# Prise en compte explicite des atomes d'aluminium dans la modélisation des zéolithes cationiques

La modélisation des zéolithes cationiques et en particulier des faujasites a fait l'objet de nombreuses études dans notre groupe. La plus récente est celle effectuée dans le cadre de la thèse d'Angela Di Lella, qui s'est particulièrement intéressée à l'adsorption d'eau dans les faujasites contenant des cations divers tels que le sodium, mais aussi le potassium, le rubidium ou le césium [61]. Toutes ces études ont permis l'établissement de méthodes de simulation pour modéliser ces matériaux. L'une des approximations utilisées est la description des atomes d'aluminium et de silicium de la charpente sous la forme d'un « T-atome » moyen<sup>I</sup>. Ces T-atomes ont une charge intermédiaire entre celle de l'atome d'aluminium et celle de l'atome de silicium. Cette charge dépend du rapport Si/Al, ce qui permet de respecter l'électroneutralité du matériau. Cette représentation simplifie la modélisation de ces matériaux. En effet, pour modéliser explicitement les atomes de silicium et d'aluminium de la charpente zéolithique, il est nécessaire d'avoir accès à un certain nombre d'informations sur leur répartition dans la maille, difficilement mesurables expérimentalement. Les questions à considérer sont les suivantes : où se placent les atomes d'aluminium dans la maille, sont-ils répartis de manière homogène sur les différents sites T de la structure ou existe-t-il des inhomogénéités? La répartition dans une maille est-elle périodique ou varie-t-elle d'une maille à l'autre? Comment prendre en compte les éventuelles différences de répartition sur les différentes mailles du matériau? Dans certains matériaux, les différents sites T cristallographiques ne sont pas équivalents (ils ne peuvent pas être obtenus à partir des coordonnées d'un même site en appliquant des opérations de symétrie). Dans ce cas l'énergie d'un atome d'aluminium placé sur deux sites T différents n'aura pas la même valeur. Des inhomogénéités de répartition des atomes d'aluminium sont alors attendues.

De nombreuses études expérimentales ont été dédiées aux zéolithes. Les déterminations de structure par diffraction des rayons X et des neutrons ont permis d'établir une base de données de structures zéolithiques [3]. Bien qu'il soit relativement facile de déterminer la structure moyenne et la composition chimique d'une zéolithe, la répartition des atomes d'aluminium et de

I. Des détails sur les charges utilisées peuvent être trouvés dans la section II.4.4.1.

silicium est très difficile à mesurer expérimentalement. Les atomes d'aluminium et de silicium sont presque impossibles à distinguer par les méthodes conventionnelles de Rayons X, utilisées pour la détermination de structures. Par ces méthodes on a uniquement accès aux distances TO et angles  $\widehat{\text{TOT}}$  moyens pour les différents sites T de la structure.

La répartition des atomes d'aluminium dans les zéolithes reste un sujet d'actualité, et un grand nombre d'études lui sont dédiées. Seule la règle de Lowenstein qui dit que deux atomes d'aluminium ne peuvent être voisins du même atome d'oxygène est communément admise [308], même si certains matériaux ne satisfaisant pas cette règle ont pu être synthétisés dans des conditions très spécifiques [309]. Hormis les matériaux qui ont un rapport Si/Al proche de 1, pour lesquels la règle de Lowenstein impose une répartition alternée des atomes d'aluminium et de silicium, la répartition des atomes d'aluminium dans la charpente zéolithique est très mal connue. Toutefois, des études de RMN du silicium ou de l'aluminium ainsi que l'analyse des distances moyennes obtenues dans les structures mesurées par la diffraction des rayons X montrent que cette distribution n'est sans doute pas aléatoire [310–313].

Les méthodes de RMN du silicium et de l'aluminium ont été très utilisées pour étudier la répartition des atomes d'aluminium dans la charpente de nombreux matériaux zéolithiques [136, 179, 310, 311, 313–324]. Ces études permettent de distinguer les atomes d'aluminium en fonction de leur environnement. Sklenak *et al.* montrent que la répartition des atomes d'aluminium dépend du mode de synthèse utilisé [179]. Dans des matériaux simples, ayant un nombre de sites T différents faibles, l'attribution des différents pics peut être faite [310]. Cependant, la détermination de l'occupation des différents sites identifiés reste délicate [315]. Bien souvent, l'attribution reste limitée voire impossible par le manque de résolution des spectres obtenus [311]. Récemment, la répartition des atomes d'aluminium a pu être déterminée par RMN pour des matériaux de grands rapports Si/Al [179]. Cette détermination n'est pour l'instant pas possible pour des matériaux ayant des rapports Si/Al plus faibles [324].

Les techniques utilisant les rayons X comme l'EXAFS ont aussi été utilisées. L'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) donne des informations sur l'environnement direct des atomes d'aluminium comme le nombre de plus proches voisins, leur nature et leur distance de l'atome d'aluminium considéré. Ces informations ne peuvent malheureusement pas être utilisées directement pour déterminer la localisation des atomes d'aluminium [325–327]. En revanche, un technique utilisant des ondes stationnaires de Rayons X a permis à Van Bokhoven *et al.* de déterminer la répartition des atomes d'aluminium dans un matériau zéolithique : la scolécite [328].

La liaison Al-O est plus longue que la liaison Si-O; on peut donc avoir des informations indirectes sur la répartition des atomes d'aluminium dans la charpente à partir de la structure moyenne déterminée par diffraction des rayons X ou des neutrons. Une distance T-O plus grande indiquerait ainsi une plus grande occupation par les atomes d'aluminium du site T considéré. Jones et Ribbes proposent ainsi d'utiliser une relation linéaire pour déterminer l'occupation du site T considéré par les atomes d'aluminium à partir des longueurs de liaison mesurées expérimentalement [329, 330]. Toutefois, ces relations ne tiennent pas compte de la localisation des cations extracharpentes, or on sait qu'ils influencent les longueurs de liaison [331]. Alberti *et al.* proposent une autre relation pour tenir compte de leur position ainsi que des angles  $\widehat{TOT}$  [312].

Les simulations ont aussi été très utilisées pour prédire la répartition des atomes d'aluminium dans la charpente. De nombreuses études calculent l'énergie nécessaire pour substituer un atome de silicium par un atome d'aluminium dans les différents sites T du matériau, en utilisant des potentiels d'interaction classiques ou des méthodes quantiques [332–338]. Dans ces études, l'énergie de substitution d'un atome de silicium par un atome d'aluminium dans la structure purement silicée est calculée pour les différents type de site T du matériau étudié. On obtient alors des valeurs d'énergie de structures contenant un seul atome d'aluminium. Ce genre de calcul ne permet pas de prédire la localisation des atomes d'aluminium dans des matériaux de faible rapport Si/Al, pour lesquels l'interaction Al-Al joue un rôle important [339, 340].

Lewis *et al.* ont étudié la répartition des atomes d'aluminium dans différents matériaux naturels en calculant l'énergie de différentes structures avec un champ de forces classique. Ruiz-Salvador *et al.* ont montré que la répartition des atomes d'aluminium la plus stable pour un matériau ayant un faible rapport Si/Al ne peut pas être prédite en calculant l'énergie de substitution d'un atome de silicium par un atome d'aluminium dans le matériau purement silicé [339]. Ils calculent alors pour un matériau donné, l'énergie des différentes répartitions d'atomes d'aluminium (en éliminant les configurations qui ne respectent pas la règle de Lowenstein) et en déduisent la configuration la plus stable. Cette méthode donne des résultats en accord avec l'expérience dans le cas de l'heulandite et de la clinoptilolite [339,341,342]. Cependant son application au cas de la goosecreetite ne permet pas de retrouver la répartition des atomes d'aluminium observée expérimentalement [343].

Une approche différente a été introduite par Soukoulis, utilisant des simulations de type Monte Carlo [344]. Cette méthode a ensuite été reprise par Herrero *et al.* en utilisant des modèles plus ou moins sophistiqués incluant ou non des interactions à longue portée [317, 345–350]. Cependant la méthodologie proposée ne permet de modéliser que les matériaux contenant un seul type de T-atomes. Dans le cas de matériaux contenant plusieurs types de T-atomes, une extension de la méthode consiste à contrôler le taux d'occupation des différents sites T en ajoutant un terme énergétique correspondant à l'énergie d'un atome d'aluminium sur les différents sites [351, 352]. Le problème est alors de déterminer les valeurs d'énergie à introduire.

Les méthodes de simulation moléculaire et les modèles existants ont été adaptés pour pallier le défaut d'informations disponibles sur la localisation des atomes d'aluminium. De nombreux champs de forces ont été développés pour calculer les propriétés des zéolithes par dynamique moléculaire ou par simulation de type Monte Carlo, prenant en compte ou non la flexibilité de la charpente [35,51,52,60,62,81,186,236,241,244,353–357]. Deux approches ont été adoptées en ce qui concerne la modélisation des atomes d'aluminium et de silicium :

La première consiste à modéliser explicitement les atomes d'aluminium et de silicium de la charpente [52, 236, 241–244]. Les simulations sont alors généralement faites pour une seule répartition des atomes d'aluminium dans la maille, répartition qui est le plus souvent choisie aléatoirement. Certaines études utilisent plusieurs répartitions aléatoires d'aluminium afin de représenter l'inhomogénéité du matériau. Les propriétés calculées pour chacune des répartitions sont ensuite moyennées sur l'ensemble des répartitions considérées. Le problème est alors de choisir des répartitions d'aluminium représentatives du matériau. Dans la plupart des études, ces configurations sont choisies aléatoirement, supposant ainsi que les atomes d'aluminium se répartissent en moyenne uniformément sur les différents sites T, ce qui n'est en général pas le cas.

- La deuxième approche, celle que nous avons utilisée jusqu'à présent, consiste à considérer les atomes d'aluminium et de silicium sous la forme d'un atome moyen, de charge intermédiaire entre celle d'un atome d'aluminium et de silicium, appelé en général Tatome [58, 62, 354, 355].

L'influence du choix du modèle sur la distribution des cations extracharpentes a été étudiée par Mellot et al. [54]. Les auteurs comparent la localisation des cations extracharpentes dans la NaX en utilisant deux modèles différents : un modèle utilisant des T-atomes et un autre différenciant les atomes de silicium et d'aluminium. Le choix du modèle influence fortement la répartition calculée des cations entre les sites III et III' de la faujasite. Cependant les deux modèles considérés diffèrent par le choix du champ de forces et non uniquement par la considération des atomes d'aluminium et de silicium sous forme de T-atomes ou non. Dans une étude récente Calero et al. se sont intéressés à l'influence de la répartition dans la charpente des atomes d'aluminium sur l'adsorption d'alcanes linéaires ayant des chaînes de 1 à 8 atomes de carbone [358,359]. Les isothermes d'adsorption de ces différents composés ont été calculées dans huit matériaux différents (FAU, LTA, MOR, MFI, FER, TON, LTL, MEL) pour plusieurs (ou toutes quand cela est possible) répartitions d'atomes d'aluminium dans la charpente. Les résultats obtenus pour chacune des distributions sont comparés, lorsque c'est possible, à l'expérience. Dans quatre matériaux, FAU, LTA, MEL et MFI, les isothermes d'adsorption ne dépendent pas de la distribution d'aluminium choisie. Dans les quatre autres, LTL, FER, TON et MEL, les isothermes d'adsorption calculés dépendent de la répartition d'atomes d'aluminium choisie. Dans ces cas, en comparant les résultats avec l'expérience, Calero et al. en déduisent la répartition des atomes d'aluminium dans le matériau utilisé expérimentalement. Cette méthode reste limitée aux cas où le nombre de configurations d'aluminium est faible. Enfin, elle ne permet de considérer qu'une seule répartition des atomes d'aluminium, ne permettant pas de prendre en compte les inhomogénéités de répartition sur le matériau.

Nous avons proposé ici une méthode pour prédire les répartitions des aluminium dans la charpente et calculer pour ces répartitions les propriétés macroscopiques du matériau. Dans une première partie de ce chapitre je présenterai la méthode, puis cette méthode sera appliquée à différentes zéolithes et les résultats seront détaillés dans les parties V.2 et V.3.

## V.1 Présentation des méthodes de Monte Carlo utilisées pour prédire la répartition des atomes d'aluminium dans les zéolithes

La répartition des atomes d'aluminium dans un matériau est variable d'une maille à l'autre. Quelques grammes d'un matériau contiennent de l'ordre de  $10^{23}$  mailles. Il existe donc un très grand nombre de répartitions d'atomes d'aluminium dans le matériau, et si on veut faire une modélisation adéquate, il est nécessaire de représenter ces variations.

La taille des systèmes étudiés par simulation moléculaire est limitée, pour des raisons de temps de calcul, à quelques dizaines d'ångtröms. On prend en compte dans une boîte de simulation au maximum une dizaine de mailles de zéolithe. On ne peut pas reproduire ainsi l'inhomogénéité sur la répartition des atomes d'aluminium. Il est alors nécessaire de moyenner sur plusieurs répartitions d'atomes d'aluminium dans la charpente pour obtenir des résultats appropriés. Le choix des configurations sur lesquelles on moyenne (une centaine maximum si l'on fait une simulation par configuration) est crucial pour la validité de la simulation. La génération de ces configurations représentatives du système est très importante. La méthode de Monte Carlo permet d'introduire des pas non physiques, comme par exemple un pas de changement de configuration d'atomes d'aluminium. Au lieu de représenter plusieurs mailles de configurations différentes d'atomes d'aluminium (comme dans le matériau réel), on fait varier cette répartition dans la ou les mailles représentées dans la boîte de simulation. Au final, on peut ainsi moyenner dans la simulation les résultats sur plusieurs configurations d'atomes d'aluminium non plus de manière spatiale (comme dans le matériau réel) mais de manière « temporelle » sur une maille au cours de la simulation <sup>I</sup>.

La première étude utilisant la méthode Monte Carlo pour étudier la répartition des atomes d'aluminium dans les zéolithes est la méthode introduite par Soukoulis [344]. Elle a ensuite été reprise et modifiée par Herrero *et al.* Je commencerai par présenter les méthodes introduites par Soukoulis et Herrero, et enfin je détaillerai la méthode et le modèle qu'on propose en essayant de bien faire ressortir les différences et les points communs des différentes méthodes.

#### V.1.1 Méthode de Soukoulis

#### V.1.1.1 Principe

La méthode de Soukoulis consiste à générer aléatoirement un certain nombre de configuration par la méthode Monte Carlo. Ces configurations sont générées dans la structure vide (en particulier sans espèces extra-charpentes) et rigide. Les atomes d'aluminium sont distribués de manière aléatoire sur la maille. Les configurations sont générées pour différents rapports Si/Al et comparées à des expériences de RMN du silicium. Celles-ci permettent d'étudier l'environnement local des siliciums dans le matériau. Ainsi le déplacement chimique d'un silicium donné dépend principalement du nombre d'aluminium qui sont ses plus proches voisins (un seul oxygène entre le silicium et l'aluminium). On observe alors un pic pour chacun des cinq environnements possibles dans lesquels l'atome de silicium possède de 0 à 4 atomes d'aluminium parmi ses plus proches voisins. L'aire des différents pics permet d'accéder à la distribution Si-n-Al où n désigne le nombre d'aluminium voisins directs d'un atome de silicium donné.

Les résultats de la répartition aléatoire sont présentés dans le tableau V.1 pour la zéolithe MOR (distribution binomiale) [242]. Si la génération reste complètement aléatoire, on ne retrouve pas les distributions expérimentales.

#### V.1.1.2 Règle de Lowenstein

Une des premières études de la localisation des atomes d'aluminium dans les zéolithes cationiques a été celle de Lowenstein [308]. Lowenstein conclut sur l'existence d'une règle qui est générale pour tous les matériaux zéolithiques : « deux aluminiums ne peuvent être liés au même

I. Par temporelle, je veux dire qu'on moyenne sur les différents pas de simulation, mais un pas de simulation Monte Carlo n'a rien à voir avec une unité de temps. C'est un abus de langage de parler de moyenne temporelle.

oxygène ». Cette règle est difficile à vérifier expérimentalement. La meilleure preuve expérimentale est l'impossibilité observée de synthétiser des zéolithes avec un rapport Si/Al plus petit que 1.

La substitution d'un silicium par un aluminium conduit à une déformation de la structure : les distances entre un atome d'aluminium et un atome d'oxygène sont plus grandes que celles entre un atome de silicium et un atome d'oxygène. Cette variation des distances autour du site où l'on fait la substitution s'accompagne d'une distorsion locale de la charpente qui se traduit par une variation des angles T-O-T autour de ce site. La déformation locale introduite cause de nouvelles contraintes mécaniques sur la structure. L'impossibilité de synthétiser des matériaux contenant des atomes d'aluminium plus proches voisins résulte sans doute, entre autres, de l'existence de fortes distorsions dans le matériau qui serait synthétise<sup>I</sup>.

Cette contrainte n'est pas prise en compte dans le modèle de Soukoulis. Elle a été rajoutée via une interaction répulsive entre deux aluminiums premiers voisins de l'ordre de  $k_{\rm B}T/3$ .

$$\hat{\mathcal{H}} = -J_{\mathrm{Al,Al}} \sum_{\mathrm{Tvoisins}} \delta_{n_i,\mathrm{Al}} \delta_{n_j,\mathrm{Al}}$$

où  $\hat{\mathcal{H}}$  représente l'énergie répulsive résultante de la présence d'atomes d'aluminium voisins,  $J_{Al,Al}$ est la valeur de l'énergie de répulsion pour deux aluminiums voisins de valeur négative pour représenter l'interaction répulsive et  $\delta_{Al}$  le delta de Kronecker qui vaut 1 si le site T est occupé par un atome d'aluminium et 0 sinon. On fait la somme sur les sites T plus proches voisins.

On obtient alors pour la mordénite le résultat indiqué dans le tableau V.1 dans la colonne Modèle 1. L'ajout de cette règle diminue la proportion d'atomes de silicium n'ayant pas d'atomes d'aluminium voisins. Toutefois cette proportion reste plus forte que celle observée expérimentalement.

#### V.1.1.3 Contrainte sur deux aluminiums non voisins

La déformation introduite par la substitution d'un atome de silicium par un atome d'aluminium conduit à l'impossibilité d'introduire dans la structure deux aluminiums plus proches voisins. On constate également expérimentalement l'existence d'une contrainte sur la présence de deux atomes d'aluminium seconds voisins. Cette contrainte est beaucoup moins forte que celle qui est liée à la présence de deux atomes d'aluminium voisins. Cette règle d'évitement de deux atomes d'aluminium est appelé règle de Dempsey [41].

Soukoulis introduit dans son modèle une deuxième pénalité pour reproduire la « répulsion » entre deux atomes d'aluminium seconds voisins. Cette pénalité est beaucoup plus faible que celle utilisée pour satisfaire la règle de Lowenstein. Elle est choisie autour de 0,02  $k_{\rm B}$ T, ce qui la rend 10 fois plus faible que la pénalité précédente. Les résultats obtenus avec ce modèle sont reportés dans le tableau V.1 dans la colonne Modèle 2.

Ce dernier modèle reproduit très bien les données expérimentales de RMN. On retrouve précisément la distribution des Si-*n*-Al pour la mordénite [242,360]. Ces méthodes ont été testées sur d'autres zéolithes notamment la faujasite [344].

I. Cette règle peut aussi résulter de l'existence d'interactions répulsives entre les précurseurs des atomes d'aluminium en solution lors de la synthèse. Si c'est le cas, des synthèses faites dans d'autres conditions permettraient sans doute de dépasser la règle de Lowenstein

Sim Al	Expérience de	Distribution	Monte Carlo	Monte Carlo
SI-71-AI	RMN du $^{29}$ Si	binomiale	Modèle 1	Modèle 2
<i>n</i> = 0	33,6	41,0	37,3	30,0
<i>n</i> = 1	60,2	41,0	46,7	60,0
<i>n</i> = 2	$^{6,2}$	15,3	14,7	10,0
<i>n</i> = 3	0,0	$^{2,6}$	$1,\!3$	$0,\!0$
<i>n</i> = 4	0,0	$^{0,1}$	$0,\!0$	$0,\!0$

TABLEAU V.1 : Résultats des simulations par la méthode de Soukoulis pour la zéolithe mordénite ayant un rapport Si/Al de 5,5. Ces résultats sont comparés à l'expérience de RMN du silicium [242].

La méthode de Soukoulis ne permet pas de prendre en compte les interactions à longue portée entre atomes de la charpente ni de différencier les différents sites T. Elle n'est applicable que pour des structures zéolithiques ne possédant qu'un seul type de site T. De plus les cations extracharpentes ne sont pas pris en compte dans la simulation. Cependant, c'est une des premières utilisations de la méthode Monte Carlo pour étudier la distribution des atomes d'aluminium dans les zéolithes. L'idée de Soukoulis a été reprise et complétée notamment dans les études d'Herrero *et al.* [345, 348, 349].

#### V.1.2 Prise en compte des interactions à longue portée

Herrero *et al.* [345, 348, 349] ont repris l'idée de Soukoulis consistant à générer des configurations d'atomes d'aluminium et de silicium dans une charpente zéolithique par des simulations de type Monte Carlo. Les interactions ne sont pas calculées seulement entre premiers et seconds voisins, mais le modèle inclut des interactions à longue portée entre atomes de la charpente. Cette contribution est nécessaire pour reproduire certaines propriétés du matériau [346–348].

Le matériau est constitué d'atomes d'aluminium, de silicium, d'oxygène et de cations sodium. La distribution des cations extracharpentes sur leurs sites cristallographiques n'influence par la répartition des atomes d'aluminium. Les cations sont supposés être répartis aléatoirement dans la charpente et leur contribution à l'énergie est supposée constante. Ils ne sont donc pas pris en compte explicitement.

Les interactions entre atomes de la charpentes sont décrites comme la somme d'une interaction électrostatique et d'une interaction de type Buckingham, auxquelles s'ajoute un terme d'énergie de polarisation. L'énergie totale s'écrit alors :

$$U_{\rm tot} = U_{\rm Buck} + U_{\rm \acute{e}l} + U_{\rm pol}$$

Chaque atome possède une charge partielle (différente de sa charge formelle), et les interactions de type dispersion-répulsion Si-O, Al-O, O-O et Na-O sont décrites par des potentiels de type Buckingham [361]. Seul l'oxygène est considéré polarisable. Le modèle est appliqué dans le cas de la faujasite. Tous les sites T étant équivalents, la variation de l'énergie électrostatique entre deux distributions d'atomes d'aluminium ne dépend que d'un seul paramètre : la différence de charge Si,Al. Les atomes de silicium et d'aluminium se répartissent sur les différents sites T, et peuvent se déplacer au cours de la simulation.

L'étude est alors conduite pour plusieurs valeurs de la différence de charge entre les atomes de silicium et d'aluminium [347]. Il est alors montré que pour une différence de charge inférieure à 0,27|e| la règle de Lowenstein est violée. La valeur qui reproduit le mieux les résultats expérimentaux (expérience de RMN du Silicium) est  $\delta q = 0,32|e|$  pour la faujasite. Cette méthode a été appliquée à d'autre zéolithes, notamment la LTA [349] et la Chabazite [350]. La différence de charge qui reproduit les résultats expérimentaux change suivant la zéolithe : elle est de 0,32|e| pour la faujasite, 0,35|e| pour la chabazite et 0,26|e| pour la LTA. Ces études sont toutefois limitées aux cas de matériaux où les sites T sont équivalents.

#### V.1.3 Notre méthode

#### V.1.3.1 Principe

Les précédentes études ont été menées dans l'optique de l'étude des propriétés intrinsèques d'un matériau. La compréhension et l'interprétation des résultats expérimentaux issus principalement de la RMN du silicium et de l'aluminium constituaientt l'un des objectifs. Notre approche de départ était un peu différente. Nous souhaitions étudier, d'un point de vue méthodologique l'influence de la différenciation silicium/aluminium sur les propriétés calculées des zéolithes cationiques, et principalement sur les propriétés qui nous intéressent : la localisation des espèces extra-charpentes et les propriétés d'adsorption du matériau.

Pour avoir une bonne représentation du matériau, il est nécessaire de prendre en compte un nombre suffisant de distributions représentatives d'atomes de silicium et d'aluminium et de moyenner les résultats obtenus pour ces différentes configurations pour obtenir les propriétés macroscopiques du matériau. Il est alors nécessaire de générer ces configurations de manière appropriée. La méthode utilisée dans la plupart des études précédentes consiste à calculer les propriétés thermodynamiques pour plusieurs distributions d'atomes d'aluminium sur les sites T de la charpente et de moyenner les résultats obtenus pour chaque configuration.

La méthode proposée ici est différente. Il s'agit maintenant de « moyenner » directement au cours de la simulation en faisant varier les distributions d'atomes de silicium dans la maille par des pas Monte Carlo. Les propriétés d'adsorption et de localisation seront alors issues directement de la simulation. Le pas consistant à faire varier la distribution d'atomes d'aluminium est tout simplement un pas d'échange entre un silicium et un aluminium.

Cette méthode présente un double avantage : la génération des configurations de silicium et d'aluminium directement dans la simulation par des pas de type Monte Carlo permet de ne générer que des configurations représentatives du système, ce qui donne ainsi accès à la répartition moyenne des atomes d'aluminium. Le deuxième avantage est que l'on moyenne sur un beaucoup plus grand nombre de configurations que lorsque l'on moyenne « à la main ». Ainsi lors d'une simulation, environ 50000 échanges sont acceptés.

La simulation se fait alors dans un ensemble  $(N_{\text{Al}}, N_{\text{Si}}, N_{\text{cations}}, V, T)$  où les cations peuvent explorer l'ensemble de l'espace des configurations alors que les coordonnées d'atomes d'aluminium et de silicium sont restreintes aux sites T de la structure. On peut alors écrire la fonction de partition du système sous la forme :



FIGURE V.1 : Pas Monte Carlo d'échange entre un aluminium et un silicium dans une faujasite.

$$Q_{N_{\mathrm{Al}},N_{\mathrm{Si}},N_{\mathrm{cations}},V,T} \propto \sum_{\mathbf{r}_{\mathrm{Al}}^{\mathbf{N}},\mathbf{r}_{\mathrm{Si}}^{\mathbf{N}}} \int_{\mathbf{r}_{\mathrm{cation}}^{\mathbf{N}}} d\mathbf{r}^{\mathbf{N}} \exp{-\beta \mathbf{U}(\mathbf{r}^{\mathbf{N}})}$$

Le pas d'échange consiste à échanger un aluminium et un silicium choisis aléatoirement. La probabilité d'accepter ce pas est alors :

$$P_{\rm acc} = \frac{e^{-\beta(\Delta U_{ij})}}{Q_{N_{\rm Al},N_{\rm Si},N_{\rm cations},V,T}}$$

Le terme  $U_{ij}$  inclut les interactions entre atomes de silicium et d'aluminium mais aussi celles avec les oxygènes de la charpente, ainsi qu'avec les espèces extracharpentes (cations et adsorbat). La génération d'une nouvelle configuration d'atomes de silicium et d'aluminium tient ainsi compte de leurs interactions avec les espèces extracharpentes ce qui n'était pas le cas des études précédentes.

#### V.1.3.2 Modélisation des interactions

Les interactions du système sont décrites par la somme d'un terme électrostatique et un terme de dispersion-répulsion. Les interactions de type dispersion-répulsion sont les mêmes que celle utilisées dans le modèle utilisé par notre groupe dans les différentes études de la localisation des cations dans les zéolithes. Les atomes de silicium et les atomes d'aluminium sont représentés par des charges ponctuelles différentes, issues de calculs EEM (Electronegativity Equalisation Method) effectué par Mortier pour les faujasites  $Na_{48}Y$  et  $Na_{96}X$  [49]. Les charges des rapports Si/Al différentes sont obtenues par extrapolation linéaire de ces charges. Des exemples de charges sont représentées dans le tableau V.2.

La différence de charge utilisée est très faible (de l'ordre de 0,25|e|). Elle est comparable à celle trouvée précédemment par Herrero pour reproduire les expériences de RMN du silicium. Comme dans l'étude faite par Herrero, la différence de charge est beaucoup plus faible que celle que l'on aurait si on utilisait les charges formelles. Contrairement à l'étude d'Herrero cette

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

TABLEAU V.2 : Charges obtenues pour les différents atomes de la charpente zéolithique par extrapolation linéaire des charges proposées par Mortier. Les charges des T atomes ont été obtenues en faisant la moyenne des charges du silicium et de l'aluminium pondérées par le nombre respectif d'atomes de silicium et d'aluminium dans la maille.

différence dépend du rapport Si/Al.

#### V.1.3.3 Discussion sur la méthode

Apport et limites de la méthode L'idée d'étudier la distribution des alumi-V.1.3.3.1 niums dans un matériau par des simulations de type Monte-Carlo n'est pas nouvelle. Toutefois notre modèle apporte un certain nombre d'informations supplémentaires par rapport aux modèles précédents. Dans les modèles d'Herrero et de Soukoulis les cations extracharpentes ne sont pas modélisés explicitement. Leur influence est supposée être faible, elle est donc considérée homogène sur tous les sites T. Dans nos simulations les cations extracharpentes sont pris en compte explicitement. Ils interagissent avec les différents atomes de silicium et d'aluminium par des interactions de type électrostatique. Les cations extracharpentes sont alors susceptibles d'influencer par leur localisation la position des atomes de la charpente. Un atome d'aluminium étant chargé moins positivement qu'un atome de silicium, il est plus favorable de placer un cation extracharpente à proximité d'un atome d'aluminium que d'un atome de silicium. Les cations extracharpentes sont libres d'explorer tout l'espace des configurations. On a alors, en plus d'une information sur la structure du matériau, une information sur la localisation de ses espèces extracharpentes. On peut étudier, d'un point de vue purement méthodologique, l'influence de la prise en compte de la différence entre les atomes d'aluminium et de silicium sur la localisation des cations et ainsi conclure sur la validité du modèle T-atomes.

L'énergie d'interaction entre les atomes d'oxygènes et les atomes de siliciums et d'aluminiums est modélisée sous la forme d'une interaction purement électrostatique. Dans le cas de zéolithes ayant différents sites T cristallographiques (c'est-à-dire des sites dont l'environnement diffère), on s'attend à ce que les différents sites T ne soient pas occupés par les atomes d'aluminium de manière homogène. La prise en compte explicite de l'énergie électrostatique d'interaction avec les oxygènes permet de différencier énergétiquement les sites T. Toutes les zéolithes étudiées par Herrero possèdent un unique type de site T, ce qui explique qu'il ne modélise pas ces différences d'énergies. D'autres études sont faites en imposant le taux d'occupation des différents sites T [242, 352]. Notre méthode de simulation permet d'obtenir directement des informations sur la localisation des aluminiums sur les différents sites T sans avoir besoin de connaitre *a priori* leurs occupations.

Le modèle que nous proposons pour représenter le matériau est un modèle très simple basé uniquement sur des interactions électrostatiques. Il ne prend pas en compte d'interactions de type chimique entre les atomes de la charpente, ni de déformations de structure liées à la substitution d'un aluminium par un silicium. Dans le cas de la modélisation des atomes de silicium, d'aluminium et d'oxygène qui sont des atomes petits et dont les liaisons ont une grande part ionique, nous verrons qu'un modèle purement électrostatique permet d'obtenir des résultats satisfaisants.

Les charges partielles de la zéolithe sont extrapolées à partir des charges calculées par Mortier. Elles sont identiques pour toutes les zéolithes étudiées et ne dépendent que du rapport Si/Al. La modélisation d'un matériau zéolithique ne nécessite aucun ajustement préalable de paramètres. Dans l'étude faite par Herrero, ces charges doivent être optimisées pour chaque zéolithe étudiée. Elles sont ajustées sur les données expérimentales qui ne sont pas disponibles pour tous les matériaux, ce qui limite l'utilisation de cette méthode.

Les différences de population des différents sites T sont basées uniquement sur des différences d'environnement de ces différents sites T dans la structure moyenne expérimentale du matériau étudié. Il est donc très important de choisir une structure moyenne ayant exactement la même composition chimique que le matériau que l'on souhaite modéliser, ou du moins le même rapport Si/Al. En effet, dans la structure expérimentale, les distances T-O dépendent de la population d'aluminium sur le site T considéré, et donc si les populations d'aluminium sur les différents sites T varient en fonction du rapport Si/Al, ces distances dépendent du rapport Si/Al. Si on veut remonter au taux d'occupation des différents sites pour un matériau de rapport Si/Al donné à partir de la structure moyenne, il est très important de bien choisir la structure à utiliser dans les simulations.

V.1.3.3.2 Étude de la connectivité La principale donnée accessible expérimentalement est une donnée locale concernant l'environnement direct des atomes d'aluminium et de silicium dans la structure *via* la RMN de l'aluminium et du silicium. On peut faire le lien entre le déplacement chimique et la nature des voisins d'un type d'atome donné. Le déplacement chimique d'un atome diminue lorsque l'on substitue un atome de silicium par un atome d'aluminium au voisinage de cet atome. On peut ainsi en déduire le nombre de paires Al-Si-Al par atome de silicium [362–365] par exemple ou alors la proportion d'atomes de silicium de la charpente voisins de zéro, un, deux, trois, ou quatre atomes d'aluminium [366]. Ces résultats peuvent alors être comparés aux résultats obtenus par simulation afin de tester la capacité de notre modèle à reproduire les interactions entre silicium et aluminium voisins.

**V.1.3.3.2.1 La règle de Lowenstein** La première information que l'on a (ou du moins que l'on soupçonne fortement) est l'existence de la règle de Lowenstein. Les premiers tests effectués sur la faujasite montrent que la règle de Lowenstein n'est pas respectée dans notre modèle si on n'ajoute aucune contrainte supplémentaire. Les études d'Herrero sur l'influence de la différence de charge Si,Al sur les distributions montrent que la règle de Lowenstein n'est respectée que si on prend des différences de charges supérieures à 0,27 |e| dans le cas de la faujasite. Les différences de charges que nous considérons sont toujours inférieures à 0,22 |e|. Nous avons essayé d'augmenter la valeur de la différence de charge pour voir quelle influence

q <sub>Al</sub>	$q_{\rm Si}$	$\Delta q$	Nombre de paires Al-Al (%)	Nombre de paires pour une distribution statistique (%)
1,22697	$1,\!452403$	0,225	$13,72\ (14\ \%)$	24 (25 %)
1,16560	1,465600	0,3	10,30~(10~%)	24 (25 %)
1,01560	1,515600	$^{0,5}$	3,76~(4~%)	24~(25~%)

TABLEAU V.3 : Nombre de paires d'atomes d'aluminium premiers voisins (séparés par un seul atome d'oxygène) en fonction de la différence de charge entre un atome de silicium et un atome d'aluminium utilisée pour la simulation et comparé à la distribution statistique. La valeur entre parenthèses indique la proportion de paires Al-Al par rapport au nombre de paires total Al-T. On s'aperçoit que le nombre de voisins diminue quand la différence de charge augmente.

cela pouvait avoir sur la nature des premiers et deuxièmes voisins des atomes d'aluminium. Nous avons testé 3 différences de charge : 0,2 |e|, 0,3 |e| et 0,5 |e| pour la Na<sub>48</sub>Y. Des différences de charges plus grandes rendent la convergence difficile. Le nombre de paires d'aluminium plus proches voisins est reporté dans le tableau V.3.

Le nombre de plus proches voisins diminue quand la différence de charge augmente. Cela n'est pas étonnant. L'interaction entre deux atomes d'aluminium est « répulsive ». Cependant le nombre de plus proches voisins ne s'annule pas quand on atteint une différence de charge supérieure à 0,3 comme le suggère Herrero [346].

Pour imposer la règle de Lowenstein dans notre méthode, il faut ajouter une pénalité aux configurations obtenues pour chaque paire d'atomes d'aluminium voisins. Nous avons choisi d'interdire (de mettre une pénalité infinie) ce type de configurations. Certaines études, comme celle de Soukoulis, considèrent une pénalité plus faible (de l'ordre de  $k_{\rm B}T$  [344]), ce qui leur permet d'observer des violations de la règle de Lowenstein pour des rapports Si/Al proches de 1. Ces observations sont en accord avec certaines observations expérimentales. Toutefois le nombre d'atomes d'aluminium voisins dans les matériaux reste toujours très faible, ce qui permet de les négliger dans la suite de notre étude.

V.1.3.3.2.2 Comparaison avec les expériences de RMN dans le cas de la faujasite L'étude par RMN du silicium et de l'aluminium des matériaux zéolithiques permet d'obtenir des informations sur la nature des premiers et second voisins de ces types d'atome. On peut comparer directement ces données aux données issues de la simulation. Ce type d'étude expérimentale existe dans le cas de la faujasite et de la mordénite.

La faujasite est une zéolithe dans laquelle tous les sites T sont équivalents. Dans ce cas très simple, la différence de déplacement chimique entre deux atomes de silicium (ou d'aluminium) est directement liée à la nature des atomes placés sur les sites T voisins (à laquelle peut s'ajouter une contribution due aux cations extracharpentes). On peut alors obtenir des informations sur l'interaction entre deux atomes d'aluminium et sur l'effet des cations sur leur organisation. On peut extraire des expériences de RMN du silicium ou de l'aluminium le nombre de paires Al-Si-Al moyen par atome de silicium de la charpente. Cette quantité varie en fonction du rapport



FIGURE V.2 : Nombre de triplets Al-Si-Al par atome de silicium de la charpente en fonction du nombre d'aluminium par maille dans la zéolithe faujasite. Les données expérimentales (carrés noirs •) sont comparées aux les résultats obtenus par Herrero [347] (trait plein —). Nos simulations (rond bleus •) surestiment légèrement le nombre de paires Al-Si-Al par rapport à l'expérience.

Si/Al. Les donnés expérimentales ainsi que les résultats obtenus par Herrero sont reportés dans la figure V.2.

Les résultats obtenus dans notre étude sont reportés sur la même figure. Nous avons étudié pour la faujasite 5 rapports Si/Al : 3 (48 Al/maille), 2,7 (52 Al/maille), 2,4 (56 Al/maille), 2 (64 Al/maille) et 1,4 (80 Al/maille). La structure zéolithique utilisée pour modéliser la faujasite est issue d'une étude expérimentale par diffraction des Rayons X de Fitch *et al.* [15].

Les résultats obtenus sont relativement proches des données expérimentales. Toutefois, notre modèle conduit à une surestimation du nombre de paires Al-Si-Al par rapport à ces données expérimentales. Cela vient sans doute de la différence de charge entre les atomes de silicium et d'aluminium qui est plus faible que celle utilisée par Herrero *et al.* En effet, plus la différence de charge entre un silicium et un aluminium est faible, moins les atomes d'aluminium se repoussent entre eux. Cela se traduit dans nos simulations par la nécessité d'imposer au système la règle de Lowenstein et par une légère surestimation du nombre de triplets Al-Si-Al. De plus, la minimisation du nombre de paires Al-Si-Al (règle de Dempsey) n'est pas seulement d'origine électrostatique. Elle est aussi due à la forte contrainte mécanique introduite dans la structure suite à la substitution de deux atomes de silicium seconds voisins par deux atomes d'aluminium. La surestimation du nombre de paires Al-Si-Al peut donc aussi être liée à l'approximation qui consiste à considérer la charpente rigide.

Toutefois, notre méthode qui ne nécessite aucun ajustement de paramètres, prédit une évo-

Étude	n(Si0Al)	n(Si1Al)	n(Si2Al)	n(Si3Al)	n(Si4Al)
Expérience	$33,\!6$	60,2	6,2	0,0	0,0
Distribution binomiale	41,0	41,0	15,3	$^{2,6}$	$^{0,1}$
Lowenstein seul	$37,\!3$	46,7	14,7	$^{5,5}$	$0,\!0$
Avec contrainte Al-Si-Al	30,0	60,0	10,0	$0,\!0$	$0,\!0$
Notre modèle	41,0	41,3	$14,\!8$	$2,\!6$	$0,\!3$

TABLEAU V.4 : Comparaison des résultats expérimentaux et obtenus par simulation avec différents modèles [242, 243] et avec notre modèle dans le cas de la mordénite. La structure utilisée pour la mordénite est une structure complètement échangée publiée par Schlenker *et al.* [133]. Le modèle Lowenstein seul correspond au modèle de Soukoulis dans lequel une seule pénalité énergétique est appliquée : celle correspondant à deux aluminiums voisins. Le modèle avec contrainte Al-Si-Al correspond au modèle précédent dans lequel on ajoute une pénalité énergétique pour chaque triplet Al-Si-Al. De nouveau dans notre modèle nous surestimons le nombre de triplets Al-Si-Al.

lution en bon accord avec l'expérience.

V.1.3.3.2.3 Le cas de la mordénite pour la comparaison de la règle de Dempsey Contrairement à la faujasite pour laquelle tous les sites T sont équivalents, la mordénite possède quatre types de sites T différents. Dans ce cas, la répartition des atomes d'aluminium sur les différents sites T de la charpente est influencée par les différences d'énergies entre les différents types de sites T. En effet, l'énergie d'interaction d'un atome d'aluminium avec les atomes d'oxygène qui l'entourent, mais aussi avec les T-atomes voisins diffère à la fois selon la géométrie du site et la nature des voisins. On a ainsi introduit un nouveau facteur susceptible de modifier la répartition des atomes d'aluminium. Des données de RMN existent dans le cas de la mordénite pour un rapport Si/Al de 5,5. Elles ont été comparées à une étude par simulation Monte Carlo en suivant le modèle de Soukoulis et à nos résultats. Tous les résultats sont reportés dans le tableau V.4.

Le modèle qui reproduit le mieux les résultats expérimentaux est le deuxième modèle proposé par Maurin *et al.* [242]. Ce modèle correspond au modèle de Soukoulis incluant les deux pénalités résultantes de la présence dans la structure de deux atomes d'aluminium premiers et seconds voisins. Dans notre modèle, seules les interactions entre premiers voisins sont interdites. Les seules interactions entre deux atomes d'aluminium seconds voisins sont des interactions de type électrostatique. Ainsi notre modèle conduit, comme dans le cas de la faujasite, à une surestimation du nombre de triplets Al-Si-Al. Il est intéressant de noter que, malgré le fait qu'on ait imposé la règle de Lowenstein au système, on ne retrouve pas la distribution correspondant à la distribution obtenue avec le modèle de Soukoulis dans lequel on impose la règle de Lowenstein. La distribution que l'on obtient est très proche de la distribution binomiale obtenue en n'imposant aucune contrainte liée à la règle de Lowenstein. Nous avons essayé de voir quelle pouvait être l'influence de la structure choisie pour faire la simulation et nous avons calculé la distribution obtenue pour deux autres structures de mordénite publiées : la structure publiée par Alberti *et al.* [367] et la structure publiée dans l'atlas des zéolithes [3]. Les distributions obtenues sont très similaires. Comme dans le cas où on utilise la structure publiée par Schlenker et al. [133], on obtient une distribution très similaire à la distribution binomiale. La différence entre notre modèle et le modèle utilisé par Soukoulis est que nous avons ajouté des interactions entre les atomes d'aluminium et de silicium et les atomes d'oxygène ainsi qu'avec les cations extracharpentes. Notre modèle inclut donc par rapport au modèle de Soukoulis la différence d'énergie entre les différents sites T ainsi que les interactions avec les cations extracharpentes ce qui peut expliquer le résultat.

## V.2 Répartition des atomes d'aluminium

L'étude de l'environnement des atomes de silicium montre que notre modèle reproduit de manière qualitative leur environnement. Une représentation plus précise nécessiterait l'ajustement des paramètres du modèle, sans doute pour chacun des types de matériaux étudiés. D'autres modèles plus simples mais paramétrables (ce qui n'est pas le cas de ce modèle contrairement à celui de Herrero) donnent de meilleurs résultats. Toutefois le modèle que nous proposons ici permet d'obtenir d'autres informations sur les structures zéolithiques comme des informations sur la localisation des atomes d'aluminium sur les différents types de sites T de la structure ou des informations sur la localisation des cations<sup>I</sup>.

Les informations expérimentales disponibles sur la répartition des aluminiums concernent principalement l'environnement local d'un atome d'aluminium. Les informations plus globales sur la répartition homogène ou non des aluminiums sur l'ensemble des sites T de la structure sont beaucoup plus difficiles à obtenir, et les résultats de ces études sont souvent contradictoires. Quelques études expérimentales ont été menées le plus souvent par spectroscopie RMN du silicium ou de l'aluminium. Toutefois, la différence de déplacement chimique entre deux pics correspondant à deux types de sites T différents est très faible, de l'ordre de quelques ppm et l'attribution des différents pics n'est pas facile. Dans le cas de forts rapports Si/Al (petit nombre d'aluminium) les atomes d'aluminium ont, dans la grande majorité, pour seconds voisins uniquement des atomes de silicium et on observe un pic par type de site T (dans le cas où les différents sites T n'ont pas le même déplacement chimique). Dans le cas des faibles rapports Si/Al, ce n'est plus le cas et chaque pic correspondant à un site T se divise en plusieurs pics, dont le déplacement chimique dépend du nombre d'aluminiums proches de l'aluminium sondé. La variation de déplacement chimique de l'aluminium due à la présence d'un aluminium voisin est de l'ordre de 5 ppm [311] ce qui est proche de celle due à la différence de sites T. L'interprétation des spectres RMN est donc très complexe dans le cas de ces matériaux. Récemment, l'étude de la localisation des aluminiums par ondes stationnaires de rayons X a permis d'obtenir de nouvelles informations sur leur répartition. La détermination de l'occupation des différents sites T dans le cas de la scolécite a pu être menée [328]. Nous avons donc choisi de tester notre modèle sur cette zéolithe.

I. La localisation des cations est traitée dans la section V.3.



FIGURE V.3 : Structure de la scolécite [368].

#### V.2.1 Cas test : la scolécite

Afin de tester la capacité de notre modèle à reproduire de manière pertinente l'énergie d'un atome d'aluminium présent sur les différents sites T de la charpente, nous l'avons d'abord testé dans le cas de la scolécite. La scolécite est une zéolithe qui possède 5 sites T différents :  $T1_a$ ,  $T1_b$ ,  $T1_c$ ,  $T1_d$  et T2. Sa structure est de type natrolite (voir la figure V.3) [3]. Dans une étude expérimentale récente publiée dans *Nature Materials*, Van Bokhoven *et al.* montrent que seuls les sites  $T1_a$  et  $T1_b$  sont occupés par les aluminiums [328].

Le rapport Si/Al de la scolécite est de 1,5. Le cation extracharpente est l'ion calcium. Nous avons étudié par simulation une zéolithe de type Natrolite de rapport Si/Al de 1,6<sup>I</sup>. La structure est issue d'une étude expérimentale aux rayons X de Fälth *et al.* [368]. Le matériau simulé est hydraté et contient 68 molécules d'eau par maille.

On observe que les sites T de même type sont occupés par la même proportion d'atomes d'aluminium (figure V.4). Seuls les sites  $T1_a$  et  $T1_b$  sont occupés par les atomes d'aluminium comme observé expérimentalement par Van Bokhoven *et al.* Fälth *et al.* ont eux aussi supposé, au vu des longueurs de liaisons mesurées sur la structure moyenne expérimentale que les atomes d'aluminium occupaient préférentiellement les sites  $T1_a$  et  $T1_b$ <sup>II</sup>. Il est intéressant d'observer qu'avec un modèle purement électrostatique et sans prendre en compte de déformation de la charpente, on retrouve des informations correctes sur l'occupation des différents types de sites T. Les informations des déformations locales dues à la présence des atomes d'aluminium sur les différents sites sont contenues dans la structure moyenne sous la forme de distances de liaisons et d'angles, et notre modèle est sensible à ces variations de distances.

Les résultats sur la scolécite pour la prédiction de la localisation des aluminiums sur les diffé-

I. Pour un rapport Si/Al de 1,5 on arrive très vite à une configuration bloquée en raison de la règle de Lowenstein, car tous les sites T occupés par un silicium sont voisins d'un aluminium et donc le pas est toujours refusé. Pour résoudre ce problème il faudrait remplacer l'interdiction d'avoir deux aluminiums voisins par une grande pénalité énergétique quand ces aluminiums sont voisins. Le problème est alors d'ajuster cette pénalité sur des valeurs expérimentales très disparates...

II. La numérotation des sites est différente dans le travail de Fälth *et al.* Les sites appelés  $T1_a$  et  $T1_b$  par Van Bokhoven *et al.* sont appelés T4 et T5 par Fälth *et al.* 



 $\rm FIGURE~V.4$ : Occupation des différents sites T de la scolécite. Le taux d'occupation en abscisse représente le pourcentage des atomes d'aluminiums qui occupe un site T d'un type donné par rapport au nombre d'atomes total sur ce site. Les sites  $\rm T1_a$  et  $\rm T1_b$  sont représentés en premier sur l'axe des ordonnés, suivis par les sites  $\rm T1_c$  et  $\rm T1_d$  puis T2 (nomenclature de la réf. [369]). On observe que seuls les sites  $\rm T1_a$  et  $\rm T1_b$  sont occupés par les aluminiums. Chaque type de site possède le même taux d'occupation ce qui valide la convergence des simulations.

rents sites T sont très prometteurs. Nous avons appliqué la même méthode à d'autres structures zéolithiques variées pour essayer de comprendre et d'analyser ce qui influe sur cette localisation. La difficulté est de trouver des structures expérimentales qui ont la même composition chimique que le matériau que l'on souhaite étudier. De nombreuses familles de zéolithes ont été étudiées, avec des rapports Si/Al variés. Nous avons repris les structures étudiées par Calero *et al.* [358,359]et nous en avons ajouté d'autres. Nous avons autant que possible essayé de comparer nos résultats avec des résultats expérimentaux ou de simulation. Les structures que nous avons utilisées dans les simulations sont issues de différentes études des matériaux par diffraction de rayons X.

#### V.2.2 Cas des zéolithes à un type de T-atome

Deux zéolithes parmi les zéolithes étudiées ne présentent qu'un seul type de site T : la LTA et la FAU. Le rapport Si/Al le plus courant pour la structure LTA est un rapport Si/Al de 1. La charpente est composée d'autant d'atomes de silicium que d'atomes d'aluminium. La règle de Lowenstein impose alors qu'un site sur 2 de la structure soit occupé, ce qui donne seulement deux configurations possibles pour les aluminiums/siliciums. Nous avons choisi un rapport Si/Al plus grand pour pouvoir appliquer notre modèle : le rapport Si/Al vaut dans notre étude 3 (6 Al/maille, zéolithe  $\alpha$ )<sup>I</sup>. La structure est issue de l'atlas des zéolithes [3]. Dans le cas de la faujasite nous avons étudié les cinq rapports Si/Al présentés précédemment. Pour les deux structures et quel que soit le rapport Si/Al on observe une occupation homogène de tous les sites T lors de la simulation <sup>II</sup>.

#### V.2.3 Cas des zéolithes contenant plusieurs types de sites T

Dans le cas de zéolithes contenant plusieurs types de T-atomes on s'attend à obtenir des taux d'occupation différents pour chaque type de T-atome. L'étude de la scolécite montre que notre modèle reproduit bien les occupations des différents sites T. Afin d'essayer de comprendre les paramètres qui influencent l'occupation des différents type de site par les aluminiums, nous avons étudié différentes structures zéolithiques pour lesquelles le rapport Si/Al varie entre 95 et 2 et le nombre de sites T de 2 pour la LTL et les analcimes jusqu'à 12 pour la MFI.

#### V.2.3.1 Comparaison avec des données expérimentales et de simulation

Nous avons vu que dans le cas de la scolécite, notre modèle conduisait à des résultats en accord avec les expériences disponibles. Nous avons alors décidé de calculer la répartition des atomes d'aluminium dans différents matériaux et de les discuter en fonctions d'autres études qui ont été faites.

I. Dans le cas de zéolithes possédant un seul type de site T, tous les sites T sont équivalents. Ils ont donc tous le même environnement. L'influence du rapport Si/Al du matériau expérimental sur les distances de liaisons et les angles de la structure moyenne est donc la même sur tous les sites T. Il est donc, dans ce cas, moins important de choisir une structure expérimentale dont le rapport Si/Al correspond exactement au rapport Si/Al du matériau que l'on souhaite étudier.

II. Sauf dans le cas de la simulation de la structure avec 80 aluminiums. On a en effet un ensemble de configurations dans lesquelles seule la moitié des sites T sont occupés. L'ensemble des sites T occupés correspondent à l'une des deux configurations de la zéolithe de rapport Si/Al de 1. Cette occupation partielle résulte de la règle de Lowenstein.



FIGURE V.5 : Occupation des différents sites T de la faujasite présentant un rapport Si/Al de 3. Le pourcentage d'occupation en abscisse est la proportion d'atomes d'aluminium sur le site T considéré par rapport au nombre total d'atomes sur ce site T.



FIGURE V.6 : Répartition des atomes d'aluminium dans la goosecreekite. Les sites T1 et T2 sont presque totalement occupés. Le site T8 est partiellement occupé.

V.2.3.1.1 Zéolithes « ordonnées » Les matériaux peuvent être classés en deux catégories : ceux pour lesquels la répartition des atomes d'aluminium est presque parfaitement ordonnée et ceux pour lesquels elle ne l'est que partiellement [312]. Une répartition ordonnée des atomes d'aluminium se reflète dans la structure moyenne. Les liaisons TO des sites occupés principalement par des atomes de d'aluminium s'allongent et leur longueur est bien souvent supérieure à 1,7 nm. En revanche, pour des structures où la répartition n'est que partiellement ordonnée, les distances de liaison sont le plus souvent comprises entre 1,59 et 1,65 nm. La scolécite fait partie des zéolithes pour lesquelles la répartition des atomes d'aluminium est supposée être presque complètement ordonnée. C'est aussi le cas de deux autres zéolithes que nous avons étudiées : la goosecreekite et la LTL.

**V.2.3.1.1.1 Goosecreekite** La goosecreekite est une zéolithe naturelle possédant 8 types de sites T. Nous avons utilisé la structure publiée par Rouse *et al.* [171] d'un matériau hydraté de rapport Si/Al de 3. Nous avons simulé un matériau hydraté de rapport Si/Al de 3 et contenant 28 molécules d'eau par maille. La boîte de simulation contient 4 mailles  $(2 \times 1 \times 2)$ . Dans la structure expérimentale, deux sites se distinguent particulièrement : les sites T1 et T2 pour lesquels les liaisons T-O dépassent 1,7 Å. Par simulation on observe, que ces sites T1 et T2 sont presque complètement occupés par les atomes d'aluminium (*cf.* figure V.6). Le modèle que nous utilisons répercute donc bien les grandes disparités de longueur de liaisons dans la localisation des atomes d'aluminium.

**V.2.3.1.1.2 LTL** La LTL est une structure zéolithique hexagonale dans laquelle il n'existe que deux sites T différents. La structure est composée de canaux parallèles très larges



FIGURE V.7 : Représentation schématique de la répartition des atomes d'aluminium sur les différents sites T de la LTL. Le diamètre des sphères vertes est proportionnel à l'occupation du site T correspondant.

séparés par des petites cavités. Le matériau naturel a un rapport Si/Al de 3. Nous avons étudié par simulation un matériau possédant cette structure zéolithique de rapport Si/Al de 3 et hydratée (22 molécules d'eau par maille)<sup>I</sup>. La structure utilisée est extraite d'une étude par diffraction des rayons X de Baerlocher *et al.* [166] et la boîte de simulation contient deux mailles  $(1\times1\times2)$ .

Pour les deux rapports Si/Al étudiés, on observe par la simulation que seuls les sites T2 sont occupés (figure V.7). Peu d'études expérimentales existent sur la LTL. Lors de la détermination de la structure par Rayons X, Baerlocher *et al.* concluent que le site 2 est sans doute le plus occupé par les aluminiums au vu des distances T2-O mesurées. Une étude RMN ne donne aucune conclusion sur la répartition des atomes d'aluminium sur les différents sites T, qui ne sont pas différentiables sur les spectres obtenus par RMN [311] avec la résolution disponible à cette époque. À ma connaissance aucune étude plus récente n'existe.

#### V.2.3.1.2 Zéolithes partiellement « ordonnées »

**V.2.3.1.2.1 MOR** La mordénite (MOR) contient 4 sites T différents. Sa structure est composée d'un grand canal et de petites cavités dans lesquelles les cations peuvent venir se placer. Les sites T3 et T4 sont situés sur les cycles à 4 T-atomes. La mordénite a un rapport Si/Al de 5, ce qui correspond à 8 atomes d'aluminium par maille. Nous avons utilisé une structure d'une mordénite naturelle publiée par Alberti *et al.* [367]. L'occupation des différents sites T pour ce matériau est reportée dans le tableau V.5.

Les atomes d'aluminium se placent principalement dans les sites T3 suivis des sites T1 et T4. Tous les sites sont partiellement occupés. Un grand nombre d'études s'intéressent à la mesure expérimentale de la localisation des aluminiums. Les premières études de cristallographie sur la structure naturelle échangée avec différents cations concluent qu'au vu de la localisation des cations, les aluminiums sont probablement situés sur les sites T3 et T4<sup>I</sup> [133,135]. Une étude du processus de déalumination par RMN conduit Bodart [136] à la même conclusion. C'est aussi la localisation proposée par Calero *et al.* lors d'une étude de l'adsorption de différents alcanes par

I. La simulation a été faite avec et sans eau, et nous avons observé que la répartition des atomes d'aluminium était semblable dans les deux cas.

I. La question de la localisation des cations dans les différentes structures étudiées sera l'objet de la section suivante.

Site T	Multiplicité	$\mathrm{Si/Al}=5$
T1	16	18,15(2,90)
T2	16	$3,\!05\ (0,\!49)$
T3	8	40,25(3,22)
T4	8	17,4(1,39)

TABLEAU V.5 : Occupation des différents sites T obtenue par simulation pour un matériau de type MOR de rapport Si/Al de 5. Le premier nombre indique le pourcentage d'atome d'aluminium qui occupent ce site T, par rapport au nombre d'atomes total sur ce site T. Le nombre entre parenthèses indique le nombre d'atomes d'aluminium que cela représente.

Site T	Multiplicité	${ m Si/Al}=95$	${ m Si/Al}=23$
T1	4	0,5~(0,03)	2,8(0,11)
T2	4	0(0,00)	$0,2 \ (0,01)$
T3	8	2,25(0,18)	7,1 (0,57)
T4	8	0,5(0,04)	3,9(0,31)

TABLEAU V.6 : Répartition des atomes d'aluminium sur les différents sites T de la TON obtenue par simulation pour deux rapports Si/Al différents. Le premier nombre indique le pourcentage d'atomes d'aluminium qui occupent ce site T, par rapport au nombre d'atomes total sur ce site T. Le nombre entre parenthèses indique le nombre d'atomes d'aluminium que cela représente.

simulation moléculaire. Ces résultats sont en accord avec nos résultats de simulation. Toutefois, une étude directe par RMN de l'aluminium, conduit Kato *et al.* à la conclusion que les aluminiums occupent tous les sites T disponibles lorsque la zéolithe est synthétisée en milieu alcalin, et seulement les sites T1, T2 et T4 dans le cas où elle est synthétisée en milieu fluorure. A notre connaissance, c'est la seule étude directe de la localisation des aluminiums dans la mordénite. Dans notre étude, tous les sites T sont partiellement occupés ce qui va dans le même sens que l'étude de Kato *et al.* [319]. Cette étude montre aussi que la répartition des atomes d'aluminium dépend sans doute de la voie de synthèse. Ce point sera abordé dans la partie V.2.3.3.

**V.2.3.1.2.2 TON** Deux rapports Si/Al ont été étudiés pour la structure TON : 23 (1 Al par maille) et 95 (0,25 Al/maille). Ces deux rapports sont grands, on a des structures avec très peu d'aluminium. La répartition des atomes d'aluminium sur les différents sites T est reportée dans le tableau V.6.

On observe que dans les deux cas le site T3 est le plus occupé. Toutefois, malgré la faible différence de rapport Si/Al on a une petite différence de répartition des aluminiums : la proportion d'atomes d'aluminium sur le site T3 diminue lorsque le rapport Si/Al diminue au profit du site T4 dont la population d'atomes d'aluminium augmente. Une étude expérimentale par RMN de l'aluminium a été menée sur la TON [321]. Pour un matériau de rapport Si/Al de 77, les auteurs observent trois pics de RMN qu'ils attribuent de la manière suivante :

Site T	Multiplicité	${ m Si/Al}=23$
T1	8	0 (0)
T2	16	0 (0)
T3	16	5,3(0,84)
T4	16	0 (0)
T5	16	$0,5 \ (0,08)$
T6	8	2,4(0,19)
T7	16	$18,1 \ (2,89)$

TABLEAU V.7 : Répartition obtenue par simulations des atomes d'aluminium sur les différents sites T de la MEL pour deux rapports Si/Al différents. Le premier nombre indique le pourcentage d'atome d'aluminium qui occupent ce site T, par rapport au nombre d'atomes total sur ce site T. Le nombre entre parenthèses indique le nombre d'atomes d'aluminium que cela représente.

- un pic à 58 ppm attribué à T1+T3+T4 dont la population relative représente 45 %,
- un pic à 56 ppm attribué à T2+T3+T4 dont la population relative vaut 37 %,
- un pic à 54,6 ppm attribué à T2 dont la population relative vaut 18 %.

Les attributions sont relativement délicates et ne permettent malheureusement pas de conclure sur les populations des différents sites T. D'autres études expérimentales sont nécessaires pour aller plus avant. Les études de Calero *et al.* conduisent à la conclusion que les sites T3 et T4 sont occupés, ce qui est en accord avec notre résultat.

**V.2.3.1.3 MEL** La MEL est une zéolithe dont la structure est proche de celle de la MFI. Elle est composée, contrairement à la MFI, uniquement de canaux droits parallèles interconnectés par des canaux droits perpendiculaires aux premiers. La structure utilisée contient 7 sites T différents et est issue d'une étude expérimentale de Terasaki *et al.* [146]. La boîte de simulation contient 2 mailles  $(1 \times 1 \times 2)$ . Nous n'avons étudié qu'un seul rapport Si/Al pour ce matériau : 23 (4 Al/maille). Les résultats sont reportés dans le tableau V.7.

Dans ce matériau, seuls 3 types de site T sont occupés : les sites T3, T6 et T7. Le site T7 est largement majoritaire. Son occupation très importante est directement liée à la localisation des cations dans cette structure comme on le verra dans la section V.3. Aucune caractérisation expérimentale de la répartition des aluminiums n'existe à notre connaissance pour ce type de matériau.

**V.2.3.1.3.1 FER** La ferriérite est une zéolithe naturelle. Elle est utilisée pour la catalyse de réactions et elle est notamment très performante pour l'isomérisation des n-butènes en isobutène. La ferriérite est une zéolithe contenant 5 sites T différents (ou 4 selon le groupe d'espace utilisé). La structure est extraite d'une étude par diffraction des rayons X de Yokomori *et al.* [370] pour un matériau purement silicé. Dans le cas de la ferriérite, la simulation a été faite pour 3 maille ( $1\times3\times1$ ). Le matériau étudié par simulation a un rapport Si/Al de 35 (1 Al/maille). La répartition des aluminiums sur les différents sites T est reportée dans le tableau V.8.

Le site T1 est majoritairement occupé. Yokomori analyse la répartition des atomes d'alumi-

Site T	Multiplicité	${ m Si/Al}=5$	$\exp\mathrm{Si/Al}=5$
T1	4	53,6(2,1)	53,3(3,2)
T2	8	13,3(1,1)	26,7(1,6)
T3	8	0 (0)	0(0,0)
T41	8	8,99(0,72)	1CC(10)
T42	8	2,82(0,23)	10,0 (1,0)

TABLEAU V.8 : Répartition des atomes d'aluminium sur les différents sites T de la Ferriérite obtenue par simulation pour un rapport Si/Al de 5. Les résultats sont comparés avec les résultats obtenus expérimentalement pour un matériau de rapport Si/Al de 5. Le premier nombre indique le pourcentage d'atomes d'aluminium qui occupent ce site T, par rapport au nombre d'atomes total sur ce site T. Le nombre entre parenthèses indique le nombre d'atomes d'aluminium que cela représente.

Site T	Multiplicité	$\mathrm{Si/Al}=95$
T1	8	3,0(0,24)
T2	8	$0,3\ (0,02)$
T3	8	$0,1 \ (0,01)$
T4	8	0(0,00)
T5	8	1,6(0,13)
T6	8	1,3(0,10)
T7	8	0(0,00)
T8	8	$0,1 \ (0,01)$
T9	8	$3,8\ (0,30)$
T10	8	0,5(0,04)
T11	8	0(0,00)
T12	8	$0,9 \ (0,07)$

TABLEAU V.9 : Répartition des atomes d'aluminium sur les différents sites T de la MFI pour un matériau de rapport Si/Al de 95.

nium à partir des paramètres géométriques de la structure [370]. Les résultats de l'étude sont reportés dans le tableau V.8. L'accord entre les résultats de cette étude et les résultats de la simulation est très bon. Le site majoritaire est le site T1, ce qui est en accord avec nos simulations. Les sites les plus occupés sont les sites T1 et T2. Le site T3 n'est pas occupé. Calero *et al.* concluent sur l'occupation du site T3 qui n'est pas observé expérimentalement.

V.2.3.1.3.2 MFI La détermination de la localisation des atomes d'aluminium est très importante pour comprendre les propriétés catalytiques de la MFI. Au vu du nombre de sites T différents dans cette structure, la détermination de la localisation des atomes d'aluminium reste un vrai défi. De nombreuses études expérimentales par RMN de l'aluminium ont récemment été publiées sur ce sujet [179,313,323] et une par Rayons X [328]. Nous avons étudié un matériau de rapport Si/Al de 95 (1 Al/maille). Les résultats obtenus pour la répartition des aluminiums sont reportés dans le tableau V.9.

Le tableau V.10 rapporte les sites occupés dans les différentes études expérimentales.

Les résultats des études expérimentales montrent que les résultats sont très variés en fonction de l'étude expérimentale menée. L'attribution des pics de RMN reste très difficile. La présence de 12 sites T différents dans le cas de la MFI rend le problème très complexe. Dans l'étude de Sklenak *et al.* l'attribution est faite à partir de calculs DFT [179]. Deux attributions très différentes sont proposées dans ce travail pour un même matériau, ce qui montre bien la difficulté d'attribution.

V.2.3.1.3.3 ANA Les analcimes sont des zéolithes naturelles de rapport Si/Al de 2. Le cation extracharpente est en général du sodium. Mazzi et Galli ont publié la structure d'une série d'analcimes naturelles [170]. Nous avons étudié par simulation la répartition des atomes d'aluminium dans la première structure publiée. Il s'agit d'un matériau hydraté de rapport Si/Al de 2,12 contenant deux types de sites T. Nous avons étudié un matériau de rapport Si/Al de 2,2<sup>I</sup> hydratée (16 molécules d'eau par maille). La simulation a été faite pour une maille de zéolithe.

Dans cette structure, le site T1 est majoritairement occupé. À ma connaissance, aucune étude de RMN n'existe pour ce matériau. Toutefois, à partir d'une analyse des paramètres géométriques de la structure Alberti *et al.* concluent que le site T1 est le site majoritairement occupé dans ce matériau [331].

#### V.2.3.2 Comparaison avec des modèles géométriques

La détermination de la localisation des atomes d'aluminium expérimentalement est très difficile, que ce soit par RMN ou par diffraction des rayons X ou des neutrons. Seule la détermination de la structure moyenne est relativement aisée. La structure moyenne donne accès à des distances TO et des angles moyens  $\widehat{\text{TOT}}$  et  $\widehat{\text{OTO}}$ . Or, à l'échelle d'une maille, ces angles sont différents selon que le site T est occupé par un atome d'aluminium ou un atome de silicium. Par exemple, la distance AlO est plus longue de 0,1 Å par rapport à la distance SiO. Il est donc usuel de dire que les paramètres géométriques moyens mesurés au niveau macroscopique reflètent la distribution microscopique des atomes d'aluminium. Différents modèles, plus ou moins sophistiqués ont été établis pour faire le lien entre ces paramètres géométriques moyens autour d'un site T*i* et son taux d'occupation par les atomes d'aluminium.

Le premier à avoir eu l'idée de relier l'occupation d'un site T*i* par les atomes d'aluminium à ses caractéristiques géométriques est Jones [329]. Il a proposé de lier l'occupation d'un site T*i* directement aux distances moyennes T*i*O autour de ce site. Il a proposé une relation linéaire entre ce taux d'occupation et la distance T*i*O moyenne :

$$\%_{\rm occ} = 6,4116 \, d_{\rm TO} - 10,282 \tag{V.1}$$

où  $\%_{occ}$  est le taux d'occupation du site,  $d_{\rm TO}$  la distance moyenne TO autour du site T. Cette relation a été ajustée sur les distances TO de nombreux matériaux ayant une distribution d'atomes d'aluminium homogène. Cette relation a ensuite été réajustée par Ribbs et Gibbs [330]. Ces relations permettent de calculer le taux d'occupation des différents sites T d'un matériau à partir des distances TO moyennes. Aucune hypothèse préalable n'est faite sur le nombre d'atomes

I. L'étude de la localisation des atomes d'aluminium dans un matériau de rapport Si/Al de 2 conduit très vite à une configuration d'atomes d'aluminium bloquée à cause de la règle de Lowenstein.

Site T	Multiplicité	$\mathrm{Si/Al} = 35$	Si/Al = 11	Si/Al > 50	Si/Al < 50	Si/Al > 15	Si/Al > 15	Si/Al = ?	$\mathrm{Si/Al} = 36$
Réf.		Simulation	Simulation	[313]	[313]	[179, choix 1]	[179, choix 2]	[328]	[323]
T1	8	$\checkmark$		$\checkmark$		$\checkmark$	$\checkmark$		
T2	8			$\checkmark$					$\checkmark$
T3	8				$\checkmark$				$\checkmark$
T4	8				$\checkmark$	$\checkmark$			$\checkmark$
T5	8	$\checkmark$		$\checkmark$			$\checkmark$		
T6	8	$\checkmark$		$\checkmark$		$\checkmark$		$\checkmark$	
T7	8		$\checkmark$	$\checkmark$			$\checkmark$	$\checkmark$	
T8	8				$\checkmark$	$\checkmark$			$\checkmark$
T9	8	$\checkmark$		$\checkmark$					
T10	8		$\checkmark$	$\checkmark$				$\checkmark$	
T11	8		$\checkmark$		$\checkmark$			$\checkmark$	$\checkmark$
T12	8		$\checkmark$	$\checkmark$			$\checkmark$		

TABLEAU V.10 : Représentation des différents sites T qui sont occupés pour la MFI. Les données obtenues par simulation sont représentées dans les deux premières colonnes. Seuls les sites dont l'occupation est plus grande que 10 % sont marqué ( $\checkmark$ ). Les données expérimentales obtenues pour différents rapports Si/Al sont représentées dans les colonnes suivantes.

Site T	Multiplicité	$\mathrm{Si/Al}=2,2$
T1	32	45,1(14,42)
T2	16	3,6(0,58)

TABLEAU V.11 : Répartition des atomes d'aluminium sur les différents sites T de l'analcime ANA1 pour un matériau de rapport Si/Al de 2,2. Le site T1 est majoritairement occupé.



FIGURE V.8 : Occupation des différents sites T de la goosecreekite calculée par simulation et à partir des paramètres géométriques de la structure. L'accord entre les différents modèles est très bon.

d'aluminium total. On peut alors comparer le rapport Si/Al obtenu en utilisant ces relations avec le rapport Si/Al du matériau expérimental. Ces relations donnent de bons résultats pour des matériaux ayant des répartitions d'atomes d'aluminium complètement désordonnées, mais sous-estiment toujours le nombre d'atomes d'aluminium du matériau par rapport à une analyse chimique dans le cas de matériaux dont la répartition est partiellement ordonnée. Alberti *et al.* ont proposé des améliorations de la méthode en tenant compte des angles TOT et de la localisation des cations extracharpentes [312]. Ces modèles permettent d'obtenir des rapports Si/Al plus proches des rapports Si/Al expérimentaux. Cependant l'occupation des différents sites T est peu différente dans les selon les versions du modèle, et notamment l'ordre relatif d'occupation des sites T ne change que très rarement quand on change le modèle.

Nous avons comparé les résultats de nos simulations avec le modèle de Jones ainsi que le modèle d'Alberti dans le cas de la goosecreekite, de l'analcime, et de la mordénite. Les résultats sont reportés dans les figures V.8, V.9 et V.10.

Dans le cas de la goosecreekite, la simulation prédit que l'occupation des sites T1 et T2 est



FIGURE V.9 : Occupation des différents sites T obtenue par simulation et à partir de paramètres géométriques de la structure dans le cas de l'ANA1. Encore une fois, l'accord entre expérience et simulation est très bon.

presque complète. Nous avons vu précédemment que cette zéolithe fait partie de la famille des zéolithes « ordonnées ». Les distances TO moyennes autour des sites T1 et T2 dépassent 1,7 Å. Il n'est donc pas étonnant que les prédictions obtenues par les modèles de Jones et d'Alberti prédisent eux aussi une occupation presque totale de ces deux sites. Les prédictions des deux méthodes sont très proches. On peut noter que la simulation prédit comme troisième site le plus occupé, le site T8, alors que les deux modèles géométriques donnent le site T5.

Dans le cas de l'analcime ANA1<sup>I</sup>, encore une fois, l'accord entre les résultats de la simulation et les modèles est très bon. Le sites T1 est le site le plus occupé. On peut noter que le modèle de Jones donne des taux d'occupation des sites toujours inférieurs à ceux du modèle d'Alberti, et conduit à un rapport Si/Al supérieur à la réalité. C'est le défaut de ce modèle, et c'est pour pallier ce problème que le modèle d'Alberti a été introduit.

Le cas de la mordénite a été très étudié par ce type d'approche géométrique. Les résultats sont reportés sur la figure V.10. Dans ce cas, le modèle de Jones donne des occupations des différents sites T beaucoup trop faibles, et le modèle d'Alberti permet une correction significative du rapport Si/Al, mais conduit lui aussi à un rapport Si/Al trop grand. Cela explique que toutes les occupations prédites par le modèle d'Alberti soient inférieures à celles prédites par la simulation. Toutefois, là encore, on observe un bon accord entre notre modèle et les prédictions des modèles géométriques. Le cas de la mordénite est un cas intéressant, car les distances

I. La structure est extraite d'une étude de Mazzi et Galli [170] où des structures de différents matériaux de type analcime sont publiées. J'ai utilisé ici la structure référencée ANA1.



FIGURE V.10: Représentation de l'occupation des différents sites T obtenue par simulation et par les méthodes basées sur des critères géométriques pour la mordénite. L'accord entre les différents modèles et la simulation est très bon. On peut noter que dans ce cas, la méthode de Jones conduit à une sous-estimation du taux d'occupation des différents sites par rapport à la méthode introduite par Alberti.

TO varient relativement peu par rapport aux deux cas précédents <sup>II</sup>. La répartition des atomes d'aluminium sur les différents sites T est beaucoup plus homogène, et malgré cela, notre modèle est sensible à des petites différences de distances et d'angles autour des sites T. On observe avec les trois modèles, le même ordre d'occupation préférentiel des sites par les atomes d'aluminium T3 > T4 > T1 > T2. Cela correspond aussi aux résultats obtenus dans d'autres études expérimentales citées plus haut.

Notre modèle est sensible aux variations de distances et d'angles autour d'un site T donné dans la structure moyenne. Ce modèle est capable de traduire les informations contenues dans la structure moyenne en configurations microscopiques d'atomes d'aluminium qui reproduisent cette structure moyenne. Le modèle très simple purement électrostatique que nous utilisons est suffisamment sensible pour que des différences d'environnement de site T de l'ordre de 0,1 Å se reflètent sur la localisation des atomes d'aluminium.

#### V.2.3.3 Influence de la voie de synthèse

Sklenak *et al.* suggèrent que la répartitions des atomes d'aluminium dépend de la voie de synthèse du matériau considéré [179] dans le cas de l'étude d'un ensemble de matériaux appartenant à la famille des MFI, et synthétisés de manières différentes. Kato *et al.* arrivent à la même conclusion dans le cas de l'étude de différentes mordénite [371].

Nous avons voulu voir ce que notre modèle donnait pour différents matériaux ayant la même composition chimique mais synthétisés dans des conditions différentes (*cf.* tableau V.12 pour les principales caractéristiques des différents échantillons). Mazzi et Galli ont publié les structures d'un série d'analcimes naturelles de même composition chimique, mais provenant de différents endroits du monde [170]. Ces sept matériaux sont appelés ANA1, ANA2... ANA7. J'ai déjà présenté les résultats obtenus sur le matériau ANA1 précédemment. Pour chacun des matériaux étudiés par Mazzi et Galli, nous avons calculé par simulation la répartition des atomes d'aluminium dans la charpente. Les résultats sont reportés dans les figures V.11 et V.12. Les matériaux que nous avons simulés ont un rapport Si/Al de 2,2 et sont hydratés (16 molécules d'eau par maille).

L'occupation du site T1 par les atomes d'aluminium décroît de l'échantillon ANA1 à l'échantillon ANA7. Les structures des échantillons ANA4 et ANA7 ont été déterminées dans un groupe de symétrie différent, ce qui explique que les sites T1 soient partagés en deux types de sites T11 et T12. En même temps, l'occupation des sites T2 augmente. Ainsi, suivant la provenance de l'échantillon, et donc ses conditions de synthèse, la localisation des atomes d'aluminium varie. Des échantillons qui ont la même composition chimique et la même structure peuvent avoir des répartitions d'atomes d'aluminium qui diffèrent. La répartition des atomes d'aluminium de ces échantillons n'est donc forcément pas la répartition thermodynamiquement la plus stable pour l'échantillon anhydre (ou hydraté)<sup>I</sup>. Ces résultats montrent les limites des approches par minimi-

II. Dans la structure publiée par Schlenker *et al.* les distances TO moyennes varient de 1,61 Å pour T2–O à 1,64 pour T3–O [133].

I. La répartition que l'on obtient, si elle est la répartition thermodynamiquement la plus stable, est la répartition la plus stable dans les conditions de synthèse. Il faudrait prendre en compte les conditions de synthèse explicitement (tensioactif, pH) pour pouvoir avoir accès à cette répartition par la simulation sans posséder d'informations expérimentales sur la structure du matériau obtenu. Toutefois, il n'est pas exclu que lors de la synthèse, des effets cinétiques interviennent et fassent que, même dans les conditions de synthèse, la répartition que l'on obtient ne soit pas la répartition la plus favorable thermodynamiquement.

Échantillon	ANA1	ANA2	ANA3
Provenance	Veselí (Rép. Tchèque)	Trento (Italie)	Trento (Italie)
Composition chimique			
Si	32,74	$32,\!85$	$31,\!94$
Al	$15,\!44$	$15,\!25$	$16,\!14$
Na	14,78	$14,\!88$	15,74
К	$0,\!02$	0,02	$0,\!05$
$\operatorname{Ca}$	traces	traces	0,03
$a({ m \AA})$	13,723	13,727	13,729
$b({ m \AA})$			13,729
$c({ m \AA})$	$13,\!686$	$13,\!686$	13,709
Groupe de symétrie	$I4_1/acd$	$I4_1/acd$	$I4_1/acd$

Échantillon	ANA4	ANA5	ANA6	ANA7
Provenance	Trento (Italie)	Trento (Italie)	Sicile (Italie)	Trento (Italie)
Composition chimique				
Si	$32,\!31$	32,06	$31,\!65$	32,34
Al	$15,\!66$	16,06	$16,\!33$	$15,\!59$
Na	$15,\!67$	$15,\!41$	$15,\!15$	15,71
К	0,06	0,06	$0,\!05$	0,08
$\operatorname{Ca}$	0,03	$0,\!08$	$0,\!60$	0,03
$a({ m \AA})$	13,733	13,728	13,721	13,727
$b({ m \AA})$	13,729			13,714
$c({ m \AA})$	13,712	13,722	13,735	13,740
Groupe de symétrie	Ibca	$I4_1/acd$	$I4_1/acd$	Ibca

 $T_{ABLEAU} \ V.12: \ Principales \ caractéristiques \ des \ échantillons \ d'analcimes \ caractérisés \ par Mazzi et \ Galli \ [170] et \ dont \ nous \ avons \ utilisé \ les \ structures \ pour \ déterminer \ la \ localisation \ des \ atomes \ d'aluminium.$ 



FIGURE V.11 : Occupation des différents sites T des quatre premières analcimes dont la structure a été publiée par Mazzi et Galli [170]. L'occupation des sites T obtenue par simulation, mais aussi grâce à des modèles géométriques décrits plus haut est reportée. L'accord entre les différentes prédictions est bon. L'occupation des sites dépend du matériau considéré. L'occupation du site T1 décroît de l'échantillon ANA1 à l'échantillon ANA7. Les structures des échantillons ANA4 et ANA7 n'ont pas été déterminées dans le même groupe de symétrie que les autres.



FIGURE V.12 : Occupation des différents sites T des trois dernières analcimes dont la structure a été publiée par Mazzi et Galli [170]. L'occupation des sites T obtenue par simulation, mais aussi grâce à des modèles géométriques décrits plus haut est reportée. L'accord entre les différentes prédictions est bon. L'occupation des sites dépend du matériau considéré. L'occupation du site T1 décroît de l'échantillon ANA1 à l'échantillon ANA7. Les structures des échantillons ANA4 et ANA7 n'ont pas été déterminées dans le même groupe de symétrie que les autres.



FIGURE V.13 : Occupation des différents sites T de deux mordénites différentes [133, 367]. L'occupation des sites T obtenue par simulation mais aussi grâce à des modèles géométriques décrit plus haut est reportée. L'accord entre les différentes prédictions est bon. L'occupation des différents sites T entre les deux échantillons est similaire. Le site le plus occupé est dans les deux cas le site T3. L'occupation du site T4 est plus importante dans l'échantillon utilisé par Schlenker que dans l'échantillon utilisé par Alberti.

sation d'énergie de structures complètement flexibles qui ne peuvent donner que la configuration énergétiquement la plus stable, pour le modèle considéré. Aucun effet de type cinétique lors de la phase de synthèse de la zéolithe ne peut être considéré par ces méthodes. Cela peut expliquer les désaccords entre les prédictions par ce type de méthode et les résultats expérimentaux dans certains cas [343]. Notre méthode permet, elle, indirectement, de tenir compte de l'influence des conditions de synthèse. En effet, cette information sur la voie de synthèse est contenue dans la structure moyenne expérimentale et donc prise en compte dans nos simulations.

Le même travail a été effectué sur deux échantillons de mordénite, l'un publié par Schlenker *et al.* et l'autre par Alberti *et al.* [133, 367]. Les résultats de simulation sont reportés dans la figure V.13.

Cette fois la différence entre les deux échantillons est faible. Le site T3 est le site le plus occupé dans les deux cas. La plus grande différence observée est dans l'occupation du site T4 qui est plus importante dans l'échantillon utilisé par Schlenker. Kato *et al.* ont noté par RMN une variation de la répartition des atomes d'aluminium plus importante que celle que l'on observe ici pour deux échantillons synthétisés dans des conditions très différentes : le premier est synthétisé en milieu alcalin et l'autre en milieu fluorure. Ils n'ont malheureusement pas publié les structures [371] et les simulations de ces matériaux n'ont donc pas pu être réalisées.

Il est à noter que le choix de la structure utilisée est très important pour utiliser notre méthode. Il est nécessaire que cette structure soit déterminée avec une bonne précision, étant donné que toute notre prédiction est basée sur des variations de distances et d'angles contenues dans la structure expérimentale.

#### V.2.3.4 Lien avec des énergies de sites

Il est courant de déterminer la répartition des atomes d'aluminium dans une structure zéolithique à partir de l'énergie de substitution d'un atome de silicium par un atome d'aluminium dans la structure purement silicée (on assimile souvent ces énergies à des énergies de site). La conclusion qui est souvent donnée est qu'un site T plus favorable pour un atome d'aluminium sera alors plus occupé par les atomes d'aluminium. Nous avons voulu voir quelle était la validité de ce type de prédiction. Nous avons donc calculé les valeurs d'énergie de site dans notre cas, et à partir de ces énergies de sites, nous avons calculé les populations de Boltzman correspondantes. Ces populations sont alors comparées aux prédictions de la simulation. Nous avons été amenés à distinguer deux cas : le cas des matériaux ayant un grand rapport Si/Al et le cas des matériaux ayant un petit rapport Si/Al.

#### V.2.3.4.1 Grands rapports Si/Al

Dans le cas de grands rapports Si/Al, le nombre d'atomes d'aluminium dans la structure est faible. Ils interagissent peu entre eux. Les études expérimentales de RMN du silicium ou surtout de l'aluminium [179, 313, 321, 323] ont pour la plupart été menées pour des matériaux ayant un rapport Si/Al important. Le spectre de RMN est dans ce cas beaucoup simple car on obtient un pic par site T occupé par un aluminium. L'attribution des pics pour les différents sites T reste toutefois délicate. Nous avons étudié par simulation des zéolithes contenant un seul cation par maille : la TON et la MFI.

**V.2.3.4.1.1 Cas de la TON** La TON a été étudiée pour un rapport Si/Al de 95 (1 Al pour quatre mailles de zéolithe). La structure est issue d'une étude expérimentale de Marler [150] pour un matériau purement silicé. Cette structure constituée de canaux droits parallèles entre eux contient 4 types de site T différents. La simulation a été faite pour une boîte de 4 mailles  $(1\times1\times4)$ . L'énergie et l'occupation des différents sites T sont reportées dans le tableau V.13. On remarque que les sites T les plus occupés dans la charpente d'un matériau de rapport Si/Al faible, sont les sites pour lesquels la substitution d'un atome de silicium par un atome d'aluminium dans la maille purement silicée est la plus favorable.

On peut à partir des énergies de site estimer la répartition des atomes d'aluminium sur les différents sites T si cette énergie est le seul facteur qui influence cette répartition (on ne tient pas compte de l'énergie d'interaction entre deux atomes d'aluminium par exemple). L'occupation d'un type de site T par les atomes d'aluminium peut alors être obtenue en utilisant la loi de Boltzmann :

$$P_{\text{occ},\text{T}i} = \frac{b_i e^{-\beta U_i}}{\sum_i b_i e^{-\beta U_i}} \tag{V.2}$$

où  $b_i$  est la multiplicité du site T*i*, et  $U_i$  l'énergie du site T*i* calculée précédemment. On obtient alors les valeurs d'occupation prédites reportées, avec les valeurs obtenues par simulation, sur la figure V.14. On a un bon accord entre les deux valeurs obtenues pour chaque type de site T. Dans le cas de forts rapports Si/Al la répartition des atomes d'aluminium est gouvernée par l'énergie des sites T qu'ils occupent.

Site T	Multiplicité	Énergie relative (K)	Occupation %
T1	4	656	2,53(0,10)
T2	4	7019	0 (0)
T3	8	0	$9,16\ (0,73)$
T4	8	1027	2,06(0,17)

TABLEAU V.13 : Énergie relative de la structure zéolithique possédant un atome d'aluminium par maille en fonction du site sur lequel se trouve cet atome d'aluminium dans le cas de la TON. L'occupation du site T*i* correspond au pourcentage d'atomes d'aluminium sur le site par rapport au nombre total d'atomes sur le site. La valeur entre parenthèses indique le nombre d'atomes d'aluminium que cela représente. La structure la plus stable est celle possédant un atome d'aluminium en site T3. C'est aussi le site T le plus occupé. Les énergies sont calculées en faisant 3 simulations consécutives de 100000 pas chacune et en faisant varier entre chaque simulation la température de 700 à 100 puis à 20 K. L'énergie de la configuration finale est alors relevée. Les occupations des différents types de sites T par les atomes d'aluminium sont aussi représentées.



FIGURE V.14 : Occupations des différents sites T de la TON de rapport Si/Al de 95 calculés par simulation et grâce à la formule V.2. L'accord entre les occupations prédites et les occupations issues de la simulation est bon.

Site T	Multiplicité	Énergie relative (K)	Occupation $\%$
T1	8	585	3,0 (0,24)
T2	8	1916	0,3~(0,02)
T3	8	2138	0,1 $(0,01)$
T4	8	4686	0,0 $(0,00)$
T5	8	665	1,6(0,13)
T6	8	753	1,3(0,10)
T7	8	5377	0(0,00)
T8	8	4606	0,1 $(0,01)$
T9	8	0	3,7~(0,30)
T10	8	1349	0,5 (0,04)
T11	8	3922	0(0,00)
T12	8	1077	0,9(0,07)

TABLEAU V.14 : Énergie et occupation des différents sites T de la MFI. L'occupation du site T*i* correspond au pourcentage d'atomes d'aluminium présents sur l'ensemble des sites T d'un type donné. La valeur entre parenthèses indique le nombre d'atomes d'aluminium que cela représente.

V.2.3.4.1.2 Cas de la MFI La MFI est une zéolithe très utilisée en catalyse et de ce fait la position des différents aluminiums, qui est très liée à la position des protons et donc des sites catalytiques, a été très étudiée. Le problème est dans ce cas très complexe car cette structure possède 12 types de sites T différents [123]. La détermination expérimentale de l'occupation des différents sites T a fait l'objet de nombreuses études expérimentales par RMN de l'aluminium [179, 313, 323] ou par ondes planes de rayons X [328]. Les résultats sont très disparates, car l'identification de l'origine des différentes contributions aux observations expérimentales sont difficiles. Plusieurs études par des calculs *ab initio* [334, 336] et par dynamique moléculaire classique [337, 338] complètent ces études. Nous avons effectué des simulations de la structure de la MFI pour un rapport Si/Al de 95, correspondant à un atome d'aluminium par maille. On obtient alors les résultats indiqués dans le tableau V.14.

On observe comme dans les cas précédents que l'occupation des différents sites T est liée directement à leur énergie pour des grands rapports Si/Al. Avec notre modèle, les sites qui apparaissent les plus favorables sont dans l'ordre T9, T1, T5 et T6. La différence d'énergie de structure entre la structure la plus stable et la moins stable est de 44,7 kJ·mol<sup>-1</sup>. Plusieurs études par simulations quantique ou classique ont été menées [334–338]. Les résultats sont très variés : Swaisgood *et al.* concluent que les site les plus favorables pour la substitution d'un aluminium, sont les sites T6, T12 et T9 avec une différence d'énergie entre la substitution la plus favorable et la moins favorable de 13,8 kJ·mol<sup>-1</sup> [334]. Les résultats de cette étude sont obtenus par des calculs *ab initio* sur un cluster et sont très disparates en fonction de la base utilisée. Schröder *et al.* rapportent que le site le plus favorable est le site T2 [336]. Redondo *et al.* reportent que le site le plus stable est le site T9 suivi de T1 et T5. La différence d'énergie entre les deux substitutions extrêmes est de 29,8 kJ·mol<sup>-1</sup>. Ces résultats sont obtenus grâce à des calculs *ab initio* sur des clusters centrés sur le T-atome considéré. Ricchiardi *et al.* étudient la stabilité de structures contenant 4 aluminiums par maille en présence de différents cations par simulation



FIGURE V.15 : Occupation des différents sites T de la MFI de rapport Si/Al de 95 calculées par simulation et grâce à la formule V.2. Cette fois encore, l'accord entre les occupations prédites et les occupations issues de la simulation est très bon.

classique [337]. Les 4 aluminiums sont placés sur des sites T de même type. On introduit alors une périodicité artificielle qui peut biaiser le résultat. La substitution la plus favorable n'est pas la même suivant la nature du cation extracharpente. Le site T5 est le plus favorable lorsque le cation extracharpente est un proton, alors qu'en présence de TPA (tetrapropylammonium) c'est le site T10. Enfin, dans une étude de Grau-Crespo *et al.* par minimisation d'énergie classique, le site T2 est trouvé comme étant le plus favorable. La différence d'énergie est alors de 16 kJ·mol<sup>-1</sup> [338]. La disparité de ces résultats est grande, si bien qu'il est difficile de conclure sur la nature du site le plus favorable. Avec notre modèle, on trouve une différence d'énergie entre les deux structures extrémales de 44,7 kJ·mol<sup>-1</sup> ce qui est plus élevé que les énergies trouvées dans la littérature.

De même que dans le cas de la TON, on a calculé l'occupation des sites T à partir des énergies de site en utilisant la formule V.2. Les résultats sont reportés sur la figure V.15.

Dans ce cas beaucoup plus complexe que celui de la TON, on observe encore que les occupations des différents sites T peuvent être prédites à partir de calculs de minimisation d'énergie de la structure contenant un seul atome d'aluminium. Les petites différences entre l'occupation obtenue par simulation Monte Carlo et les énergies minimales sont dues au fait que l'on réalise la prédiction en tenant compte uniquement de la configuration d'énergie minimale, alors que dans la simulation Monte Carlo, le cation est libre de se déplacer dans la boîte de simulation.

Dans les deux matériaux de rapports Si/Al importants étudiés on observe que l'occupation des sites T peut être prédite à partir du calcul des énergies de sites. On pourra donc à partir de calculs de minimisation d'énergie de structures contenant un atome d'aluminium sur les

Site T	Multiplicité	Energie relative (K)	Occupation $\%$
T1	16	3081	18,2(1,45)
T2	16	3078	$3,1 \ (0,25)$
T3	8	0	40,3(3,21)
T4	8	1678	17,4(1,39)

TABLEAU V.15 : Énergie relative de la structure zéolithique MOR possédant 0,5 atome d'aluminium par maille en fonction du site sur lequel se trouve cet atome d'aluminium pour une mordénite de rapport Si/Al de 5. Le site le plus stable est le site T3 et on voit que c'est aussi le plus occupé. En revanche, les sites T1 et T2 qui ont la même énergie sont occupés différemment. Les énergies sont calculées en faisant trois simulations consécutives de 100000 pas chacune et en faisant varier entre chaque simulation la température de 700 K à 100 K puis à 20 K. L'énergie de la configuration finale est alors relevée.

différents sites T, prédire la répartition des atomes d'aluminium. Dans ce cas, l'utilisation de modèles plus raffinés que le nôtre pour faire ces calculs, permettra sans doute des calculs plus précis des valeurs de ces énergies.

#### V.2.3.4.2 Forts rapports Si/Al

**V.2.3.4.2.1 Cas de la mordénite** La mordénite étudiée à un rapport Si/Al de 5, ce qui correspond à 8 atomes d'aluminium par maille. La structure modélisée est constituée de deux mailles  $(1 \times 1 \times 2)$ . La structure est issue d'une étude expérimentale d'Alberti *et al.* [367] d'une mordénite naturelle.

L'occupation des sites T dans la mordénite de rapport Si/Al égal à 5 est reporté dans le tableau V.15 ainsi que l'énergie relative des différents sites T, calculée pour un matériau possédant 0,5 aluminium par maille (1 atome d'aluminium dans la boîte de simulation).

On observe que le site le plus stable est le site T3 et c'est bien celui qui est le plus occupé. Toutefois, les sites T1 et T2 qui ont la même énergie, sont occupés différemment. Il existe des études d'énergie des structures par DFT dans lesquelles un atome de silicium a été remplacé par un atome d'aluminium pour chacun des types de site T. La conclusion de ces études est dépendante du modèle utilisé pour faire le calcul. Oumi *et al.*, par une étude DFT, en utilisant une méthode incluant les conditions périodiques minimales, et la base DNP trouvent comme ordre de stabilité des structures substituées par un aluminium sur les différents sites T : T3 < T1 < T4 < T2<sup>I</sup> La différence d'énergie entre la structure la plus stable et la structure la moins stable est de 20,3 kJ·mol<sup>-1</sup> [332]. Brändle *et al.* trouvent par avec une méthode Hartree-Fock avec la base T(O,N)DZP un ordre différent : T4 < T2 < T1 < T3 [333]. La différence d'énergie entre les deux structures extrêmes est seulement de 4,4 kJ·mol<sup>-1</sup>. Les deux études sont faites sur la MOR de composition Si<sub>47</sub>Al<sub>1</sub>H (structure protonée). Notre modèle conduit à l'ordre de stabilité suivant : T3 < T4 < T2 ~ T1. La différence d'énergie entre le site le plus stable et le site le moins stable est de 25,6 kJ·mol<sup>-1</sup> ce qui est comparable à la valeur obtenue par Oumi *et al.* 

I. Ti < Tj signifie que l'énergie du site Ti est plus basse que celle du site Tj. La structure contenant l'atome d'aluminium en site Ti est plus stable que celle contenant l'atome d'aluminium en site Tj.



FIGURE V.16 : Occupations des différents sites T de la MOR de rapport Si/Al de 5 calculées par simulation et grâce à la formule V.2. Cette fois, l'accord entre la simulation et les prédictions est relativement mauvais. Cela est dû, entre autres, au fait que dans les prédictions, on ne tient pas compte de l'énergie d'interaction entre les atomes d'aluminium. Le site T3 est le site le plus favorable et il est majoritairement occupé par les atomes d'aluminium dans la simulation. En revanche, l'occupation du site T4 prédite est de 44 % ce qui est bien supérieur au résultat obtenu par simulation. Les sites T3 et T4 sont voisins, et la plus faible occupation du site T4 peut s'expliquer par les répulsions entre atomes d'aluminium qui ne sont pas prises en compte dans la prédiction.

défavorise ces sites.

Comme précédemment, nous avons comparé les occupations obtenues par la simulation et en utilisant l'équation V.2. Les résultats sont reportés dans la figure V.16. Contrairement au cas des matériaux ayant un grand rapport Si/Al, dans ce cas, la prédiction utilisant la loi de Boltzman n'est pas en accord avec les résultats de la simulation. Elle prédit bien que le site T3 est le plus occupé mais avec un taux d'occupation prédit beaucoup trop élevé. Si on ne fait aucun ajustement, le nombre d'aluminiums sur le site T3 prédit est de 6,4 ce qui est supérieur au maximum d'occupation possible. En effet les sites T3 sont voisins les uns des autres et donc au maximum la moitié des sites peut être occupé simultanément, ce qui correspond à un taux d'occupation de 50 % et à 4 atomes d'aluminium sur les sites T3. Nous avons donc choisi de prendre l'occupation maximale des sites T3 et de répartir les atomes d'aluminium sur les trois autres types de site comme précédemment sans tenir compte des sites T3. Les sites T1 et T2 sont occupés de manière différente dans la simulation. Ce désaccord est lié au fait qu'on ne prend pas en compte dans la prédiction les énergies d'interaction entre les atomes d'aluminium de la charpente. L'occupation du site T4 prédite est bien supérieure à celle prédite par simulation. Cela est dû au fait que les sites T4 sont voisins des sites T3. La répulsion entre atomes d'aluminium, qui n'est pas prise en compte dans la prédiction des occupations à partir des énergies de sites,

On voit bien que dans ce cas, les prédictions à partir des énergies de site restent relativement mauvaises. La répulsion électrostatique entre deux atomes d'aluminium est un terme qui n'est pas négligeable devant la différence d'énergie entre les différents sites. Le fait d'imposer la règle de Lowenstein conduit à l'interdiction de certaines configurations, ce qui n'est pas non plus pris en compte dans un modèle utilisant uniquement les probabilités de Boltzman. On ne peut donc pas, à partir de simulations calculant l'énergie de substitution d'un atome de silicium par un atome d'aluminium, en déduire la répartition des atomes d'aluminium. C'est la conclusion à laquelle parviennent Ruiz-Salvador et al. ainsi que Channon et al. dans deux études de la clinoptilolite [339,340]. Dans leur étude, les énergies des différentes configurations contenant un atome d'aluminium sur les différents sites T du matériau, sont calculées par minimisation d'énergie en utilisant un potentiel classique. Ils calculent aussi les énergies des différentes configurations d'atomes d'aluminium dans le matériau ayant le même nombre d'atomes d'aluminium que le matériau expérimental. La structure la plus stable correspond à la structure expérimentale. Cependant, la répartition des atomes d'aluminium dans cette structure ne correspond pas à une répartition des atomes d'aluminium statistique sur les différents sites T en suivant les populations de Boltzman relative aux énergies de la configuration contenant un seul atome d'aluminium. Les interactions Al-Al ont donc une influence importante sur la stabilité des différentes configurations d'atomes d'aluminium dans des matériaux ayant un rapport Si/Al faible. Lors de l'étude de ce type de matériaux, l'utilisation de modèles plus élaborés pour calculer les énergies des différents sites T ne permettra pas une bonne prédiction, à moins de calculer les énergies des différentes configurations du rapport Si/Al du matériau que l'on étudie.

La méthode que nous proposons permet d'obtenir des prédictions de répartition d'atomes d'aluminium dans la charpente d'un matériau zéolithique. Ces résultats sont en accord avec les rares données expérimentales disponibles et avec les prédictions des modèles basés sur des paramètres géométriques de structure. Les résultats montrent que cette répartition dépend du mode de synthèse utilisé pour le matériau ce qui rend très difficile la comparaison de nos résultats avec les résultats expérimentaux de RMN par exemple. La structure du matériau utilisé pour les mesures de RMN n'est que très rarement publiée en même temps que les données de RMN. Or, puisque la répartition des atomes d'aluminium dépend du matériau et donc de la structure, les données ne peuvent être comparées à nos simulations que si on utilise la structure du matériau utilisé pour les expériences. Le choix de la structure à utiliser pour notre modélisation est un des paramètres-clés pour avoir une bonne prédiction. Idéalement, pour chaque matériau que l'on souhaite étudier, il faudrait déterminer sa structure pour pouvoir accéder avec notre méthode à la répartition des atomes d'aluminium.

Les énergies de l'atome d'aluminium placé sur les différents sites T d'un matériau ont été calculées. La répartition des atomes d'aluminium se fait en fonction de ces énergies dans le cas de matériaux ayant un grand rapport Si/Al, mais cette répartition est différente quand le rapport Si/Al diminue. Dans ce cas, les interactions entre atomes d'aluminium influencent aussi la répartition. Des prédictions à partir d'énergies de sites ne seront précises que si on étudie des matériaux contenant peu d'atomes d'aluminium.

On peut alors en combinant expérience et simulation avoir les informations sur la répartition des atomes d'aluminium dans un matériau. La structure du matériau peut être déterminée relativement facilement par des études de diffraction des rayons X ou des neutrons. Il suffit pour faire la simulation de déterminer les coordonnées des atomes de la charpente, ce qui est la partie la plus facile du raffinement<sup>I</sup>. À partir des coordonnées de la charpente moyenne obtenues expérimentalement, la simulation permet de déterminer la localisation des atomes d'aluminium et des cations extracharpentes, deux données qui sont difficilement accessibles expérimentalement.

## V.3 Effet sur la localisation des cations extracharpentes

La localisation des cations dans la structure zéolithique influence fortement les propriétés d'adsorption du matériau [62,112]. Elle a été déterminée dans les différents matériaux étudiés et comparée aux données expérimentales existantes. D'un point de vue méthodologique, il est intéressant de comparer les résultats obtenus en différenciant les atomes de silicium et d'aluminium dans la structure aux résultats d'une simulation avec des T-atomes non différenciés afin de voir quel est l'effet de la différenciation entre les atomes de silicium et d'aluminium. Récemment une étude sur l'effet de la répartition des atomes d'aluminium sur la répartition des cations, et sur les propriétés d'adsorption de différentes zéolithes a été menée par Calero *et al.* [358,359]. Dans cette étude, l'adsorption de différents alcanes dans huit matériaux différents est étudiée pour plusieurs répartitions d'atomes d'aluminium dans la structure zéolithique. Le matériau est alors classé comme sensible ou non sensible à la répartition des atomes d'aluminium suivant la dépendance des propriétés d'adsorption à la répartition des atomes d'aluminiums. Cette étude est dépendante des paramètres de potentiel utilisés. Le potentiel d'interaction entre les cations extracharpentes

I. La charpente est bien régulière et périodique, et donc les positions des atomes de la charpente peuvent être déterminées relativement facilement et avec une bonne précision. La difficulté de ce genre d'étude est en générale plus liée à la détermination de la position des cations extracharpentes, notamment en présence d'eau. De plus, comme je l'ai évoqué précédemment, la distinction entre un atome d'aluminium et de silicium est très difficile, voire impossible, par ce genre de méthode.

et les alcanes adsorbés est un potentiel de type Lennard Jones dont  $\varepsilon$  vaut 500 K<sup>II</sup>. Les alcanes interagissent très fortement avec les cations extracharpentes, ce qui induit une sensibilité importante et sans doute non physique des alcanes à la répartition des cations. L'influence de la répartition des aluminiums sur les propriétés d'adsorption peut être liée à deux facteurs : l'influence directe de la modification du champ électrostatique créé par la charpente zéolithique et un changement de localisation des espèces cationiques extracharpentes. Ce dernier point est probablement l'effet le plus important dans le cas de l'adsorption d'hydrocarbures peu polaires.

Dans le cadre de cette thèse, la localisation des cations extracharpentes a été étudiée dans les huit structures zéolithiques présentées précédemment et comparée aux données expérimentales. Afin de comparer les résultats avec un modèle T-atomes, des simulations ont été menées en utilisant un modèle T-atome dans les différents matériaux. Dans tous les cas présentés ici, tous les cations extracharpentes considérés sont du sodium.

## V.3.1 Résultats et comparaison avec les résultats expérimentaux et les résultats obtenus en utilisant le modèle « T-atome »

#### V.3.1.1 Résultats

**V.3.1.1.1 Cas de la Faujasite** La localisation des cations extracharpentes dans la faujasite a été étudiée pour 5 rapports Si/Al différents : 3 (48 Al/maille), 2,69 (52 Al/maille), 2,43 (56 Al/maille), 2 (64 Al/maille) et 1,4 (80 Al/maille). Les résultats obtenus concernant la localisation des cations sont reportés dans le tableau V.17.

L'accord entre les résultats de simulation et les résultats expérimentaux est bon. Le problème pour pouvoir comparer ces résultats à des résultats expérimentaux est que les faujasites existantes ont des rapports Si/Al peu variés. La famille des zéolithes Y a un rapport Si/Al autour de 2,4 alors que dans la famille des X le rapport Si/Al est inférieur à 1,2. La comparaison avec nos résultats est relativement difficile. Je n'ai reporté ici qu'un petit nombre de résultats expérimentaux mais d'autres peuvent être trouvés dans l'excellente revue de Frising *et al.* [40].

Les résultats sont comparés aux résultats obtenus en utilisant le modèle T-atome. On observe que pour les plus grands rapports Si/Al la localisation des cations ne présente que très peu de différence pour les modèles (Si,Al) différenciés et T-atomes. Ce n'est que pour le plus faible rapport Si/Al qu'on observe une différence significative. Pour ce rapport Si/Al, on observe plus de cations dans les sites III' et moins dans les sites III lorsque l'on différencie les siliciums et les aluminiums. Ce phénomène avait déjà été observé précédemment dans le cas de la faujasite Na<sub>96</sub>X et de la Na<sub>86</sub>X [54]. Cette étude comparait les résultats obtenus avec deux modèles différents, l'un utilisant les charges et les paramètres d'interaction du modèle T-atomes que nous utilisons ici, et le deuxième en imposant une différence de charge de +1|e| entre les atomes de silicium et d'aluminium et en utilisant des paramètres d'interaction différents. Dans ce deuxième modèle, la différence de charges entre les atomes de silicium et d'aluminium est plus importante ce qui induit une plus grande différence de répartition des cations entre les deux modèles que celle que l'on obtient ici entre le modèle T-atome et le modèle (Si,Al) différenciés. Finalement, pour l'ensemble des rapports Si/Al étudiés, la distribution cationique est peu sensible à la différenciation des atomes de silicium et d'aluminium. Ce résultat peut s'expliquer ainsi : les sites I, I' et II sont

II. À comparer avec 150 K pour une interaction entre deux molécules de méthane.



FIGURE V.17 : Localisation des cations extracharpentes dans des zéolithes de type faujasite de rapport Si/Al variés. Les résultats de simulation sont reportés avec les résultats expérimentaux. Les résultats de simulation obtenus avec le modèle T-atomes sont reportés en train plein [61]. Ceux obtenus en différenciant les siliciums et les aluminiums sont représentés par les carrés entourés de noir. L'accord entre les deux modèles est très bon. Les points ronds représentent les résultats expérimentaux.



FIGURE V.18: (a) position des différents sites cationiques de la LTA. En vert : site A, en blanc : sites B et en bleu : sites C. (b) Projection des centres de masses des cations. Les cations se placent uniquement en site A.

très coordonnés aux oxygènes (trois dans le cas des sites I' et II et six dans le cas des sites I). Les cations placés dans ces sites sont donc très stabilisés par la présence d'atomes d'oxygène proches et ne sont donc pas très sensibles à la substitution d'un aluminium par un silicium dans leur environnement. En revanche, les cations situés en sites III ne sont coordonnés qu'à quatre atomes d'oxygène et sont situés relativement loin de ces derniers. Ils sont donc plus sensibles à la nature des atomes situés sur les sites-T les entourant. Ainsi lorsque l'un des T-atomes les entourant est occupé par un atome d'aluminium (qui a une charge moins grande que le silicium et pour lequel la répulsion pour le cation est moins grande) il pourra être plus favorable pour le cation de se décaler vers ce T-atome, se plaçant ainsi en site III'. Toutefois la variation de la répartition des cations entre les deux modèles est faible. L'utilisation des T-atomes constitue une bonne approximation pour modéliser ce type de zéolithe.

**V.3.1.1.2 La LTA** La LTA est une zéolithe cationique possédant trois types de sites cationiques différents pour un rapport Si/Al de 1. Les coordonnées des sites sont extraites d'une étude expérimentale par diffraction des rayons X de Subramanian *et al.* [372].

Dans le cas de la LTA possédant un rapport Si/Al de 3, seuls les sites A (analogues aux sites II de la faujasite) sont occupés. Ce résultat n'est pas sensible à la différenciation des sites T en atomes de silicium et d'aluminium. Aucune étude expérimentale n'existe à notre connaissance pour un matériau ayant ce rapport Si/Al.

La localisation des cations n'est pas sensible à la différenciation (Si,Al) (*cf.* figure V.18). Le site A de la LTA ayant la même structure locale que le site II de la faujasite, les résultats sont cohérents avec ceux obtenus dans le cas de la faujasite.

	Matériau	Ι	III	IV	VI	autres
Simulation	Schlenker	$^{3,0}$	0	3,75	$1,\!23$	0,02
Simulation	Alberti	$3,\!01$	0	$3,\!125$	$1,\!85$	$0,\!02$
Funánianco	Schlenker	$^{3,1}$	0	$2,\!6$	$^{1,5}$	0,8
Experience	Maurin	$_{4,0}$	0	4,	1	0

TABLEAU V.16 : Localisation des cations dans les différents sites cristallographiques de la mordénite obtenue par simulation en utilisant les structures publiées par Alberti et Schlenker [133,367]. Les résultats sont comparés à des résultats d'expériences de diffraction des rayons X effectuées par Schlenker *et al.* [133] et Maurin *et al.* [242].

Structure	Modèle	Ι	III	IV	VI	autres
Schlenker	(Si,Al)	$^{3,0}$	0	3,75	$1,\!23$	$0,\!02$
Schlenker	T-atomes	$_{3,0}$	0	$3,\!95$	$1,\!02$	$0,\!03$
Alberti	(Si,Al)	3,01	0	$^{3,13}$	$1,\!85$	0,02
Alberti	T-atomes	3,01	0	$^{3,51}$	$1,\!43$	0,06

TABLEAU V.17 : Localisation des cations dans les différents sites cristallographiques de la mordénite obtenue par simulation en utilisant le modèle (Si,AI) différenciés et T-atomes.

V.3.1.1.3 MOR La mordénite naturelle possède un rapport Si/Al de 5 (8 aluminiums par maille). Ce matériau a fait l'objet de nombreuses études expérimentales [133, 134, 136, 320, 373]. La localisation des cations extracharpentes dans le matériau naturel complètement échangé au sodium a été étudiée par Schlenker *et al.* [133] par diffraction des rayons X puis plus récemment par Maurin *et al.* par RMN du silicium combiné à la simulation moléculaire [242, 243]. Nous avons uniquement étudié par simulation la localisation des espèces extracharpentes dans deux matériaux de rapport Si/Al de 5 : le matériau caractérisé par Alberti *et al.* et celui caractérisé par Schlenker *et al.* [133, 367]. Les coordonnées des sites cristallographiques utilisées pour les espèces extracharpentes sont extraites des études par diffraction des rayons X de Mortier *et al.* et Schlenker *et al.* [133, 134]. Les résultats comparés aux résultats expérimentaux sont reportés dans le tableau V.16.

Les simulations montrent que les cations extracharpentes se placent dans les sites I, IV, et VI ce qui correspond aux sites occupés expérimentalement. Le modèle utilisé, testé et validé sur les propriétés de la faujasite, reproduit bien la localisation des cations extracharpentes dans d'autres matériaux, de structures très différentes. Le champ de forces est donc transférable. On peut remarquer que la localisation des cations dépend faiblement de la structure de la zéolithe utilisée dans les simulations.

Nous avons étudié par simulation la localisation des espèces extracharpentes dans les deux structures présentées précédemment, et pour chacune nous avons calculé la répartition des cations en différenciant ou non les atomes d'aluminium et de silicium. Les résultats comparés aux résultats expérimentaux sont reportés dans le tableau V.17.

Si on compare les résultats obtenus en utilisant les modèles T-atomes et (Si,Al) différenciés,



FIGURE V.19 : (a) Projection des positions des centres de masse des cations Na<sup>+</sup> obtenues en différenciant les atomes d'aluminium et de silicium dans la zéolithe TON. Les sphères vertes représentent l'occupation des différents sites T par les aluminiums. Le diamètre des sphères est proportionnel à l'occupation du site. (b) Même chose avec le modèle T-atomes.

on observe que les sites occupés par les cations extracharpentes sont les mêmes. Toutefois il existe des petites différences d'occupation de ces sites. Les sites IV sont légèrement plus occupés avec le modèle T-atome qu'avec le modèle (Si,Al) alors que le site VI est plus occupé dans le modèle (Si,Al).

**V.3.1.1.4 TON** La TON est une structure composée de canaux droits parallèles entre eux. Il n'existe pas dans cette structure de sites très favorables pour les cations à cette température (700 K). On observe alors que ceux-ci se placent près des parois du canal. Il n'existe pas, à notre connaissance, de caractérisation expérimentale de la localisation des espèces extracharpentes dans une structure TON. Nous avons étudié par simulation un matériau de rapport Si/Al de 23. La projection des coordonnées des centres de masse des cations est reportée sur la figure V.19 pour chacun des deux modèles utilisés.

On observe que pour les deux modèles, les cations se placent à proximité de la paroi du canal. Dans le cas du modèle (Si,Al) différenciés, la « densité » de cation est plus grande près des sites T les plus occupés par les atomes d'aluminium, c'est-à-dire les sites T3 et T4. Dans les différentes configurations observées on remarque que le cation se place à proximité d'un atome d'aluminium.

V.3.1.1.5 LTL La LTL est une zéolithe cationique qui n'existe pas à l'état naturel. La première synthèse expérimentale date de 1958 [162]. Le matériau synthétisé possède un rapport Si/Al de 3 et contient un mélange de cations extracharpentes constitué de sodium et de potassium. Diverses études de caractérisation ont été menées par la suite pour ce matériau échangé avec divers cations [165–167]. Il n'existe pas à notre connaissance de caractérisation de la lo-



 $\label{eq:Figure V.20} Figure V.20: Sites cristallographiques de la LTL pour les espèces extracharpentes. Site A: vert, site B :blanc, site C : bleu, site D : rose.$ 

		А	В	С	D	autres
Simulation	(Si,Al)	0	2,00	1,22	$5,\!59$	$0,\!19$
	Barrer K <sub>6</sub> Na <sub>3</sub> hydr	$1,\!4$	$^{2,0}$	2,7	$^{3,6}$	
Ermánianaa	Wright KNa	0	$^{2,0}$	2,9	$^{5,3}$	
Experience	Newsam KNa	0	$^{2,0}$	$^{3,0}$	$^{5,09}$	
	Takaishi hydr	0	$^{2,0}$	$_{3,0}$	$^{4,0}$	

TABLEAU V.18 : Localisation des cations dans les différents sites cristallographiques de la LTL obtenue par simulation en utilisant le modèle où silicium et aluminium sont différenciés. Les résultats sont comparés à des résultats expérimentaux issus d'études de Barrer *et al.* [165], Wright *et al.* [374], Newsam *et al.* [375] et Takaishi *et al.* [167].

calisation des cations extracharpentes pour un matériau complètement échangé au sodium. La caractérisation de la localisation des cations a été menée par simulation pour un matériau hydraté de rapport Si/Al de 3 qui contient uniquement du sodium comme cation extracharpente, dans le modèle T-atome ou (Si,Al). Les coordonnées des sites cationiques utilisées pour l'analyse sont issues d'une étude de Barrer *et al.* [165]. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau V.19.

On observe que comme dans le cas de la mordénite on retrouve, avec un modèle validé dans le cas de la faujasite, les sites cristallographiques des cations extracharpentes pour la LTL. Le site A n'est pas occupé, le site B est complètement occupé et les sites C et D sont partiellement occupés. Il faut noter que les matériaux étudiés ne sont pas des matériaux complètement échangés au sodium. Ces expériences ne nous donnent qu'une indication de la répartition des cations dans les différents sites cristallographiques du matériau. La comparaison avec les résultats de la simulation est donc à prendre avec précaution. Les petits désaccords qui existent entre les différents taux d'occupation peuvent très bien être liés à la nature différente des cations extracharpentes.

La caractérisation de la localisation des cations a été menée par simulation pour un matériau de rapport Si/Al de 3 qui contient uniquement du sodium comme cation extracharpente, dans le modèle T-atome ou (Si,Al). Les coordonnées des sites cationiques utilisées pour l'analyse sont issues d'une étude de Barrer *et al.* [165]. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau

Modèle	А	В	С	D	autres
(Si,Al)	0	$2,\!00$	$1,\!22$	$5,\!59$	$0,\!19$
T-atomes	0	$2,\!00$	$^{0,6}$	$5,\!98$	$0,\!40$

TABLEAU V.19 : Localisation des cations dans les différents sites cristallographiques de la LTL obtenue par simulation en utilisant le modèle (Si,AI) différenciés et T-atomes.



FIGURE V.21 : (a) Projection des positions des centres de masse des cations Na<sup>+</sup> obtenues en différenciant les atomes d'aluminium et de silicium dans la zéolithe MEL. Les sphères vertes représentent l'occupation des différents sites T par les aluminiums. Le diamètre des sphères est proportionnel à l'occupation du site. (b) Même chose avec le modèle T-atomes.

#### V.19.

La différenciation entre atomes de silicium et d'aluminium conduit à une réorganisation des cations des sites C vers les sites D sans que l'effet ne soit très important.

V.3.1.1.6 MEL La MEL est une zéolithe pour laquelle il n'existe à notre connaissance aucune caractérisation expérimentale de la localisation des espèces extracharpentes. Nous avons étudié la localisation des cations dans la zéolithe de rapport Si/Al de 23 (4 Al/maille). Les projections des centres de masse des cations sont représentées sur la figure V.21 pour les deux modèles (Si,Al) et T-atomes.

La localisation des cations est relativement similaire dans les deux modèles. Toutefois, on observe une petite différence de localisation au niveau d'une cavité située entre deux canaux droits. Cette cavité est occupée par les cations lorsque l'on différencie (Si,Al) (points bleus) et



FIGURE V.22 : (a) Représentation des différents sites cristallographiques. Site A : vert, site B :blanc, site C : cyan, site D : rose

	Matériau	Modèle	А	В	С	D	autres
Simulation	${ m Si/Al}=35$	(Si,Al)	0,71	0	0	0,29	0
	${ m Si/Al}=3{ m ,}5$	(Si,Al)	3,73	0	0	$0,\!17$	$0,\!08$
Expérience	Si/Al = 8 [154]		2,14	1,20	$0,\!55$		0,11

TABLEAU V.20 : Localisation des cations dans les différents sites cristallographiques de la FER obtenue par simulation en utilisant le modèle dans lequel les atomes d'aluminium sont représentés explicitement. Les résultats sont comparés à des résultats expérimentaux issus d'études de Pickering *et al.* [154].

pas lorsque l'on utilise les T-atomes. On observe que grâce à la présence explicite d'atomes d'aluminium de charge un peu plus faible que les T-atomes certains sites de la charpente deviennent accessibles aux cations.

**V.3.1.1.7 FER** La localisation des cations extracharpentes dans la ferriérite a été étudiée pour un rapport Si/Al de 35 et de 3,5. Les coordonnées des sites cationiques sont issues d'une étude cristallographique de Pickering *et al.* [154]. Un nouveau site cristallographique à été ajouté pour reproduire la localisation des cations pour le plus grand rapport Si/Al. Les résultats sont reportés dans le tableau V.20.

La seule expérience existante à notre connaissance rapportant la localisation des cations dans la FER concerne un matériau de rapport Si/Al de 8 (4 Al/maille). On observe que le site A est le plus occupé que ce soit par simulation ou expérimentalement quel que soit le rapport Si/Al étudié. Par contre, on ne retrouve pas par simulation, de sites B ou C occupés. Un site D non observé expérimentalement a été rajouté pour l'analyse des simulation.

La localisation des cations extracharpentes a été calculée pour un matériau de rapport Si/Al de 35 dans les deux modèles. Les résultats sont reportés dans le tableau V.21.

La population du site D dépend du modèle utilisé. Elle augmente lorsque l'on différencie les atomes de silicium et d'aluminium (*cf.* figure V.23). Cela se comprend bien lorsque l'on regarde les sites T occupés par les atomes d'aluminium. Le site T1 est le site le plus occupé. Le site D est alors favorisé lorsque l'on différencie Si et Al par la présence d'aluminiums dans son environnement.

Matériau	Modèle	А	В	С	D	autres
$\mathrm{Si/Al} = 35$	T-atomes	0.99	0	0	0.01	0
${ m Si/Al}=35$	(Si,Al)	0,71	0	0	$0,\!29$	0

TABLEAU V.21 : Localisation des cations dans les différents sites cristallographiques de la FER obtenue par simulation en utilisant le modèle (Si,AI) différenciés et T-atomes.



FIGURE V.23 : (a) Représentation des différents sites cristallographiques. Site A : vert, site B :blanc, site C : cyan, site D : rose (b) Projection des positions des centres de masse des cations Na<sup>+</sup> obtenues en différenciant les atomes d'aluminium et de silicium dans la zéolithe FER de rapport Si/Al=35. Les sphères vertes représentent l'occupation des différents sites T par les aluminiums. Le diamètre des sphères est proportionnel à l'occupation du site. (c) Même chose avec le modèle T-atomes.



(a) Vue perpendiculaire au canal droit

(b) Vue dans le plan des canaux droit et sinusoïdaux

FIGURE V.24 : Projection des positions des centres de masse des cations Na<sup>+</sup> obtenues en différenciant les atomes d'aluminium et de silicium dans la zéolithe MFI avec le modèle (Si,Al). Les sphères vertes représentent l'occupation des différents sites T par les aluminiums. Le diamètre des sphères est proportionnel à l'occupation du site. (a) Vue perpendiculaire au canal droit. (b) Vue dans le plan des canaux droits et sinusoïdaux. On remarque que les cations se décalent vers les sites les plus occupés.

V.3.1.1.8 La MFI La MFI a été très étudiée du point de vue de la localisation de ses sites catalytiques et donc de la répartition des aluminiums, mais relativement peu en ce qui concerne les sites cationiques. La seule caractérisation expérimentale existant à notre connaissance est une caractérisation de Mentzen *et al.* [126]. Il est toutefois généralement admis que les cations extracharpentes se placent dans les intersections. Nous avons étudié la localisation des cations dans la MFI contenant 4 cations par maille. Les cations sont effectivement principalement localisés dans les intersections. Ils se placent près des parois et se décalent près des sites T occupés par les aluminiums dans le cas du modèle (Si,Al) différenciés.

#### V.3.1.2 Bilan

A partir de l'étude des propriétés d'adsorption des alcanes par simulation moléculaire pour différentes répartitions d'aluminium, Calero *et al.* classent les zéolithes en deux catégories : les zéolithes dites « sensibles » à la répartition des atomes d'aluminium dans la structure et celles qui ne le sont pas. On trouve dans la première catégorie les structures TON, LTL, MOR et FER et dans la deuxième FAU, LTA, MEL et MFI [358,359].

On peut essayer de faire le lien avec notre étude en classant les zéolithes en fonction de leur sensibilité à la différenciation entre silicium et aluminium<sup>I</sup>, c'est-à-dire en comparant les distributions cationiques obtenues pour les modèles T-atomes et (Si,Al).

La distribution cationique de la LTA de rapport Si/Al de 3 ne dépend pas du modèle choisi.

I. et non pas au choix de la distribution d'aluminium comme le font Calero et al.

On peut alors classer la LTA dans la catégorie des zéolithes pour lesquelles la prise en compte des atomes d'aluminium explicitement dans la simulation n'a pas d'effet sur la localisation des espèces cationiques. L'adsorption des molécules est sensible à la localisation des cations. Dans le cas de la LTA, les résultats de simulation de propriétés d'adsorption obtenus à partir de modèles où on différencie ou non les atomes d'aluminium ou de silicium seront sans doute peu différents. Les faujasites de grands rapports Si/Al peuvent être classées dans la même catégorie que la LTA.

Dans le cas de la TON, la MOR, la MFI la différenciation entre atomes d'aluminium et de silicium induit un petit déplacement (1-2 Å) de certains cations par rapport à leur site cristallographique. Dans le cas de la MFI et de la TON, les cations se rapprochent de la paroi des canaux, vers les sites T occupés par les atomes d'aluminium. Dans le cas de la mordénite, la différenciation induit un petit déplacement des cations des sites VI aux sites IV situés tous deux dans le grand canal. Enfin, on peut ajouter dans ce groupe la faujasite de faible rapport Si/Al pour laquelle un petit déplacement des sites III situés au centre des fenêtres tétragonales vers les sites III' décalés par rapport à ce centre. Dans les quatre matériaux précédents, on s'attend à une faible sensibilité des propriétés du matériau à la différenciation entre les atomes de silicium et d'aluminium.

Enfin dans les trois cas restants MEL, LTL et FER, on observe des réorganisations des cations entre des sites cationiques éloignés. Dans la FER, on observe un passage des sites A, situés dans le canal droit, au site D situé entre deux canaux droits. Dans la LTL, on observe un transfert entre les sites C et D situés tous deux dans des canaux ovales, mais distants l'un de l'autre. Dans le cas de la MEL qui est sans doute le cas le plus spectaculaire, on observe un déplacement des cations vers un nouveau site situé dans une cavité, site qui n'est pas occupé lorsqu'on utilise le modèle T-atome. Dans ce cas on s'attend à observer des différences de propriétés d'adsorption calculées lorsque l'on compare les modèles T-atomes et (Si,Al) différenciés.

Le classement que l'on obtient ici est différent de celui obtenu par Calero *et al.* Toutefois, il est important de revenir sur la différence entre les deux approches. Le classement obtenu par Sofia Calero est basé sur les différences de propriétés d'adsorption des alcanes. Elle compare les propriétés d'adsorption obtenues pour un matériau donné en considérant différentes répartitions des atomes d'aluminium dans la maille. Les répartitions considérées tirées aléatoirement peuvent être complètement non physiques. Nous avons comparé les répartitions des cations obtenues en utilisant les modèles T-atomes et (Si,Al) différenciés. Dans le cas où on différencie les atomes d'aluminium et de silicium, on génère intrinsèquement dans la simulation des répartitions d'atomes d'aluminium en considérant leur stabilité thermodynamique. On génère ainsi uniquement les configurations d'aluminium les plus stables. On obtient alors sur ce grand nombre de répartitions d'atomes d'aluminium, la configuration des cations extracharpentes que l'on moyenne sur ces configurations les plus probables.

## V.3.2 Influence de la répartition des atomes d'aluminium sur la localisation des cations extracharpentes

Calero *et al.* ont étudié l'influence de la répartition des atomes d'aluminium dans différents matériaux sur les propriétés calculées du matériau, dans leur cas les propriétés d'adsorption des alcanes. La distribution des atomes d'aluminium influence probablement la localisation des



FIGURE V.25 : Sites T et sites cationiques des analcimes.

espèces extracharpentes, qui sont chargées, et de ce fait sensibles à la différence de charge entre un atome d'aluminium et un atome de silicium.

La localisation des cations a été déterminée dans la série d'analcimes caractérisées par Mazzi et al. [170]. Dans leur étude Mazzi et Galli ont déterminé la localisation des cations sodium dans les différents échantillons étudiés. Nous avons calculé pour chacun des échantillons caractérisés la répartition des cations extracharpentes dans la maille. Nous avons utilisé comme coordonnées des sites cationiques les coordonnées des sites donnés par Mazzi *et al.* Les résultats sont rapportés dans le tableau V.22.

Le site 1 est majoritairement occupé dans ANA1 et le reste quel que soit le matériau que l'on considèrei, mais sa population diminue au profit du site 2 lorsque l'on change d'échantillon. On observe un bon accord entre les résultats de simulation et les expériences.

Dans cette série d'analcimes dont les structures ont été publiées par Mazzi et Galli [170], la distribution des atomes d'aluminium dans la charpente varie. Nous pouvons alors voir l'influence de la distribution moyenne des atomes d'aluminium sur la répartition des cations extracharpentes dans leurs sites cristallographiques<sup>I</sup>. Les sites cristallographiques des espèces extracharpentes sont représentés sur la figure V.25. La répartition des cations dans les différents sites cristallographiques ainsi que la répartition des atomes d'aluminium sur les différents sites T de la structure est reportée dans le tableau V.23.

La population du site cationique 2 augmente lorsque le site T2 est plus peuplé par les atomes d'aluminium. Le site cationique 2 est relativement proche des sites T2 alors que le site 1 est entouré de sites T1. La répartition des atomes d'aluminium dans ce matériau à une influence sur la répartition des cations extracharpentes.

I. La distribution des atomes d'aluminium entre deux analcimes différentes n'est pas le seul facteur qui peut influencer la répartition des cations. Des petites déformations, par exemple des déplacement d'atomes d'oxygène peuvent aussi avoir un effet sur leur localisation. Cependant ces déformations restent faibles. Les sites cationiques sont situés relativement loin des oxygènes et les interactions qui dominent sont les interactions électrostatiques, et donc probablement la différence de charge autour de ces cations. Ceci dit, ce n'est pas le seul effet. Les déplacements des atomes d'oxygène peuvent aussi influencer la répartition des cations extracharpentes [181].

Échantillon	AN	A1	ANA2		ANA3		ANA4	
	Sim	$\operatorname{Exp}$	Sim	$\operatorname{Exp}$	Sim	$\operatorname{Exp}$	Sim	$\operatorname{Exp}$
1 (ou 11)	11,99	$13,\!12$	15	$13,\!44$	12,09	$12,\!64$	7,16	$6,\!16$
12							7,83	$5,\!92$
2	$^{3,01}$	$1,\!84$	0	$2,\!32$	2,90	$3,\!84$	0	$4,\!16$

Échantillon	ANA5		AN	IA6	ANA7		
	Sim	Exp	Sim Exp		Sim	Exp	
1 (ou 11)	11,54	$11,\!68$	7,22	9,76	6,98	5,52	
12					$1,\!00$	$4,\!16$	
2	3,46	$4,\!64$	7,77	$6,\!16$	7,01	7,01	

TABLEAU V.22 : Répartition des cations dans les analcimes dans les deux sites expérimentaux 1 et 2 (le site 1 est divisé en deux sous sites dans les matériaux ANA4 et ANA7 du au fait que la symétrie du matériau est différente) obtenue par simulation et expérimentalement.

	ANA1		ANA2		ANA3		ANA4		
Sites T	T1	T2	T1	T2	T1	T2	T11	T12	T2
	44,81	$4,\!13$	$43,\!59$	$6,\!56$	41,45	$10,\!86$	50,24	$35,\!04$	$^{8,47}$
Cations	1	2	1	$-\bar{2}$	1	$\frac{1}{2}$	11	12	$-\bar{2}$
	11,99	$3,\!01$	15	0	12,09	$2,\!90$	$7,\!16$	$7,\!83$	0

	ANA5		AN	IA6	ANA7			
Sites T	T1	Τ2	T1	Τ2	T11	T12	T2	
	37,26	$19,\!24$	$14,\!53$	$64,\!69$	$14,\!01$	$6,\!55$	$73,\!19$	
Cations		1	2	1	2	1	2	
	11,54	$3,\!46$	7,22	7,77	$6,\!98$	$1,\!00$	7,01	

TABLEAU V.23 : Répartition des cations dans les sites cationiques des différentes analcimes. La répartition des atomes d'aluminium sur les différents sites T est aussi reportée. On note que plus le site T2 est peuplé par les atomes d'aluminium, plus le site cationique 2 est peuplé par les cations extracharpentes.

## V.3.3 Influence locale de la présence d'un atome d'aluminium sur les localisation des cations extracharpentes

Afin de voir s'il existait au niveau local une corrélation entre la localisation des cations et la localisation des atomes d'aluminium dans la charpente, nous avons essavé de voir comment on pouvait quantifier un tel phénomène. L'idée est de regarder si les cations se placent préférentiellement à proximité des atomes d'aluminium (ou inversement), et d'essayer de voir quels sont les facteurs qui favorisent ou défavorisent cette influence (coordination des sites cationiques, rapport Si/Al ...). S'il y a une préférence des cations pour les sites proches des atomes d'aluminium, alors le nombre d'atomes d'aluminium dans le voisinage proche du cation doit être plus grand que dans une distribution purement statistique. Nous avons quantifié cette préférence éventuelle sous la forme d'une « sélectivité ». Nous avons calculé le nombre d'atomes d'aluminium qui se trouvent dans la première « sphère de coordination » du cation <sup>II</sup> ainsi que le nombre d'atomes de silicium qui se trouve dans cette sphère. À partir de là, le rapport Si/Al local est calculé et il est comparé au rapport Si/Al global du matériau. Si ce rapport Si/Al est plus grand que le rapport Si/Al global, alors les cations extracharpentes se placent loin des atomes d'aluminium. Inversement, si ce rapport Si/Al local est plus petit que le rapport Si/Al global, les cations ont une préférence pour les sites qui sont situés à proximité des atomes d'aluminium. Par analogie avec des coefficients de sélectivité définis dans le cas d'adsorption de mélanges, nous avons défini un coefficient de « préférence » :

$$\alpha_{\rm Na,Al} = \frac{n_{\rm Al,loc}}{n_{\rm Si,loc}} \frac{n_{\rm Si,glob}}{n_{\rm Al,glob}} \tag{V.3}$$

où  $n_{\text{Al,loc}}$  est le nombre d'atomes d'aluminium moyen situé dans la première sphère de coordination du cation,  $n_{\text{Si,loc}}$  le nombre moyen d'atomes de silicium dans cette sphère,  $n_{\text{Al,glob}}$  le nombre d'atomes d'aluminium par maille, et  $n_{\text{Si,glob}}$  le nombre d'atomes de silicium par maille. On peut réécrire ce coefficient de sélectivité sous la forme :

$$\alpha_{\rm Na,Al} = \frac{(\rm Si/Al)_{glob}}{(\rm Si/Al)_{loc}}$$
(V.4)

où  $(Si/Al)_{glob}$  est le rapport Si/Al du matériau considéré, et  $(Si/Al)_{loc}$  est le rapport Si/Al autour du cation considéré.

On s'attend à ce que ce coefficient de sélectivité  $\alpha_{Na,Al}$  soit plus grand que 1. Nous avons calculé ce coefficient pour tous les matériaux étudiés. Comme la coordination des cations peut avoir une influence sur ce facteur, nous avons pour chaque structure calculé un facteur de sélectivité différent pour chaque type de site cationique. Les résultats sont reportés dans la figure V.26.

Aucune corrélation ne se dégage de cette figure. Nous n'avons pu mettre en évidence aucun facteur clair qui influence cette sélectivité. En réalité, il y a un grand nombre de facteurs différents qui font que l'influence des atomes d'aluminium sur les cations extracharpentes n'est pas facile à prévoir. Seuls les cas où la coordination est faible et le nombre d'atomes d'aluminium dans le matériau est faible, sont assez clairs. La sélectivité est alors très grande. C'est la cas de la TON et de la MFI, pour lesquelles le cation se place toujours à proximité d'un atome d'aluminium. Les

II. Le rayon de coupure a été défini à 4 Å.



 $\label{eq:FIGURE V.26} FIGURE V.26: Sélectivité $\alpha_{Na,Al}$ en fonction du rapport Si/Al du matériau et de la coordination du site (qui est liée au nombre de T-atomes dans la première sphère de coordination). Aucune corrélation claire ne se dégage de ces graphiques.$ 

Sites cationiques	Ι	I'	II	III	III'
$Na_{48}Y$	$1,\!03$		$1,\!00$		
$Na_{52}Y$	$0,\!85$	$1,\!58$	$1,\!00$		
$Na_{64}Y$		$1,\!00$	$1,\!00$		
$Na_{80}X$		$1,\!01$	$1,\!00$	$1,\!32$	$1,\!16$

TABLEAU V.24 : Valeurs de sélectivités calculées pour les différents sites cristallographiques de la faujasite.

sélectivités obtenues sont alors respectivement de 39 et de 47. De manière générale, la sélectivité est toujours supérieure ou égale à 1, sauf dans un cas : la faujasite qui sera détaillé plus bas. Ces valeurs supérieures à 1 étaient attendues.

Le cas de la faujasite permet de détailler un certain nombre de facteurs qui peuvent intervenir dans la localisation des cations. Pour la faujasite, on a calculé le facteur de sélectivité  $\alpha_{Na,Al}$ pour les différents matériaux de différents rapports Si/Al et pour chacun nous avons différencier les différents sites cationiques. Les résultats sont reportés dans le tableau V.24.

On peut voir que lorsque les sites sont complètement occupés, le facteur de sélectivité vaut 1. C'est le cas pour les sites II dans tous les matériaux de type faujasite étudiés, ainsi que pour les sites I de la  $Na_{48}Y$  et pour les sites I' des  $Na_{64}Y$  et  $Na_{80}Y$ . Cela veut dire que pour les cations situés dans ces sites (Si/Al)<sub>loc</sub> est égal à (Si/Al)<sub>glob</sub>. Cette égalité est liée à la symétrie de la faujasite. En effet, tous les sites T sont équivalents, ce qui veut dire qu'ils sont tous voisins du même nombre de cations d'un type donné. Quand tous les sites cationiques d'un type sont pleins, faire la moyenne du nombre d'aluminiums voisins de ce type de site revient à faire la moyenne du nombre d'aluminiums sur tous les sites T de la charpente. Alors, nous avons automatiquement  $(Si/Al)_{loc}$  qui est égal à  $(Si/Al)_{glob}$ . Dans la Na<sub>52</sub>Y,  $\alpha_{Na,Al}$  est plus grand que 1 pour les sites I' et, de manière surprenante, plus petit que 1 pour les sites I. La raison de ce comportement étrange est relativement simple. Les atomes d'aluminium favorisent les cations en sites I', donc il y a plus d'atomes d'aluminium autour des sites I' qu'il n'y en aurait si la distribution était aléatoire. Comme tous les atomes d'aluminium sont soit voisins d'un site I' soit d'un site I, s'il y a un excès d'atomes d'aluminium autour des sites I', il y a forcément un défaut d'atomes d'aluminium autour des sites I, ce qui explique cette valeur de sélectivité inférieure à 1. Dans la  $Na_{80}X$ , on peut voir que la sélectivité est plus grande que 1 pour les sites III et III'. De manière surprenante, alors que la prise en compte des atomes d'aluminium favorise les sites III', le facteur de sélectivité est plus grand pour les sites III que pour les sites III'.

Ainsi, on peut faire apparaître un grand nombre de facteurs qui influencent la valeur de cette sélectivité. Il est donc très difficile pour un matériau donné de prédire l'influence qu'auront les atomes d'aluminium sur la localisation des cations extracharpentes, à partir uniquement de données structurales. De plus, même si les atomes d'aluminium se placent à proximité des cations, il n'est pas du tout évident que ce comportement se traduise par une réorganisation des cations entre les différents sites cristallographiques qui leur sont accessibles. Seules les simulations permettent de prédire cette influence.

### Conclusion

La méthode et le modèle proposés ici permettent de prédire la localisation des atomes d'aluminium et des cations extracharpentes. La répartition des atomes d'aluminium prédite par simulation est sensible aux distances TO et aux angles TOT de la structure moyenne du matériau déterminée expérimentalement. Les résultats de simulation sont en bon accord avec les prédictions des modèles basés sur des données purement géométriques de la structure moyenne. La répartition des atomes d'aluminium dans la charpente zéolithique dépend de la voie de synthèse utilisée. La répartition obtenue dans le matériau expérimental n'est donc pas nécessairement la répartition thermodynamiquement la plus favorable. Les prédictions de répartition par des méthodes étudiant l'énergie des différentes configurations ne permettent pas de prédire cette répartition. La méthode que je propose, couplée à des méthodes expérimentales permet d'obtenir cette information. La structure moyenne du matériau que l'on souhaite étudier peut être déterminée relativement facilement expérimentalement. La simulation permet alors de prédire la répartition des atomes d'aluminium dans ce matériau.

La répartition des cations extracharpentes en tenant compte explicitement des atomes d'aluminium a été déterminée dans les différents matériaux étudiés. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. La comparaison de ces résultats avec ceux du modèle T-atome utilisé dans les études précédentes montre que le modèle T-atome donne de très bonnes prédictions dans le cas des faujasites. La répartition des atomes d'aluminium peut avoir une influence importante sur la localisation des cations extracharpentes, mais cette influence est difficile à prévoir à partir de données concernant la structure du matériau et la géométrie des sites cristallographiques pour les espèces extracharpentes. Seule la simulation permet d'avoir accès à ces informations.

La méthode proposée ici permet de calculer la répartition des atomes d'aluminium et d'utiliser ces différentes configurations obtenues pour calculer les propriétés du matériau étudié. Je me suis intéressée uniquement à la localisation des cations dans des matériaux anhydres ou hydratés mais cette méthode peut bien évidemment être utilisée pour calculer d'autres propriétés telles que des propriétés d'adsorption des matériaux. On peut aussi utiliser cette méthode pour générer des configurations initiales d'atomes d'aluminium pour des études par dynamique moléculaire, ou par DFT. La prise en compte des atomes d'aluminium pour modéliser les propriétés de diffusion dans les zéolithes est importante, notamment pour modéliser les passages de fenêtres par les molécules. En effet la présence d'atomes d'aluminium sur ces fenêtres les rend plus flexibles, et facilite le passage de la molécule ou du cation [187]. Le choix de la répartition des atomes d'aluminium dans la structure utilisée est donc important. La méthode proposée ici peut donc être utilisée pour choisir cette répartition.