

Flexibilité de la charpente zéolithique

Les phénomènes d'adsorption et de diffusion dans les zéolithes ont été très étudiés par simulation moléculaire. Des algorithmes de simulation ainsi que des champs de forces ont été développés pour avoir accès par le calcul aux propriétés d'adsorption des matériaux.

Les zéolithes sont des matériaux très rigides. Les liaisons Si–O ou Al–O sont très contraintes, de même que les angles $\overline{\text{TOT}}$ ou $\overline{\text{OTO}}$. La flexibilité de la charpente zéolithique est donc relativement faible. Le plus souvent, on utilise une charpente rigide pour calculer les propriétés d'adsorption de ces matériaux. Cependant, la prise en compte de la flexibilité de la charpente est souvent considérée importante dans le cas des phénomènes de transport, son influence est considérée moindre dans le calcul des propriétés thermodynamiques d'adsorption [186,376]. Une étude de la sensibilité des paramètres de potentiel utilisés pour modéliser le matériau sur les propriétés d'adsorption (et donc implicitement de l'influence de la flexibilité) a montré que l'effet est faible dans le cas de l'adsorption d'alcane dans la silicalite-1 [377].

Cependant, il existe des cas où la déformation du matériau a une influence sur le phénomène d'adsorption. Ces modifications importantes de la charpente peuvent se traduire par l'observation de ce que l'on appelle des isothermes à sous-marche. C'est le cas par exemple lors de l'adsorption d'aromatiques (benzène, toluène, éthyl-benzène et para-xylène) dans la silicalite-1. L'existence de cette sous-marche est alors attribuée à une transition de phase de l'adsorbant [180,378]^I.

Au cours de mon stage de M2, j'ai proposé d'utiliser l'ensemble osmotique pour modéliser les phénomènes d'adsorption dans des matériaux flexibles [180]. Cet ensemble est un ensemble grand canonique modifié, dans lequel, le volume de la zéolithe est libre de fluctuer. Ce volume est contraint par l'imposition d'une contrainte extérieure, qui en général est la pression. Dans le cas où le matériau se déforme de manière « discontinue » lors de transitions de phase, on peut restreindre les structures possibles du matériau poreux à un ensemble fini de structures, qui correspondent aux structures cristallines des différentes phases du matériau. On se place alors dans un sous ensemble de l'ensemble osmotique appelé aussi ensemble « sous-osmotique ». On peut alors calculer les propriétés d'adsorption du matériau dans cet ensemble par la simulation moléculaire. Cela a été fait dans le cas de la silicalite-1 [180,380]. Une autre approche, analytique, permet de prédire les transitions de phase du matériau à partir de calculs de gran-

I. Des isothermes à sous-marche peuvent aussi être observées sans que le matériau ne subisse de déformations importantes. Dans ce cas, la « marche » peut être attribuée à une transition de phase de la phase adsorbée. C'est le cas par exemple lors de l'adsorption de méthane dans l'aluminophosphate $\text{AlPO}_4\text{-5}$ [379].

deurs thermodynamiques en utilisant les isothermes d'adsorption dans les différentes structures du matériau [180, 188]. Dans ces différents cas, seule l'énergie relative des différentes structures cristallines est nécessaire pour calculer les propriétés d'adsorption du matériau. Aucun champ de forces du matériau n'est nécessaire.

Cependant, dans un grand nombre de cas, les déformations du matériau au cours de l'adsorption se font de manière continue. C'est le cas par exemple lors de l'adsorption d'eau dans la MOF MIL-88 [381], ainsi que lors de l'échange ionique dans les zéolithes [73, 382]. On ne peut alors pas se placer dans un ensemble sous-osmotique et ainsi restreindre les configurations du matériau à un nombre restreint de structures. On doit alors décrire toutes les configurations possibles du matériau. Il est nécessaire dans ce cas d'utiliser un champ de forces pour calculer l'énergie des configurations du matériau.

De nombreux champs de forces ont été développés pour décrire la charpente zéolithique [236, 241, 244, 354–357, 383, 383, 384]. Ils ont en général été ajustés sur les propriétés structurales des matériaux ou sur des propriétés dynamiques comme les spectres infrarouges. Ces champs de forces ont en général été développés indépendamment de ceux utilisés pour l'adsorption. La combinaison de deux types de champs de forces peut poser problème. Nous verrons que c'est en général le cas, notamment du fait que ces deux séries de champs de forces utilisent des valeurs de charges partielles sur les atomes de la zéolithe très différents.

Le choix des valeurs des charges placées sur les atomes de la charpente est crucial, notamment pour reproduire les propriétés d'adsorption de molécules polaires comme l'eau [252] mais aussi la localisation des cations [245]. La combinaison des champs de forces que nous utilisons pour modéliser les phénomènes d'adsorption avec un champ de forces pour reproduire les déformations de la charpente existantes, s'est avérée impossible du fait de la différence de charge sur les atomes de la zéolithe^I. Afin de pouvoir étudier des phénomènes d'adsorption en utilisant une charpente flexible, nous avons été amenés à optimiser un nouveau champ de forces, compatible avec les champs de forces réalistes pour l'adsorption. Dans un premier temps, je présenterai le chemin suivi pour faire cette optimisation, puis je montrerai quelques résultats que nous avons pu obtenir avec ce champ de forces sur des données structurales de zéolithes. Enfin, je présenterai en détail le cas de la faujasite échangée avec du cobalt, pour laquelle des déformations de charpente très importantes sont observées.

VI.1 Optimisation du champ de forces

VI.1.1 Les champs de forces existants

Un grand nombre de champs de forces plus ou moins complexes ont été développés pour modéliser la flexibilité de la charpente zéolithique. Dans une revue de 1997, Demontis fait un bilan des différents champs de forces existants à cette époque [356]. Les champs de forces diffèrent par les paramètres qu'ils utilisent, mais aussi par la forme des fonctions analytiques servant à

I. La valeur des charges partielles des atomes de la zéolithe a une grande influence sur les propriétés d'adsorption de molécules polaires. Une étude d'adsorption d'eau dans une zéolithe hydrophobe (la silicalite-1) a montré qu'une variation relativement faible de la charge partielle de l'oxygène de la zéolithe peut modifier de façon très importante les propriétés d'adsorption, passant d'un comportement hydrophobe à un comportement hydrophile [252].

modéliser les interactions, ainsi que par le nombre d'interactions prises en compte. Certains champs de forces prennent en compte des interactions de type électrostatique alors que d'autres ne placent aucune charge sur les atomes de la zéolithe [186, 244, 353–355]. Cette dernière approche est alors limitée à l'étude de l'adsorption de composés peu polaires dans des zéolithes purement silicées. Lorsque les interactions électrostatiques sont prises en compte, les charges utilisées pour l'atome d'oxygène de la charpente varient dans les différents champs de forces de $-0,55 |e|$ à $-1,2 |e|$ [236, 241, 357, 383, 384]. Un autre type de potentiel concerne les potentiels polarisables de type *core-shell* qui permettent, par exemple, de bien reproduire des données structurales du matériau [385, 386].

La forme analytique de la fonction utilisée pour modéliser les interactions de liaison (appelées *bonding*) dépend du potentiel. Les deux formes analytiques les plus courantes sont la représentation sous la forme d'un potentiel harmonique ou un potentiel de type Buckingham. Certains utilisent des formes analytiques plus compliquées [355, 383]. En général les potentiels utilisés incluent en plus des interactions entre seconds voisins de type *bending* qui peuvent être modélisées sous la forme d'un potentiel harmonique, ou de type Buckingham. Enfin, on peut ajouter des termes de torsion entre troisièmes voisins. Pour chaque interaction modélisée sous la forme d'un potentiel harmonique, des termes d'anharmonicité peuvent être ajoutés.

VI.1.2 Mise en œuvre

Nous avons choisi d'utiliser des formes très classiques de potentiel, faciles à implémenter, et disponibles dans les principaux codes de simulation existants. Nous nous sommes tournés vers un potentiel de type harmonique. Nous avons inclus des termes d'interactions entre premiers et seconds voisins uniquement (*bonding* et *bending*).

Nous sommes partis du potentiel développé par Ramsahye [241]. Dans le potentiel de Ramsahye, les interactions sont modélisées sous la forme d'un potentiel de Buckingham. Nous avons tout d'abord ajusté les paramètres du potentiel harmonique sur le potentiel de Ramsahye pour les termes de *bonding* et de *bending*. Nous avons ensuite ajusté les paramètres de potentiel pour reproduire les propriétés structurales^I de matériaux faujasites de rapport Si/Al de 1 contenant divers cations, ainsi que d'autres matériaux purement silicés (pour le terme de Si–O–Si).

Le terme clé pour bien reproduire les déformations de la faujasite en fonction de la nature du cation est le terme de *bending* Si–O–Al. En effet, les déformations entre les cations des différentes zéolithes se font principalement au niveau des angles $\widehat{\text{SiOAl}}$. Notre attention s'est donc particulièrement portée sur ce terme au cours des différents ajustements.

Nous avons calculé le paramètre de maille de faujasites de rapport Si/Al de 1 contenant des cations de type alcalin (Li, Na, K) ou alcalino-terreux (Mg, Ca, Ba). Nous avons choisi des cations pour lesquels un échange total était possible, et pour lesquels des données expérimentales sont disponibles. La relaxation de la charpente a été faite dans une simulation de dynamique moléculaire, dans l'ensemble (N, P, T) dans un premier temps, en autorisant uniquement les déformations isotropes du système, et dans un deuxième temps en autorisant toutes les déformations, isotropes et non isotropes du système. La configuration initiale pour les cations extracharpentes a été obtenue en faisant une simulation Monte Carlo dans la structure publiée

I. L'ajustement s'est fait principalement sur le paramètre de maille.

$$\text{Bonding : } U(r_{ij}) = \frac{1}{2}k(r_{ij} - r_0)^2$$

	k (K.Å ⁻²)	r_0 (Å)
Si-O	1,392.10 ⁶	1,65
Al-O	8,1236.10 ⁶	1,75

$$\text{Bending : } U(\theta_{ij}) = \frac{1}{2}k(\theta_{ij} - \theta_0)^2$$

	k (K.rad ⁻²)	θ_0 (degrés)
O-Si-O	3,0.10 ⁵	110
O-Al-O	2,0.10 ⁵	110
Si-O-Al	4,8.10 ⁴	145
Si-O-Si	6,0.10 ⁴	145

$$U(r_{ij}) = \alpha e^{-\frac{\beta}{r_{ij}}} - \frac{\gamma}{r_{ij}^6}$$

Cation	α_{pol} (ua)	r_M (Å) [70]	α (K)	β (Å ⁻¹)	γ (K.Å ⁻¹)
Mg···O	0,4698 [387]	0,72	61,1.10 ⁶	4,62	51,71.10 ⁴
Ca···O	3,193 [387]	1,00	61,1.10 ⁶	4,05	75,52.10 ⁴
Ba···O	10,5 [34]	1,35	61,1.10 ⁶	3,57	24,50.10 ⁵

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right)$$

	σ (K)	σ (Å)
Mg···Mg	66.01	2.32
Ca···Ca	50.27	2.586
Ba···Ba	46,79	2,89

TABLEAU VI.1 : Paramètres de potentiel d'interaction ajustés au cours de ce travail et utilisés pour modéliser les zeolithes.

par Fitch *et al.* [15].

Au cours de l'étude de zéolithes contenant des cations bivalents, nous nous sommes rendus compte que les potentiels obtenus par la méthode proposée par Angela Di Lella étaient trop attractifs, notamment dans le cas du calcium. En effet, en utilisant directement le jeu de potentiel obtenu par la méthode d'Angela, la structure de la zéolithe complètement échangée par du calcium s'amorphise. Nous avons donc été amenés à réajuster les potentiels entre la charpente et la zéolithe utilisés pour les cations bivalents.

Les paramètres de potentiel obtenus sont rassemblés dans le tableau VI.1.

VI.2 Structures zéolithiques

Nous avons ajusté le champ de forces pour reproduire des propriétés structurales des faujasites, et notamment des variations de paramètres de maille, et des déformations locales au niveau des angles $\widehat{\text{SiOAl}}$. Nous avons ensuite testé ce champ de forces sur d'autres structures

zéolithiques.

VI.2.1 Le cas des faujasites

Nous avons tout d'abord étudié les variations structurales d'une série de zéolithes de type faujasite. Afin de nous affranchir du choix de la localisation des atomes d'aluminium dans la charpente zéolithique, nous avons tout d'abord étudié une série de faujasites de rapport Si/Al de 1, contenant des cations monovalents et bivalents. Nous avons ensuite étudié l'effet de la variation du rapport Si/Al sur la structure de la zéolithe.

VI.2.1.1 Influence de la nature du cation

Nous avons commencé par étudier une série de faujasites de rapport Si/Al de 1. Ce rapport a été choisi car la répartition des atomes d'aluminium dans la structure est connue et unique (alternance parfaite des atomes de silicium et d'aluminium). Nous avons alors testé l'influence de la nature des cations extracharpentes sur le paramètre de maille et les propriétés structurales du matériau. La configuration initiale concernant la localisation des cations a été obtenue par simulation Monte Carlo. Nous n'avons pas observé de réorganisation de cations au cours de dynamique moléculaire.

VI.2.1.1.1 Paramètre de maille Nous avons calculé par dynamique moléculaire le paramètre de maille de différentes faujasites :

- Des matériaux contenant des cations monovalents de la première colonne de la classification périodique : lithium, sodium et rubidium. Nous nous sommes intéressés uniquement à des matériaux monocationiques, ce qui limite le nombre de configurations de répartition des cations. Pour ces cations, la répartition observée est : 0 SI, 32 SI', 32 SII, 32 SIII ;
- Une série de matériaux de type faujasite contenant des cations bivalent appartenant à la série des alcalino-terreux (magnésium, calcium et baryum). Nous avons étudié des matériaux pour lesquels des données expérimentales sont disponibles. La répartition des cations observée pour ces matériaux est dans tous les cas : 16 SI, 0 SI' et 32 SII.

Nous avons alors calculé le paramètre de maille des différents matériaux étudiés. Nous avons fait deux types de simulation : dans la première série, les paramètres de maille ne pouvaient varier que de manière isotrope, et dans la deuxième série, toutes les variations étaient permises^I.

Afin de conserver la possibilité d'obtenir un jeu de potentiel à partir des propriétés physiques des cations, sans ajustement postérieur, nous avons gardé la procédure proposée par Angela Di Lella (*cf.* chapitre II). Comme le calcium a une taille proche de celle du sodium, nous avons repris le potentiel d'interaction de dispersion-répulsion utilisé pour modéliser l'interaction Na...O pour l'interaction Ca...O. Les potentiels d'interactions pour les autres cations bivalents^{II} peuvent être obtenus par la procédure proposée par Angela à partir du potentiel du calcium. Les paramètres de potentiel obtenus sont reportés dans le tableau VI.1. Nous avons utilisé ces nouveaux paramètres de potentiel pour calculer le paramètre de maille moyen des différents matériaux de type

I. Y compris des déformations des angles α , β et γ , pour passer dans une structure triclinique.

II. Ici nous avons uniquement considéré le magnésium et le baryum, mais la méthode est générale.

	Ba	Ca	Mg
Expérience	25,266 [72]	25,024 [240]	24,671 [72]
Potentiel Di Lella	25,02	/	24,34
Nouveau potentiel	25,27	24,9	24,56

TABLEAU VI.2 : Paramètres de maille des faujasites BaX, CaX et MgX expérimentaux et obtenus par simulation moléculaire en utilisant le potentiel issu de la méthodologie proposée par Angela Di Lella et le potentiel réajusté au cours de ce travail.

faujasite contenant des cations bivalents^{III}. Les résultats obtenus avec les nouveaux potentiels sont reportés dans le tableau VI.2. Dans ces simulations une déformation isotrope de la maille a été imposée.

On observe que le paramètre de maille des faujasites est largement sous-estimé en utilisant les potentiels d'interactions obtenus par la procédure proposée par Angela Di Lella. Le cas le plus remarquable est celui de la $Ca_{48}X$ pour laquelle la structure s'amorphise. En utilisant les nouveaux paramètres de potentiel, on obtient un accord avec l'expérience qui est bon. Le potentiel que nous proposons permet de reproduire la diminution du paramètre de maille observé lorsque l'on monte dans une colonne de la classification périodique.

L'évolution du paramètre de maille moyen du matériau en fonction de la nature du cation est représentée sur la figure VI.1. Nous avons reporté les résultats obtenus en autorisant uniquement des déformations isotropes de la structure, ainsi que ceux en laissant le matériau se déformer de manière anisotrope.

On observe que les tendances expérimentales sont bien reproduites avec notre potentiel. L'augmentation du paramètre de maille lorsque la taille du cation augmente, que ce soit pour les cations bivalents ou monovalents est prédite par nos calculs. L'accord entre les données expérimentales et les données de simulation est très bon. Toutefois, le paramètre de maille calculé pour des matériaux contenant des cations monovalents est légèrement surestimé, pour tous les cations monovalents que nous avons étudiés. L'accord est meilleur pour les cations bivalents. Les résultats obtenus en autorisant les déformations anisotropes sont très similaires à ceux obtenus en autorisant uniquement les déformations isotropes. Le groupe de symétrie du matériau, Fd-3, est conservé. Cela montre la robustesse du potentiel.

Il faut noter que la seule différence entre ces systèmes vient du potentiel d'interaction entre les cations extracharpentes et la zéolithe (les paramètres d'interactions entre les oxygènes, les aluminiums et les siliciums sont identiques). Il faut noter que ces paramètres d'interaction ont été obtenus uniquement à partir des propriétés physiques des cations. Ils n'ont fait l'objet d'aucun ajustement particulier pour reproduire les déformations de charpente des zéolithes. Il est remarquable de voir que ces paramètres de potentiel permettent de prédire de manière pertinente des déformations de charpente.

Dans le cas des cations bivalents, nous avons été contraints de réajuster les paramètres de potentiel. Ce réajustement a été fait en tenant uniquement compte des propriétés physiques des

^{III}Ces nouveaux paramètres sont identiques à ceux utilisés pour calculer les propriétés structurales et d'adsorption obtenues pour les zéolithes contenant du baryum présentés dans le chapitre III.

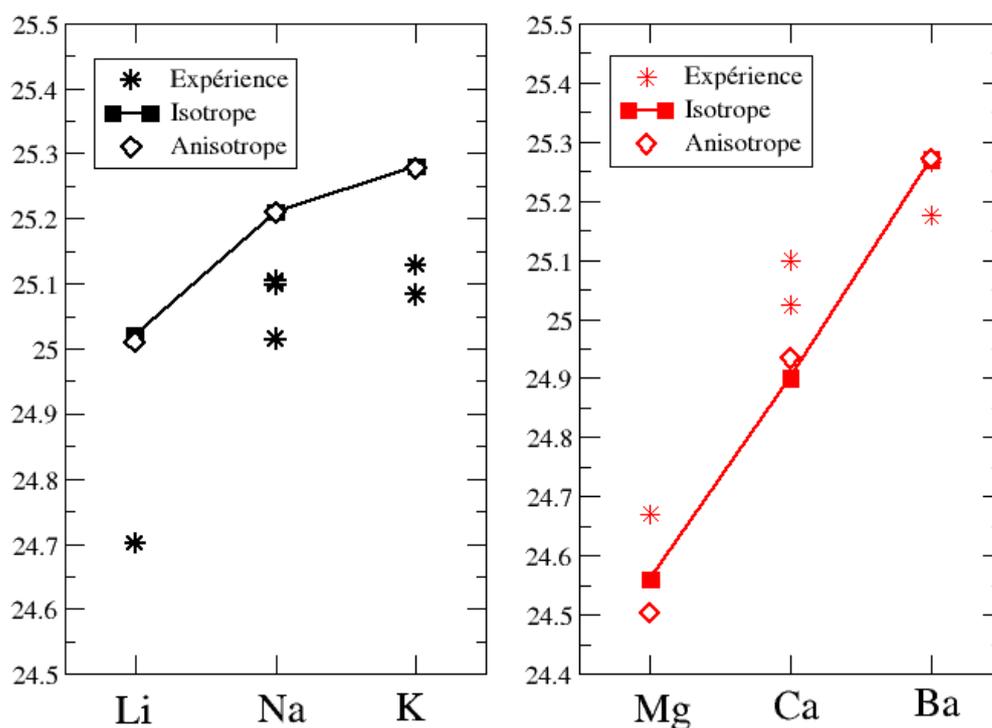


FIGURE VI.1 : Évolution du paramètre de maille des zéolithes X en fonction de la nature du cation extracharpente. Les étoiles correspondent aux résultats expérimentaux [21, 24, 29, 72, 240, 388], les carrés et les losanges aux résultats de simulation pour des déformations isotropes et anisotropes respectivement. Dans ce dernier cas, le paramètre de maille moyen représenté est la moyenne des trois paramètres de maille.

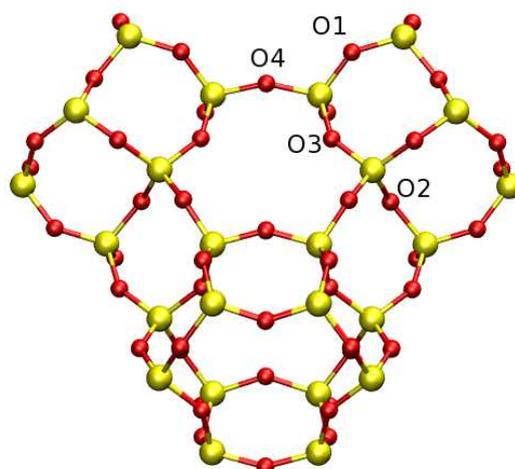


FIGURE VI.2 : Représentation d'une cage sodalite. Les différents types d'atomes d'oxygène de la faujasite sont représentés.

cations. On obtient alors des paramètres de maille qui sont en meilleur accord avec l'expérience. Les paramètres de maille sont sensibles à ces paramètres de potentiel. On peut alors imaginer ajuster les potentiels d'interaction cations-zéolithe sur des données structurales de la zéolithe, telles que des déformations de charpente.

VI.2.1.1.2 Angles Pour chacun des matériaux étudiés, nous avons calculé la structure moyenne obtenue par simulation^I. La symétrie de la structure moyenne a alors été déterminée. Dans tous les cas, la symétrie trouvée est $Fd-3$, qui est la symétrie obtenue expérimentalement dans le cas d'une faujasite de rapport Si/Al de 1. Les coordonnées des différents atomes ont alors été calculé dans cette symétrie. Nous avons ensuite mesuré les angles et distances moyens de la structure dans ce groupe de symétrie. Le paramètre qui varie le plus en fonction de la nature du cation est l'angle $\widehat{\text{SiOAl}}$. Les angles $\widehat{\text{SiOAl}}$ obtenus par simulation sont reportés sur les figures VI.3 et VI.4. Les sites O1, O2, O3 et O4 sont représentés sur la figure VI.2.

On observe que dans le cas des cations monovalents, les angles qui varient le plus expérimentalement sont les angles $\widehat{\text{SiO2Al}}$ et $\widehat{\text{SiO4Al}}$. Notre potentiel reproduit bien la variation de l'angle $\widehat{\text{SiO2Al}}$ mais pas la variation de l'angle $\widehat{\text{SiO4Al}}$. En ce qui concerne les autres angles, la faible augmentation de l'angle $\widehat{\text{SiO1Al}}$ ainsi que la relative constance de l'angle $\widehat{\text{SiO3Al}}$ sont bien reproduites. Il faut noter que les données expérimentales qui sont reportées, correspondent parfois aux seules données expérimentales qui sont disponibles pour le matériau considéré. Le rapport Si/Al ainsi que le taux d'échange (l'échange est parfois incomplet) du matériau expérimental ne correspondent pas forcément à ceux du matériau simulé. De plus, il existe évidemment une incertitude sur les données expérimentales obtenues.

Dans le cas des cations bivalents, les variations observées expérimentalement sont bien reproduites. La simulation reproduit particulièrement bien les valeurs des angles $\widehat{\text{SiO2Al}}$ et $\widehat{\text{SiO3Al}}$.

I. Nous avons uniquement fait cette étude dans le cas de déformations isotropes.

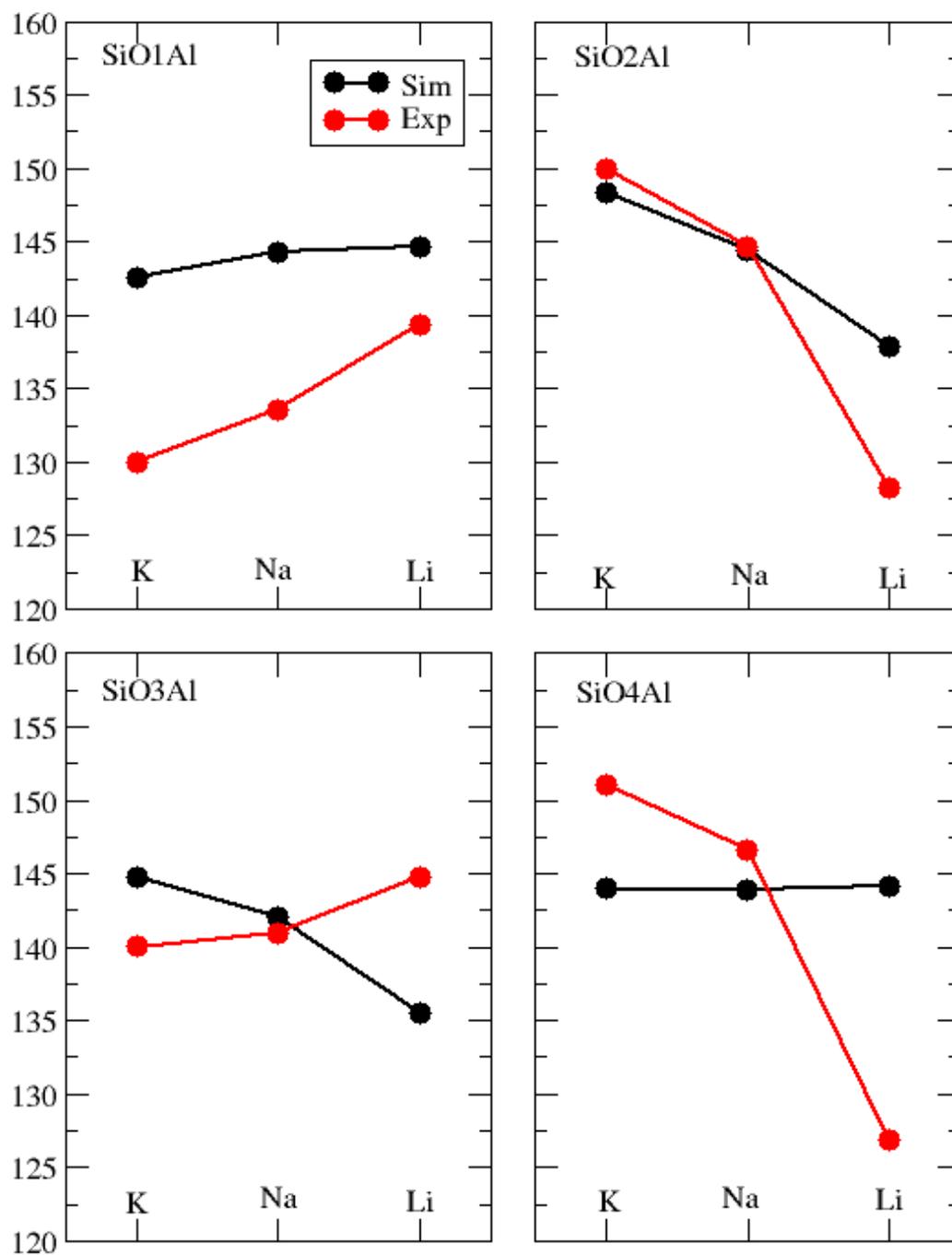


FIGURE VI.3 : Évolution des angles $\widehat{\text{SiOAl}}$ en fonction de la nature du cation extrachar-pente dans les zéolithes X avec cation monovalent. Les données expérimentales sont extraites des références [24, 73, 240, 388].

	Na ₅₆ Y	Na ₉₆ Y
Expérience	24,85 [15]	25,10 [24]
Notre potentiel	24,92	25,21
Potentiel Ramasahye [241]	24,88	24,84

TABLEAU VI.3 : Paramètres de maille obtenus pour les zéolithes NaY et NaX en utilisant notre potentiel et celui de Ramasahye *et al.* [241], comparés aux données expérimentales.

L'augmentation expérimentale de l'angle $\widehat{\text{SiO4Al}}$ observée dans le cas de la CaX est étrange. D'autres observations expérimentales du même matériau sont nécessaires pour confirmer cette évolution.

VI.2.1.2 Influence du rapport Si/Al

Nous avons ensuite calculé la variation du paramètre de maille des faujasites contenant du sodium, en fonction du rapport Si/Al. Les différentes simulations ont été faites en autorisant uniquement des déformations isotropes de la structure. Nous avons étudié 6 rapports Si/Al, correspondant à : 48, 52, 56, 64, 80 et 96 Al/maille. La configuration d'atomes d'aluminium utilisée pour la simulation de dynamique moléculaire est issue des simulations Monte Carlo présentées dans le chapitre V. Dans le cas de la Na₅₂Y, nous avons essayé plusieurs configurations d'atomes d'aluminium issues de simulation Monte Carlo et nous n'avons pas observé de variation du paramètre de maille supérieure à 0,01 Å entre les différentes configurations. Nous avons donc pour toutes les autres simulations, utilisé une seule configuration d'atomes d'aluminium.

Les résultats obtenus sont reportés sur la figure VI.5. Les paramètres de potentiel que nous proposons permettent de reproduire l'augmentation du paramètre de maille observée expérimentalement lorsque le rapport Si/Al diminue. Il faut noter que les charges partielles des atomes de la zéolithe varient en fonction du rapport Si/Al. La différence de paramètre de maille peut venir de cette variation ainsi que de la variation du nombre de cations extracharpentes et de leur localisation. Les données expérimentales sont relativement nombreuses et regroupées autour de deux rapports Si/Al, un rapport Si/Al de 1,1 (zéolithes de type X) et un rapport Si/Al de 2,5 (zéolithe de type Y).

Nous avons aussi calculé la variation du paramètre de maille en utilisant un autre potentiel proposé récemment dans la littérature par Ramasahye *et al.* [241]. Les résultats obtenus pour deux rapports Si/Al sont reportés dans le tableau VI.3. Le potentiel proposé par Ramasahye *et al.* a été ajusté sur la NaY. Le paramètre de maille de la NaY (à 56 cations par maille) est ainsi très bien reproduit. Lorsque ce potentiel est utilisé pour la NaX, le paramètre de maille obtenu par simulation est légèrement inférieur à celui de la NaY, alors qu'expérimentalement il augmente lorsque le rapport Si/Al diminue (lorsque le nombre de cations par maille augmente). Ce potentiel ne permet pas de reproduire la variation du paramètre de maille observée expérimentalement en fonction du rapport Si/Al, contrairement au potentiel que nous proposons.

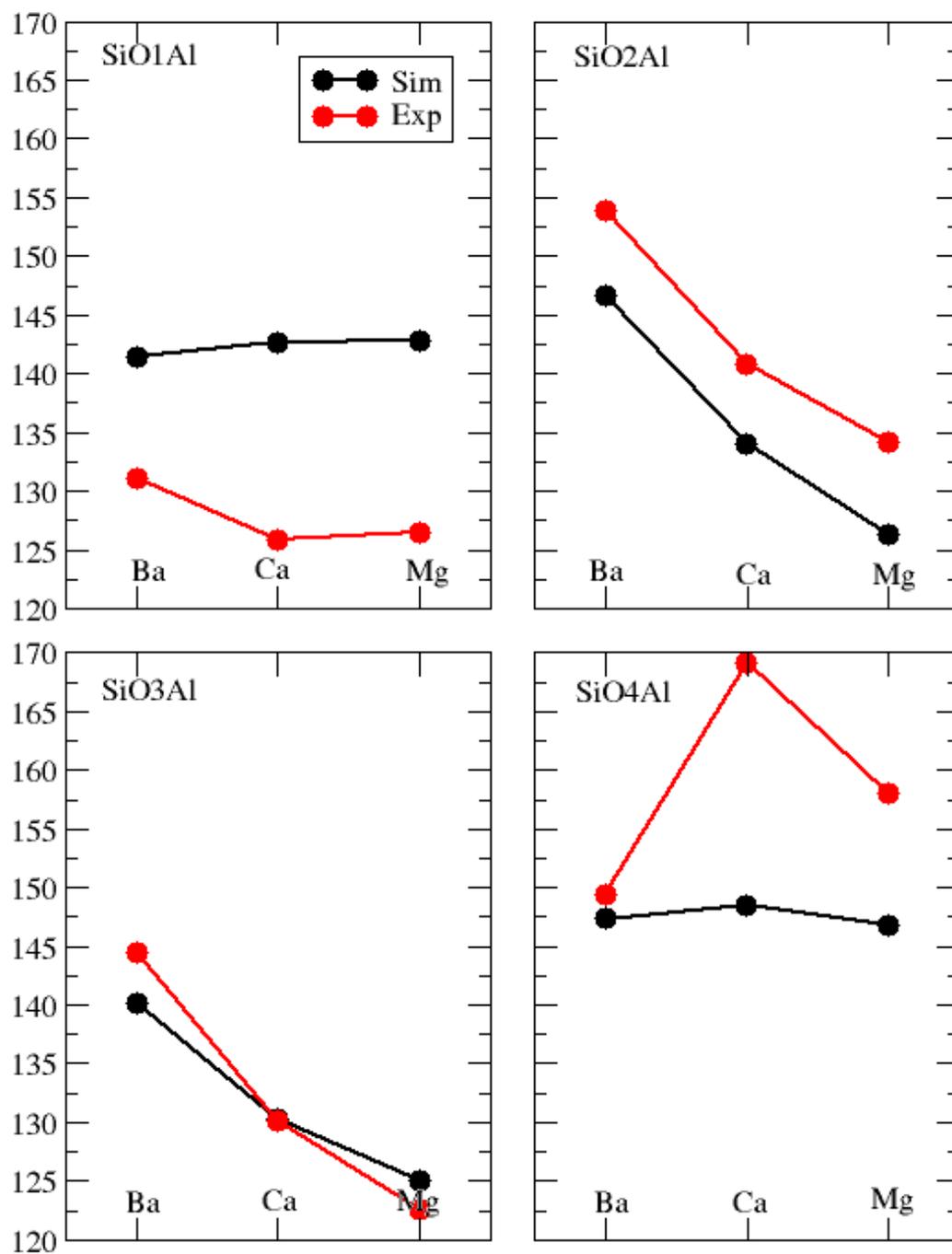


FIGURE VI.4 : Évolution des angles $\widehat{\text{SiOAl}}$ en fonction de la nature du cation extrachar-pente dans les zéolithes X contenant des cations bivalents. Simulation (en noir) et expé-rience (en rouge) [72, 73, 240].

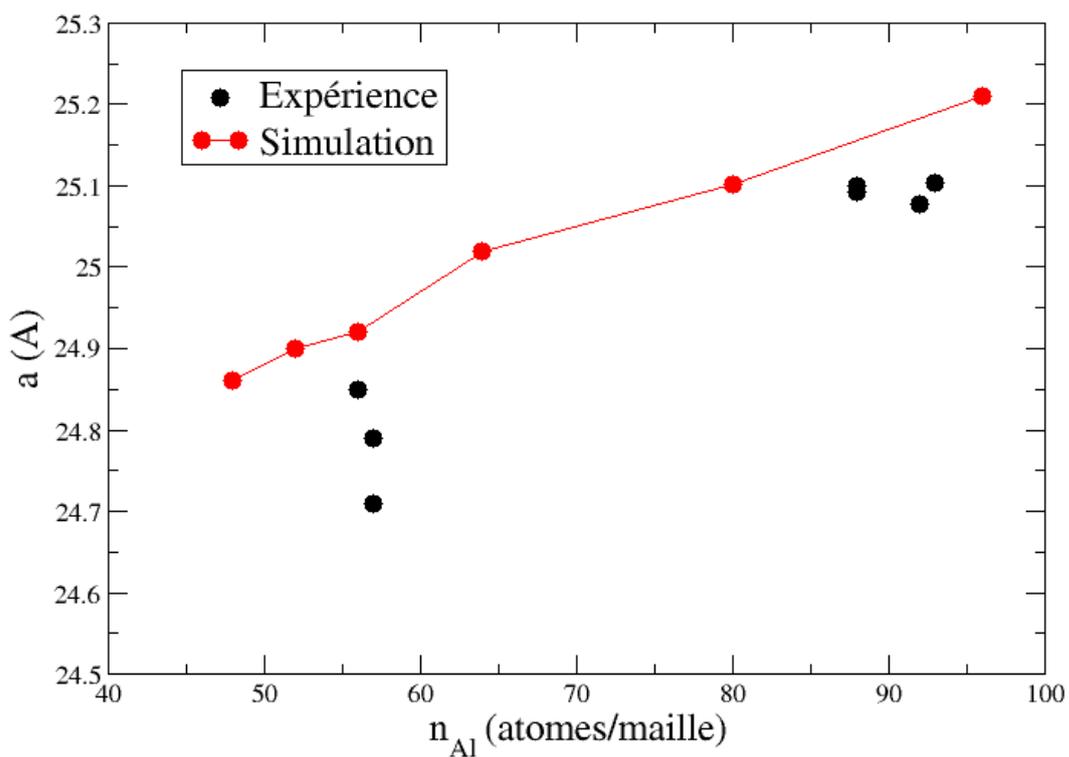


FIGURE VI.5 : Évolution du paramètre de maille de la faujasite contenant du sodium en fonction du nombre de cations par maille obtenue en utilisant le potentiel développé dans ce travail (en rouge) et comparée aux résultats expérimentaux (en noir) [12, 15, 22, 24, 25, 27, 63]. Les carrés bleus correspondent aux résultats obtenus en utilisant le potentiel de Ramsahye *et al.* [241].

Zéolithes Réf.	LTA [75]	MFI [123]			FER [370]			TON [150]		
	a (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Expérience	24,55	20,022	19,899	13,383	14,07	22,26	18,72	13,859	17,420	20,152
Symétrie Exp	Fm-3c	Pnma			Pnmm			CmC2		
Simulation	24,55	20,079	19,956	13,421	14,14	22,36	18,81	13,954	17,538	20,288
Symétrie Sim.	Fm-3c	Pnma			Pnmm			CmC2		

TABLEAU VI.4 : Paramètres de maille obtenus par simulation pour diverses structures zéolithiques comparés aux données expérimentales.

VI.2.2 Autres Structures Zéolithiques

Nous avons vu que notre potentiel permettait de reproduire de manière très satisfaisante les propriétés structurales des faujasites. Nous avons alors voulu tester si notre potentiel était aussi capable de reproduire les propriétés d'autres zéolithes. Nous avons étudié quatre autres matériaux : la LTA, la MFI, la FER et la TON. Le rapport Si/Al de la LTA étudié a été pris égal à 1. Les positions initiales des cations des simulations de dynamique moléculaire ont été obtenues par simulation Monte Carlo en utilisant la structure expérimentale publiée par Adams *et al.* [75, 389, 390]. Les matériaux de type MFI, FER et TON sont purement silicés.

Les paramètres de maille obtenus pour ces zéolithes en utilisant notre potentiel sont reportés dans le tableau VI.4 et comparés aux données expérimentales. Le potentiel reproduit très bien les caractéristiques structurales des zéolithes étudiées. Le groupe de symétrie des différentes structures est bien reproduit, ainsi que les paramètres de maille. Ce potentiel est donc complètement transférable à diverses zéolithes, de symétries et de rapports Si/Al variés.

Nous disposons donc d'un potentiel permettant de reproduire des effets de déformation des zéolithes en fonction du rapport Si/Al et de la nature du cation extracharpente. Nous l'avons testé principalement dans le cas des faujasites qui nous intéresse particulièrement, et pour lesquelles beaucoup de données expérimentales sont disponibles. Cependant la bonne transférabilité de ce potentiel devrait permettre d'étudier toutes les structures zéolithiques et ouvre ainsi la possibilité de tester de nouvelles structures.

VI.3 Le cas des faujasites au cobalt

Les zéolithes sont utilisées dans de nombreux procédés industriels pour leurs propriétés catalytiques. Les matériaux zéolithiques contenant des cations extracharpentes de type métal de transition ont des propriétés catalytiques intéressantes, notamment pour des réaction d'oxydation [391, 392]. Borissenko *et al.* se sont intéressés à l'étude d'une faujasite contenant du cobalt [73]. La zéolithe a été synthétisée par échange ionique à partir d'une zéolithe NaX. La structure du matériau et la localisation des cations extracharpentes à l'intérieur du matériau ont été caractérisées par diffraction des rayons X. Ils ont ainsi pu mettre en évidence d'importantes déformations de la charpente de la zéolithe lors de l'échange. De plus, l'échange total n'a pas pu être atteint, une amorphisation du matériau a lieu pour un taux d'échange d'environ 82 %.

	α (K)	β (\AA^{-1})	γ (K. \AA^{-6})
Co...O	$61,1 \cdot 10^6$	4,6	$40,6 \cdot 10^4$
	ε (K)	σ (\AA)	
Co...Co	50,27	2,584	

TABLEAU VI.5 : Paramètres de potentiel d'interaction utilisés pour l'ion cobalt.

En collaboration avec l'équipe de Claude Lecomte, nous avons étudié cette zéolithe par simulation moléculaire. Je présente ici les résultats que nous avons obtenus dans cette étude. Afin de situer le contexte de l'étude, je présenterai les résultats que nous avons obtenus par simulation Monte Carlo dans une étude qui a eu lieu avant le début de ma thèse. Je présenterai ensuite les résultats que nous avons obtenus en utilisant la dynamique moléculaire, et le potentiel présenté ci-dessus (*cf.* section VI.1.2).

VI.3.1 Comparaison expérience-simulation

VI.3.1.1 Potentiel utilisé pour le cobalt

La première étape de l'étude a été de proposer un potentiel pour modéliser les interactions du système avec le cobalt. Pour utiliser la procédure proposée par Angela Di Lella, il est nécessaire de connaître le rayon ionique et la polarisabilité du cation. Il n'existe pas à notre connaissance de données concernant la polarisabilité du cobalt au degré d'oxydation +II. Nous avons donc ajusté les termes du potentiel O-Co pour obtenir un potentiel ayant une distance d'équilibre O-Co plus petite que la distance d'équilibre Na-O et un puits moins profond. Les paramètres de potentiel obtenus sont reportés dans le tableau VI.5. Plusieurs jeux de paramètres ont été testés, et les résultats (et surtout la localisation des cations Co^{2+}) ne sont quasiment pas sensibles aux valeurs des paramètres de potentiel. Cela est dû au fait que ce sont les interactions de type électrostatique qui dominent dans un système contenant un cation bivalent.

Comme dans le cas des faujasites contenant du baryum, la convergence a été très difficile à atteindre. Nous avons été obligés d'utiliser la méthode du *parallel tempering* pour assurer la convergence, notamment dans le cas de systèmes hydratés.

VI.3.1.2 Localisation des cations dans les structures expérimentales

Le potentiel a tout d'abord été validé sur des données expérimentales. Borissenko *et al.* ont déterminé la structure de plusieurs échantillons ayant des taux d'hydratation variables d'une faujasite échangée avec du cobalt [73]. Le taux d'échange du matériau expérimentale est de 82 %, sa composition chimique est $\text{Co}_{38}\text{Na}_{16}\text{Al}_{92}\text{Si}_{100}\text{O}_{192}$. Nous avons par simulation étudié un matériau de rapport Si/Al de 1, pour nous affranchir du problème de la localisation des atomes d'aluminium. La composition du matériau simulé est alors : $\text{Co}_{40}\text{Na}_{16}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{192}$. Les atomes d'aluminium ont été modélisés explicitement. Nous avons ainsi calculé la localisation des cations extracharpentes dans deux échantillons : l'échantillon anhydre, et l'échantillon complètement hydraté. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau VI.6 conjointement avec les résultats expérimentaux. Lors de la simulation, nous avons utilisé pour modéliser la charpente

	anhydre				hydratée			
	Co		Na		Co		Na	
	exp.	sim.	exp.	sim.	exp.	sim.	exp.	sim.
I	16	16	/	0	2,2	2,10	/	0,8
I'	1,4	0	/	0,30	13,1	12,2	/	5,0
II	21	24	8	8,1	4,8	14,39	9,6	5,67
III/III'	0	0	0	0	14,5	10,0	0	4,0

TABLEAU VI.6 : Localisation des ions cobalt et sodium dans la faujasite Na,Co-X anhydre et hydratée. Comparaison simulation/expérience [73].

zéolithique de chacun des systèmes, la structure caractérisée expérimentalement pour le matériau expérimental ayant le même état d'hydratation. En effet, la charpente zéolithique du matériau hydraté expérimental diffère de la charpente du matériau déshydraté par son paramètre de maille mais aussi et surtout par des petites déformations d'angles, et notamment des angles $\widehat{\text{SiOAl}}$. Je détaillerai les différences de structure que l'on observe dans la partie VI.3.2.

Dans l'échantillon anhydre, on observe que les cations cobalt occupent les sites I, et II. Les sodiums occupent alors les sites II restants. Nous obtenons un très bon accord entre l'expérience et la simulation, ce qui montre la validité du potentiel utilisé.

Dans le système hydraté, la répartition des cations est plus complexe. Les cations cobalt occupent principalement les sites I', II et III/III'. Les cations sodium se répartissent dans les sites I', II et III/III'. On a, comme dans le cas précédent, un bon accord entre l'expérience et la simulation. L'accord est cependant un peu moins bon que dans le cas de la zéolithe anhydre. Le désaccord se fait surtout au niveau de l'occupation des sites II par les cations cobalt. Cela peut provenir de plusieurs facteurs :

- tout d'abord le nombre de cations cobalt dans le système expérimental et dans le système simulé est légèrement différent. Cette différence peut avoir une faible influence sur leur localisation ;
- la détermination expérimentale de la répartition des cations dans la structure hydratée est beaucoup plus difficile que dans la structure anhydre. Les cations sont moins bien localisés et la présence de molécules d'eau fait que le diffractogramme est moins bien résolu. La détermination de la localisation des cations est alors beaucoup moins précise. De plus, seule l'occupation totale d'un site cristallographique est déterminée, et la répartition de la population mesurée entre les différents types de cations reste « arbitraire ». On peut voir par exemple pour la population du site II, que la population de cation Co prédite par simulation pour ce site est plus importante que celle déterminée expérimentalement alors que c'est l'inverse pour la population de cations sodium. On peut donc imaginer de refaire un affinement de la structure en changeant la répartition des deux cations sur les sites II. Il faut tout de même noter que, si la détermination expérimentale de la localisation des cations est délicate, celle de la charpente zéolithique est beaucoup plus facile, du fait de la plus grande régularité dans la répartition des atomes de la charpente.

On peut distinguer dans la réorganisation des cations cobalt au cours de l'hydratation deux mouvements :

	Déshydratée	Hydratée
a (Å)	24,597	24,934
d_{SiO} (Å)	1,626	1,62
d_{AlO} (Å)	1,730	1,72
$\widehat{\text{SiO1Al}}$ (°)	128,0	138,3
$\widehat{\text{SiO2Al}}$ (°)	130,4	139,8
$\widehat{\text{SiO3Al}}$ (°)	119,9	136,4
$\widehat{\text{SiO4Al}}$ (°)	158,5	139,5

TABLEAU VI.7 : Paramètre de maille, distances et angles moyens des structure **DH** et **Hyd** déterminés expérimentalement [73].

- un déplacement des cations situés en site I vers les sites I',
- un déplacement des cations situés en site II vers les sites III/III'.

Le déplacement des cations en sites I vers les sites I' lors de l'adsorption d'eau dans les faujasites et notamment dans les cages sodalites, a déjà été observé dans le cas des faujasites contenant du sodium (*cf* chapitre III), mais aussi dans des faujasites contenant d'autres cations comme le baryum par exemple [21]. Inversement, le déplacement des cations des sites II aux sites III/III' n'est pas observé dans le cas de faujasite contenant du sodium [61].

VI.3.2 Influence de la déformation de structure sur la localisation des cations

Expérimentalement, quatre structures correspondant à quatre taux d'hydratation (ou plutôt de déshydratation) différents ont été caractérisées. Malheureusement, le taux d'hydratation des structures intermédiaires n'est pas connu.

Comme je l'ai dit précédemment, les charpentes de la faujasite Na,Co-X déshydratée et hydratée sont différentes. Les angles $\widehat{\text{SiOAl}}$ sont assez différents entre les deux structures, et cela se traduit par une variation du paramètre de maille. Quelques caractéristiques des deux structures sont reportées dans le tableau VI.7. On note dans la structure déshydratée une forte déformation au niveau des angles $\widehat{\text{SiO3Al}}$ et $\widehat{\text{SiO4Al}}$. Les cages sodalites des deux structures sont superposées sur la figure VI.6. On voit bien sur la figure le déplacement des oxygènes O3 entre les deux structures.

Afin de déterminer l'influence de la déformation de la structure sur la répartition et la réorganisation des cations, nous avons calculé la répartition des cations dans les deux structures notées par la suite **DH** et **Hyd** avec différentes quantités d'eau et sans eau. On peut ainsi séparer l'effet de l'eau et du changement de structure. Nous avons pour chacune des structures étudiées quatre taux d'hydratation différents. Les résultats concernant la localisation des cations cobalt sont reportés sur la figure VI.7.

Expérimentalement, trois taux d'hydratation ont été étudiés, en plus de l'échantillon complètement déshydraté et de l'échantillon complètement hydraté. Les taux d'hydratation des deux échantillons intermédiaires ne sont pas connus. La localisation des cations cobalt obtenue pour ces échantillons est reportée sur la figure VI.7.

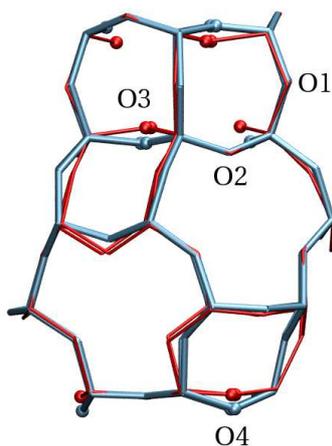


FIGURE VI.6 : Représentation des structures **DH** (en rouge) et **Hyd** (en bleu) autour du prisme hexagonale (en haut) et de la cage sodalite (en dessous). On visualise le déplacement des oxygènes O3 et O4 entre ces deux structures.

On s'aperçoit que la structure de la charpente influence beaucoup la localisation des cations, quel que soit le taux d'hydratation. Dans les déplacements de cations ayant lieu au cours de l'adsorption, nous avons distingué deux effets :

- le premier effet est un déplacement des sites I vers les sites I'. On voit que cet effet ne se produit quasiment pas si on ne prend pas en compte la déformation de la structure. En revanche le changement de structure, sans hydratation, suffit pour que la réorganisation ait lieu. En effet, dans la structure **Hyd** ne contenant aucune molécule d'eau, aucun cobalt ne se place en site I, alors que les sites I' sont déjà occupés. Cet effet de la structure sur la localisation des cations dans les prismes hexagonaux est lié au déplacement des oxygènes O3 (*cf.* figure VI.6).
- le deuxième effet observé est le déplacement des cations en site II vers les sites III/III'. On observe que cet effet n'a pas lieu lorsque l'on ajoute de l'eau dans la structure **DH** rigide. La comparaison entre des distributions cationiques dans les deux structures anhydres montre que le nombre de cations en sites III/III' est nul dans les deux structures. Contrairement au déplacement des cations des sites I vers les sites I', l'effet de la déformation de la charpente n'est pas suffisant pour conduire à un déplacement des cations des sites II vers les sites III/III'. Il faut donc un effet conjoint de la réorganisation de la charpente et de l'adsorption de molécules d'eau dans la zéolithe pour observer cet effet.

Il est bien évident que les deux effets dont nous avons tenté de décorrélérer les conséquences, adsorption d'eau et déformation de la charpente, sont étroitement couplés. La réorganisation de la charpente n'a pas lieu si l'on n'ajoute pas d'eau. Par exemple, c'est la présence de molécules d'eau dans les cages sodalites qui attire les cations cobalt des sites I vers les sites I' et ce qui induit un mouvement des oxygènes O3 qui coordonnent le cation cobalt.

La décorrélation des deux effets nous a surtout intéressé en comparaison du cas de zéolithes contenant du sodium, pour lesquelles, les réorganisations des cations sous l'effet de l'eau peuvent

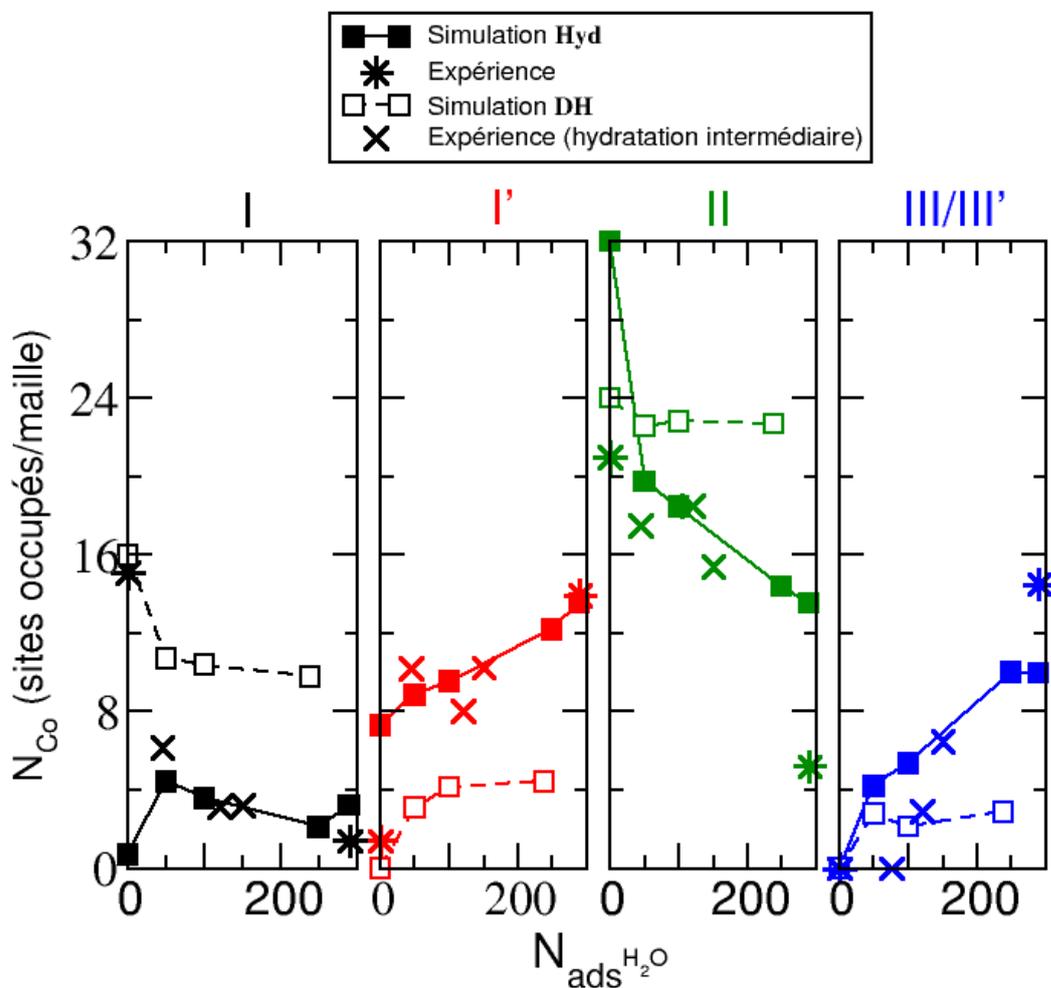


FIGURE VI.7 : Localisations des cations cobalt dans les différents sites cristallographiques (I, I', II et III/III') obtenues par simulation en fonction du nombre de molécules d'eau adsorbées pour les structures DH (symboles ouverts) et Hyd (symboles pleins). Les données expérimentales obtenues par Borissenko *et al.* sont aussi reportées [73]. Les étoiles (*) représentent les résultats obtenus pour les échantillons complètement hydratés et complètement déshydratés. Les croix (x) représentent les résultats obtenus pour les échantillons partiellement hydratés. Pour ces échantillons, la quantité d'eau adsorbée n'est pas connue.

être observées par simulation sans tenir compte des déformations de la charpente zéolithique lors de l'adsorption d'eau. Dans ce cas, les déformations de la charpente sont plus faibles.

Dans le cas de la faujasite échangée au cobalt, les déformations observées lors de l'adsorption de l'eau sont très importantes. Ces déformations, liées à la très forte interaction des cations cobalt avec la charpente, ont aussi des conséquences sur le processus d'échange ionique de la NaX par du cobalt. Comme je l'ai déjà dit, ce phénomène d'échange de la NaX par du cobalt est limité par une amorphisation de l'échantillon pour un taux d'échange de 82 %.

Cette étude nous a permis de voir l'influence de la déformation de la charpente et donc de l'influence de la flexibilité du matériau sur les propriétés des zéolithes, et plus particulièrement des faujasites. Dans le cas de la Na,Co-X, la flexibilité de la charpente a par exemple un effet sur la localisation des cations. Des simulations considérant la charpente de la zéolithe rigide, comme nous l'avons fait jusqu'à présent sont donc limitées à des cas particuliers où la charpente ne se déforme pas trop lors du phénomène étudié. De manière générale, cette approche sera valable uniquement pour des matériaux contenant des cations ne déformant pas trop leur voisinage. C'est le cas par exemple du sodium.

Le cas de la Na,Co-X est donc un bon test pour notre potentiel flexible. Au cours de cette thèse, nous avons étudié les déformations observées sur la structure de la faujasite lorsque l'on introduit du cobalt par dynamique moléculaire. Les résultats préliminaires sont présentés dans la section suivante.

VI.3.3 Étude de l'anisotropie de la déformation

Dans le cas des faujasites X échangées avec des cations monovalents, nous avons observé que les déformations de la structure étaient toujours isotropes. Les simulations, réalisées en utilisant un algorithme à contrainte constante, permettant donc une déformation anisotrope de la maille, convergent systématiquement vers une structure cubique (voir figure VI.1). Nous avons étudié les modifications de structure et de symétrie dans le cas de zéolithes X (de rapport Si/Al de 1) pour des échanges totaux avec des cations bivalents (baryum, calcium, magnésium et cobalt). Les résultats des simulations réalisées sur les faujasites Ba₄₈X, Ca₄₈X, Mg₄₈X et Co₄₈X sont présentés sur la figure VI.8. Lorsque la taille du cation diminue, on observe une diminution globale du paramètre de maille. De plus, la maille s'écarte de la symétrie cubique où les distances dans les trois directions de l'espace sont égales.

Afin de quantifier le caractère anisotrope de la maille, nous avons calculé un facteur d'anisotropie σ qui caractérise la moyenne de la différence des trois paramètres de maille au carré a_i^2 par rapport à la moyenne des carrés des paramètres de maille $\langle a^2 \rangle$:

$$\sigma = \frac{\sum_{i=x,y,z} |a_i^2 - \langle a^2 \rangle|}{3} \quad (\text{VI.1})$$

Le paramètre σ est présenté sur la figure VI.8 pour les 4 cations bivalents étudiés. On observe que la déformation est isotrope dans le cas de la faujasite échangée au baryum ($\sigma = 0$) et que ce paramètre augmente lorsque la taille du cation diminue. Dans le cas de la zéolithe CoX, la déformation est particulièrement importante. Nous avons également réalisé une simulation de dynamique moléculaire en partant de la structure hydratée de la faujasite Co₄₀Na₁₆X (structure notée **Hyd** dans la section précédente) sans molécule d'eau. On observe une déformation impor-

tante de la charpente zéolithique et notamment un déplacement des oxygènes O3 et O4 similaire à celui observé expérimentalement (*cf.* figure VI.9). Le potentiel d'interaction de la charpente zéolithique, développé au cours de ce travail, semble suffisamment réaliste pour reproduire des modifications faibles mais significatives des zéolithes.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, l'échange total de la faujasite X n'est pas observé expérimentalement. Le taux d'échange maximum est de l'ordre de 82 %. Si l'on impose des conditions extrêmes d'échange, on observe une amorphisation de l'échantillon. Afin d'étudier une éventuelle corrélation entre la déformation du matériau et le taux d'échange maximum accessible, nous avons étudié l'anisotropie de la déformation en fonction du taux d'échange des zéolithes Na,Co-X. Les paramètres de maille ainsi que le facteur d'anisotropie observé par simulation moléculaire sont présentés sur la figure VI.10 en fonction du nombre de cobalts par maille. On observe une diminution du paramètre de maille moyen en fonction du taux d'échange. L'anisotropie augmente également en fonction du nombre de cations cobalt par maille. Le facteur d'anisotropie augmente plus brutalement au-delà de 40 cations cobalt par maille, qui correspond à des taux d'échange supérieurs à 83 %. La structure zéolithique subit des contraintes importantes à forts taux d'échange, qui peuvent expliquer l'observation expérimentale de l'amorphisation de l'échantillon. Le facteur d'anisotropie pourrait donc être utilisé comme un critère pour prédire l'amorphisation des zéolithes. Des études d'autres structures zéolithiques seraient nécessaires afin de confirmer la corrélation observée entre le facteur d'anisotropie et l'amorphisation des matériaux. Pour être plus complet, il faudrait réaliser ce type d'étude sur les matériaux dans les conditions où a lieu l'échange, et donc sur des matériaux hydratés.

Conclusion

La prise en compte complète de la flexibilité de la charpente nécessite l'utilisation d'un champ de forces entre les atomes de la charpente zéolithique. La communauté des chimistes du solide a développé différents potentiels d'interaction. Si certains de ces champs de forces reproduisent bien les propriétés structurales et mécaniques des matériaux, ils ne sont pas adaptés aux études d'adsorption. La grande différence de nature physique des interactions entre atomes de la charpente zéolithique et avec les adsorbats, a conduit à des développements de champs de forces, pour le matériau et pour l'adsorption, incompatibles. Au cours de ce travail, j'ai développé un nouveau champ de forces pour le matériau compatible avec les champs de forces réalistes utilisés pour modéliser les propriétés d'adsorption. Ce champ de forces est relativement simple et peu coûteux en temps de calcul. J'ai montré qu'il était transférable à une grande variété de structures zéolithiques (purement silicées et cationiques). Il permet notamment de reproduire des faibles modifications structurales, observées dans la famille des faujasites, au cours de l'échange cationique.

Outre la question des champs de forces et de l'ensemble statistique adéquat (ces deux points apparaissent en très grande partie résolus suite à ce travail), la modélisation de la flexibilité des zéolithes au cours de l'adsorption nécessite l'utilisation d'algorithmes adaptés pour garantir la convergence des simulations. Au cours de ce travail, j'ai utilisé la méthode de Monte Carlo pour traiter l'adsorption et la localisation des cations (ainsi que l'échange ionique) car cette méthode permet de parcourir efficacement l'espace des configurations accessibles au système, en s'affran-

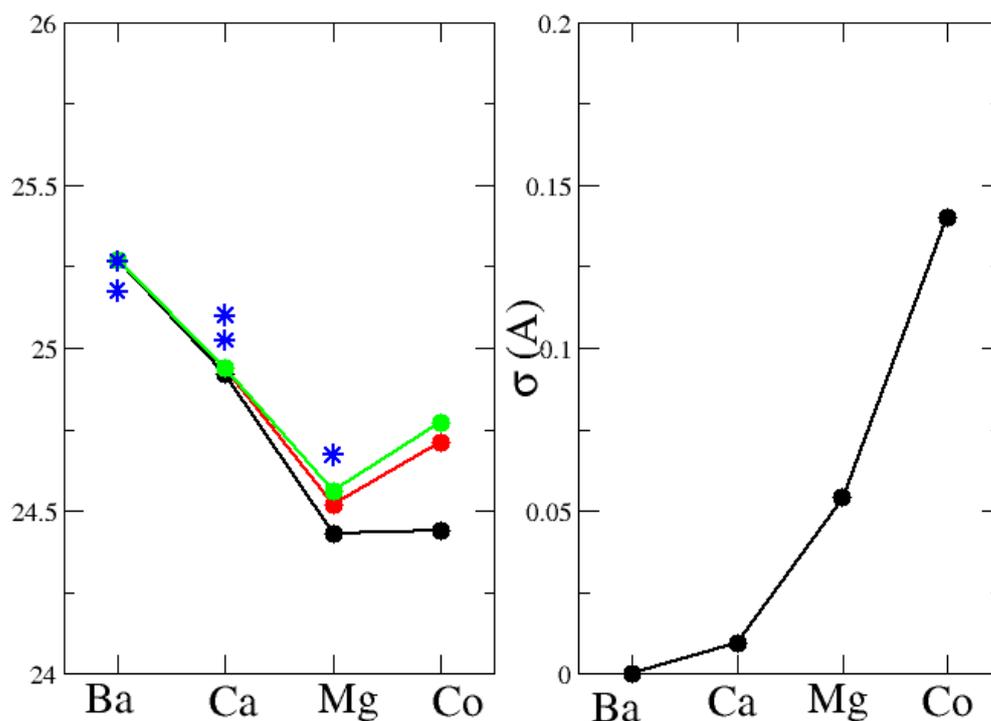


FIGURE VI.8 : À gauche : Évolution du paramètre de maille des faujasites X en fonction de la nature du cation extracharpente dans le cas de simulation permettant des déformations anisotropes. Les trois courbes représentent les paramètres dans les trois directions de l'espace. Les étoiles représentent les résultats expérimentaux [21, 24, 29, 388]. À droite : Évolution du facteur d'anisotropie σ (voir texte).

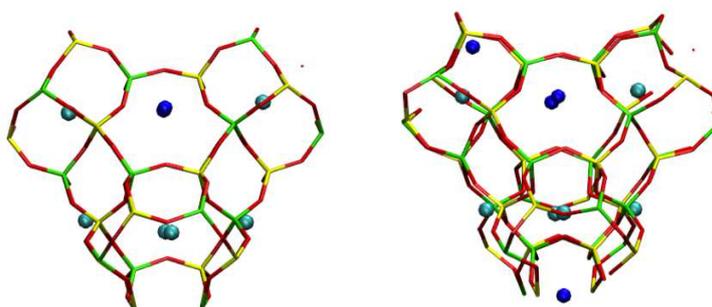


FIGURE VI.9 : Visualisation de la configuration initiale (structure **Hyd**) (à gauche) et finale (à droite) d'une partie de la faujasite $\text{Co}_{40}\text{Na}_{16}\text{X}$. On observe notamment la déformation du prisme hexagonal.

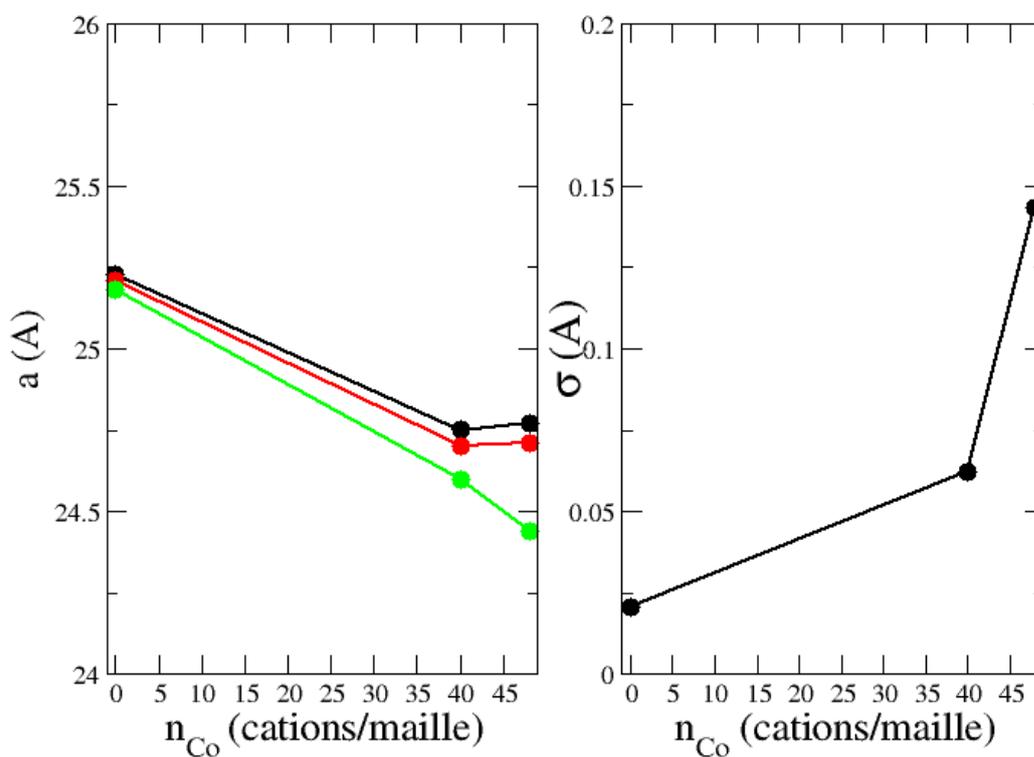


FIGURE VI.10 : À gauche : Évolution du paramètre de maille de la faujasite Na,Co-X en fonction du taux d'échange en cobalt. Les trois courbes représentent les paramètres dans les trois directions de l'espace. À droite : Évolution du facteur d'anisotropie σ (voir texte).

chissant du passage des barrières de potentiel entre les différents sites cationiques notamment. Lors de la modélisation de la flexibilité de la charpente, j'ai utilisé la méthode de dynamique moléculaire qui s'avère plus efficace pour traiter des mouvements collectifs des atomes de la charpente. Néanmoins cette méthode ne permet pas de simulation de systèmes ouverts (ensemble grand-canonique par exemple) et ne permet donc pas de réaliser directement des simulations d'isothermes d'adsorption ou de sélectivité. De plus, j'ai observé que la convergence quant à la localisation des cations était très difficile avec des simulations de la dynamique moléculaire. En effet les cations doivent franchir des barrières hautes en énergie et ces événements sont rares à l'échelle de temps de la simulation. Le résultat de la simulation devient souvent dépendant de la configuration initiale! Pour tenter de s'affranchir de ce problème, j'ai utilisé la méthode de Monte Carlo pour générer les configurations initiales.

Plusieurs voies sont envisageables pour réaliser des simulations de l'adsorption en prenant en compte la flexibilité du matériau. J'ai tenté d'utiliser la méthode de Monte Carlo pour modéliser une zéolithe flexible simple (la silicalite-1) mais les temps de calcul sont prohibitifs avec les algorithmes usuels. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser d'autres algorithmes permettant des mouvements collectifs au cours d'une simulation Monte Carlo, comme le *force-bias* par exemple [195]. Une autre voie est de réaliser des simulations hybrides Monte Carlo/Dynamique Moléculaire (MC/MD). Cette voie est prometteuse et l'on commence à voir dans la littérature des simulations hybrides de systèmes complexes et réalistes [194,393]. Cependant des développements sont encore nécessaires pour aider à la convergence de telles simulations.