction d'onde continue à rester centrée au voisinage du minimum de la courbe de potentiel.

L'effet de la seconde molécule d'eau se constate aisément en comparant les résultats évoqués ci dessus à ceux provenant du système A\_2 (Figure 52). Pour une faible valeur de  $R$ , les différences ne sont pas très marquées ; ceci est dû à la prépondérance des forces de répulsions que subit le proton et qui masquent complètement les effets plus fins pouvant provenir de la présence de la seconde molécule d'eau. Par contre, pour  $R=2.5$  et  $R=2.7 \text{ \AA}$ , les différences entre A\_1 et A\_2 sont frappantes. Pour  $R=2.5 \text{ \AA}$ , bien que la position d'équilibre corresponde à la présence du proton sur  $O_z$ , nous pouvons constater que la présence de la seconde molécule d'eau aplatit considérablement la courbe d'énergie du proton. De même, le pic de probabilité de présence du proton est beaucoup plus large, traduisant le caractère beaucoup plus délocalisé de celui-ci. Pour une valeur de  $R$  plus élevée encore, nous pouvons alors remarquer que la courbe présente deux points pour lesquels la dérivée première est nulle et la dérivée seconde est positive.

En observant les résultats pour la configuration B\_1 (Figure 53), pour laquelle on devrait observer un transfert de proton, nous pouvons constater que celui-ci n'a pas lieu lorsque l'on supprime la seconde molécule d'eau, confirmant ainsi les résultats du paragraphe 4.3.2. En fait, les résultats sont très semblables à ceux de A\_1 mais nous pouvons cependant remarquer que le transfert de proton doit y être plus facile. Plusieurs remarques justifient cette affirmation. Tout d'abord, la position du minimum est moins marquée (la courbe est plus "plate") que pour A\_1. Par ailleurs, cette position est décalée vers une plus grande valeur de  $O_zH$ , signifiant que la liaison  $O_zH$  est moins forte dans ce système. Enfin, nous pouvons remarquer que la fonction d'onde représentant la probabilité de présence du proton est plus diffuse que pour A\_1.

Lorsqu'on ajoute au système la seconde molécule d'eau initialement présente dans la relaxation, les changements sont frappants (Figure 54). Comme dans le cas des deux systèmes A, la présence de la seconde molécule d'eau a pour effet d'accentuer le transfert du proton. Du fait que nous sommes partis pour le système B d'un arrangement atomique qui favorise déjà un tel phénomène, les deux effets combinés ont pour effet de permettre le transfert du proton. Pour  $R=2.5 \text{ \AA}$ , distance correspondant plus ou moins à la position d'équilibre de la molécule d'eau et bien que pour les systèmes A\_2 et B\_2, nous ayons une courbe d'énergie du proton relativement différente, l'allure des deux fonctions d'onde est relativement similaire. Nous pouvons certes observer que le maximum de probabilité de présence se situe pour une distance  $O_zH$  sensiblement plus grande pour le système B, mais la plage de valeurs permises pour les deux systèmes admet une grande partie commune.

Pour cette raison, il pourrait être intéressant de traiter le proton comme une particule quantique. L'augmentation des capacités des ordinateurs nous encourage dans cette voie mais avant d'entreprendre un développement méthodologique conséquent, il serait bon de nous intéresser plus

encore à ce que pourrait nous apporter une telle approche et de peser plus attentivement le pour et le contre d'une telle approche.

- 
- <sup>1</sup> M.P. Allen et D.J. Tildesley. *Computer Simulation of liquids*. Oxford Science Publications (1987).
- <sup>2</sup> L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- <sup>3</sup> W.F. van Gunsteren et H.J.C. Berendsen, *Mol. Phys.* **34**, 1311 (1977).
- <sup>4</sup> S. Nosé, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1987).
- <sup>5</sup> S. Nosé, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **103**, 1 (1991).
- <sup>6</sup> M. Parrinello et A. Rahman, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1196 (1980).
- <sup>7</sup> M. Parrinello et A. Rahman, *J. Appl. Phys.* **52**, 7182 (1981).
- <sup>8</sup> R.M. Wentzcovitch, *Phys. Rev. B* **44**, 2358 (1991).
- <sup>9</sup> P. Demontis, G.B. Suffritti, A. Alberti, S. Quartieri, E.S. Fois et A. Gambas, *Gaz. Chim. Ital.* **116**, 459 (1986).
- <sup>10</sup> P. Demontis, G.B. Suffritti, S. Quartieri, E.S. Fois et A. Gambas, *Zeolites* **7**, 522 (1987).
- <sup>11</sup> P. Demontis, G.B. Suffritti, S. Quartieri, E.S. Fois et A. Gambas, *J. Phys. Chem.* **92**, 867 (1988).
- <sup>12</sup> J.B. Nicholas, A.J. Hopfinger, F.R. Trouw et L.E. Iton, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 4792 (1991).
- <sup>13</sup> L. Leherste, G.C. Lie, K.N. Swamy, E. Clementi, E.G. Derouane et J.-M. André, *Chem. Phys. Lett.* **145**, 237 (1988).
- <sup>14</sup> L. Leherste, J.-M. André, D.P. Vercauteren et E.G. Derouane, *J. Mol. Catal.* **54**, 426 (1989).
- <sup>15</sup> L. Leherste, J.-M. André, E.G. Derouane et D.P. Vercauteren, *Computers Chem.* **15**, 273 (1991).
- <sup>16</sup> R. Chitra et S. Yashonath, *Chem. Phys. Lett.* **234**, 16 (1995).
- <sup>17</sup> P. Demontis, E.S. Fois, A. Gamba, S. Quartieri et G.B. Suffritti, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87**, 1657 (1991).
- <sup>18</sup> G. Schrimpf, M. Schlenkrich, J. Brickmann et P. Bopp, *J. Phys. Chem.* **96**, 7404 (1992).
- <sup>19</sup> F. Delogu, P. Demontis, G.B. Suffritti et A. Tilocca, *Il Nuovo Cimento* **19**, 1665 (1997).
- <sup>20</sup> G. Galli et A. Pasquarello, "First-principles Molecular Dynamics" PP 261-313 dans "Computer Simulation in Chemical Physics" édité par M.P. Allen et D.J. Tildesley, Kluwer Academic Publishers (1993).
- <sup>21</sup> E. Fois, A. Gamba et D. Maric, *Il Nuovo Cimento* **19**, 1679 (1997).
- <sup>22</sup> L. Campana, A. Selloni, J. Weber et A. Goursot, *Il Nuovo Cimento* **19**, 1649 (1997).
- <sup>23</sup> L. Campana, A. Selloni, J. Weber et A. Goursot, *J. Phys. Chem. B* **101**, 9932 (1997).
- <sup>24</sup> Y. Jeanvoine, J.G. Ángyán, G. Kresse et J. Hafner, *J. Phys. Chem. B* **102**, 7307 (1998).
- <sup>25</sup> L. Smith, A.K. Cheetham, R.E. Morris, L. Marchese, J.M. Thomas, P.A. Wright, J. Chen, *Science* **271**, 799 (1996).
- <sup>26</sup> C. Chipot, L.G. Gorb, J.L. Rivail, *J. Phys. Chem.* **98**, 1601 (1994).
- <sup>27</sup> X. Krokidis, V. Goncalves, A. Savin et B. Silvi, *J. Phys. Chem. A* **102**, 5065 (1998).
- <sup>28</sup> C. Gatti, B. Silvi et F. Colonna, *Chem. Phys. Lett.* **247**, 135 (1995).
- <sup>29</sup> E. Nusterer, P. Blöchl and K. Schwartz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **35**, 175 (1996).



## Chapitre 6 : Conclusion

Après une brève introduction présentant les enjeux de ce travail (chapitre 1), nous avons effectué dans le chapitre 2 une présentation de la méthodologie utilisée pour effectuer les calculs présentés dans cet ouvrage. En particulier, nous nous sommes attardé sur les avantages et les inconvénients des ondes planes, qui constituent une base relativement peu usitée dans la communauté des chimistes alors que les physiciens l'utilisent plus couramment.

Dans le chapitre 3, nous avons effectué une étude préliminaire sur différentes phases de silice. Cela nous a tout d'abord permis de régler les paramètres des calculs pour les plus gros systèmes que constituent les zéolithes. Ainsi, nous avons pu estimer la troncature dans la base d'ondes planes nécessaire pour obtenir des résultats intéressants. Nous avons par ailleurs envisagé l'effet des points considérés dans la zone de Brillouin sur nos résultats. Pour de grosses cellules, le seul emploi du point  $\Gamma$  s'avère suffisant, comme il sera redémontré au début du chapitre 4. Les renseignements que nous apporte l'étude de ces systèmes sont que les calculs LDA fournissent de très bons paramètres structuraux pour l'ensemble des systèmes considérés. Ces résultats semblent même meilleurs que ce que nous obtenons lorsque nous incluons des corrections de gradient (calculs GGA). En fait, en étudiant les transitions de phases induites par la pression, nous nous sommes rendu compte que celles-ci étaient bien mieux décrites dans l'approximation GGA que dans l'approximation LDA. La cause semble en être que les différences énergétiques entre les systèmes sont bien mieux décrites en GGA qu'en LDA. Pour un même volume, les calculs LDA et GGA prédisent cependant des arrangements atomiques fort semblables.

Pour le chapitre 4, partant des conclusions découlant du chapitre 3, nous avons choisi d'opter pour une fonctionnelle GGA pour nos calculs sur les zéolithes. Après avoir présenté ces systèmes, nous nous sommes plus particulièrement intéressé à HSAPO-34 et à la chabazite, systèmes de taille raisonnable et pour lesquels nous disposons de nombreuses données expérimentales. Nous avons tout d'abord cherché à évaluer le volume des différents systèmes considérés, ainsi que l'effet de substitutions sur ce même volume. Les résultats sont en bon accord avec l'expérience. Nous avons ensuite cherché à relaxer ces systèmes. La géométrie calculée est, une fois encore, en bon accord avec ce qui est observé expérimentalement. Ces calculs permettent d'envisager chaque site de protonation indépendamment les uns des autres, ce que l'expérience ne permet malheureusement pas. Dans ce

dernier cas, on observe en effet une moyenne entre sites acides et sites non acides pour les différents sites de substitution. En observant de plus près les perturbations introduites par la substitution/protonation, nous pouvons constater que ses effets sont relativement limités dans l'espace. Ainsi, à partir du troisième voisin du site de substitution, nous pouvons considérer que ses répercussions sur les distances sont quasiment négligeables. Par contre, les déformations angulaires sont plus difficiles à appréhender et ne sont pas limitées au voisinage du site de substitution. Nous avons ensuite cherché à calculer des fréquences de vibration OH qui ont l'avantage d'être bien découplées du reste des vibrations du système. Pour cela, nous avons utilisé une méthode permettant d'estimer l'anharmonicité et qui est présentée au chapitre 4. Cette méthode reproduit correctement les fréquences observées expérimentalement, et en particulier le décalage entre les fréquences des différents sites de substitution, ce qui confirme leur attribution expérimentale. A la fin de ce chapitre, nous avons essayé de comparer les résultats fournis entre des calculs à base d'ondes planes et des calculs utilisant une base localisée (gaussiennes). Les résultats sont concluants mais, pour l'étude du système interagissant avec une molécule de CO, ils sont plus mitigés. Il semblerait que l'utilisation d'une fonctionnelle offrant une meilleure description des interactions faibles (dispersion) soit nécessaire à l'avenir.

Dans le chapitre 5, les systèmes étudiés au chapitre précédent sont à présent traités à l'aide de la dynamique moléculaire *ab initio*. Dans le système HSAPO-34, pour lequel on observe expérimentalement des molécules d'eau protonées (site O<sub>1</sub>) et des molécules d'eau non protonées (site O<sub>2</sub>), les résultats sont très intéressants. Une première dynamique moléculaire sur le système monohydraté n'a révélé aucune tendance du proton à être transféré sur la molécule d'eau, et ce quel que soit le site considéré. Par contre, si nous introduisons une seconde molécule d'eau dans le système, celle-ci a pour effet d'augmenter la basicité de la première molécule d'eau et dans ce cas, les transferts du proton sur la molécule d'eau sont fréquents mais sont toujours suivis d'un retour rapide sur le site acide de la zéolithe. L'ajout d'une seconde molécule d'eau dans le système a pour but de mimer le désordre local au sein du système réel, pour lequel nous pouvons très bien assister à des effets coopératifs entre deux sites de substitution différents de deux cellules voisines. De telles particularités ne peuvent pas être simulées avec notre modèle théorique qui est complètement périodique. Une solution pourrait consister à décrire le système réel par deux cellules comportant 3 sites de substitutions. Outre le fait qu'un tel système allongerait de façon considérable le temps de calcul, le nombre de combinaisons de sites de substitution et de sites de protonation envisageable devient vite considérable. Ajouter une seconde molécule d'eau est une manière commode de reproduire approximativement un tel comportement. A partir des dynamiques obtenues, nous avons pu tirer des moyennes qui ont confirmé les observations faites lors du chapitre 4. Par ailleurs, une simple estimation de fréquence à partir de si courtes trajectoires reproduit qualitativement le décalage de fréquence de vibration OH observé lors de l'hydratation. Les fonctions de distribution radiales permettent d'appréhender la localisation de l'eau au sein de la cellule au cours de la dynamique ; nous

pouvons constater que la première molécule d'eau, qui se trouve au voisinage du site acide, est plutôt confinée à proximité de celui-ci alors que la seconde se révèle beaucoup plus mobile.

Nous avons déjà souligné les intérêts que présentent l'utilisation de calculs *ab initio*. Ceux-ci permettent notamment, dans la plupart des cas, la modélisation de systèmes très divers dans des conditions très variées, sans faire d'hypothèses particulières qui se révéleraient contraignantes. Les calculs présentés dans ce mémoire utilisent probablement l'une des approches la plus rigoureuse et détaillée qui soit. Cela se traduit également par les ressources informatiques que ce travail a demandé.

Il faut cependant bien voir là que cette approche ne rend nullement caduque les autres approches précédemment effectuées, bien au contraire. Ce niveau de calcul autorise la confirmation ou l'infirmité de modélisation plus sommaires, permettant ainsi de distinguer les paramètres essentiels à une bonne description des phénomènes impliqués.

A la lumière de ce travail, plusieurs développements ultérieurs peuvent être envisagés : nous pourrions tout d'abord chercher à introduire une fonctionnelle plus élaborée, pour laquelle le terme d'échange soit pris en compte de façon exacte. Cela semble nécessaire si l'on souhaite traiter des systèmes pour lesquels l'énergie de dispersion constitue un terme prépondérant.

Nous envisageons également de poursuivre les dynamiques qui tournent encore actuellement, afin d'améliorer la statistique de notre étude, puis d'étudier des systèmes de taille plus conséquente. Avec l'amélioration constante des ordinateurs, les systèmes qui n'étaient pas envisageables au début de ces travaux devraient être traitables d'ici quelques années. L'étude de réactivité devrait également être envisageable dans les applications futures. La récente possibilité d'étudier des états de transition avec VASP augmente encore la gamme d'applications de ce remarquable programme. Cependant, une telle étude ne pourra se faire que conjointement avec des expérimentateurs. Ceux-ci devront clairement exposer leurs connaissances actuelles sur le système étudié et les propriétés recherchées afin que le théoricien puisse modéliser en toute connaissance de cause le système expérimental. Le rideau du secret qui entoure encore actuellement nombre de catalyseurs industriels ne rend malheureusement pas cette tâche aisée.



Articles déjà publiés portant sur ces travaux :

- **Brønsted Acid Sites in HSAPO-34 and Chabazite: An ab initio Structural Study.**  
Y. Jeanvoine, J.G. Ángyán, G. Kresse et J. Hafner  
J. Phys. Chem. B **102**, N 29 - P 5573-5580 (1998).
  
- **On the Nature of Water Interacting with Brønsted Acidic Sites. Ab initio Molecular Dynamics Study of Hydrated HSAPO-34.**  
Y. Jeanvoine, J.G. Ángyán, G. Kresse et J. Hafner  
J. Phys. Chem. B **102**, N 38 - 7307-7310 (1998)



# Brønsted Acid Sites in HSAPO-34 and Chabazite: An Ab Initio Structural Study

Yannick Jeanvoine and János G. Ángyán\*

Laboratoire de Chimie Théorique, Université Henri Poincaré, UMR CNRS No. 7565, Institut Nancéien de Chimie Moléculaire, B.P. 239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

Georg Kresse and Jürgen Hafner

Institut für Theoretische Physik, Technische Universität Wien, Wiedner Hauptstrasse 8-10, A-1040, Vienna, Austria

Received: November 26, 1997

The structure of Brønsted acid sites and the effects of the Al  $\rightarrow$  Si and Si  $\rightarrow$  P substitution in chabazite and AlPO<sub>4</sub>-34 frameworks, respectively, have been studied by ab initio plane-wave calculations on periodic models. Geometry distortions remain well localized to the nearest neighborhood of the Brønsted acid site. The Si–O(H) and Al–O(H) distances of the common Si–O(H)–Al moiety are significantly different in the two kinds of materials. Calculated OH stretching frequencies of acidic protons, which could be assigned to the low- and high-frequency OH bands, in agreement with experimental infrared spectra of H-SSZ-13 (high silica chabazite) and HSAPO-34, correlate with OH bond lengths and Si–O(H)–Al angles.

## 1. Introduction

Zeolites are microporous solids with remarkable catalytic and adsorption properties, which lend them an outstanding technological importance, mainly in the field of separation and catalysis. Natural zeolites are crystalline aluminosilicates with complex framework structures, containing various arrangements of cages and channels, which can include molecules of different size in a highly specific manner. Recent progress in zeolite synthesis led to the discovery of new frameworks as well as to a considerable diversification in the composition of zeolitic materials, like Ti-, Ga-, B-, and Fe-containing zeolites and aluminophosphates.<sup>1</sup>

The Si/Al ratio is a crucial factor to characterize the chemical properties of zeolites. If zeolites were purely siliceous (Si/Al =  $\infty$ ); i.e., if they were just modifications of silica, SiO<sub>2</sub>, the framework would be neutral and chemically inert. Substitution of Si atoms by Al creates negative charge on the framework, compensated either by cations sitting inside the channels and cages or by protons bonded to framework oxygens and acting as Brønsted acids. Analogous Brønsted sites are formed in Si-substituted aluminophosphates (SAPOs) where some of the framework P atoms are replaced by Si. Acid sites in both types of materials play a major role in the mechanism of catalytic activity, and therefore their modeling at an atomistic level is crucial to understand their functioning.

Various theoretical approaches are available to predict geometrical parameters of zeolites and their catalytic sites. These methods have been thoroughly reviewed by Sauer<sup>2</sup> up to 1988 and by Sauer et al.<sup>3</sup> up to 1994. The simplest possible models consist of a small subset of atoms representing a fragment of the zeolite, usually terminated by H atoms. Although these cluster (or prototype molecule) models raise several problems, like that of treating properly the atoms at the boundary of the fragment or the neglect of long-range interactions as well as the effect of the zeolite cage atoms, they have the major

advantage of being amenable to high-quality electronic structure calculations.<sup>3</sup> Long-range and/or cage effects can be partially reintroduced in cluster models by more or less sophisticated embedding techniques; see e.g. refs 4–7. In this respect, fully periodical three-dimensional models of zeolites seem to provide a more satisfactory description of zeolitic systems. Such models can be treated either by empirical potential functions<sup>8–10</sup> or by periodic Hartree–Fock<sup>11</sup> as well as density-functional calculations using plane-wave basis and pseudopotentials.<sup>12–14</sup> Note, however, that periodical models are not completely faithful to the physical reality in zeolites, where the distribution of substitution sites on the framework atoms usually does not follow a strictly periodical long-range order.

Precise structural features of the Brønsted acid sites are difficult to obtain experimentally since they are present only at low concentrations and appear in a disordered manner on equivalent framework sites. While neutron diffraction experiments on deuterated samples can give direct information about OH bonds, the distances and angles between protonated oxygens and their T-atom neighbors reflect only averages. Ab initio theoretical calculations provide a unique tool to obtain precise geometrical parameters of the true local structure.

The silicoaluminophosphate analogue of the aluminosilicate mineral chabazite, HSAPO-34, is an efficient catalyst with industrial applications in methanol conversion to light olefins.<sup>15</sup> Dehydrated H-SSZ-13, the high-silica form of chabazite, as well as HSAPO-34 have been the subject of recent structural and spectroscopic studies,<sup>16,17</sup> providing a detailed experimental characterization of the Brønsted acid sites in both materials.

Periodic models of these two systems have been studied recently using ab initio density functional approach by Shah, Gale, and Payne.<sup>12,18,19</sup> These authors characterized and compared possible acid sites in both systems.<sup>19</sup> On the basis of the optimized structure of zeolite–methanol complexes, they concluded that chabazite is probably more acidic than HSAPO-34.<sup>18</sup> Sastre et al. investigated the distribution of substitution sites in HSAPO-34 and HSAPO-5 by lattice energy calculations

\* Corresponding author.

using empirical shell model,<sup>20</sup> attempting a geometrical and spectroscopical characterization of the bridged hydroxyls as well. In spite of the great value of these works, it seemed to be necessary to reinvestigate these systems in the light of the most recent experimental data by a powerful *ab initio* density-functional approach using ultrasoft pseudopotentials and plane-wave (PW) basis set. Our aim was not only to reproduce the major experimental data on these systems, but also to complete them by providing a structural and spectroscopical characterization of the Brønsted acid sites and their neighborhoods. In addition to the structure of bridged hydroxyl sites, propagation of geometrical distortions over consecutive shells of neighbors in the zeolite framework has been analyzed too. OH vibrational frequencies were calculated both in harmonic and anharmonic approximations and they were confronted with available experimental data.

In the case of hydrated HSAPO-34, experimental evidences have been reported concerning the proton (deuterium) transfer from the Brønsted acid site to adsorbed water molecules.<sup>21</sup> The dynamics of the proton transfer between HSAPO-34 and water, for which the better understanding of the intrinsic properties of the acid sites is of crucial importance, will be discussed in a forthcoming paper.<sup>22</sup>

## 2. Methods

*Ab initio* total energy calculations have been performed using the Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP).<sup>23–26</sup> The Kohn–Sham equations of the local-density approximation (LDA), using the exchange–correlation functional proposed by Perdew and Zunger,<sup>27</sup> corrected for nonlocality in the generalized gradient approximation (GGA) in the formulation of Perdew and Wang<sup>28,29</sup> (denoted in the following as PZPW91) have been solved variationally in a plane-wave basis set with an efficient iterative algorithm, based on the minimization of the norm of the residual vector to each eigenstate and on an effective charge-density mixing. The electron–core interactions were described by ultrasoft pseudopotentials,<sup>30,31</sup> which allowed us to use a relatively small cutoff of  $E_c = 300$  eV. The structural results were found to be stable with respect to the increase of the plane-wave cutoff. The augmentation charges were expanded in a plane-wave basis set with a cutoff of 900 eV.

The Brillouin-zone sampling was restricted to the  $\Gamma$ -point. Test calculations, discussed in section 4A, using a grid of  $2 \times 2 \times 2$  special  $k$  points according to the Monkhorst-Pack scheme,<sup>32</sup> confirmed that  $\Gamma$ -point calculations are sufficiently precise to obtain converged structures.

In order to avoid problems related to the incompleteness of the plane wave basis with respect to volume variations (Pulay stress<sup>33</sup>), complete structural relaxations were done in two steps. First, a series of relaxations was performed by optimizing the cell shape and fractional atomic coordinates at different fixed values of the volume, leading to an energy–volume,  $E(V)$ , curve. The relaxations were done by a quasi-Newton algorithm, using analytical forces. Structural parameters have been considered as converged when the forces on the atoms were less than  $0.03$  eV  $\text{\AA}^{-1}$ . In a second step, the minimum of the energy–volume curve was determined by a polynomial fit and the final structural parameters were refined in a further fixed-volume relaxation at the optimal volume. In order to characterize angular deformations near the substitution and protonation sites, natural internal coordinates according to the definition of Pulay and co-workers<sup>34</sup> were generated by the INTCOR program<sup>35</sup> for subsets of atoms isolated from the periodical model.

Vibrational analysis has been limited to the OH stretching mode, which is perhaps the experimentally best understood

feature in the infrared spectrum of zeolites. Calculation of the OH vibrational frequencies is facilitated by the fact that this mode can be considered as a pure one,<sup>36</sup> uncoupled from the rest of the motions of the zeolite structure. Harmonic OH frequencies ( $\omega_h$ ) were obtained as the first numerical derivatives of the analytical forces calculated at small positive and negative deformations of the OH bond. The reduced mass for the OH mode was calculated from standard atomic masses:  $m_O = 15.994\ 911$  and  $m_H = 1.007\ 830$  amu.

Anharmonic OH frequencies were obtained by a procedure described in ref 36. The OH potential energy curves have been fitted by a sixth-order polynomial in the interval from  $r_0 - 0.2$  to  $r_0 + 0.3$   $\text{\AA}$  around the equilibrium bond length,  $r_0$ . The lowest vibrational levels were calculated from the numerical solution of the one-dimensional nuclear Schrödinger equation using the method of ref 37 as implemented in the program ANHARM.<sup>38</sup> The anharmonicity constants,  $\omega_e x_e$ , were calculated from the two lowest transition frequencies:

$$2\omega_e x_e = 2\omega_{01} - \omega_{02} \quad (1)$$

and the corresponding harmonic frequencies were obtained from the relation

$$\omega_e = \omega_{01} + 2\omega_e x_e$$

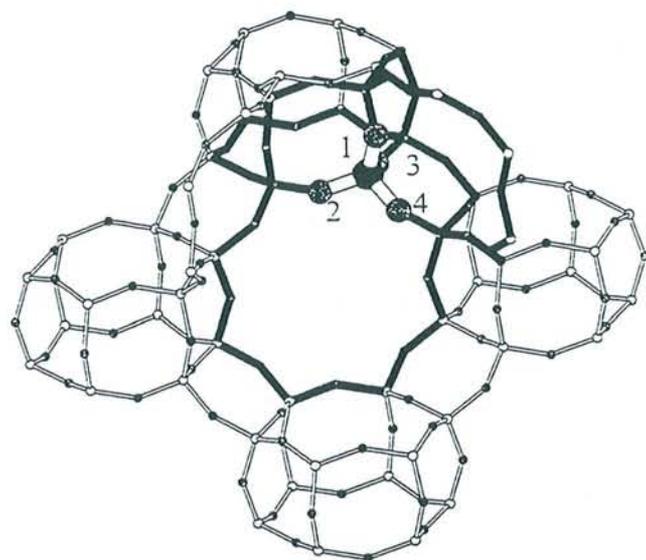
This determination of the anharmonicity, which follows the same principles as the procedure used by experimentalists, is based on the assumption that the OH potential curve can be described by a Morse function. Although this is true to a good approximation for the OH bond, slight differences of the harmonic frequencies,  $\omega_h$  and  $\omega_e$ , may be observed. If the OH potential energy curves are calculated with a higher, 400 eV cutoff, the resulting frequencies are shifted by a constant value of  $50\text{--}55$   $\text{cm}^{-1}$ , without changing appreciably the anharmonicities. Since the experimental difference of the OH bands associated to different protonation sites is in the order of  $25\text{--}30$   $\text{cm}^{-1}$ , the frequency calculations were done with this higher cutoff.

## 3. Structural Models

Precise experimental determination of the structure of zeolites is quite difficult because of several obstacles. It is not common to have zeolite single crystals of sufficient size; therefore, most of the structures have been determined by powder diffraction.<sup>39</sup> Even if atomic positions can be found using a good initial guess of the framework structure, little is known about the occupancy of the tetrahedral (T) sites by Si, Al, or P. In fact, these atoms are almost isoelectronic and their distribution on the framework is disordered. Exceptions, like natrolite,<sup>40</sup> are rare. Most of the available crystal structures correspond to average framework geometries, where the nature of the T (tetrahedral) atoms cannot be specified from experimental sources. Direct observation of the Brønsted acid sites is possible by neutron diffraction experiments on deuterated samples.<sup>16,17</sup> However, since protons (deuterons) are distributed among symmetry-equivalent protonation sites, it is impossible to measure the amplitude of the local geometry distortions due to T-atom substitution and protonation.

The chabazite framework, common in the aluminosilicate H-SSZ-13 and silicoaluminophosphate, HSAPO-34 belongs to the trigonal system. Their structures can be described either in a hexagonal lattice, containing 48 T atoms, or in a rhombohedral one, which contains 12 T atoms per unit cell (12 Si for the siliceous model of chabazite, and 6 Al and 6 P for  $\text{AlPO}_4\text{-34}$ ). The rhombohedral lattice, comprising a hexagonal prism of 12

## Brønsted Acid Sites in HSAPO-34 and Chabazite



**Figure 1.** Framework structure of chabazite and SAPO-34 with the four distinct oxygen sites, participating in rings of different sizes. The tetrahedral sites are occupied by Si in the purely siliceous chabazite, while in  $\text{AlPO}_4$ -34 the P and Al cations are distributed regularly.

T atoms, is more appropriate for electronic structure calculations. Figure 1 shows approximately four rhombohedral unit cells (corresponding more-or-less to one hexagonal cell) to illustrate the three possible types of rings, involving 4, 6, and 8 O-atoms. In the absence of Al—Si or Si—P substitutions, all tetrahedral atoms are equivalent. The four nonequivalent oxygen sites, as represented in Figure 1, can be distinguished according to their participation in different rings of the framework. The oxygen O(1) belongs to two 4-O rings and one 8-O ring; O(2) belongs to one 4-O, one 6-O, and one 8-O ring; O(3) belongs to two 4-O and one 6-O rings; and finally O(4) participates in one 4-O and two 8-O rings.

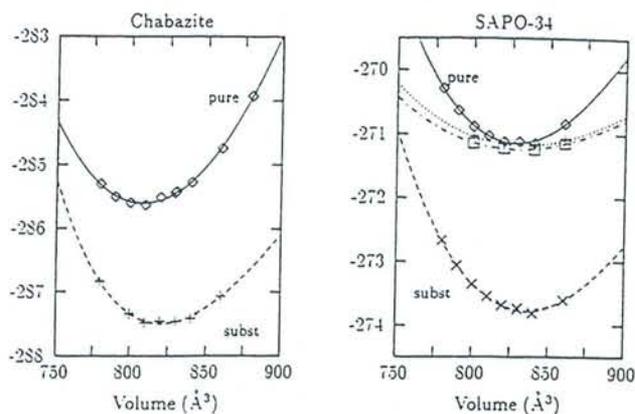
The space group of the purely siliceous chabazite is  $R\bar{3}m$ , while in its aluminophosphate analogue, the alternation of Al and P atoms destroys the mirror plane, and leads to the space group  $R\bar{3}$ . A single Al—Si substitution in the chabazite framework, corresponding approximately to the material H-SSZ-13,<sup>17,41</sup> or a Si—P substitution in  $\text{AlPO}_4$ -34, leading to the HSAPO-34<sup>16,21</sup> lowers the symmetry to  $P1$ . Four distinct models can be constructed for both materials by a single substitution followed by the protonation of one of the nonequivalent oxygens adjacent to the substituted T atom.

#### 4. Results and Discussion

**A. Volume Relaxations.** Full relaxation, involving the optimization of the atomic coordinates, of the cell shape as well as of the cell volume, has been accomplished for the  $\text{AlPO}_4$ -34 structure by the two-step procedure described in section 2. The minimum of the energy—volume curve (dotted line in Figure 2b) was found at  $832.4 \text{ \AA}^3$ . The corresponding bulk modulus ( $K_0 = 32 \text{ GPa}$ ) has been obtained from a Burch-Murnaghan fit to the  $E(V)$  curve. Extending the Brillouin-zone sampling in these calculations from the  $\Gamma$  point to special  $k$  points on a  $2 \times 2 \times 2$  grid according to the Monkhorst-Pack scheme had a small effect on the equilibrium volume ( $829.6 \text{ \AA}^3$ ) and the fractional coordinates as well as the cell shape changed only slightly. This demonstrates that  $\Gamma$ -point calculations are satisfactory for structural studies in this system.

We have attempted also to estimate the equilibrium volume by an approximate procedure, based on a energy—volume

## J. Phys. Chem. B, Vol. 102, No. 29, 1998 5575



**Figure 2.** Total energy (eV) as a function of the unit cell volume for chabazite and SAPO-34. Full lines: energy of the ideal structure at different volumes calculated with fractional coordinates reported in Table 1. Dashed lines: energy of the O(1)-substituted model calculated at different volumes calculated with the fractional coordinates optimized at the experimental cell parameters. Dotted line: energy of the fully relaxed  $\text{AlPO}_4$ -34 at different volumes. In the case of  $\text{AlPO}_4$ -34 the potential energy curve calculated with a  $2 \times 2 \times 2$  mesh of  $k$  points is displayed also (squares). In order to represent both systems on the same energy scale the curves of the ideal  $\text{AlPO}_4$ -34 structure have been shifted downward by 2.0 eV.

relationship resulting from single energy calculations at different volumes, while keeping the cell shape and fractional coordinates fixed.<sup>14</sup> Although such an approximate  $E(V)$  relationship (full curves in Figure 2) cannot be considered as an equation of state, the resulting optimal volume ( $828.0 \text{ \AA}^3$ ) agrees very well with the true equilibrium value obtained after full relaxation of all degrees of freedom. The equilibrium volume of the siliceous chabazite has been estimated by a similar approximation to be  $807.9 \text{ \AA}^3$ . The same simplified procedure has been used to determine the effect of substitution on the equilibrium volumes. For both systems, a single substitution per unit cell leads to a slight increase of the volume, by about  $10 \text{ \AA}^3$  ( $820.8 \text{ \AA}^3$  for chabazite,  $836.0 \text{ \AA}^3$  for HSAPO-34). This trend seems to correspond well to experimentally observed volume changes between siliceous zeolites and their substituted forms.<sup>42</sup>

The experimental volume of the dehydrated HSAPO-34<sup>16</sup> is  $822.4 \text{ \AA}^3$ , while that of the hydrated sample<sup>21</sup> is  $820.2 \text{ \AA}^3$ ; both are slightly smaller than the theoretical prediction ( $832.4 \text{ \AA}^3$ ). In the case of chabazite we can compare the theoretical estimate ( $807.9 \text{ \AA}^3$ ) with the experimental values for the high-silica forms SSZ-13<sup>41</sup> ( $796.0 \text{ \AA}^3$ ) and H-SSZ-13<sup>17</sup> ( $792.3 \text{ \AA}^3$ ), both smaller than the theoretical predictions by about  $10 \text{ \AA}^3$ . This behavior is probably related to a systematic error of the generalized gradient approximation (GGA), which has the tendency to overestimate equilibrium volumes, as observed in the case of silica modifications.<sup>43</sup>

Earlier shell model optimizations of the cell parameters of purely siliceous chabazite<sup>12</sup> and of  $\text{AlPO}_4$ -34<sup>20</sup> lead to smaller unit cell volumes ( $766.6$  and  $792.7 \text{ \AA}^3$ , respectively), while similar calculations on monosubstituted chabazite models<sup>44</sup> lead to similar (around  $820 \text{ \AA}^3$ ) unit cell volumes with respect to the experimental data. Fractional coordinates of the purely siliceous chabazite and of the pure aluminophosphate,  $\text{AlPO}_4$ -34, obtained at the experimental unit cell parameters, corresponding to volumes of  $820.2$  and  $796.0 \text{ \AA}^3$ , are reported in Table 1. These parameters, which were held fixed during the optimization of substituted structures too, were taken from refs 21 and 41 for  $\text{AlPO}_4$ -34 and chabazite, respectively, and they are very close to those obtained in recent neutron diffraction measurements.<sup>16,17</sup>

TABLE 1: Optimized Fractional Coordinates of Siliceous Chabazite and of AlPO<sub>4</sub>-34 Calculated at the Experimental Lattice Parameters<sup>a</sup>

chabazite				AlPO <sub>4</sub> -34			
atom	x	y	z	atom	x	y	z
Si	0.605 59	0.834 16	0.376 18	Al	0.622 40	0.166 64	0.398 08
				P	0.622 23	0.388 47	0.166 13
O(1)	0.755 67	0.244 33	0.500 00	O(1)	0.249 35	0.512 89	0.764 35
O(2)	0.651 34	0.348 66	0.000 00	O(2)	0.393 61	0.750 24	0.759 55
O(3)	0.750 60	0.750 60	0.393 77	O(3)	0.536 18	0.823 49	0.516 98
O(4)	0.523 23	0.523 23	0.830 49	O(4)	0.651 14	0.990 04	0.351 76

<sup>a</sup> For chabazite the space group is  $R\bar{3}m$  with  $a = 9.291$  Å and  $\alpha = 93.92^\circ$  and the space group is  $R\bar{3}$  with  $a = 9.389$  Å and  $\alpha = 94.33^\circ$  for the aluminophosphate analogue. Complete lists of the optimized fractional coordinates for the four monosubstituted protonated chabazite and HSAPO-34 models are available.<sup>34</sup>

TABLE 2: Geometry of the Purely Siliceous Chabazite (T = Si) and the Effect of Al — Si Substitution (T = Al) on the Geometrical Parameters<sup>a</sup>

	exp	ideal	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)
T—O(1)	1.617	1.616	1.904	1.691	1.692	1.700
T—O(2)	1.600	1.605	1.659	1.876	1.685	1.694
T—O(3)	1.615	1.612	1.693	1.705	1.938	1.693
T—O(4)	1.613	1.612	1.689	1.696	1.665	1.876
Si(1)—O(1)	1.617	1.616	1.702	1.580	1.577	1.581
Si(2)—O(2)	1.600	1.605	1.557	1.697	1.572	1.572
Si(3)—O(3)	1.615	1.612	1.579	1.586	1.714	1.584
Si(4)—O(4)	1.615	1.612	1.576	1.576	1.557	1.701
$\angle$ T—O(1)—Si(1)	144.7	154.1	132.9	146.1	146.2	137.9
$\angle$ T—O(2)—Si(2)	149.4	150.6	160.6	136.8	150.3	142.7
$\angle$ T—O(3)—Si(3)	147.8	150.2	151.9	142.3	135.2	145.2
$\angle$ T—O(4)—Si(4)	150.0	144.1	139.4	136.9	148.4	135.2
$\angle$ O(1)—T—O(2)	110.3	109.7	105.0	107.4	120.1	113.5
$\angle$ O(1)—T—O(3)	110.2	109.0	104.7	116.0	104.9	116.6
$\angle$ O(1)—T—O(4)	107.9	111.8	95.3	115.9	114.1	107.0
$\angle$ O(2)—T—O(3)	109.7	109.5	114.3	104.2	95.4	114.7
$\angle$ O(2)—T—O(4)	108.4	107.9	114.5	94.7	113.0	94.3
$\angle$ O(3)—T—O(4)	110.2	108.9	119.4	115.2	106.0	107.9
sym. def.(T)		-0.9	16.7	13.4	16.5	13.7
asym. def.1(T)		0.5	-0.8	-0.4	2.5	-0.5
asym. def.2(T)		-0.1	-1.9	-1.9	-0.2	-0.1
rock.1(T)		2.3	4.5	3.9	3.5	4.6
rock.2(T)		0.4	-4.9	-5.1	-5.5	4.2
sym.def. Si(1)		-0.9	9.7	-2.7	-3.8	-3.8
sym.def. Si(2)		0.6	-1.8	10.6	-0.1	-1.4
sym.def. Si(3)		1.2	-1.8	-2.3	8.8	-1.6
sym.def. Si(4)		-0.9	-0.4	-1.6	-0.6	10.9

<sup>a</sup> The structures are denoted by the label of the protonated oxygen. The oxygen atoms are numbered according to Figure 1, and the Si atoms are denoted corresponding to the label of the oxygen they are attached to. The experimental data are taken from the neutron diffraction study of the high-silica H-SSZ-13 material.<sup>17</sup>

**B. Structure of Ideal and Substituted Systems.** Optimized internal coordinates of the ideal and substituted chabazite and SAPO-34 materials are collected in Tables 2 and 3, where they are compared with the recent experimental data on H-SSZ-13<sup>17</sup> and HSAPO-34.<sup>16</sup> In order to compensate the systematic overestimation of equilibrium volumes by GGA, the reported calculations on the ideal siliceous chabazite and AlPO<sub>4</sub>-34, as well as for the four monosubstituted H-SSZ-13 (chabazite) and HSAPO-34 models, were done at the experimental unit cell parameters. The experimental equivalence of the crystallographic axes has been maintained even in the protonated models. Optimizations including cell shape relaxation for the O(1) protonated HSAPO-34 model showed that the effect of this latter constraint is very small: the largest bond length deviations are in the order of 0.004 Å.

The Si—O bond lengths in the siliceous chabazite are between 1.605 and 1.616 Å, close to the experimentally observed range

TABLE 3: Geometry of the Ideal Aluminophosphate AlPO<sub>4</sub>-34 (T = P) and the Effect of Si — P Substitution (T = Si) on the Geometrical Parameters<sup>a</sup>

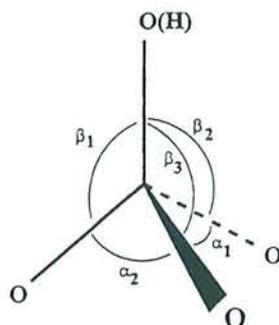
	exp	ideal	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)
T—O(1)	1.510	1.536	1.782	1.573	1.571	1.575
T—O(2)	1.548	1.526	1.556	1.760	1.565	1.571
T—O(3)	1.482	1.539	1.578	1.581	1.792	1.571
T—O(4)	1.596	1.528	1.564	1.574	1.558	1.756
Al(1)—O(1)	1.699	1.744	1.828	1.705	1.696	1.700
Al(2)—O(2)	1.666	1.727	1.682	1.817	1.686	1.687
Al(3)—O(3)	1.822	1.747	1.706	1.708	1.828	1.709
Al(4)—O(4)	1.708	1.728	1.679	1.689	1.675	1.812
$\angle$ T—O(1)—Al(1)	145.4	151.2	130.7	144.3	152.1	140.9
$\angle$ T—O(2)—Al(2)	148.3	147.8	154.6	134.1	147.6	144.3
$\angle$ T—O(3)—Al(3)	148.3	147.5	148.3	147.9	138.9	154.1
$\angle$ T—O(4)—Al(4)	152.1	145.4	151.0	142.5	148.3	134.0
$\angle$ O(1)—T—O(2)	108.8	111.1	105.6	105.1	116.7	113.0
$\angle$ O(1)—T—O(3)	111.5	110.2	103.9	113.1	104.6	114.4
$\angle$ O(1)—T—O(4)	108.2	108.6	99.7	116.1	114.9	105.5
$\angle$ O(2)—T—O(3)	109.9	108.3	113.4	106.3	98.2	117.0
$\angle$ O(2)—T—O(4)	106.9	107.7	114.3	98.1	113.7	100.4
$\angle$ O(3)—T—O(4)	111.4	111.0	117.5	115.8	106.1	104.3
sym. def.(T)		-0.9	14.5	14.5	14.9	14.0
asym. def.1(T)		-1.7	-1.4	1.4	1.9	2.7
asym. def.2(T)		1.7	-3.2	-1.9	0.9	1.0
rock.1(T)		0.5	1.0	3.81	3.80	2.6
rock.2(T)		1.9	-4.0	-4.9	-4.5	-2.8
sym.def. Al(1)		-1.7	7.3	-4.8	-6.1	-4.2
sym.def. Al(2)		1.3	-2.0	10.3	2.4	0.6
sym.def. Al(3)		-0.1	-3.0	-3.6	8.7	-3.3
sym.def. Al(4)		0.5	1.8	-0.1	0.4	10.1

<sup>a</sup> The structures are denoted by the label of the protonated oxygen. The oxygen atoms are numbered according to Figure 1, and the Al atoms are denoted corresponding to the label of the oxygen they are attached to. The experimental data are taken from the neutron diffraction study of the dehydrated HSAPO-34.<sup>16</sup>

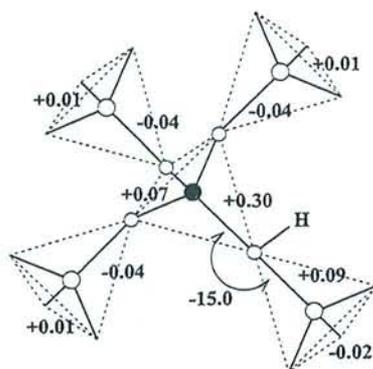
of Si—O bond lengths (1.602–1.614 Å) in simple silica phases. The P—O and Al—O distances in the AlPO<sub>4</sub>-34 are between 1.526 and 1.539 Å and 1.727–1.747 Å, respectively, slightly longer than the experimental bond lengths (1.521–1.524 and 1.734–1.739 Å)<sup>45</sup> in berlinite, the aluminophosphate analogue of  $\alpha$ -quartz.

The T—O—T' bond angles are in the range of 144°–154° in both systems. The SiO<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub>, and AlO<sub>4</sub> tetrahedra are only slightly distorted from the ideal shape in the unsubstituted structures, as can be judged from the O—T—O bond angles (109.5° ± 2.0°), and from the set of natural deformation coordinates, defined as appropriate linear combinations of the six O—T—O angles (cf. Figure 3).

The optimized bond lengths of the purely siliceous chabazite model are in good agreement with the experimental data for H-SSZ-13. In this system, acid sites are present in low concentration (0.7 substitutions per rhombohedral unit cell), and therefore they do not perturb appreciably the observed average framework geometry. Direct comparison is less straightforward between the optimized structure for the ideal AlPO<sub>4</sub>-34 and the experimental geometry of HSAPO-34. In the latter case, acid sites occur in a higher concentration (1.32 per unit cell), and consequently the average structure measured by diffraction techniques is perturbed significantly. This is reflected by an elongation of the P—O bonds involving the proton acceptor O(2) and O(4) sites with respect to the two other P—O bonds, and also as compared to the theoretical bond lengths of the unsubstituted model. Experimental distances around the site O(3) seem to be somewhat puzzling: the P/Si—O(3) bond is even shorter than the smallest P—O distance calculated for the idealized model, while the Al—O(3) bond is almost as long as the optimized Al—O distance in the protonated model. This



**Figure 3.** Natural internal coordinates describing angular deformations around a tetrahedral atom. The bond to the protonated oxygen is considered as the approximate  $C_3$  axis of the 5-atom fragment and the five nonredundant deformation coordinates are defined by the  $\alpha$  and  $\beta$  angles defined on the figure: sym.def. =  $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 - \beta_1 - \beta_2 - \beta_3$ ; asym.def.1 =  $2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3$ ; asym.def.2 =  $\alpha_2 - \alpha_3$ ; rock.1 =  $2\beta_1 - \beta_2 - \beta_3$ ; rock.2 =  $\beta_2 - \beta_3$ .



**Figure 4.** Approximative trends of geometry deformation in a zeolite framework due to the substitution and protonation on the geometry of the first few shells of atoms around the central substitution site, marked by dark color.

behavior can probably be attributed to the presence of strong correlations in the Rietveld refinement of the pseudo-centric HSAPO-34 structure, explaining the unusually large spread of bond distances.<sup>46</sup>

The calculated T–O–T' bond angles around O(2) and O(3) agree with experiment for both systems within 2°. Theoretical predictions of 150°–155° and 145° for angles around O(1) and O(4) atoms, respectively, are in apparent contradiction with experimental values of 145° and 150° in both systems. Plane wave optimizations of Shah et al.<sup>19</sup> and shell-model relaxations of Sastre<sup>20</sup> yield O(1) and O(4) angles which are similar to the results of our calculations.

Simultaneous substitution of a tetrahedral atom and protonation on one of the adjacent oxygen sites induces distortions of the framework geometry. Although the amplitude of these distortions is somewhat smaller in HSAPO-34 than in chabazite, general trends of structural deformations are similar in both systems. The local geometrical features of the common Al–O(H)–Si moiety in chabazite and in HSAPO-34 will be discussed in more detail in section 4; here we concentrate on the trends of framework deformations summarized schematically in Figure 4.

The amplitude of the changes decreases with increasing distance from the site of the perturbation caused by substitution and protonation. One can observe the opposing phases of variations in consecutive shells of chemical bonds, which is a consequence of the bond order conservation rule, as has been pointed out by van Santen and Kramer.<sup>47</sup> The geometry deformations become negligible from the third shell with respect to the protonation site.

The largest deformation occurs around the substituted T atom. Substitution of Si in chabazite or P in HSAPO-34 leads to an expansion of the corresponding tetrahedron, accompanied by a deformation of its shape as a consequence of the protonation at one of the corners. The lengthening of the T–O(H) bond is considerable: 0.30 Å for chabazite and 0.25 Å for HSAPO-34. The other three T–O bonds of the central tetrahedron change much less: by 0.06–0.09 Å for chabazite and by 0.03–0.04 Å for HSAPO-34. The main contribution to the angular deformations of the central tetrahedron can be described in terms of natural coordinates defined in Figure 3 as a symmetric deformation of about 15°. The rocking and asymmetric deformation components are much smaller, practically negligible.

Among the four tetrahedra constituting the first neighbors of the substitution site, the one which shares the protonated oxygen is distorted the most significantly. This particular T'–O(H) distance increases upon protonation by 0.08–0.10 Å in both systems, while the other three T'–O bonds of the same tetrahedron shrink by 0.03 Å in chabazite and by 0.02 Å in HSAPO-34. Angular deformations are dominated by a symmetric contribution of about 10°. In the three other first-neighbor tetrahedra the T'–O distances to the oxygen shared with the central tetrahedron shrink by 0.04–0.05 Å according to the bond order conservation rule.

Among the T–O–T angles describing the bending of the corner sharing tetrahedra, the most important deformation occurs at the protonated oxygen, whose angle decreases by 10–20°, while the remaining T–O–T angles are deformed by 0–10°. The behavior of the O(4) protonation site is quite particular in this respect for both systems. The deformation is not localized to the T–O(4)–T' angle, but it is shared with other bond angles, like T–O(1)–T' and T–O(2)–T', which participate in the easily deformable 8-O rings (cf. Figure 1).

Symmetric deformations of the second-shell tetrahedra are large, about +10°, in the proximity of the protonation site. There is a small but significant negative deformation up to –6° for the tetrahedra T<sub>1</sub> and T<sub>3</sub>, which participate in two 4-O rings. For the other two tetrahedra T<sub>2</sub> and T<sub>4</sub>, participating in two larger six- and/or eight-membered rings, the absolute value of the symmetric deformation is quite small (less than 2.5°) and it may be either positive or negative. This example demonstrates the role of topological constraints in the preferred deformation paths of the zeolite framework.

**C. Relative Stability of the Protonation Sites.** Both for chabazite and HSAPO-34 the calculated energy differences of the four possible proton site models, reported in Table 4, are small and remain below 2.10 kcal/mol, about twice as large as the thermal fluctuations at room temperature. The use of the generalized gradient approximation (GGA) is essential to predict meaningful energy differences. As has been shown first by Hamann<sup>48</sup> and confirmed by our recent calculations by VASP,<sup>43</sup> while the energy difference between  $\alpha$ -quartz and stishovite is considerably underestimated in the local density approximation, the experimental value is reproduced fairly well by GGA calculations. Nevertheless, there are still approximations of the present computational approach, which may influence energy differences, although we have found that they have negligible effect on the optimized structures. Probably the most important factors would be an improved convergence of the plane wave basis as well the consideration of more  $k$  points. Even if one had a fully converged computational result for a given protonation site model, it should be taken into account that periodic

**TABLE 4: Selected Geometrical Parameters and Relative Energies of the Optimized Structures for the Four Brønsted Site Models in H-SSZ-13 (Chabazite) and in HSAPO-34**

	$\Delta E$ (kcal/mol)	O-H	Si-O	Al-O	$\angle$ Si-O-H	$\angle$ Al-O-H	$\angle$ Al-O-Si	OUT(OH) <sup>a</sup>
chabazite								
O(1)	0.00	0.974	1.702	1.904	116.4	110.6	132.9	0.6
O(2)	1.25	0.976	1.697	1.876	113.4	108.5	136.8	13.7
O(3)	1.43	0.975	1.714	1.938	114.8	109.1	135.2	11.6
O(4)	2.10	0.976	1.701	1.876	114.9	106.9	135.2	20.5
HSAPO-34								
O(1)	0.00	0.973	1.782	1.828	112.0	117.3	130.7	-0.2
O(2)	0.74	0.975	1.760	1.817	109.4	114.9	134.1	14.7
O(3)	2.10	0.976	1.792	1.828	107.7	113.2	138.8	6.2
O(4)	1.68	0.974	1.756	1.812	110.4	115.4	134.0	5.8

<sup>a</sup> OUT(OH) is the out-of-plane angle.

models differ from the real system, where acid sites are arranged on the lattice in a disordered way and entropy effects may also play a role.

In spite of these limitations, the agreement with experimental data is reasonably good. In the case of the H-SSZ-13 material, experimental data indicate that the protonation occurs on the O(1) and O(2) sites,<sup>17</sup> which were found to have the lowest energy in our calculations. The situation is slightly different for HSAPO-34, where the protons are believed to be located on site O(2) and O(4) in the dehydrated sample,<sup>16</sup> while in the hydrated sample<sup>21</sup> the O(1) site is coordinated by a hydroxonium ion, and the protonated O(2) site is H-bonded to a water molecule. In this case the theoretically established order of stability, O(1) < O(2) < O(4) < O(3) is only partially confirmed by the experiment: O(2) < O(4) < O(1). Two recent papers reported calculations of proton site populations in HSAPO-34. In the shell-model study of Sastre et al.<sup>20</sup> the relative energies for the different sites are in the range of 5 kcal/mol, the most stable being the O(2) and O(4) sites, in close agreement with experiment. The order of stability predicted by the plane wave calculations of Shah et al.<sup>19</sup> is similar to our results: the O(1) and O(2) sites were found the most stable both in HSAPO-34 and in chabazite.

**D. Local Features of the Acid Site.** The most important geometrical parameters of the protonated chabazite and HSAPO-34 models are collected in Table 4. The optimized OH bond lengths are relatively insensitive to the environment: they are between 0.973 and 0.976 Å in both systems. This is probably 0.010 Å too long, as a consequence of the systematic overestimation of the X-H bond lengths by most of the DFT functionals.<sup>49</sup>

The Si-O and Al-O distances are much more sensitive to the environment and vary at the different sites of the same material by about 0.03–0.06 Å. Although the Si-O(H)-Al fragment is the same in aluminosilicates and in SAPOs, the Si-O and Al-O bond lengths are quite different in these two systems. In chabazite the Si-O bond is 1.70 ± 0.01 Å and the Al-O bond is 1.91 ± 0.03 Å, while in HSAPO-34 the Si-O bond is 1.78 ± 0.02 Å and the Al-O bond is 1.82 ± 0.01 Å. According to the "average" structure of the Brønsted site, postulated by Sauer et al.<sup>3</sup> on the basis of various cluster models, the Si-O and the Al-O bonds would be 1.69 ± 0.03 and 1.94 ± 0.04 Å. It seems that such an "average" structural model of the acid site does not apply to SAPOs, where the Si-O bond is considerably longer and the Al-O bond is much shorter than in the aluminosilicates. The "average" model predicts correctly the Si-O bond lengths in aluminosilicates, but the Al-O distance should probably be slightly shorter in these systems.

The Al-O-Si bond angle is sensitive to the site of protonation, and it behaves analogously in the two types of materials.

The proton attached to the O(1) site sits in the Al-O-Si plane both in chabazite and in HSAPO-34, reflecting the relatively symmetrical environment on the sides of the hexagonal prism. For the remaining less symmetrical sites the proton is out of the plane by 5–20°. This is less than the nonplanarity (19°–63°) found in the neutron diffraction experiments for H-SSZ-13<sup>17</sup> and HSAPO-34.<sup>16</sup> A strongly nonplanar model of the bridged hydroxyl has been recently proposed on the basis of deuterium NMR studies on different zeolites.<sup>50</sup> In order to check, whether we had not missed a local minimum at a higher out-of-plane angle, relaxations were done starting from strongly nonplanar Si-O(H)-Al moieties, but after a few iterations we retrieved an only slightly nonplanar geometry.

The optimal structural parameters of the acid site obtained in the present work are in reasonable agreement with previous results obtained in the literature for periodic and cluster models, using various methods like ab initio DFT, Hartree-Fock, MP2, and empirical potential calculations (Table 5). We remark that cluster model calculations yield systematically longer Al-O bond lengths, while the difference between cluster and periodic models is not very significant for the Si-O bond lengths. The plane-wave calculations of Shah et al. are distinguished by small T-O (T = Al, Si) distances, probably due to a too small lattice constant used in their optimizations. Surprisingly, in the case of their HSAPO-34 model, the Al-O and Si-O distances around the acid site are almost equal to each other,<sup>19</sup> the reason of which being not clear to us.

**E. Vibrational Frequencies.** The OH vibrational frequencies constitute one of the most efficient experimental means to characterize Brønsted acid sites and their interaction with adsorbate molecules in zeolites. They are sensitive to geometrical constraints imposed by framework atoms, as well as to the long-range electrostatic interactions in the zeolite crystal. Therefore, modeling of the system-dependent variations of OH vibrational frequencies should be based on a detailed model of the solid environment. The calculated harmonic and anharmonic as well as the experimental frequencies for the different protonation sites are summarized in Table 6.

The harmonic frequencies,  $\omega_b$ , were calculated at the optimized geometries by numerical differentiation of the analytical forces. The anharmonic frequencies,  $\omega_{01}$ , and the corresponding harmonic estimates,  $\omega_e$ , were obtained by the approach described in section 2. The two kinds of harmonic frequencies,  $\omega_b$  and  $\omega_e$ , are different by about 10 cm<sup>-1</sup>, indicating a slight deviation from the Morse shape of the OH potential curve. The calculated anharmonicity constants,  $\omega_e x_e$ , are 82.5 ± 1 cm<sup>-1</sup>, in very good agreement with experimental values obtained for H-mordenite<sup>51</sup> and in H-ZSM-5.<sup>52</sup> The harmonic and anharmonic OH frequencies are underestimated by the present parametrization of the DFT theory by about 25–30 cm<sup>-1</sup>. This is partly the

TABLE 5: Selected Internal Coordinates of the Acid Site Calculated for Various Models and Methods<sup>a</sup>

model	method	ref	O-H	Si-O	Al-O	∠Si-O-Al
offretite	CP/LDA/PW	13	0.987–0.994	1.701–1.726	1.834–1.885	139.9–161.5
chabazite	PZPW91/PW	19	0.971–0.973	1.678–1.697	1.807–1.857	132.6–134.4
chabazite	PZPW91/PW	*	0.974–0.976	1.697–1.714	1.876–1.938	132.9–136.8
HSAPO-34	PZPW91/PW	19	0.970–0.971	1.741–1.777	1.756–1.779	131.9–134.4
HSAPO-34	PZPW91/PW	*	0.973–0.976	1.756–1.792	1.812–1.828	130.7–138.8
HSAPO-34	LEM/shell	20		1.77	1.82	138.4
ZSM-18	LEM	55	0.995–1.012	1.671–1.709	1.889–1.942	131.0–155.2
faujasite	LEM/shell	10	0.954–0.969	1.689–1.696	1.894–1.947	130.2–141.8
faujasite model	HF	56	0.956	1.720	1.935	129.3
{H(AlO <sub>4</sub> )}shell-1.5	HF/6-31G	57	0.952	1.704	1.985	131.8
{H(AlO <sub>4</sub> )}shell-1.5	HF/6-31G*	58	0.954	1.697	1.966	
{H(AlO <sub>4</sub> )}shell-1.5	MP2/6-31G*	58	0.974	1.715	1.971	
{H(AlO <sub>4</sub> )}shell-1.5	BLYP/6-31G*	58	0.983	1.701	1.949	
{H(AlO <sub>4</sub> )}shell-3	LDA	59	1.020		1.810	134.6

<sup>a</sup> Calculations reported in the present paper are designated by an asterisk. The cluster models are designated according to the nomenclature of Sauer.<sup>3</sup> {H(AlO<sub>4</sub>)}shell-1.5 designates the cluster H<sub>3</sub>Si-O-Al(OH)<sub>2</sub>-OH-SiH<sub>3</sub>.

TABLE 6: Anharmonic and Harmonic Frequencies (cm<sup>-1</sup>) Calculated in H-SSZ-13 and HSAPO-34 Compared to Experimental Values<sup>16,17</sup> and Theoretical Estimates of Shah et al.<sup>19</sup>

		experiment	present work			ref 19	
			$\omega_{01}$	$\omega_{01}$	$\omega_c$	$\omega_h$	$\omega_{01}$
chabazite	O(1)	3603	3574	3739	3747	3590	3845
	O(2)	3579	3555	3719	3726	3565	3825
	O(3)		3557	3724	3733	3570	3830
	O(4)		3545	3710	3719	3580	3840
HSAPO-34	O(1)	3625	3590	3755	3765	3610	3870
	O(2)	3601	3572	3735	3742	3600	3860
	O(3)		3554	3718	3726	3605	3865
	O(4)	3630	3580	3745	3756	3600	3860

consequence of an overestimation of the OH bond lengths, which seems to be a common shortcoming of almost all LDA and GGA functionals with the exception of the exact-exchange B3LYP hybrid one.<sup>53</sup>

Absolute values of the anharmonic OH frequencies obtained by Shah et al.<sup>19</sup> using a third-order polynomial approximation to the Morse potential<sup>12</sup> are in an almost perfect agreement with experiment.<sup>16,17</sup> In these calculations the harmonic frequencies seem to be overestimated, compensated by an exaggeratedly strong anharmonicity of  $2\omega_e x_e = 260 \text{ cm}^{-1}$ . In the empirical shell-model calculations for HSAPO-34,<sup>20</sup> absolute values of the harmonic OH frequencies are between 3750 and 3780 cm<sup>-1</sup>, in the same range of values as the experimental harmonic frequencies.

Comparison between theory and experiment is more delicate for the assignment of frequencies to particular protonation sites. Shell-model calculations fail to reproduce the experimental assignment in HSAPO-34,<sup>16,21</sup> stating that the proton attached to sites O(1) and O(4) vibrate at a 25–30 cm<sup>-1</sup> higher frequency than the proton sitting on O(2). The ab initio plane wave calculations of Shah et al. predict perfectly the splitting of 24 cm<sup>-1</sup> between the O(1) and O(2) protons in chabazite, but they fail in the case of HSAPO-34, where the calculated frequencies of the O(2) and O(4) protons, experimentally split by 30 cm<sup>-1</sup>, were found to be identical. Our calculations reproduce the splitting of the OH frequencies in semiquantitative agreement with experiment. In the case of H-SSZ-13 the agreement is very good, and in HSAPO-34 the O(2)/O(4) splitting is underestimated: 10 cm<sup>-1</sup> vs the experimental value of 30 cm<sup>-1</sup>.

Calculated frequencies display a linear regression with the OH bond lengths and the Al–O–Si angles, as illustrated in Figure 5. The data points include the four chabazite and the four SAPO-34 structures. Regression coefficients are moder-

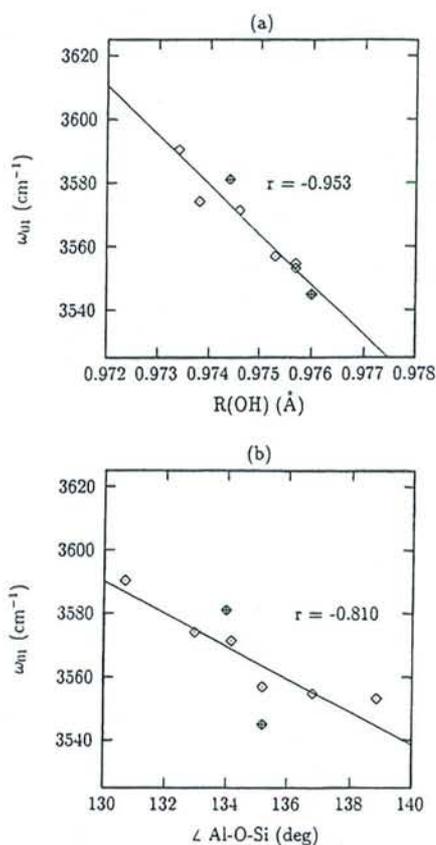


Figure 5. Correlation of the (a) OH distance and of the (b) Al–O(H)–Si angle of chabazite and HSAPO-34 with the anharmonic OH vibrational frequencies ( $\omega_{01}$ ). If we remove the points marked by cross, belonging to the protonated O(4) site, the correlation coefficients improve significantly:  $r = -0.966$  for the OH bond length and  $r = -0.940$  for the Si–O(H)–Al angle.

ately good for the full set of data points, but they are considerably improved if the points associated with the O(4) protonation sites are removed for both H-SSZ-13 and HSAPO-34. The particular behavior of the O(4) protonation site, which is manifested also in the delocalized nature of the angular deformations around this site, is probably correlated with the special conformation of the Al and Si tetrahedra in this case. While for the other bridged hydroxyls the O–T–O–H dihedral angles are  $0 \pm 10^\circ$ , in the case of protonation at the O(4) site, the O(1)–Si–O(4)–H dihedral angle is  $40^\circ$ , i.e., the Si tetrahedron is in an almost staggered conformation. As a consequence, the proton on the O(4) oxygen can be coordinated by three oxygen atoms closer than 3.0 Å, while at the other

protonation sites only two oxygens are in the proximity of the proton. We remark that experimental neutron diffraction geometrical parameters, which reflect average instead of local geometrical features of the bridged OH groups, do not show any correlation with the measured stretching frequency.

## 5. Conclusions

The structures of two isotypical zeolite frameworks, the aluminosilicate chabazite and the silicoaluminophosphate SAPO-34, have been investigated by ab initio plane-wave calculations using gradient-corrected density-functional and ultrasoft pseudopotentials. The theoretically determined geometries are in reasonable agreement with experimental data and empirically established trends.

A major advantage of the ab initio calculations is that local characteristics of the bridged hydroxyls, not available by diffraction methods, can be studied too. Concerning the geometry of the Brønsted acid site, it has been found that in HSAPO-34 the Al—O bond is shorter, and the Si—O bond is longer than in the aluminosilicate chabazite. The geometry of the Al—O(H)—Si group depends also on the site of protonation, putting in evidence intrinsic limitations of the cluster models for the description of catalytic sites in zeolitic materials.

Theoretically predicted order of stability for the protonation sites in H-SSZ-13 and HSAPO-34 is in broad agreement with the experimental pieces of evidence. The calculated anharmonicity ( $2\omega_{x_e} = 165 \text{ cm}^{-1}$ ) is close to the experimental data on related systems. The difference of the calculated OH vibrational transitions corresponds to the experimentally observed splitting of the OH bands, although the absolute value of the frequencies is slightly underestimated. A good correlation has been found between OH vibrational frequencies and the local geometrical parameters of the acid site, namely the OH bond length and the Al—O(H)—Si bond angle.

**Acknowledgment.** This work has been accomplished in the framework of the GdR "Dynamique Moléculaire Quantique Appliquée à la Catalyse, à l'Adsorption et à l'Absorption". The financial support of the French Ministry of Education, Technology and Research is gratefully acknowledged. We thank I.D.R.I.S. (Orsay) for the generously allocated computer time. We are indebted to Professor A. K. Cheetham and Dr. L. Smith for sending us the experimental atomic coordinates of the dehydrated HSAPO-34 and a preprint of their H-SSZ-13 results prior to publication, as well as to Dr. P. Ugliengo for sending the ANHARM program.

## References and Notes

- van Bekkum, H.; Flanigen, E. M.; Jansen, J. C., Eds.; *Introduction to zeolite science and practice*; Elsevier: Amsterdam, 1991.
- Sauer, J. *J. Chem. Rev.* **1989**, *89*, 199.
- Sauer, J.; Ugliengo, P.; Garrone, E.; Saunders, V. R. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2095.
- Allavena, M.; Seiti, K.; Kassab, E.; Ferenczy, Gy.; Ángyán, J. G. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *168*, 461.
- Pisani, C.; Birkenheuer, U. *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1995**, *29*, 221.
- Eichler, U.; Kölmel, C. M.; Sauer, J. *J. Comput. Chem.* **1997**, *18*, 463.
- Greatbanks, S. P.; Hillier, I. H.; Sherwood, P. J. *Comput. Chem.* **1997**, *18*, 562.
- Kim, S.-C.; Keskar, N. R.; McCormick, A. V.; Chelikowsky, J. R.; Davis, H. T. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 8656.
- Sastre, G.; Lewis, D. W.; Catlow, C. R. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6722.
- Schröder, K.-P.; Sauer, J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11043.
- Àpra, E.; Dovesi, R.; Freyria-Fava, C.; Pisani, C.; Roetti, C.; Saunders, V. R. *Mod. Sim. Mater. Sci. Eng.* **1993**, *1*, 297.
- Shah, R.; Gale, J. D.; Payne, M. C. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11688.
- Campana, L.; Selloni, A.; Weber, J.; Pasquarello, A.; Pápai, I.; Goursoot, A. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *226*, 245.
- Filippone, F.; Buda, F.; Iarlori, S.; Moretti, G.; Porta, P. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12883.
- Meisel, S. L.; McCulloch, J. P.; Lechthaler, C. H.; Weisz, P. B. *Chem. Technol.* **1976**, *6*, 86.
- Smith, L. J.; Cheetham, A. K.; Marchese, L.; Thomas, J. M.; Wright, P. A.; Chen, J.; Gianotti, E. *Catal. Lett.* **1996**, *41*, 13.
- Smith, L. J.; Davidson, A.; Cheetham, A. K. *Catal. Lett.* **1997**, *49*, 143.
- Shah, R.; Gale, J. D.; Payne, M. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**.
- Shah, R.; Gale, J. D.; Payne, M. C. *Phase Transitions* **1997**, *61*, 67.
- Sastre, G.; Lewis, D. W.; Catlow, C. R. A. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 5249.
- Smith, L.; Cheetham, A. K.; Morris, R. E.; Marchese, L.; Thomas, J. M.; Wright, P. A.; Chen, J. *Science* **1996**, *271*, 799.
- Jeanvoine, Y.; Ángyán, J. G.; Kresse, G.; Hafner, J., manuscript in preparation.
- Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 13115.
- Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251.
- Kresse, G.; Furthmüller, J. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15.
- Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169.
- Perdew, J. P.; Zunger, A. *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 8054.
- Perdew, J. P. In *Electronic Structure of Solids '91* (Berlin, 1991); Ziesche, P., Eschrig, H., Eds.; Akademie Verlag: Berlin, p 11.
- Perdew, J. P.; Burke, K.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 16533.
- Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7892.
- Kresse, G.; Hafner, J. *J. Phys. Condens. Matter* **1994**, *6*, 8245.
- Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188.
- Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D. *Rev. Mod. Phys.* **1992**, *64*, 1045.
- Pulay, P.; Fogarasi, G.; Pang, F.; Boggs, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2550.
- Fogarasi, G.; Zhou, X.; Taylor, P. W.; Pulay, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8191.
- Senchenya, I. N.; Garrone, E.; Ugliengo, P. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1996**, *368*, 93.
- Lindberg, B. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 3805.
- ANHARM—A program to solve the monodimensional nuclear Schrödinger equation; Ugliengo, P., 1989, unpublished.
- Meier, W. M.; Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Structure Types*; Butterworth: Stoneham, MA, 1992.
- Ghermani, N. E.; Lecomte, C.; Dusauroy, Y. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 5231.
- Zones, S. I.; Van Nostrand, R. A. *Zeolites* **1988**, *8*, 166.
- Hriljac, J. A.; Eddy, M. M.; Cheetham, A. K.; Donohue, J. A.; Ray, G. J. *Solid State Chem.* **1993**, *106*, 66.
- Demuth, T.; Hafner, J.; Jeanvoine, Y.; Ángyán, J. G., manuscript in preparation.
- Haase, F.; Sauer, J.; Hutter, J. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *266*, 397.
- Ngo Thong; Schwarzenbach, D. *Acta Crystallogr. A* **1979**, *35*, 658.
- Cheetham, A. K., personal communication.
- van Santen, R. A.; Kramer, G. J. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 637.
- Hamann, D. R. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 660.
- Johnson, B. G.; Gill, P. M. W.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5612.
- Kobe, J. M.; Gluszek, T. J.; Dumesic, J. A.; Root, T. W. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 5485.
- Garrone, E.; Kazansky, V. B.; Kustov, L. M.; Sauer, J.; Senchenya, I. N.; Ugliengo, P. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1040.
- Kazansky, V. B.; Kustov, L. M.; Borokov, V. Y. *Zeolites* **1982**, *3*, 77.
- Farnworth, K. J.; O'Malley, P. J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1814.
- Supporting information of the optimized coordinates for the chabazite and HSAPO-34 materials can be accessed from URL <http://www.lctn.u-nancy.fr/supplmat/acidsites>.
- Gale, J. D.; Cheetham, A. K. *Zeolites* **1992**, *12*, 674.
- Haase, F.; Sauer, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3780.
- Bates, S.; Dwyer, J. J. *Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1994**, *306*, 57.
- Greatbanks, S. P.; Hillier, I. H.; Burton, N. A.; Sherwood, P. J. *Chem. Phys.* **1996**, *105*, 3770.
- Kyrlidis, A.; Cook, S. J.; Chakraborty, A. K.; Bell, A. T.; Theodoru, D. N. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1505.

# On the Nature of Water Interacting with Brønsted Acidic Sites. Ab Initio Molecular Dynamics Study of Hydrated HSAPO-34

Yannick Jeanvoine and János G. Ángyán\*

Laboratoire de Chimie Théorique, UMR CNRS No. 7565, Institut Nancéien de Chimie Moléculaire, Université Henri Poincaré, B.P. 239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

Georg Kresse and Jürgen Hafner

Institut für Theoretische Physik, Technische Universität Wien, Wiedner Hauptstrasse 8-10, A-1040, Wien, Austria

Received: March 27, 1998; In Final Form: June 24, 1998

Recent neutron-diffraction experiments revealed the presence of hydroxonium ions in the hydrated HSAPO-34, an aluminophosphate type zeolitic material, structurally isotypic with chabazite. Ab initio molecular dynamics (AIMD) simulations were used to decide whether the proton transfer from a Brønsted acid site to a single water molecule is possible in this material, or the simultaneous presence of two water molecules in the zeolite cage is necessary to realize such a transfer. The molecular dynamics calculations support the view that while the intrinsic acidity of the Brønsted site in HSAPO-34 is insufficient to protonate an isolated water molecule, the basicity of a hydrogen-bonded water dimer is high enough to act as proton acceptor at the acid site.

## 1. Introduction

Recent experimental studies, combining infrared spectroscopy and neutron diffraction on a synthetic zeolitic catalyst of aluminophosphate type, HSAPO-34,<sup>1</sup> provided some pieces of evidence that Brønsted acid sites can protonate intrazeolitic water molecules leading to the formation of hydroxonium ions ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ). The same experiments indicated the simultaneous presence of water molecules hydrogen-bonded to Brønsted acid sites without the formation of ion pair.

Most of the experimental techniques fail to provide an unambiguous proof for the existence of  $\text{H}_3\text{O}^+$  species in zeolites. The infrared bands attributed by several authors to  $\text{H}_3\text{O}^+$ <sup>2</sup> can also be interpreted in terms of a water molecule H-bonded to an acidic hydroxyl.<sup>3,4</sup> The assignment of low-temperature broad-line <sup>1</sup>H NMR spectra,<sup>5,6</sup> or of the <sup>1</sup>H MAS NMR data,<sup>7</sup> to protonated water species seems to be controversial too. According to a recent analysis, inelastic neutron scattering data for the water molecule in H-ZSM-5 were found to be incompatible with the hypothesis of forming hydroxonium ions in this material, but they could be explained by the hypothesis of a H-bonded complex.<sup>8</sup>

On the basis of theoretical calculations it seems that the proton-transferred complex between a Brønsted site of the zeolite and a single water molecule is not a minimum of the potential energy surface.<sup>9</sup> This has been concluded from the study of prototype systems which model the complex between the acid site and the water, without<sup>10</sup> or with<sup>11</sup> embedding, as well as from calculations on fully periodic hydrated zeolite models.<sup>12</sup> However, recent ab initio studies by the MP2 approach<sup>10</sup> and by Car-Parrinello type DFT calculations<sup>12</sup> showed that the probability of proton transfer might be considerably enhanced at higher water coverages.

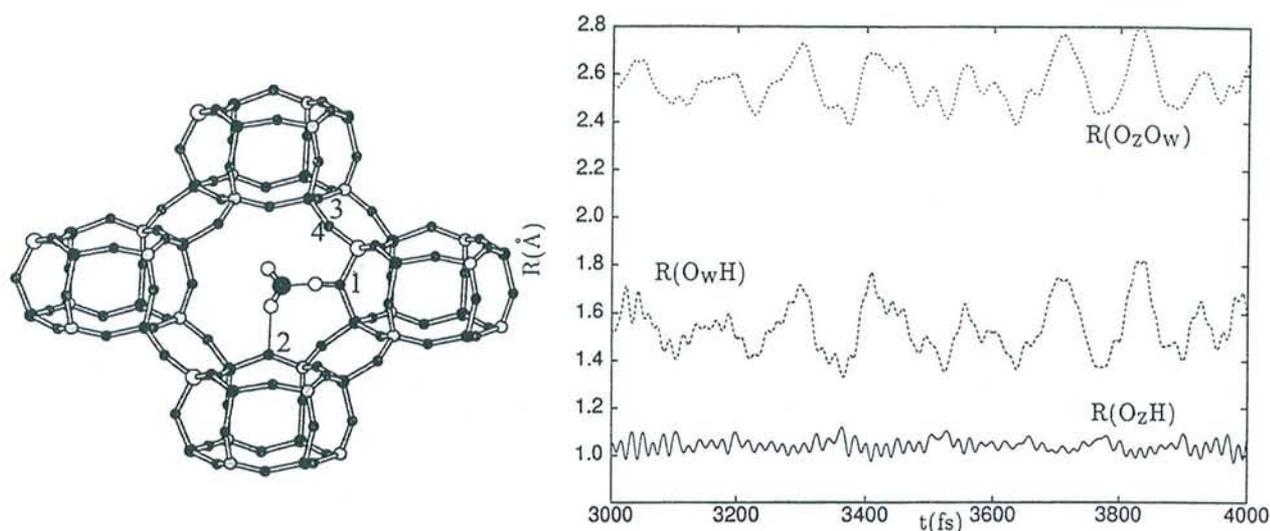
The main question is whether the average neutron-diffraction structures should be interpreted by supposing the existence of  $\text{H}_3\text{O}^+$  species stabilized by the electrostatic field of the zeolite and by H bonds to the framework oxygens, or the proton transfer needs to be assisted by the formation of water dimers leading to  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  species. In order to elucidate the conditions which explain the water protonation in HSAPO-34, observed in neutron diffraction experiments, ab initio molecular dynamics simulations and geometry optimizations were performed on this system.

## 2. Methods

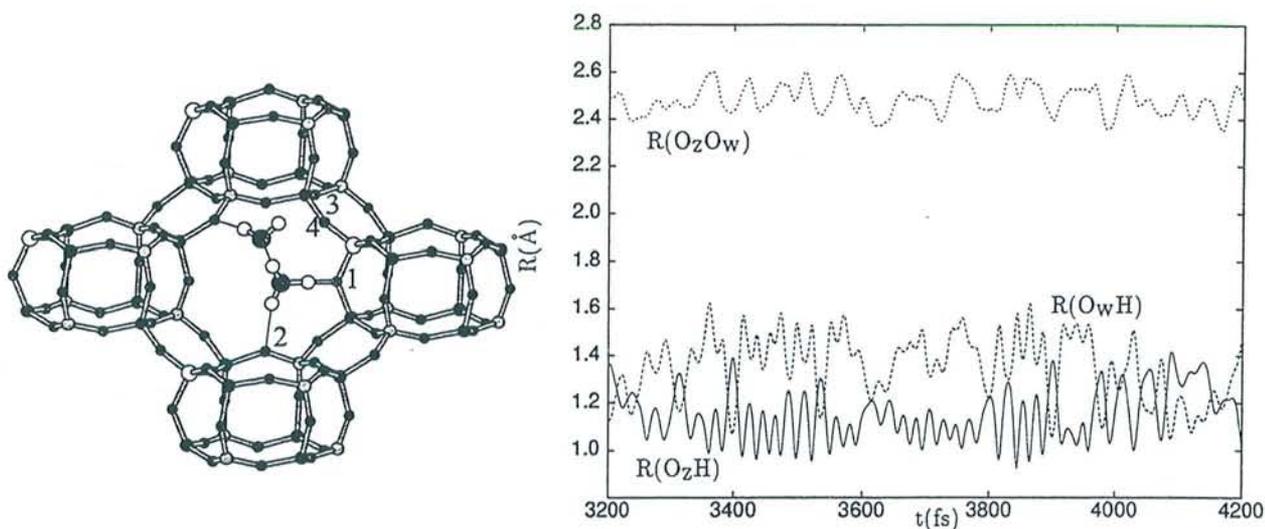
The calculations were done with the Vienna Ab initio Simulation Package (VASP).<sup>13,14</sup> The density functional was parametrized in the local-density approximation (LDA), with the exchange-correlation functional proposed by Perdew and Zunger<sup>15</sup> and corrected for nonlocality in the generalized gradient approximation (GGA) using the formulation of Perdew and Wang.<sup>16</sup> The Kohn–Sham equations were solved variationally on a plane-wave basis set with an efficient iterative algorithm, based on the minimization of the norm of the residual vector of each eigenstate and on an effective charge-density mixing. The electron–core interactions were described by ultrasoft pseudopotentials,<sup>17,18</sup> which allow to use a relatively low value of the plane wave cutoff (300 eV for oxygen).

Molecular dynamics runs were conducted in the microcanonical ensemble, using the Verlet velocity algorithm with  $\Delta t = 0.5$  fs. This relatively large time step is justified, since the simulations were performed on deuterated samples, corresponding to the experimental conditions of the neutron diffraction measurements.<sup>1</sup> The simulation temperature (around 300 K) was chosen significantly higher than the experimental one (15 K), in order to allow the system to explore larger regions of the phase space during a trajectory of 3 ps (after 2 ps of equilibration).

\* Corresponding author.



**Figure 1.** Interatomic distances characterizing the water-acid site complex along a MD trajectory of the monohydrated HSAPO-34·H<sub>2</sub>O. Continuous line:  $R(\text{OzH})$ ; dotted line:  $R(\text{OwOz})$ ; broken line:  $R(\text{OwH})$ . The displayed structure is a typical optimized geometry obtained by quenching a point of trajectory.



**Figure 2.** Interatomic distances characterizing the water-acid site complex along a MD trajectory of the dihydrated HSAPO-34·2H<sub>2</sub>O. Continuous line:  $R(\text{OzH})$ ; dotted line:  $R(\text{OwOz})$ ; broken line:  $R(\text{OwH})$ . The displayed structure is a typical optimized geometry obtained by quenching a point along the molecular dynamics trajectory.

Structural relaxations, limited to the positional parameters of the atoms, by keeping the cell shape and size fixed at their experimental values (rhombohedral cell,  $a = 9.389$ ,  $\alpha = 94.33^\circ$ ), were performed by a quasi-Newton algorithm, using analytical forces.

### 3. Results and Discussion

The simulation cell consisted of a primitive unit cell of the SAPO-34 framework, i.e., a hexagonal prism of the tetrahedral atoms. A fragment of the periodic framework structure is illustrated in Figures 1 and 2, showing the four crystallographically distinct oxygen sites. Neutron diffraction data indicate two favorable protonation sites, O(1) and O(2), the former showing a stronger tendency to transfer its proton to a neighboring water molecule.<sup>1</sup>

The general composition of the hydrated HSAPO-34 unit cell is  $\text{H}_x\text{Si}_x\text{Al}_6\text{P}_6\text{O}_{24} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ . In the case of HSAPO-34, two experimental methods, leading to slightly different values, were used to determine the Si/Al ratio.<sup>1</sup> On the one hand, the fractional occupancy of the phosphorus sites by silicon has been found by MAS NMR to be  $x = 1.32$  (Si/Al = 0.22),

corresponding to a net negative charge per unit cell of the silicoaluminophosphate framework equal to  $-1.32e$ , in good agreement with elemental analysis (Si/Al = 0.19).<sup>2</sup>

On the other hand, the compensating positive charge deduced from the occupancy of the acid proton (deuterium) sites as obtained by the Rietveld analysis of the neutron data is equal to  $2.262e$ . MAS NMR estimates of the Si/Al ratio are probably more accurate than the Rietveld occupancy of the proton sites, and therefore it will be assumed that on average there is slightly more than one substitution per unit cell. A quite faithful representation of the experimental facts could have been obtained from a doubled unit cell with three substitutions, corresponding to  $x = 1.5$  or Si/Al = 0.25. However, such a model would raise additional complications due to the numerous possible arrangements of three substitution sites in a double cell and would lengthen the simulation times. Therefore, in the following one substitution per unit cell ( $x = 1.0$  or Si/Al = 0.16) will be considered.

A first series of simulations was done on the monosubstituted HSAPO-34 model protonated (deuterated) on site O(1) and loaded by one water (D<sub>2</sub>O) molecule per unit cell. The number

## Letters

of water molecules is equivalent to the number of acid protons (deuteriums) in the sample ( $n = x$ ). A typical trajectory, obtained for the monohydrated HSAPO-34 is represented in Figure 1. Three geometrical parameters are plotted: the oxygen–oxygen distance between the water and the Brønsted site,  $R(\text{O}_w\text{O}_z)$ ; the distance between the zeolite proton and the water oxygen,  $R(\text{O}_w\text{H})$ ; and the distance OH at the Brønsted site,  $R(\text{O}_z\text{H})$ . No tendency of proton transfer can be observed on this trajectory:  $R(\text{O}_w\text{H})$  remains always larger than  $R(\text{O}_z\text{H})$ . The acid proton performs a relatively small-amplitude oscillation around its equilibrium position, while the librational amplitude of the loosely bound water molecule is about 0.4 Å.

Geometry optimizations of the monohydrated HSAPO-34 yield systematically H-bonded complexes without proton transfer. As we can see in Figure 1, the water molecule is stabilized with a second H bond formed with the second neighbor of the acid site. This structural feature is usually missed in cluster models, where only first-neighbor oxygens are available to stabilize the complex by the formation of a secondary H bond.<sup>10</sup> However, neither the hydrogen bonds nor the long-range electrostatic effects, fully taken into account in our calculations, are able to stabilize the  $\text{H}_3\text{O}^+$  ion in the HSAPO-34.

Are these simulations in contradiction with the experimental data<sup>1</sup> of Smith et al.? Not necessarily. Although our monohydrated periodical HSAPO-34 model closely reproduces the average composition, it misses the substitutional disorder of the Si atoms as well as the disorder of protons and water molecules in a real zeolite. Indeed, the distribution of the protonation sites and that of the water molecules is not periodic in a zeolite crystal. The experimentally observed occupancy is a result of an average over domains with various local arrangements of water around possible protonation sites. Among the probable events, one should attribute a privileged role to those where a single Brønsted site interacts with two water molecules. In the framework of a periodic computational model, such events can be represented by a dihydrated HSAPO-34·2H<sub>2</sub>O system ( $x = 1$ ,  $n = 2$ ).

The evolution of the three distances characterizing the acid site–water complex, as obtained in molecular dynamics simulations for the dihydrated model, is shown in Figure 2. Differences with respect to the previous trajectory are striking. The amplitude of the water motions becomes considerably smaller (0.22 Å), probably due to the steric hindrance owing to the presence of the second water. In the meantime, the amplitude of the O<sub>z</sub>H motion is about 4 times larger than it has been in the monohydrated model and numerous proton jumps can be observed toward the water.

In order to decide whether these proton-transferred geometries correspond to stable structures on the potential energy surface, a series of geometry relaxations were performed starting from several geometries selected along the MD trajectory, satisfying the condition that  $R(\text{O}_w\text{H}) < R(\text{O}_z\text{H})$ . All these relaxations lead to different local minima, some of them losing, others preserving their proton-transferred character (cf. Table 1). The proton-transferred structures are characterized by a small  $R(\text{O}_w\text{O}_z)$  distance, between 2.435 and 2.455 Å, somewhat smaller than the experimentally observed value of 2.51 Å. A typical proton-transferred configuration is illustrated in Figure 2.

The role of the second water molecule remains to be clarified. On the one hand, a part of the free space in the relatively small cavity is occupied by the second water, constraining the first one to remain in the proximity of the acid site. On the other hand, the second water molecule enhances the basicity of the

TABLE 1: Relaxed Geometries Obtained for Some Proton-Transferred Structures Selected along the MD Trajectory of the Dihydrated HSAPO-34<sup>a</sup>

	$\Delta E$	$R(\text{O}_z\text{H})$	$R(\text{O}_w\text{H})$	$R(\text{O}_w\text{O}_z)$
HSAPO-34·2H <sub>2</sub> O	-32.11	1.2460	<u>1.1895</u>	2.4351
	-31.85	1.1649	<u>1.2729</u>	2.4368
	-31.04	<u>1.2364</u>	<u>1.2040</u>	2.4397
	-30.85	1.3206	<u>1.1349</u>	2.4545
	-30.52	<u>1.1282</u>	<u>1.3386</u>	2.4649
	-30.23	<u>1.1017</u>	1.3630	2.4612
HSAPO-34·H <sub>2</sub> O·CH <sub>4</sub>	-20.24	1.0560	1.4485	2.5018
	-19.53	1.0537	1.4357	2.4861
	-20.53	1.0578	1.4497	2.5030
	-19.03	1.0565	1.4382	2.4913
	-22.03	1.0554	1.4515	2.5023
	-19.90	1.0497	1.4566	2.4988
HSAPO-34·H <sub>2</sub> O	-18.08	1.0424	1.4783	2.5193
	-19.70	1.0517	1.4554	2.5054
	-18.40	1.0467	1.4661	2.5094
	-19.18	1.0460	1.4663	2.5079
	-19.43	1.0501	1.4387	2.4851
	-17.17	1.0439	1.4879	2.5287

<sup>a</sup> Each configuration was quenched into a local minimum. The distances R between the zeolite oxygen (O<sub>z</sub>), water oxygen (O<sub>w</sub>), and the zeolite proton (H) are also shown. The shorter O–H distance is underlined. For each model we show results for the cases where the second water molecule is removed completely or replaced by a methane molecule and the geometry is relaxed. The interaction energies,  $\Delta E$  (kcal/mol), of the dihydrated complexes are defined with respect to the energies of the dehydrated HSAPO-34 and of the isolated molecules taking part in the reaction.

proton acceptor water molecule via the formation of a H bond.<sup>19</sup> If we replace the second water by an inert system of similar size, e.g., a methane molecule, and relax again, the geometry of the O<sub>z</sub>···H···O<sub>w</sub> fragment changes completely. The results in Table 1 show that the originally proton-transferred structure rearranges to a H-bonded configuration. In the methane complex the  $R(\text{O}_w\text{O}_z)$  distances increase by about 0.04–0.07 Å with respect to the dihydrated structures and the  $R(\text{O}_z\text{H})$  diminish by 0.05–0.26 Å, while the  $R(\text{O}_w\text{H})$  distances increase considerably, by 0.1–0.3 Å, losing completely the proton-transferred nature of the initial complex. Clearly, a steric confinement effect is not sufficient to assist successfully the proton transfer. The geometrical changes induced by the complete removal of the second molecule from the cavity are very similar to those found in the methane complex (Table 1). We can conclude that the proton transfer is enhanced mainly by the electronic effect of the H bond with the second water molecule, by increasing the basicity of the proton acceptor oxygen atom.

#### 4. Conclusions

Ab initio molecular dynamics simulations of deuterated silicoaluminophosphate, HSAPO-34, containing one and two H<sub>2</sub>O molecules per unit cell, showed the primordial importance of forming hydrogen-bonded water dimers. Only such dimers are able to act as efficient proton acceptors to be protonated by the acid site. Geometry optimizations of selected configurations along the trajectory confirmed the possibility of forming stable proton-transferred structures. At variance to the usual hypothesis applied in prototype molecule calculations, the hydroxonium ion (and the water molecule) at the acid site is further stabilized by a secondary H bond with one of the second-neighbor oxygen atoms in the eight-membered ring of the SAPO framework.

The present ab initio calculations, performed on realistic three-dimensional periodic models of an experimentally well characterized zeolitic system, included all the possible factors which may contribute to the stabilization of the hydroxonium ions,<sup>20</sup> namely (i) interaction with H<sub>2</sub>O species, (ii) multiple H bonds with any of the framework oxygens, and (iii) long-range electrostatic interactions. It has been clarified that neither of these latter factors (ii) and (iii) are able to provide enough stabilization for single H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> species. Zeolitic environment seem to promote water protonation via an enhancement of the water basicity through stabilization of H-bonded water dimers. These conclusions may help to identify the most important factors which contribute to the formation and stabilization of protonated hydrocarbons in the initial step of solid acid catalysis.

**Acknowledgment.** This work has been accomplished in the framework of the GdR Européen "Catalyse Hétérogène". Financial support from the French Ministry of Education, Technology and Research, as well as from the INTAS-RFBR 95-0182 project, is gratefully acknowledged. We thank I.D.R.I.S. (Orsay) for the generously allocated computer time.

#### References and Notes

- (1) Smith, L.; Cheetham, A. K.; Morris, R. E.; Marchese, L.; Thomas, J. M.; Wright, P. A.; Chen, J. *Science* **1996**, *271*, 799.
- (2) Marchese, L.; Chen, J.; Wright, P. A.; Thomas, J. M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8109.
- (3) van Santen, R. A.; Kramer, G. J. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 637.
- (4) Pelmenschikov, A. G.; van Santen, R. A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10678.
- (5) Heeribout, L.; Semmer, V.; Batamack, P.; Dorémieux-Morin, C.; Fraissard, J.; Antos, G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 3933.
- (6) Batamack, P.; Dorémieux-Morin, C.; Fraissard, J.; Freude, D. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3790.
- (7) Hunger, M.; Freude, D.; Pfeifer, H. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, *87*, 657.
- (8) Jobic, H.; Tuel, A.; Krossner, M.; Sauer, J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19545.
- (9) Sauer, J.; Ugliengo, P.; Garrone, E.; Saunders, V. R. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2095.
- (10) Krossner, M.; Sauer, J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6199.
- (11) Greatbanks, S. P.; Hillier, I. H.; Burton, N. A.; Sherwood, P. J. *Chem. Phys.* **1996**, *105*, 3770.
- (12) Nusterer, E.; Blöchl, P. E.; Schwarz, K. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *253*, 448.
- (13) Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 13115.
- (14) Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169.
- (15) Perdew, J. P.; Zunger, A. *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 8054.
- (16) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8800.
- (17) Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7892.
- (18) Kresse, G.; Hafner, J. *J. Phys. Condens. Matter* **1994**, *6*, 8245.
- (19) Chipot, C.; Gorb, L. G.; Rivail, J.-L. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1601.
- (20) Sauer, J. *Science* **1996**, *271*, 774.

Monsieur JEANVOINE Yannick

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY-I  
en CHIMIE INFORMATIQUE & THEORIQUE

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 13 novembre 1998 n° 99

Le Président de l'Université



## Résumé

L'utilisation des zéolithes est à la base de nombreuses applications industrielles (catalyseurs, tamis moléculaires, échangeurs d'ions, etc.). En particulier, l'acidité de ces systèmes va être responsable de l'activation de nombreuses réactions catalytiques. Nous proposons une étude théorique des sites acides de Brønsted au sein de tels systèmes.

Pour modéliser le mieux possible le comportement d'un tel système, nous avons eu recours à des calculs *ab initio* périodiques. Après avoir optimisé les paramètres de nos simulations grâce à l'étude de systèmes de plus petite taille (quartz, cristobalite, stishovite, etc.), nous avons considéré les effets de la substitution et de la protonation sur la géométrie de HSSZ-13 et de son homologue silicoaluminophosphate HSAPO-34. Nous avons par ailleurs calculé, en prenant en compte l'anharmonicité des vibrateurs, les fréquences d'élongation OH pour les différents sites. Ceci permet de confirmer ou de prédire l'attribution des pics des spectres expérimentaux.

Nous avons également étudié de manière statique et dynamique l'interaction des sites acides avec une molécule d'eau jouant le rôle d'accepteur de proton. En particulier, après avoir effectué des simulations de dynamiques moléculaires *ab initio*, nous montrons qu'il est nécessaire d'avoir deux molécules d'eau au sein de la cage zéolithique afin d'assister à un transfert de proton entre la zéolithe et l'eau.

Ce niveau de calcul confirme ou infirme les résultats de modélisations plus sommaires, permettant ainsi de distinguer les paramètres essentiels à une bonne description des phénomènes impliqués.

## Mots clés

DYNAMIQUE MOLECULAIRE  
ZEOLITHE  
SILICATE  
ALUMINOSILICATE

AB INITIO  
ONDES PLANES  
HSAPO-34  
CHABAZITE