



HAL
open science

Phénomènes d'hydratation des aluminophosphates : étude couplée expérience - théorie

Guillaume Poulet

► **To cite this version:**

Guillaume Poulet. Phénomènes d'hydratation des aluminophosphates : étude couplée expérience - théorie. Catalyse. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2003. Français. NNT: . tel-00003216

HAL Id: tel-00003216

<https://theses.hal.science/tel-00003216>

Submitted on 30 Jul 2003

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Numéro d'ordre : 245

Numéro attribué par la bibliothèque : 03ENSL0 245

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON
Laboratoire de Chimie

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Normale Supérieure de Lyon
- Spécialité Chimie -

présentée et soutenue publiquement le 18 Juin 2003
par

Guillaume POULET

**Phénomènes d'hydratation
des aluminophosphates :
étude couplée expérience - théorie**

Directeurs de thèse : Philippe SAUTET
Alain TUEL

JURY :

Monsieur Gérard FERÉY	Président
Madame Annick GOURSOT	Rapporteur
Monsieur János ÁNGYÁN	Rapporteur
Monsieur Philippe SAUTET	Directeur de Thèse
Monsieur Alain TUEL	Co-encadrant

Numéro d'ordre : 245

Numéro attribué par la bibliothèque : 03ENSL0 245

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON
Laboratoire de Chimie

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Normale Supérieure de Lyon
- Spécialité Chimie -

présentée et soutenue publiquement le 18 Juin 2003
par

Guillaume POULET

Phénomènes d'hydratation
des aluminophosphates :
étude couplée expérience - théorie

Directeurs de thèse : Philippe SAUTET
Alain TUEL

JURY :

Monsieur Gérard FERREY	Président
Madame Annick GOURSOT	Rapporteur
Monsieur János ÁNGYÁN	Rapporteur
Monsieur Philippe SAUTET	Directeur de Thèse
Monsieur Alain TUEL	Co-encadrant

A ma famille, inestimable soutien

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance à Messieurs Philippe SAUTET et Alain TUEL pour leur encadrement et la motivation scientifique qu'ils ont su me transmettre. Tous nos échanges m'ont été très bénéfiques. Leur disponibilité, leurs compétences et leur passion pour la recherche ont réussi à rendre l'ensemble de mon travail de thèse des plus attractifs et mon expérience de doctorant très enrichissante.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur Gérard FÉREY, Madame Annick GOURSOT et Monsieur János ÁNGYÁN qui ont bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce manuscrit et d'accepter de participer au jury de cette thèse.

Certaines parties du travail présenté sont le fruit d'échanges scientifiques particulièrement fructueux. Je tiens à remercier Messieurs Emilio ARTACHO et Gérard BERGERET pour leurs précieux conseils et leur patience.

De nombreuses personnes ont également contribué à rendre ces quatre années très épanouissantes par leurs apports professionnels et personnels. Je remercie donc tout particulièrement Sébastien, le révolutionnaire, pour sa gentillesse, sa générosité et ... son envie d'en découdre, Mathieu pour son entrain et son aide permanente, Daniel pour son encadrement professoral prodigieux et sa bonne humeur, Marie-Laure, pour son dynamisme et pour avoir partagé avec moi les heures de gloire de l'équipe piscine et Vincent, modèle scientifique et sportif.

Mais d'autres personnes ont aussi rendu cette période très intéressante : Olivier, Samir, David, Yves, Jean-Sébastien, Cédric T. et enfin les expatriés de l'IRC, Cédric M. et Remy.

Evidemment, rien n'aurait pu avancer sans ceux qui ont su rendre la vie de travail plus facile par leur compétence et leur disponibilité. Merci donc à Laurence et Christian pour les aspects informatiques, ainsi qu'à Véronique et Delphine pour les parties administratives et d'enseignement.

Je tiens également à remercier l'équipe enseignante pour leur confiance et leur aide pédagogique ou technique et notamment Fabienne, Gilles, Magali et Adrien.

Enfin, j'adresse une pensée particulière aux relecteurs de ce travail, à leurs remarques précieuses, leur persévérance et leur soutien. Merci à Catherine, Thérèse et Marie-Claire.

TABLE DES MATIÈRES

ABRÉVIATIONS.....	11
INTRODUCTION.....	13
PARTIE A	
LES ALUMINOPHOSPHATES : DES CATALYSEURS MICROPOREUX	
I. Les matériaux zéolithiques.....	17
I.1. HISTORIQUE ET DÉFINITION.....	17
I.2. STRUCTURE.....	17
I.3. ÉLÉMENTS DE SYNTHÈSE.....	19
I.4. APPLICATIONS.....	20
II. Les aluminophosphates : aspects expérimentaux.....	22
II.1. INTRODUCTION.....	22
II.1.1. Découverte.....	22
II.1.2. Nomenclature.....	22
II.2. DESCRIPTION ET ÉVOLUTION.....	23
II.2.1. Éléments structuraux.....	23
II.2.2. Motivation initiale.....	23
II.2.3. Nouvelles voies de recherche.....	24
II.3. HYDRATATION DES ALUMINOPHOSPHATES.....	25
II.3.1. Premières observations.....	25
II.3.2. Adsorption d'eau et conséquences.....	26
III. Approches théoriques.....	29
III.1. LA LIAISON HYDROGÈNE.....	29
III.1.1. Définitions.....	29
III.1.2. Approche quantique.....	31
III.2. ACIDITÉ ET STRUCTURE DES ZÉOLITHES.....	32
III.3. LES ALUMINOPHOSPHATES.....	34
III.3.1. Structure et localisation des sites catalytiques.....	34
III.3.2. Hydratation.....	35
IV. Problématique.....	37
V. Références.....	39

PARTIE B
MÉTHODOLOGIE

I.	Techniques expérimentales.....	47
I.1.	SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX.....	47
I.1.1.	Principe.....	47
I.1.2.	Schéma de synthèse.....	48
I.1.3.	Calcination.....	49
I.2.	TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION.....	49
I.2.1.	Observation des bandes de réseau par spectroscopie infrarouge.....	49
I.2.2.	Diffraction des rayons X.....	50
I.2.3.	Analyse thermogravimétrique.....	55
I.2.4.	Résonance magnétique nucléaire du solide.....	56
II.	Méthodes théoriques.....	58
II.1.	ÉLÉMENTS DE CHIMIE THÉORIQUE ET APPLICATIONS AUX SOLIDES.....	58
II.1.1.	Équation de Schrödinger.....	58
II.1.2.	Approximation de Born Oppenheimer.....	59
II.1.3.	Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	59
II.1.4.	Structure électronique et périodicité.....	65
II.2.	UN CODE À BASE D'ONDES PLANES : VASP.....	67
II.2.1.	Schéma général.....	67
II.2.2.	Éléments spécifiques.....	68
II.2.3.	Dynamique moléculaire.....	71
II.3.	ORBITALES LOCALISÉES ET ALGORITHME D'ORDRE N : SIESTA... 73	
II.3.1.	Base strictement localisée.....	73
II.3.2.	Les méthodes d'ordre N.....	76
III.	Références.....	81

PARTIE C
UNE STRUCTURE MODÈLE : L'AIPO₄-34

I.	Étude expérimentale de l'AIPO₄-34.....	87
I.1.	SYNTHÈSE DE MATÉRIAUX À STRUCTURE CHABAZITE.....	87
I.1.1.	Zéolithe et SAPO.....	87
I.1.2.	Aluminophosphate.....	88
I.2.	RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.....	89
I.2.1.	Diffraction des rayons X.....	89
I.2.2.	Analyse thermogravimétrique.....	93
I.2.3.	RMN ²⁷ Al et ³¹ P.....	93
I.2.4.	Résolution de structure.....	96
I.3.	BILAN.....	97

II. Static and molecular dynamics approaches of AlPO₄-34 from first principles calculations	99
II.1. INTRODUCTION.....	99
II.2. COMPUTATIONAL METHODS.....	101
II.3. RESULTS AND DISCUSSION.....	103
II.3.1. Dehydrated AlPO ₄ -34.....	103
II.3.2. Fully hydrated AlPO ₄ -34.....	105
II.3.3. Partially hydrated phase.....	114
II.4. CONCLUSION.....	116
II.5. ÉPILOGUE.....	117
III. Domaines de stabilité	119
III.1. PRÉSENTATION.....	119
III.2. APPROCHE EMPLOYÉE.....	120
III.2.1. Principe.....	120
III.2.2. Hypothèses.....	120
III.3. RÉSULTATS.....	123
III.3.1. Tracé.....	123
III.3.2. Commentaires.....	123
IV. Synthèse : l'état physique de l'eau dans l'AlPO₄-34	125
V. Références	127

PARTIE D
À LA DÉCOUVERTE DE NOUVELLES STRUCTURES

I. Structure of AlPO₄-36 from combined X-Ray diffraction and first principles calculations	133
I.1. INTRODUCTION.....	133
I.2. METHODS.....	135
I.2.1. Computational.....	135
I.2.2. Experimental.....	136
I.3. RESULTS AND DISCUSSION.....	136
I.3.1. Experimental cell and phase transition.....	136
I.3.2. Achieving of the optimized cell.....	140
I.3.3. AlPO ₄ -36 in experimental cells.....	143
I.4. CONCLUSION.....	145
I.5. REMARQUES SUR LA STRUCTURE ATS HYDRATÉE.....	145

II.	Éléments de réponses pour une structure hydratée : l'AlPO₄-18	147
II.1.	LA STRUCTURE AEI.....	147
II.1.1.	Synthèse et données cristallographiques.....	147
II.1.2.	Propriétés catalytiques.....	148
II.1.3.	Hydratation.....	149
II.2.	APPROCHE EXPÉRIMENTALE.....	151
II.2.1.	Synthèse.....	151
II.2.2.	Caractérisations.....	153
II.2.3.	Conclusion expérimentale sur la structure AEI hydratée.....	159
II.3.	APPROCHE THÉORIQUE.....	160
II.3.1.	Maille initiale déshydratée (288 atomes).....	160
II.3.2.	Maille AEI hydratée à 144 atomes.....	167
II.4.	AlPO ₄ -18 HYDRATÉE : CONCLUSION.....	170
III.	Références	173

PARTIE E
DES ONDES PLANES AUX ORBITALES LOCALISÉES

I.	Améliorations des pseudopotentiels générés par SIESTA	179
II.	Comparison between plane waves and linear scaling localised basis for structural calculations of microporous molecular sieves	182
II.1.	INTRODUCTION.....	182
II.2.	METHODS.....	184
II.3.	RESULTS AND DISCUSSION.....	186
II.3.1.	Optimized basis set.....	186
II.3.2.	Study of two dehydrated aluminophosphates: AlPO ₄ -34 and AlPO ₄ -18	188
II.3.3.	Order N.....	191
II.4.	CONCLUSION.....	192
III.	Perspectives	194
IV.	Références	195
	CONCLUSION	197

ANNEXES

Annexe B.1 :	Exemple de fichier d'entrée du code VASP.....	203
Annexe B.1 :	Exemple de fichier d'entrée du code SIESTA.....	204
Annexe C.1 :	Mailles et coordonnées atomiques de l'AlPO ₄ -34 déshydraté.....	206
Annexe C.2 :	Mailles et coordonnées atomiques de l'AlPO ₄ -34 hydraté.....	207
Annexe D.1 :	Positions atomiques de l'AlPO ₄ -18 hydratée.....	208
Annexe E.1 :	Fichiers d'entrée des pseudopotentiels des atomes Al, P et O.....	210

ABRÉVIATIONS

2D-5Q-MAS	:Two Dimensional - 5 Quanta - Magic Angle Spinning (B.I.2.4.b.)
AE	: All electron (B.II.1.3.d.)
AEI	: AlPO_4 -18 (A.II.1.2.)
AlPO_4	: Aluminophosphate (A.II.)
ATD	: Analyse Thermique Différentielle (B.I.2.3.)
ATG	: Analyse Thermo Gravimétrique (B. I.2.3.)
ATS	: AlPO_4 -36 (A.II.1.2.)
CHA	: Chabazite (AlPO_4 -34) (A.II.1.2.)
CEC	: Capacité d'Echange des Cations (A.1.4.)
CP-MAS	: Cross Polarisation - Magic Angle Spinning (B.I.2.4.c.)
CPU	: Central Processing Unit (B.II.3.2.a.)
DFT	: Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (B.II.1.3.)
DRX	: Diffraction des Rayons X (B.I.2.2.)
DZP	: Double-? Polarisation (B.II.3.1.b.)
GGA	: Generalized Gradient Approximation (B.II.1.3.d.)
IR	: InfraRouge (B.I.2.1.)
LCAO	: Linear Combination of Atomic Orbitals (B.II.3.1.a.)
LDA	: Local Density Approximation (B.II.1.3.d.)
MAS	: Magic Angle Spinning (B.I.2.4.a.)
MCM-41	: Mobil Crystalline Material - 41 (B.II.3.2.a.)
MeAPO	: Méta-Aluminophosphate (B.II.2.2.)
MeAPSO	: Méta-Silico-Aluminophosphate (B.II.2.2.)
MTG	: Methanol-To-Gazoline process (A.III.2.1.)
MTO	: Methanol-To-Olefin conversion (C.I.2.1.)
PAW	: Projector Augmented-Wave (B.II.2.2.b.)
PTFE	: PolyTétraFluoroEthylène (B.I.1.2.)
RMN	: Résonance Magnétique Nucléaire (B.I.2.4.)
SAPO	: Silico-Aluminophosphate (B.II.2.2.)
SBU	: Secondary Building Units (A.I.3.)
SIESTA	: Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms (B.II.3.)
UCC	: Union Carbide Corporation (A.II.1.1.)
TEAOH	: Hydroxyde de tétraéthylammonium (D. II.1.1.)
VASP	: Vienna Ab initio Simulation Package (B.II.2.)

INTRODUCTION

Le travail développé dans ce manuscrit résulte de nombreuses collaborations. La première d'entre elles est celle qui a donné naissance au sujet et a assuré sa pérennité. La collaboration réunissant Philippe Sautet et Alain Tuel et, à travers eux, le laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon et l'Institut de Recherches sur la Catalyse a rendu possible la réalisation du projet. La deuxième découle de la première et sera soulignée à de nombreuses reprises au cours de la thèse. Un travail de synthèse et de caractérisation lié à des calculs de chimie quantique a en effet permis une très forte interaction entre les approches théoriques et expérimentales ; ceci a donné accès à une vision plus globale des problèmes étudiés. La dernière collaboration que je souhaite mentionner est celle de la recherche et de l'enseignement. L'alternance entre ces deux pôles m'a permis de garder un recul sur le sujet très particulier de ma thèse. Il m'a semblé indispensable de m'appuyer sur des connaissances enseignées et discutées pour assurer une réflexion avancée sur un thème donné. Aborder de nombreux domaines de la chimie à travers à la fois une approche pédagogique et une réflexion spécifique a été d'un grand intérêt scientifique.

L'étude des aluminophosphates est le thème développé dans ce manuscrit. Sous forme de petits grains blancs ou parfois colorés en présence d'atomes métalliques, de taille variable (de quelques micromètres à plusieurs millimètres), ces composés sont des cristaux microporeux très proches des zéolithes. Leur architecture très particulière se compose d'un réseau délimitant des cages aux intersections de canaux di- ou tridimensionnels. Ces matériaux et leurs dérivés possèdent un très large potentiel d'applications, principalement en tant que catalyseurs dans le domaine de la catalyse hétérogène. Ajoutés en petite quantité dans le milieu réactionnel, ils offrent la possibilité d'accélérer une réaction donnée idéalement sans être consommés ou même dégradés. Cependant, l'adsorption réversible de molécules d'eau au sein de la structure provoque une déformation des canaux et altère fortement et réversiblement les propriétés de ces matériaux. Tout l'objet de ce travail est d'étudier ces structures, hydratées comme déshydratées, de comprendre les interactions existant entre l'eau et les aluminophosphates. De fait, il est nécessaire de développer et d'appliquer des méthodes expérimentales et théoriques afin d'étudier précisément ces phénomènes.

Une première partie présente le contexte expérimental et théorique en introduisant les termes de zéolithes, aluminophosphates et liaisons hydrogène. Les études déjà publiées

portant sur l'hydratation de ces différents composés sont reprises et à la lumière des résultats déjà obtenus, nous détaillons la problématique.

Dans une deuxième partie, les méthodes et outils expérimentaux ainsi que les concepts généraux à la base de notre approche théorique sont rappelés. Les schémas de synthèse, les techniques de caractérisation et leurs apports pour l'étude de nos structures hydratées et déshydratées sont ensuite présentés. La description du fonctionnement et des spécificités de chacun des deux codes s'appuyant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité termine enfin cette approche méthodologique.

La troisième partie de cette thèse reprend les résultats obtenus sur un aluminophosphate modèle, l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$ dont la structure déshydratée permet de tester et de calibrer l'outil théorique. L'ensemble des résultats expérimentaux sur les phases hydratées ouvre la possibilité d'une étude théorique afin d'apporter des informations sur les mécanismes d'hydratation et de déshydratation. Des approches statiques, dynamiques et thermodynamiques sont menées. Une synergie entre la diffraction des rayons X et la dynamique moléculaire est ensuite proposée, et nous concluons par une réflexion sur l'état de l'eau confinée dans les canaux d'aluminophosphates.

La quatrième partie est consacrée à la détermination de nouvelles structures. L'approche couplée expérience / théorie offre la possibilité d'étudier la structure déshydratée de l' $\text{AlPO}_4\text{-36}$ et d'obtenir des éléments de réponses sur la phase hydratée de l' $\text{AlPO}_4\text{-18}$.

Enfin, une comparaison entre une base d'ondes planes et une base d'orbitales localisées est menée sur les structures déshydratées des $\text{AlPO}_4\text{-34}$ et $\text{AlPO}_4\text{-18}$ et fait l'objet de la dernière partie. Pour des résultats structuraux équivalents, l'approche localisée permet un gain de temps significatif sur l'étude théorique de nos structures poreuses. Nous avons de plus appliqué une méthode d'ordre N à ces cristaux, ce qui ouvre des perspectives pour les systèmes de grande taille.

PARTIE A

**LES ALUMINOPHOSPHATES :
DES CATALYSEURS MICROPOREUX**

I. Les matériaux zéolithiques

I.1. HISTORIQUE ET DÉFINITION

Le terme zéolithe (ou zéolite), trouvé pour la première fois dans la littérature scientifique au XVIII^{ème} siècle, est dérivé des deux mots grecs *zéo* (je bous) et *lithos* (pierre) [1]. Les observations réalisées par le minéralogiste suédois A.F. Cronstedt sont à l'origine de cette désignation [2]. Pendant un chauffage rapide, certains minéraux (comme la stilbite) semblent fondre et bouillir en même temps, en dégageant une énorme quantité de vapeur d'eau. Ce phénomène de gonflement peut en outre être répété après l'exposition du minéral à l'air humide.

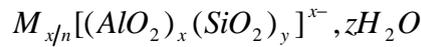
Les propriétés de ces matériaux telles que l'hydratation réversible [3] ou l'échange d'ions [4] ont été rapidement mises en évidence. Ces zéolithes naturelles peuvent en effet être utilisées pour l'adoucissement des eaux dures. C'est au début du XX^{ème} siècle que les propriétés d'adsorption des hydrocarbures [5] et des gaz [6] furent observées.

La première synthèse hydrothermale (cristallisation à partir d'un mélange ternaire contenant de l'eau comme solvant, un aluminosilicate solide comme source de matériau et un agent structurant) a été réalisée en 1862 par De Sainte Claire Deville [7]. L'étude systématique des propriétés des zéolithes naturelles et la synthèse de la première zéolithe synthétique (analogue de la mordenite) ont été commencées par R.M. Barrer et ses collaborateurs vers 1930 [8,9] sous des températures et pressions élevées ($T > 200$ °C, $P > 100$ bar). A présent, toutes les zéolithes naturelles (environ une cinquantaine) ont été synthétisées et près de 135 architectures zéolithiques différentes sont répertoriées dans l'Atlas des zéolithes [10] (consultable via Internet à l'adresse suivante <http://www.iza-structure.org/databases/>).

I.2. STRUCTURE

Les zéolithes appartiennent à la famille des tectosilicates et sont caractérisées par une charpente tridimensionnelle résultant de l'enchaînement de tétraèdres TO_4 , chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres. T représente généralement les éléments silicium

et aluminium. L'introduction d'aluminium (au degré d'oxydation formel + III) à la place d'un atome de silicium (+ IV) dans la charpente induit un défaut de charge qui est compensé par des cations. Les zéolithes sont ainsi des aluminosilicates hydratés de composition :



où M^{n+} est un cation métallique échangeable. La charpente d'aluminosilicate délimite un espace vacant. Cet espace est organisé en réseau complexe de pores, cages et cavités. Les molécules d'eau occupant normalement ce réseau poreux peuvent être remplacées par d'autres molécules de taille inférieure à la dimension des pores.

Les chaînes de tétraèdres SiO_4 ou AlO_4^- forment des arrangements caractéristiques (des anneaux, des polyèdres), qui se retrouvent dans plusieurs types de zéolithes. La structure est décrite comme un assemblage de briques élémentaires de construction topologique appelées SBUs (Secondary Building Units), l'unité primaire étant le tétraèdre TO_4 . Cette classification, proposée par Meier [11], est composée des motifs donnés à la figure A.1. Dans cette représentation, chaque segment symbolise une liaison T-O-T (T = Si, Al), l'atome d'oxygène étant au milieu du segment.

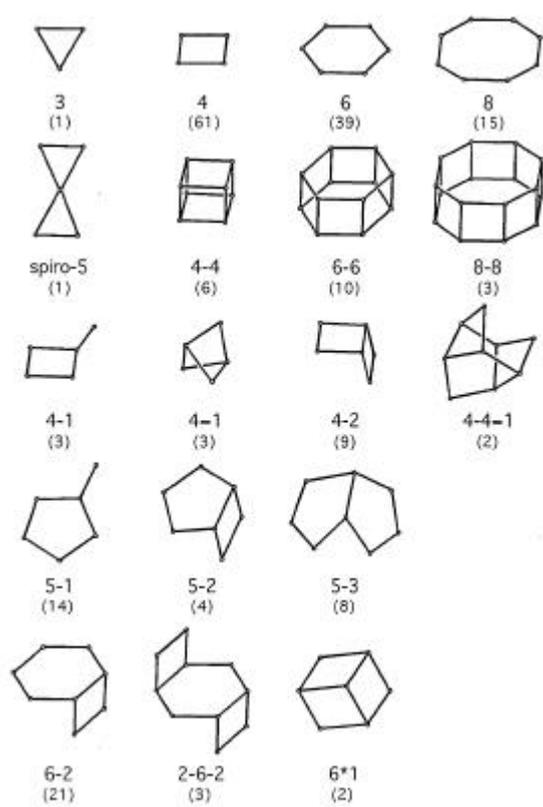


Figure A.1 : Enchaînement de tétraèdres et SBUs constituant la charpente zéolithique (symbole et nombre de structures contenant ce SBU)

La charpente de quelques zéolithes utilisées industriellement est reproduite sur la figure A.2. Pour chaque réseau, les micropores ont une structure et une géométrie propres. Ils sont mono-, di- ou tridimensionnels, composés de canaux droits, en zig-zag ou même formés par des cages avec des fenêtres communes. Les diamètres des ouvertures sont souvent limités par les atomes d'oxygène. Ainsi, en spécifiant un rayon de 1.35 Å pour l'atome d'oxygène dans le modèle des sphères dures, l'ouverture des pores peut varier de 2 à 13 Å.

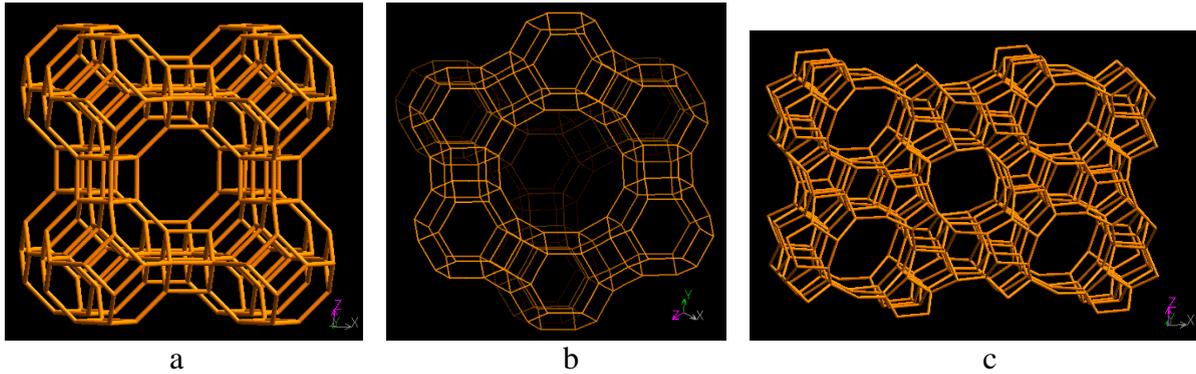


Figure A.2 : Charpentes zéolithiques caractéristiques :
a : Zéolithe A (LTA), b : Zéolithe Y (FAU), c : ZSM-5 (MFI)

On connaît actuellement un très grand nombre de structures, obtenu en variant spécifiquement les paramètres de la synthèse [12].

I.3. ÉLÉMENTS DE SYNTHÈSE

Dans les années 50, furent développées des conditions douces pour la synthèse des zéolithes ($T = 100 / 140$ °C, pression autogène). L'utilisation de mélanges réactionnels du type $Al_2O_3 / Na_2O / SiO_2 / H_2O$ a permis l'obtention d'une grande variété de zéolithes synthétiques [13,14]. L'introduction de molécules organiques (amines, ammoniums quaternaires,...) a augmenté le rapport Si / Al et ainsi la stabilité thermique de ces composés. Le nombre de cations métalliques au sein du réseau devint alors beaucoup moins grand. La zéolithe A fut ainsi synthétisée en présence de cations sodium et tétraméthylammonium [15].

De ces premières synthèses, trois axes de recherche ont été développés afin de découvrir de nouvelles structures. Le premier axe consiste bien sûr à explorer toutes les possibilités d'agents structurants (d'une monoalkylamine à un éthercouronne [16] ou un complexe organométallique [17]). Le deuxième exploite la nature du solvant. En passant de l'eau à des solvants organiques comme l'éthylène glycol [18] ou la pyridine [19], la viscosité

augmente et les courants de convection limitant la cristallisation sont réduits. De plus gros cristaux sont alors obtenus [20]. Enfin, le dernier axe significatif consiste en l'ajout d'ions fluorures et permet ainsi la découverte de nouvelles structures ou l'amélioration de la cristallisation [21,22]. Le but de cette recherche est d'acquies non seulement différentes sélectivités dimensionnelles, mais aussi des hydrophobicités ou acidités variables pour permettre un éventail d'applications le plus large possible.

I.4. APPLICATIONS

Le marché mondial des zéolithes s'est fortement développé dans les années 90. Il représente une production de 1.6 millions de tonnes par an (1998) avec seulement 18 % de zéolithes naturelles. Le tableau A.1 donne la répartition de la consommation mondiale en zéolithes synthétiques selon leurs principaux domaines d'applications [23]. Les utilisations les plus courantes des matériaux zéolithiques microporeux sont dues à leur capacité d'échange de cations (CEC), leurs propriétés d'adsorbants sélectifs et de catalyseurs.

Tableau A.1 :Répartition de la consommation des zéolithes synthétiques en milliers de tonnes selon les domaines d'applications (1998)

	Amérique du Nord	Europe de l'ouest	Europe de l'est	Japon	Autres	<i>Total</i>
Détergence	275	505	55	85	130	1050
Catalyse	80	25	15	10	30	160
Adsorption (stockage, échange,...)	43	27	5.5	6.5	18	100
<i>Total</i>	398	557	75.5	101.5	178	1310

Chaque fois qu'un atome de silicium est substitué dans le réseau par un atome d'aluminium, la charge négative qui est créée est compensée par des cations échangeables. Outre leurs utilisations dans le traitement des sols ou l'adoucissement des eaux, certaines zéolithes peuvent également piéger des ions Cs^+ ou Sr^+ radioactifs et être ainsi utilisées pour la décontamination [24]. Les qualités d'adsorbants des zéolithes s'appuient sur leur sélectivité dimensionnelle, leur capacité et énergie d'adsorption, ainsi que sur leur hydrophobicité. Ces matériaux, aussi appelés tamis moléculaires, peuvent fixer notamment l'eau jusqu'à saturation (comme la zéolithe A) et ainsi permettre le séchage de fluides (liquides frigorigènes, huiles, liquides diélectriques... [1]). Les zéolithes sont employées pour la séparation d'hydrocarbures, la purification de fluides, le stockage ou l'encapsulation [25].

Une importante application des zéolithes concerne la catalyse hétérogène. En effet leur acidité de Brønsted, très prononcée, associée à leur sélectivité de forme et leur capacité de support de métaux de transition en font des catalyseurs multifonctionnels très utilisés en pétrochimie. La proximité d'une fonction acide et d'une fonction hydro-déshydrogénante permet de former "in-situ" un hydrocarbure insaturé instable au voisinage d'un site acide [26]. Nous pouvons citer l'utilisation de la faujasite protonée [27] pour le craquage catalytique (procédé FCC) qui est la plus importante utilisation des zéolithes en catalyse ou encore celle de la ZSM-5 employée dans la conversion du méthanol en essence légère (procédé MTG : Methanol-To-Gazoline) [28].

Ce domaine d'application très large résulte donc d'une grande variété de structure, de la relative flexibilité de la charpente pour la substitution de ses éléments et surtout de la robustesse du matériau. Sa stabilité thermique permet en effet de catalyser des réactions à plus de 500 °C.

II. Les aluminophosphates : aspects expérimentaux

II.1. INTRODUCTION

II.1.1. Découverte

En 1982, les chercheurs de Union Carbide Corporation (UCC) publient des résultats sur une nouvelle classe de matériaux cristallins microporeux sans silicium [29]. Ces nouveaux tamis moléculaires basés sur l'enchaînement de tétraèdres d' AlO_4^- et PO_4^+ ont des structures et des propriétés très similaires aux zéolithes (la formulation AlO_4^- et PO_4^+ ne rend bien sûr pas compte de la stoechiométrie du réseau mais de la géométrie de l'environnement des atomes Al et P). En effet, le phosphore comme l'aluminium ou le silicium assume fréquemment une coordination tétraédrique avec l'oxygène. D'autres similitudes justifient encore cet axe de recherche :

- AlPO_4 et Si_2O_4 sont isoélectroniques,
- la moyenne des rayons ioniques de Al^{3+} (0.051 nm) et de P^{5+} (0.035 nm) est voisine de la valeur du rayon ionique de Si^{4+} (0.042 nm) [30],
- des phases AlPO_4 naturelles sont proches des structures zéolithiques.

II.1.2. Nomenclature

La nomenclature utilisée dans ce travail s'appuie sur deux sources :

- la nomenclature de l'UCC dans laquelle les aluminophosphates sont notés $\text{AlPO}_4\text{-}n$ où n indique le type structural.
- le classement issu de la commission de l'International Zeolite Association (IZA) [10] qui attribue un code de trois lettres à chaque type de charpente zéolithique basé sur la connectivité des tétraèdres mais indépendant de la composition.

Nous pouvons citer en exemple les structures synthétisées et étudiées au cours de ce travail : l' $\text{AlPO}_4\text{-}34$, noté CHA pour CHAbazite, l' $\text{AlPO}_4\text{-}18$, noté AEI pour $\text{AlPO}_4\text{-}E\text{I}g\text{hteen}$ et l' $\text{AlPO}_4\text{-}36$, noté ATS pour $\text{AlPO}_4\text{-}T\text{hirtySix}$.

II.2. DESCRIPTION ET ÉVOLUTION

II.2.1. Éléments structuraux

Dans les $\text{AlPO}_4\text{-}n$, la neutralité électrique implique un rapport $\frac{P}{Al}$ égal à un. De plus, les aluminophosphates, comme les zéolithes, obéissent à la règle de Lowenstein [31] : en environnement tétraédrique, la liaison Al–O–Al est interdite. Ceci implique une stricte alternance des éléments Al et P.

Les conditions de synthèse des aluminophosphates seront développées dans la partie B. Cependant, nous pouvons souligner que l'introduction de fluorures [32] ou l'utilisation de solvants organiques [33] ont été des voies étudiées pour la formation de nouveaux matériaux. Ainsi, les $\text{AlPO}_4\text{-}n$ peuvent présenter des structures similaires aux zéolithes ($\text{AlPO}_4\text{-}34$ ou chabazite) ou des géométries propres ($\text{AlPO}_4\text{-}36$ ou ATS).

Les aluminophosphates sont caractérisés par la présence de tétraèdres de PO_4^+ dans leur structure qui, associés aux tétraèdres d' AlO_4^- , créent une flexibilité plus importante de la charpente. Plusieurs modèles d'assemblage lors de la synthèse ont été développés sur la base d'observations expérimentales afin de rationaliser la formation de plusieurs structures d' $\text{AlPO}_4\text{-}n$ [34]. Contrairement aux zéolithes, la présence d'atomes d'aluminium cinq ou six fois coordonnés (avec des atomes d'oxygène de réseau mais aussi avec des groupements hydroxyles ou des molécules d'eau) et l'alternance des deux éléments Al et P modifient les symétries des mailles, la nature des SBUs, les angles et distances de liaison [35].

La diversité de structures des aluminophosphates peut aussi être illustrée par l'existence de matériaux mono- ou bidimensionnels [36]. La cohésion des structures n'est plus assurée par des liaisons covalentes Al–O–P mais par des liaisons faibles (le plus souvent

des liaisons hydrogène entre un groupe $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ ou $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{P}-\text{OH} \\ \diagdown \end{array}$ et l'agent structurant). Les liaisons faibles assurent alors parfois une stabilité supérieure à 400 °C. Ces matériaux, une fois déshydratés, peuvent présenter une microporosité.

II.2.2. Motivation initiale

L'objectif de la synthèse des aluminophosphates était d'obtenir de nouveaux catalyseurs multifonctionnels. Ainsi, la substitution partielle du phosphore par du silicium

dans le réseau AlPO pour créer des sites acides a été proposée dès 1984, donnant naissance aux SAPO-n [37]. Ces nouveaux matériaux ont précédé de peu les MeAPO-n dans lesquels toute une gamme d'éléments métalliques di- ou trivalents substitue une partie de l'aluminium du réseau AlPO_4 -n [38]. Ceci a ouvert la voie à des composés contenant les deux types d'éléments : les MeAPSO-n [39]. La figure A.3 schématise les relations possibles entre les différents matériaux. De nombreux éléments ont aussi été introduits en concentrations variables dans la charpente par imprégnation ou échange d'ions. Ces différentes familles dérivées des AlPO_4 -n ont fait l'objet de nombreuses études sur la caractérisation et la localisation des métaux de transition ainsi que sur leurs propriétés en tant qu'adsorbants ou catalyseurs [40].

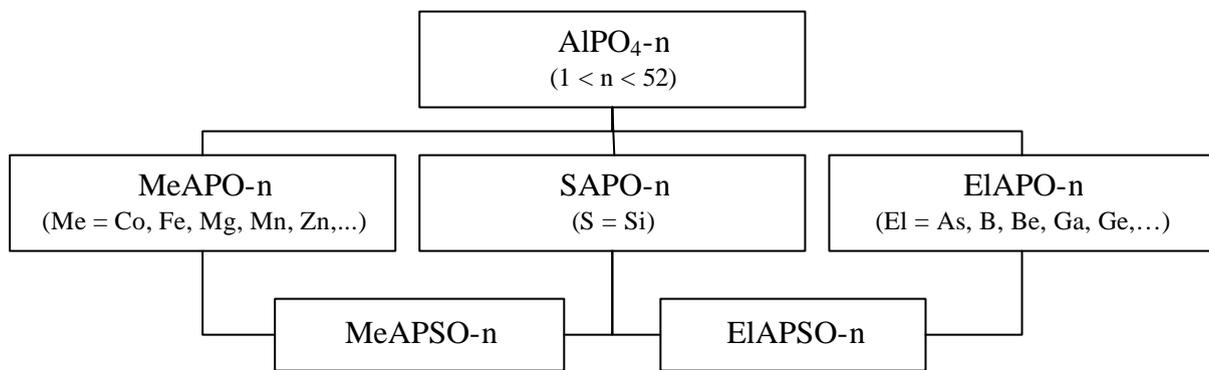


Figure A.3. : Familles des AlPO_4 -n et dérivés proposés par l'UCC

II.2.3. Nouvelles voies de recherche

L'insertion d'autres éléments de la classification périodique se poursuit. Ainsi des familles de composés à base de gallium sont rapportées dès 1985 par Parise [41]. Celui-ci obtient des composés isostructuraux des aluminophosphates AlPO_4 -12, -14 et -21 et synthétise deux phases propres bi- et tridimensionnelles. Ces composés possèdent souvent des structures microporeuses originales avec une grande diversité de tailles de pores [42]. La tendance des atomes de gallium à présenter une coordinence supérieure à 4 est encore plus importante que pour l'aluminium mais leur stabilité thermique est faible et la structure s'effondre souvent lors de la calcination.

Nous pouvons citer aussi à titre d'exemple la famille des beryllophosphates et des zincophosphates [43] dont les membres peuvent être à nouveau isostructuraux des zéolithes [44] ou présenter des structures tridimensionnelles microporeuses propres [45]. Mais ces matériaux présentent aussi le plus souvent une très faible stabilité thermique expliquée en

partie par la présence de groupement P-OH qui conduit à une charpente non complètement connectée.

Ces développements non exhaustifs sur la diversité des structures des aluminophosphates et des familles dérivées montrent l'étendue des possibilités pressenties par l'UCC [29,34]. En effet, la géométrie de l'environnement des atomes de phosphore et d'aluminium n'est pas strictement tétraédrique comme pour le silicium. Elle est soumise aux interactions pouvant exister avec les molécules ou ions présents dans les canaux. Mais cette flexibilité rend aussi plus grande la sensibilité des aluminophosphates au milieu chimique, notamment à la réaction entre les atomes d'aluminium et l'eau.

II.3. HYDRATATION DES ALUMINOPHOSPHATES

II.3.1. Premières observations

La résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide est une technique de choix pour observer l'environnement local des éléments comme ^{31}P et ^{27}Al . En utilisant cette approche au début des années 80, Muller et coll. [46] ont noté que le déplacement chimique de l'aluminium est corrélé au nombre de coordinations de ce dernier. Blackwell et coll. [47] pour leur part, ont été les premiers à observer l'élargissement significatif des déplacements chimiques des atomes d'aluminium dans les structures microporeuses $\text{AlPO}_4\text{-5}$, $\text{AlPO}_4\text{-11}$, $\text{AlPO}_4\text{-17}$ et $\text{AlPO}_4\text{-31}$. Une distorsion du tétraèdre AlO_4^- est donc proposée. Elle semble être provoquée par une interaction avec l'agent structurant pour le matériau issu de synthèse et une interaction avec une ou deux molécules d'eau pour le matériau calciné réhydraté (nous reviendrons sur ces termes dans la partie B.I.). Le caractère réversible de cette hydratation ainsi que la diversité de comportement de la charpente selon sa nature sont déjà mentionnés [47]. Dans l' $\text{AlPO}_4\text{-17}$, certains atomes d'aluminium interagissent suffisamment avec l'eau pour déplacer le signal RMN ^{27}Al et être observés en géométrie octaédrique, alors que le déplacement n'est pas aussi significatif pour les trois autres structures. Les interactions entre molécules d'eau et $\text{AlPO}_4\text{-n}$ calciné réhydraté ont ensuite été observées pour les quelques structures connues : $\text{AlPO}_4\text{-11}$ [48], SAPO-34 [49], VPI-5 [50]. La figure A.4 présente le passage d'une géométrie tétraédrique à une géométrie octaédrique pour un atome d'aluminium.

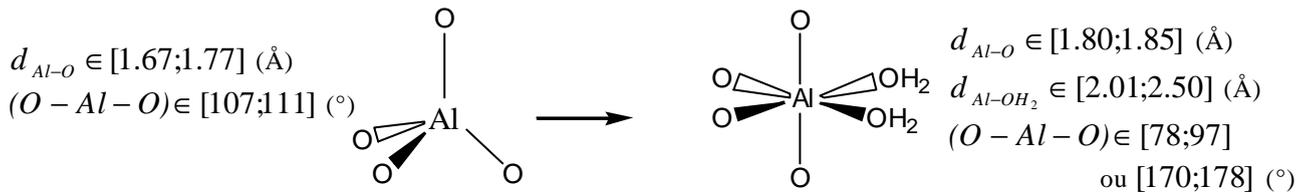


Figure A.4 : Modifications géométriques pour un atome d'aluminium hydraté

Une analyse dynamique par RMN ^1H , ^{27}Al et ^{31}P a montré l'existence de deux types de molécules d'eau dans le cas de l' $\text{AlPO}_4\text{-5}$: des molécules d'eau liées à un atome d'aluminium responsables de son environnement octaédrique et des molécules libres plus ou moins mobiles dans les canaux de la structure microporeuse [51]. La formation de sites octaédriques pour les atomes d'aluminium dans les aluminophosphates est aussi observée pour une molécule similaire : l'ammoniaque. Ce comportement particulier n'est pas ou peu observé dans les zéolithes où l'atome d'aluminium est contraint à un environnement tétraédrique lorsqu'il est au sein de la charpente [52].

II.3.2. Adsorption d'eau et conséquences

L'étude par RMN reste la technique la plus employée durant ces 15 dernières années pour observer les phénomènes d'hydratation des aluminophosphates. Après les premiers spectres, dont on a déduit le nombre puis la localisation des atomes d'aluminium octaédriques, des mesures d'équilibre d'adsorption des molécules d'eau sur l' $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ont montré la formation quasiment d'un cristal hydraté avec une cinétique très lente (près de 10 heures) [53]. Le problème de l'utilisation de ces matériaux en tant que catalyseurs à basse température (inférieur à 100 °C) est soulevé. En effet, le changement de géométrie et le remplissage des canaux modifient fortement leur activité catalytique et leur spécificité dimensionnelle.

Cependant la RMN seule ne permet pas la résolution de structure, elle localise uniquement dans ce cas les molécules d'eau. Pour cette raison, il est nécessaire de la coupler à d'autres approches expérimentales. Une association peut être réalisée entre une étude RMN et une technique apportant une information à longue portée, comme la diffraction des rayons X. La détermination complète de la structure est cependant très difficile car les spectres de diffraction des rayons X des phases hydratées sont très mal résolus. A ce jour, seules deux structures hydratées et partiellement hydratées d'aluminophosphates sont proposées : l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$ [54] et l' $\text{AlPO}_4\text{-11}$ [55]. Nous reviendrons en détails sur l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$ dans la partie

C. Concernant l'AlPO₄-11, l'adsorption réversible de molécules d'eau présentes dans l'air provoque en quelques heures une perte de symétrie et une modification des paramètres de la maille sur ce matériau [56]. Ces études couplées (RMN ²⁷Al et diffraction des rayons X) indiquent aussi une baisse du volume de la maille (qui passe d'un groupe d'espace Ima2 à un groupe Pna2₁) et la formation de pores plus elliptiques pour l'AlPO₄-11 [57]. Une proposition de corrélation entre constante quadripolaire et paramètres asymétriques des atomes d'aluminium a été faite. Ces derniers ne sont pas équivalents face à l'hydratation et des sites d'adsorption préférentiels existent. L'eau, l'ammoniaque, le méthanol et l'acétonitrile sont également adsorbés sur cette structure et sur l'AlPO₄-5 [58]. Nous retrouvons la spécificité de l'eau et de l'ammoniaque, alors que les plus grosses molécules n'interagissent pas avec le réseau.

Plus récemment, l'étude des phénomènes d'hydratation a porté sur des aluminophosphates non découverts initialement par l'UCC. L'approche RMN ²⁷Al et ³¹P de l'AlPO₄-41 dévoile un changement structural réversible après calcination [59]. Cette analyse couplée à la diffraction des rayons X permet de confirmer la modification des paramètres de maille [60]. Sans que soit pourtant possible la résolution complète de la structure, la polarisation croisée ¹H / ³¹P propose un positionnement de l'atome d'aluminium hexacoordiné.

Parfois, les molécules d'eau ne se contentent pas de changer la structure. Par des analyses de diffraction à température variable, l'adsorption d'eau sur les SAPO-5, -11 et -34 est observée avec une modification plus ou moins significative de la maille mais l'hydratation de la SAPO-37 induit une perte irréversible de cristallinité [61, 62]. Une étude a été menée pour comprendre l'origine de l'apparition de structures amorphes lors d'une interaction molécules d'eau / AlPO₄. Un suivi de la désorption programmée en température et des techniques spectroscopiques (infrarouge, diffraction des rayons X) ont mis en évidence l'hydrolyse de la liaison P-O-Al et la formation de formes monomères ou oligomères [63]. La SAPO-34 présente aussi une perte réversible de cristallinité par RMN après hydratation, expliquée dans ce cas là, par l'hydrolyse des liaisons Si-O-Al [64].

L'adsorption d'eau sur les aluminophosphates peut avoir aussi d'autres effets. La structure VPI-5 découverte par Davis [65] présente les plus grandes ouvertures de pores des AlPO₄-n, ouvertures délimitées par 18 tétraèdres. Ses phases issue de synthèse, calcinée, réhydratée ont très vite été définies (par méthode de Rietveld) [66, 67]. Il s'avère en première approche qu'il n'y a pas de perte de symétrie de la maille au cours de l'hydratation. Cette constance est ensuite confirmée par RMN qui distingue trois atomes d'aluminium non

équivalents (deux sites tétraédriques et un site octaédrique) [68]. Cependant, après plusieurs cycles d'hydratation / déshydratation, un changement de type structural (passage de VPI-5 à $\text{AlPO}_4\text{-8}$) est découvert [69,70].

D'autres techniques permettent aussi d'observer l'hydratation des aluminophosphates. Tout d'abord, la spectroscopie UV en réflexion diffuse présente un élargissement des bandes de transfert de charge de l'aluminium vers les atomes d'oxygène, causé par le changement d'environnement [71]. Ensuite, l'association de la diffraction des rayons X avec des isothermes d'adsorption renseigne sur les molécules d'eau dans les aluminomethylphosphonates α et β (AlMepO- α et AlMepO- β). L'eau n'interagit pas directement avec la charpente (très hydrophobe) mais crée un cristal d'eau au cœur des canaux. La forme de ces derniers contrôle alors le comportement des matériaux lors de l'adsorption d'eau [72]. Une autre utilisation de ces isothermes d'adsorption est la caractérisation du phénomène d'hydratation des SAPO-34 et SAPO-37. Le processus se décompose en deux étapes :

- hydratation des sites de Brønsted,
- coordination par les molécules d'eau des atomes d'aluminium [73].

La compréhension de la nature des sites acides et de leurs interactions avec les molécules d'eau est primordiale pour accéder au mécanisme catalytique de transfert de protons. Elle est l'objet de beaucoup d'études expérimentales [74-77] et théoriques.

III. Approches théoriques

Dans cette partie, sont développées les approches théoriques menées sur les catalyseurs microporeux $\text{AlPO}_4\text{-n}$, SAPO-n et MeAPO-n . Cette étude fait souvent intervenir la liaison hydrogène. Il est alors nécessaire de bien connaître les interactions des molécules d'eau entre elles et avec le réseau. Nous décrivons donc dans un premier temps et de manière théorique cette liaison intermoléculaire très présente dans nos systèmes hydratés. Nous abordons ensuite les approches théoriques déjà menées sur les aluminophosphates et leurs dérivés.

III.1. LA LIAISON HYDROGÈNE

III.1.1. Définitions

De nombreux exemples en biologie ou en chimie supramoléculaire montrent l'importance de la liaison hydrogène dans les arrangements moléculaires [78, 79]. Mais cette liaison intervient aussi dans les modifications et la stabilité des aluminophosphates hydratés. Dès 1939, Pauling a défini la liaison hydrogène $\text{A-H}\cdots\text{X}$ comme une interaction électrostatique impliquant un atome d'hydrogène H lié par une liaison covalente à un atome électronégatif A et un autre atome électronégatif X [80]. Dans cette définition purement électrostatique, l'électron de l'atome d'hydrogène est partiellement attiré vers A du fait de la grande différence d'électronégativité entre A et H. Le proton, en partie ainsi déprotégé, interagit avec X. Pratiquement, cette définition restreint le concept de liaison hydrogène aux interactions $\text{A-H}\cdots\text{X}$ où X et A sont des éléments très électronégatifs (F, O, Cl, N, Br et I).

En 1960, Pimental et McClellan ont proposé une généralisation de cette définition [81] : "une liaison hydrogène existe entre un groupe fonctionnel A-H et un atome ou un groupe d'atomes B quand :

- il y a une preuve de formation de liaison (association ou chélation),
- il y a une preuve que cette nouvelle liaison entre A-H et B implique spécifiquement un atome d'hydrogène déjà lié à A."

Les termes de donneur (pour A) et d'accepteur (pour X) de liaisons hydrogène sont alors introduits, par analogie avec les acides et les bases de Brønsted. Dès lors, cette définition permet de parler de donneurs de liaisons hydrogène pour des groupes C–H ou P–H et d'accepteurs pour des groupes possédant des paires libres ou des électrons p polarisables.

La formation d'une liaison hydrogène a ensuite été décomposée en cinq contributions [82] selon la méthode de Morokuma [83] :

- Une énergie électrostatique qui correspond à l'interaction coulombienne, E_{el} . C'est la contribution attractive dominante. Cette interaction est fortement directionnelle.
- Une énergie répulsive, E_{rep} , correspondant au principe d'exclusion.
- Une contribution due à la polarisation d'une molécule M dans le champ de sa voisine N et réciproquement, leur somme étant E_{pol} .
- Une contribution de transfert de charge, E_{trans} , due à la délocalisation intermoléculaire des électrons. Deuxième contribution attractive, cette interaction est aussi directionnelle.
- Enfin, l'énergie stabilisante de dispersion, E_{disp} , provenant de la corrélation de phase entre les déplacements instantanés des électrons.

Comme le terme de liaison hydrogène s'applique à une très grande diversité d'interactions, Jeffrey [84] propose de classer les liaisons hydrogène en trois catégories : liaisons fortes, modérées et faibles. Les liaisons hydrogène fortes ont des caractéristiques proches des liaisons covalentes et les liaisons hydrogène faibles sont plus proches de celles de van der Waals. Jeffrey définit ainsi pour chaque catégorie les caractéristiques géométriques (figure A.5), les propriétés physiques et chimiques et les principales mesures spectroscopiques (tableau A.2).

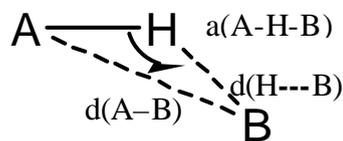


Figure A.5 : Géométrie d'une liaison hydrogène

Tableau A.2 : Propriétés des liaisons hydrogène fortes, modérées et faibles

	Liaisons fortes	Liaisons modérées	Liaisons faibles
Nature de l'interaction	Plutôt covalente	Plutôt électrostatique	Electrostatique
Longueurs de liaison	A-H ~ H---B	A-H < H---B	A-H << H---B
d(H---B) (Å)	~ 1.2-1.5	~ 1.5-2.2	~ 2.2-3.2
d(A-B) (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
Angle α (°)	175-180	130-180	90-150
Energie de liaison (kJ.mol ⁻¹)	60-170	17-60	< 17
Déplacement relatif en IR des fréquences de vibration (cm ⁻¹)	25 %	10-25 %	< 10 %
Domaine de déplacement chimique ¹ H en RMN (ppm)	14-22	< 14	–
Exemples	Dimères en phase gaz avec des acides forts ou des bases fortes, sels d'acides, complexes avec HF	Acides, alcools, phénols, hydrates, toutes les molécules biologiques	Dimères en phase gaz avec des acides faibles, ou des bases faibles, liaisons C-H---O/N, liaisons O/N---H-p

Cette classification doit être nuancée car la séparation entre les trois catégories n'est pas franchement définie. Cependant, les liaisons hydrogène présentes dans nos matériaux appartiennent à la catégorie médiane. Elles traduisent les interactions des molécules d'eau entre elles et avec les parois de la charpente où les atomes B sont les atomes d'oxygène du réseau.

III.1.2. Approche quantique

La description de l'ensemble des liaisons faibles est très complexe à aborder par les méthodes théoriques. Tout d'abord, les méthodes ab initio classiques (Hartree-Fock, théorie de la fonctionnelle de la densité) ne décrivent pas (ou peu) les interactions de van der Waals. Ensuite, la longueur de la liaison nécessite des bases étendues menant au problème de la correction de l'erreur due à la superposition de ces bases. Enfin, l'énergie totale de la liaison relativement faible peut s'approcher de l'ordre de grandeur de la précision du calcul. Selon les méthodes de chimie théorique, on obtient des valeurs différentes pour chacune des cinq

contributions : E_{el} , E_{rep} , E_{pol} , E_{trans} , E_{disp} . En particulier, l'importance relative des différents termes est assez variable.

De nombreuses études théoriques sur le dimère de l'eau ont été menées selon différentes méthodes : par des champs de forces [85], par des méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock [86,87]. Au cours des années 90, la théorie de la fonctionnelle de la densité est devenue une méthode *ab initio* permettant le traitement des liaisons faibles intermoléculaires et notamment des liaisons hydrogène intervenant dans les milieux biologiques [88,89] ou dans la glace [90]. Un travail sur les longueurs des liaisons hydrogène et leurs fréquences de vibrations infrarouges a récemment été réalisé sur la koalinite (aluminosilicate structuré en couches par des liaisons hydrogène) selon des approches statiques et dynamiques [91]. Des calculs d'énergie d'hydratation et d'interaction eau / surface d'oxyde de calcium et de fluorure de calcium ont aussi été menés avec une même méthodologie [92]. Ainsi, l'amélioration de la description théorique de la liaison hydrogène permet l'étude de certaines propriétés des matériaux zéolithiques.

III.2. ACIDITÉ ET STRUCTURE DES ZÉOLITHES

Les propriétés acides des zéolithes sont l'objet de nombreuses études théoriques. La compréhension de la dépendance entre l'acidité et la composition du réseau ou la localisation des sites acides est nécessaire dans le cadre des réactions acido-catalysées. La complexité du cycle catalytique la rend cependant difficilement accessible. La figure A.6 reprend deux descriptions possibles du site acide. La concentration en aluminium influe sur le nombre de ces sites mais aussi sur leur force (plus les atomes d'aluminium substituent les atomes de silicium, plus les sites acides seront faibles). Une approche Hartree-Fock considérant des agrégats montre que la déprotonation introduit un raccourcissement de la liaison O–Al et une propagation de la déformation, qui se traduit par une relaxation de la charpente [93]. Une étude vibrationnelle de la liaison O–H permet de relier l'acidité à un déplacement de fréquence.

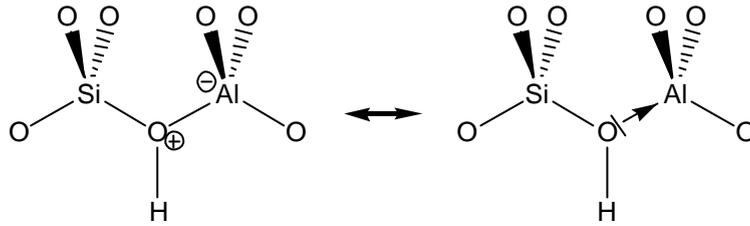


Figure A.6 : Site acide d'une zéolithe

L'utilisation de codes périodiques pour décrire les zéolithes présente cependant deux avantages par rapport à l'étude d'agrégats. Dans ces derniers, les atomes proches des terminaisons de la molécule fictive considérée n'ont pas le même environnement que dans la structure infinie réelle et les interactions à longue portée (comme les interactions coulombiennes) ne sont pas correctement prises en compte. Ces dernières contrôlent pourtant la plupart des propriétés des zéolithes. Des calculs utilisant une méthode Hartree-Fock périodique permettent d'analyser les modifications des propriétés électroniques lors de l'introduction de sites acides dans une structure sodalite [94].

Des approches dynamiques donnent accès à l'exploration des surfaces d'énergie potentielle par les molécules de méthanol, à proximité des sites acides de Brønsted, dans les structures de type chabazite [95]. L'échange de protons entre une paroi zéolithique et le méthanol est en effet l'étape clef de la réaction catalytique MTG (Méthanol-To-Gazoline process [96]). Le suivi dynamique de la zone de l'état de transition permet d'accéder à une information sur la chimisorption ou la physisorption du méthanol et sur la nature exacte de cet état de transition (méthoxonium). L'étude comparée de la chabazite, de la ferrierite et de la silicalite apporte des informations sur la stabilité de l'intermédiaire réactionnel et sur les relaxations des structures [97,98]. L'approche dynamique peut aussi être employée pour comprendre d'autres mécanismes catalytiques (craquage, isomérisation des hydrocarbures [99] et échange de cations spécifiques selon le réseau et le degré d'hydratation [100]).

Les approches statiques et dynamiques offrent donc non seulement une meilleure compréhension de certains processus catalytiques, d'échange de cations ou de diffusion dans les canaux mais donnent aussi des informations structurales et électroniques sur ces matériaux [101].

La recherche du positionnement extra-réseau ou intra-réseau d'ions et de molécules au sein de la structure fait aussi l'objet de nombreuses études pour connaître leur influence sur l'activité catalytique du matériau ou des propriétés d'adsorption des zéolithes [102,103]. L'insertion et la localisation des cations métalliques amènent en effet une compréhension du

fonctionnement des MeAPSO, catalyseurs multifonctionnels, contenant des métaux trivalents ou divalents comme le nickel [104].

III.3. LES ALUMINOPHOSPHATES

III.3.1. Structure et localisation des sites catalytiques

Les premières études théoriques sur les aluminophosphates commencent au début des années 90 avec le développement de champs de forces. Le paramétrage des potentiels s'appuie sur des données expérimentales macroscopiques (paramètres de maille, grandeurs thermodynamiques, spectroscopiques, ...), microscopiques (angles et distances de liaison, rayons de van der Waals) et sur des résultats de calculs *ab initio* portant sur des agrégats représentatifs de la structure [105,106] ou des densités électroniques [107]. Ces méthodes confirment les structures et les sites d'adsorption. Les premières dynamiques moléculaires sont menées au sein de ces matériaux. L'augmentation des puissances de calcul, associée à une amélioration des approximations au sein de méthodes telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité ouvre ensuite la voie de l'étude *ab initio* de systèmes périodiques ou de clusters environnés (embedded cluster).

L'approche théorique par des méthodes périodiques Hartree-Fock ou hybrides propose une description des propriétés de liaisons au sein de réseaux d'aluminophosphates et plus particulièrement de la stabilité comparée entre les $\text{AlPO}_4\text{-n}$ et les zéolithes de structure équivalente [108]. Le calcul de la topologie de la densité électronique et des populations ont donné des résultats en accord avec les données calorimétriques expérimentales. Contrairement aux zéolithes, la cohésion dans les $\text{AlPO}_4\text{-n}$ s'appuie sur des interactions non seulement covalentes mais aussi ioniques. En effet, si la liaison P-O a un caractère fortement covalent, la liaison Al-O semble essentiellement ionique et la stabilité plus faible du réseau est assurée par l'interaction entre des unités Al^{3+} et PO_4^{3-} .

Un autre emploi de l'approche théorique sur les aluminophosphates consiste en la prévision de structure. Des calculs au moyen de champs de forces classiques donnent accès à une structure calcinée (sans agent structurant) à partir d'une structure issue de synthèse [109]. La validation nécessaire de cette détermination s'appuie sur les résultats expérimentaux issus de la RMN et de la diffraction des rayons X.

La plupart des études théoriques ont cependant pour but la localisation et la nature des sites acides des SAPO-n et des sites redox des MeAPO-n ou MeAPSO-n. La localisation de l'atome de manganèse, la connaissance de son environnement (tétraédrique ou octaédrique), son degré d'oxydation dans les AlPO_4 -5, -11, -20, -18, -34 ou -36 font, par exemple, l'objet d'études expérimentales, études parfois couplées à des approches théoriques [110,111]. Les énergies d'oxydoréduction des CoAPO-n (catalyseurs dont l'atome de cobalt intervient dans des réactions d'oxydation des alcanes linéaires [112]) ont été calculées [113]. Dans les SAPO-n (SAPO-5, SAPO-34), l'analyse des énergies de formation des sites Si montre la stabilité particulière des agrégats contenant des ponts Si-O-Si et l'analyse des énergies de déprotonation renseigne sur l'acidité des sites liée à la concentration des atomes de silicium [114]. L'influence de la nature du réseau est systématiquement rappelée. L'étude de la distorsion des sites acides déjà réalisée pour les zéolithes a été menée sur la SAPO-34 grâce à une approche périodique [115]. Les résultats sont comparés avec des données issues de spectroscopie infrarouge.

III.3.2. Hydratation

L'interaction de ces matériaux avec l'eau a suscité quelques études dès l'apparition des méthodes empiriques et semi-empiriques adaptées aux aluminophosphates. A l'aide d'approches couplées RMN et chimie quantique, l'objectif initial était de retrouver les sites d'adsorption des molécules d'eau [116,117]. Il s'avère que le choix du site hydraté ainsi que son degré d'hydratation dépendent à nouveau des déformations préalables de la géométrie locale des atomes d'aluminium. La spectroscopie Raman et des analyses RMN et thermogravimétriques, associées à des calculs par champs de forces, ont permis d'apporter dans la métavariscite, l' AlPO_4 -H3, l' AlPO_4 -8 et la VPI-5, des éléments complémentaires sur l'eau [118] :

- la visualisation des deux types de molécules d'eau libres et liées,
- l'interprétation des données Raman sur l'élargissement des bandes infrarouges dû aux liaisons hydrogène,
- la description des différentes interactions présentes dans ces matériaux hydratés (liaisons entre les molécules d'eau liées et les atomes d'aluminium et liaisons hydrogène entre molécules d'eau / réseau et molécules d'eau / molécules d'eau).

En partant sur la base de résultats de diffraction de neutrons [74] qui proposaient une présence simultanée de molécules d'eau et d'ions d'hydronium dans la SAPO-34, une étude théorique complémentaire donne des résultats sur l'existence de clusters $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ liés aux sites acides [119].

Enfin, l'effet de l'hydratation sur la stabilité des aluminophosphates est abordé dans le cas de l' AlPO_4 -34, structure souvent choisie comme modèle du fait de la taille de sa maille [120]. Des calculs sur les structures résolues par méthode de Rietveld montrent ainsi l'instabilité de la phase calcinée par rapport à la phase calcinée réhydratée.

IV. Problématique

Les applications des aluminophosphates et de leurs dérivés sont nombreuses en tant que catalyseurs et adsorbants. Mais un inconvénient majeur de ces matériaux est très vite apparu. Certains $\text{AlPO}_4\text{-n}$ en contact avec de l'eau (qu'elle soit le solvant ou la vapeur d'eau de l'air ambiant) et placés à une température inférieure à 100°C voient leur structure déformée. En effet, les molécules d'eau pénètrent dans les canaux, coordinent plus ou moins fortement les atomes d'aluminium et déforment les pores. Il est, par conséquent, difficile de réaliser des échanges d'adsorbants (l'eau adsorbée interagit plus fortement avec le réseau que la plupart des autres molécules), et l'activité catalytique de l' $\text{AlPO}_4\text{-n}$ est fortement abaissée en raison d'une porosité modifiée.

D'un point de vue expérimental, la RMN ^{27}Al a permis les premières observations du phénomène d'hydratation sur de nombreux aluminophosphates. Mais la déformation de la structure est très variable selon le type d'aluminophosphate. Elle s'étend de la simple physisorption sans modification significative à la destruction du réseau par dissolution. Excepté pour l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$, la diffraction des rayons X a apporté très peu d'informations sur une organisation à longue distance des structures hydratées. L'ampleur des modifications lors de l'hydratation est donc le plus souvent inconnue et imprévisible. Ne sont accessibles par les différentes méthodes expérimentales qu'une localisation de certaines molécules d'eau particulières, le nombre d'atomes d'aluminium octaédriques et l'état probable de l'eau dans les canaux. Les approches théoriques développées dans les références [118-120] ont apporté un complément d'informations sur le comportement microscopique de l'eau dans les $\text{AlPO}_4\text{-n}$. Elles ont confirmé la stabilité particulière de la structure hydratée et aidé à la localisation des sites d'adsorption de l'eau.

Pour pouvoir accéder à un plus grand nombre d'applications des aluminophosphates (dans les domaines de la pharmacologie ou de l'agro-alimentaire), il faut être capable de prévoir la déformation de la structure quand cette dernière est en forte interaction avec l'eau. La compréhension des phénomènes d'hydratation est donc essentielle. C'est dans cette logique que s'insère mon travail de thèse. A l'issue de la lecture des travaux précédemment publiés, il semble nécessaire de réunir des techniques expérimentales et des techniques théoriques pour acquérir une conception plus globale de ces phénomènes. La résonance magnétique nucléaire apparaît comme un outil indispensable pour l'étude de l'environnement

local des structures hydratées et déshydratées. A cette technique doit être associée une autre méthode spectroscopique complémentaire : la diffraction des rayons X qui nous apporte notamment des informations sur l'ordre à grande distance dans nos matériaux. D'autres outils expérimentaux peuvent également fournir des éléments complémentaires : la spectroscopie infrarouge ou l'analyse thermogravimétrique. Nous pouvons coupler ces méthodes expérimentales avec un point de vue théorique. Les récents développements méthodologiques et techniques permettent en effet de réaliser des calculs *ab initio* périodiques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité pour décrire des systèmes présentant un nombre important d'atomes par maille élémentaire. La mise au point d'une telle approche, l'accès à de nouvelles structures et surtout la compréhension des interactions présentes lors de l'hydratation sont autant de points peu abordés à ce jour dans la littérature. Ils font donc l'objet du travail de recherche présenté dans cette thèse.

V. Références

- [1] - Encyclopédia Universalis, France S.A. (1996).
- [2] - A.F. Cronsted, Akad. Handl. Stockholm 18, 120 (1756).
- [3] - A. Damour, Ann. Mines. 17, 191 (1840).
- [4] - H. Eichhorn, Ann. Phys. Chem. (Poggendorf) 105, 130 (1858).
- [5] - G. Friedel, Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristallogr. 19, 94 (1896).
- [6] - F. Granjean, C. R. Acad. Sci. 149, 866(1909).
- [7] - H. de Sainte Claire Deville, C. R. Acad. Sci. 54, 324 (1862).
- [8] - R.M. Barrer, J. Chem. Soc., 1267 (1951).
- [9] - R.M. Barrer, J. Chem. Soc., 2158 (1948).
- [10] - C. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types Fifth Revised Edition*, Elsevier Science, B.V. (2001).
- [11] - W.M. Meier, *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry Ed. (1968).
- [12] - J.M. Thomas, Angew. Chem. Int. Ed. 38, 3588 (1999).
- [13] - R.M. Milton, U.S. Patent. 1,882,243 (1959).
- [14] - T.B. Reed, D.W. Breck, J. Am. Chem. Soc. 78, 5972 (1956).
- [15] - R.M. Barrer, P.J. Denny, J. Chem. Soc., 971 (1961).
- [16] - F. Delprato, L. Delmotte, J.L. Guth, L. Huve, Zeolites 10, 546 (1990).
- [17] - C.C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R.F. Lobo, K.J. Balkus, M.E. Davis, Nature 381, 295 (1996).
- [18] - D.M. Dibby, M.P. Dale, Nature 317, 157 (1985).
- [19] - A. Kupperman, S. Nadimi, S. Oliver, G.A. Ozin, J.A. Garces, M.M. Olken, Nature 365, 239 (1993).
- [20] - R.E. Morris, S.J. Weigel, Chem. Soc. Rev. 26, 309 (1997).
- [21] - E.M. Flanigen, R.L. Patton, U.S. Patent 4,073,864 (1978).
- [22] - J.L. Guth, H. Kessler, R. Wey, Stud. Surf. Sci. Catal 28, 121 (1986).
- [23] - C. Marcilly, dans Proceedings of the 13rd International Zeolite Conference, Zeolite and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st century, Stud. Surf. Sci. Catal. 135, 37 (2001).
- [24] - L.L. Ames, Am. Miner. 45, 689 (1960).
- [25] - M.W. Schoonover, M.J. Cohn, Topics Catal. 13, 367 (2000).

- [26] - G. Scacchi, M. Bouchy, J.F. Foucaut, O. Zahraa, *Cinétique et Catalyse*, Tec&Doc, Paris (1996).
- [27] - A.G. Oblad, *Oil and Gas* 70, 84 (1972).
- [28] - N.Y. Chen, W. Garwood, *J. Catal.* 52, 453 (1978).
- [29] - S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen 104, 1146 (1982).
- [30] - *Handbook of Chemistry and Physics*, 70th Ed., CRC Press. Inc., F187 (1990).
- [31] - W. Löwenstein, *Am. Miner.* 39, 92 (1954).
- [32] - S. Qiu, W. Pang, H. Kessler, J.L. Guth, *Zeolites* 9, 440 (1989).
- [33] - H. Qisheng, X. Ruren, *Chem. Commun*, 783 (1990).
- [34] - S. Oliver, A. Kuperman, G.A. Ozin, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37, 46 (1998).
- [35] - J.M. Bennett, W.J. Dytrych, J.J. Pluth, J.W. Richardson, J.V. Smith, *Zeolites* 6, 349 (1986).
- [36] - A. Tuel, V. Gramlich, C. Baerlocher, *Micropor. Mesopor. Mater.* 56, 119 (2002) et références citées [2-27].
- [37] - B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 6092 (1984).
- [38] - E.M. Flanigen, B.M. Lok, R.L. Patton, S.T. Wilson, dans *Proceedings of the 7th International Zeolite Conference, New developments in Zeolite Science and Technology*, Y. Murakami, A. Lijima, J.W. Ward Eds, Elsevier, Amsterdam, 28, 103 (1986).
- [39] - E.M. Flanigen, B.M. Lok, R.L. Patton, S.T. Wilson, *Pure & Applied Chemistry*, 1351 (1986).
- [40] - M. Hartmann, L. Kevan, *Chem. Rev.* 99, 635 (1999).
- [41] - J.B. Parise, *J. Chem. Soc., Chem. Comm*, 606 (1985).
- [42] - R. Fricke, H. Kosslick, G. Lischke, M. Richter, *Chem. Rev.* 100, 2303 (2000).
- [43] - T.E. Gier, G.D. Stucky, *Nature* 349, 508 (1991).
- [44] - T.M. Nenoff, W.T.A. Harrison, T.E. Gier, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 378 (1991).
- [45] - W.T.A. Harrison, T.M. Nenoff, M.M. Eddy, T.E. Martin, G.D. Stucky, *J. Mater. Chem.* 2, 1127 (1992).
- [46] - D. Muller, W. Gessner, H.J. Berhens, G. Scheler, *Chem. Phys. Lett.* 79, 59 (1981).
- [47] - C.S. Blackwell, R.L. Patton, *J. Phys. Chem.* 88, 6135 (1984).
- [48] - D. Muller, E. Jahn, B. Fahlke, G. Ladwig, U. Hanbenreisser, *Zeolites* 5, 53 (1988).

- [49] - M.W. Anderson, B. Sulikowski, P.J. Barrie, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* 94, 2730 (1990).
- [50] - M.E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, Y. Garces, C. Crowder, *Nature* 331, 698 (1988).
- [51] - I. Kustanovich, D. Goldfarb, *J. Phys. Chem.* 95, 8818 (1991).
- [52] - J.V. Smith, *Chem. Rev.* 88, 149 (1988).
- [53] - U. Loshe, M. Noack, E. Jahn, *Ads. Sci. Tech.* 3, 19 (1986).
- [54] - A. Tuel, S. Caldarelli, A. Menden, L.B. McCusker, C. Baerlocher, A. Ristic, N. Rajic, G. Mali, V. Kaucic, *J. Phys. Chem.* 104, 5697 (2000).
- [55] - R. Khouzami, G. Coudurier, F. Lefebvre, J.C. Vedrine, B.F. Mentzen, *Zeolites* 10, 183 (1990).
- [56] - R.H. Meinhold, N.J. Tapp, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 219 (1990).
- [57] - M.P.J. Peeters, J.W. de Haan, L.J.M van de Ven, J.H.C. van Hooff, *J. Phys. Chem.* 97, 5363 (1993).
- [58] - M.P.J. Peeters, L.J.M. van de Ven, J.W. de Haan, J.H.C. van Hooff, *J. Phys. Chem* 97, 8254 (1993).
- [59] - M. Hartmann, A.M. Prakash, L. Kevan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94, 723 (1998).
- [60] - S. Caldarelli, A. Meden, A. Tuel, *J. Phys. Chem. B* 103, 5477 (1999).
- [61] - M. Goepper, F. Guth, L. Delmotte, J.L. Guth, H. Kessler, dans *Proceedings of the 8th International Zeolite Conference, Zeolites : Facts, Figures, Future*, P.A. Jacobs, R.A. van Santen, Ed., Elsevier, Amsterdam, 857 (1989).
- [62] - M. Briends, A. Shikholeslami, M.J. Peltre, D. Delafosse, D. Barthomeuf, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1361 (1989).
- [63] - B. Parlitz, U. Lohse, E. Schreier, *Micropor. Mater.* 2, 223 (1994).
- [64] - M. Briends, R. Vomxchild, M.J. Peltre, P.P. Man, D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.* 99, 8270 (1995).
- [65] - M.E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, *Nature* 331, 698 (1988).
- [66] - C.E. Crowder, J.M. Graces, M.E. Davis, *Adv. X-ray Anal.* 32, 507 (1988).
- [67] - L.B. McCusker, C. Baerlocher, E. Jahn, M. Burlow, *Zeolites* 11, 308 (1991).
- [68] - Y. Wu, B.F. Chmelka, A. Pines, M.E. Davis, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, *Nature* 346, 550 (1990).
- [69] - M.E. Davis, C. Montes, P.E. Hathaway, J.P. Arhanet, D.L. Hasha, J.M. Garces, *J. Am. Chem. Soc.* 111, 3919 (1989).

- [70] - M.B. Kenny, K.S.W. Sing, C.R. Theocharis, J. Chem. Soc., Chem. Com., 974 (1991).
- [71] - M.A. Zanjanchi, M.K. Rashidi, Spectrochim. Acta. Part A 55, 947 (1999).
- [72] - K. Maeda, L.B. McCusker, C. Baerlocher, dans Proceedings of the 13th International Zeolite Conference, Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st century, Stud. Surf. Sci. Catal. 135, 1509 (2001).
- [73] - A. Buchholz, W. Wang, A. Arnold, M. Xu, M. Hunger, Micropor. Mesopor. Mater. 57, 157 (2003).
- [74] - L. Smith, A.K. Cheetham, R.E. Morris, L. Marchese, J.M. Thomas, P.A. Wright, J. Chen, Science 271, 799 (1996).
- [75] - J. Sommer, D. Habermacher, R. Jost, A. Sassi, A.G. Stepanov, M.V. Luzgin, D. Freude, H. Ernst, J. Martens, J. Catal. 181, 265 (1999).
- [76] - A. Buchholz, W. Wang, M. Xu, A. Arnold, M. Hunger, Micropor. Mesopor. Mater. 56, 267 (2002).
- [77] - L. Lisi, L. Marchese, H.O. Pastore, A. Frache, G. Ruoppolo, G. Russo, Topics Catal. 22, 95 (2003).
- [78] - G.R. Desiraju, T. Steiner, *The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology*, Oxford University Press, Oxford (1999).
- [79] - G.A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in biological structures*, Springer-Verlag, Berlin (1991).
- [80] - L. Pauling, *The Nature of chemical bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York (1939).
- [81] - G.C. Pimental, A.L. McClellan, *The Hydrogen bond*, Freeman, San Francisco (1960).
- [82] - A. Gerschel, *Liaisons intermoléculaires*, Savoirs Actuels, CNRS Editions, Paris (1995).
- [83] - K. Morokuma, J. Chem. Phys. 55, 1236 (1971).
- [84] - G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford (1997).
- [85] - U.C. Singh, P.A. Kollman, J. Chem. Phys. 83, 4033 (1985).
- [86] - S. J. Chakravorty, E.R. Davidson, J. Phys. Chem. 97, 6373 (1993).
- [87] - S. Scheiner, Annu. Rev. Phys. Chem. 45, 23 (1994).
- [88] - S. Sirois, E.I. Proynov, D.T. Nguyen, D.R. Salahub, J. Chem. Phys. 107, 6770 (1997) et références citées [1-8].
- [89] - G.J. Kearley, M.R. Johnson, M. Plazanet, E. Suard, J. Chem. Phys. 115, 2614 (2001).
- [90] - D.R. Hamann, Phys. Rev. B 55, R10157 (1997).

- [91] - L. Benco, D. Tunega, J. Hafner, H. Lischka, *J. Phys. Chem. B* 105, 10812 (2001).
- [92] - N.H. de Leeuw, J.A. Purton, S.C. Parker, G.W. Watson, G. Kresse, *Surf. Sci.* 452, 9 (2000).
- [93] - R.A. van Santen, G.J. Kramer, W.P.J.H. Jacobs, *NATO ASI Series, Series C* 398, 113 (1993).
- [94] - J.B. Nicholas, A.C. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* 116, 5428 (1994).
- [95] - F. Haase, J. Sauer, J. Hutter, *Chem. Phys. Lett.* 266, 397 (1997).
- [96] - S.L. Meisel, J.P. McColloch, C.H. Lechthaler, P.B. Weisz, *Chem. Techn.* 6, 86 (1976).
- [97] - K.D. Hammonds, H. Deng, V. Heine, M.T. Dove, *Phys. Rev. Lett.* 78, 3701 (1997).
- [98] - I. Stich, J.D. Gale, K. Terakura, M.C. Payne, *Chem. Phys. Lett.* 283, 402 (1998).
- [99] - L. Benco, T. Demuth, J. Hafner, F. Hutschka, H. Toulhoat, *J. Catal.* 205, 147 (2002).
- [100] - L. Benco, T. Demuth, J. Hafner, F. Hutschka, *Micropor. Mesopor. Mater.* 42, 1 (2001) et références citées [10-20].
- [101] - P. Demontis, G.B. Suffritti, *Chem. Rev.* 97, 2845 (1997).
- [102] - A. Goursoot, V. Vasilyev, A. Arbuznikov, *J. Phys. Chem. B* 101, 6420 (1997).
- [103] - L.A.M.M. Barbosa, R.A. van Santen, J. Hafner, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 4530 (2001) et références citées [2,6,34-39].
- [104] - J.M. Garrot, C. Lepetit, M. Che, P. Chaquin, *J. Phys. Chem. A* 105, 9445 (2001).
- [105] - B.W.H. van Beest, G.J. Kramer, R.A. van Santen, *Phys. Rev. Lett.* 64, 1955 (1990).
- [106] - O. Kitao, K.E. Gubbins, *J. Phys. Chem.* 100, 12424 (1996).
- [107] - E. de Vos Burchart, H. van Bekkum, B. van de Graaf, E.T.C. Vogt, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88, 2761 (1992).
- [108] - F. Cora, C.R.A. Catlow, *J. Phys. Chem. B* 105, 10278 (2001).
- [109] - T. Loiseau, C. Mellot-Draznieks, C. Sassoey, S. Girard, N. Guillou, C. Huguenard, F. Taulelle, G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 9642 (2001).
- [110] - F. Cora, G. Sankar, C.R.A. Catlow, J.M. Thomas, *Chem. Commun.*, 734 (2002) et références citées [1,2,5,6,8-11].
- [111] - D. Arieli, A. Delabie, D.E.W. Vaughan, K.G. Strohmaier, D. Goldfarb, *J. Phys. Chem. B* 106, 7509 (2002).
- [112] - J.M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R.G. Bell, *Nature* 398, 227 (1999).
- [113] - F. Cora, C.R.A. Catlow, A. d'Ercole, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 166, 87 (2001).
- [114] - G. Sastre, D.W. Lewis, C.R.A. Catlow, *J. Phys. Chem. B* 101, 5249 (1997).
- [115] - Y. Jeanvoine, J.G. Ángyán, G. Kresse, J. Hafner, *J. Phys. Chem. B* 102, 5573 (1998).
- [116] - S. Prasad, I. Balakrishnan, R. Vetriél, *J. Phys. Chem.* 96, 3096 (1992).

- [117] - O. Kitao, E. Demiralp, T. Cagin, S. Dasgupta, M. Mikami, K. Tanabe, W.A. Goddard III, *Comput. Mater. Sci.* 14, 135 (1999).
- [118] - P.P.H.J.M. Knops-Gerrits, H. Toufar, X.Y. Li, P.J. Grobet, R.A. Schoonheydt, P.A. Jacobs, W.A. Goddard III, *J. Phys. Chem. A* 104, 2410 (2000).
- [119] - V. Termath, F. Haase, J. Sauer, J. Hutter, M. Parrinello, *J. Am. Chem. Soc.* 120, 8512 (1998).
- [120] - D. Stojakovic, N. Rajic, *J. Porous Mater.* 8, 239 (2001).

PARTIE B

MÉTHODOLOGIE

Avant de nous intéresser spécifiquement aux aluminophosphates dans les parties C et D, nous développerons ici un schéma général de synthèse des matériaux. Nous étudierons également les techniques expérimentales de caractérisations employées, en soulignant tous les éléments qu'elles apportent sur les structures des phases déshydratées et hydratées. La méthodologie théorique basée sur la fonctionnelle de la densité sera l'objet de la seconde sous partie où nous aborderons les deux programmes utilisés : VASP et SIESTA.

I. Techniques expérimentales

I.1. SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX

I.1.1. Principe

Les aluminophosphates sont formés par un enchaînement de tétraèdres AlO_4^- et PO_4^+ liés par des ponts oxygène. Le réseau résultant de cet enchaînement est électriquement neutre. Il cristallise en présence d'un agent structurant, en général une amine, et s'organise autour de lui. La structure obtenue dépend de la distribution de charge, la taille et la forme géométrique de l'agent structurant. Mais plusieurs remarques peuvent être formulées concernant leur rôle [1] :

- un agent structurant peut conduire à différentes structures (le tétraéthylammonium peut former des structures de type $AlPO_4-18$ ou $AlPO_4-34$),
- différents agents structurants avec des tailles et des formes différentes peuvent mener aux mêmes structures (l'agent structurant de l' $AlPO_4-5$ peut être le tétrapropylammonium, le tri-n-propylamine ou 23 autres amines),
- enfin, certaines structures sont obtenues sans agent structurant.

Par conséquent, nombreux sont les autres facteurs qui peuvent influencer sur la structure [1,2] :

- la source d'aluminium (pseudo-bœhmite ou isopropoxyde d'aluminium),
- la source de phosphore (en général l'acide phosphorique),
- la quantité d'eau,

- le pH (par ajout d'acide chlorhydrique),
- la présence d'agent "co-structurant"
- la température de cristallisation.

I.1.2. Schéma de synthèse

La synthèse de ces matériaux est réalisée dans des conditions hydrothermales sous pression autogène à une température entre 100 et 150°C. Le procédé de préparation du gel réactionnel utilisé lors des synthèses d'aluminophosphates est inspiré des travaux de Flanigen et coll. [3,4] et est présenté dans la figure B.1.

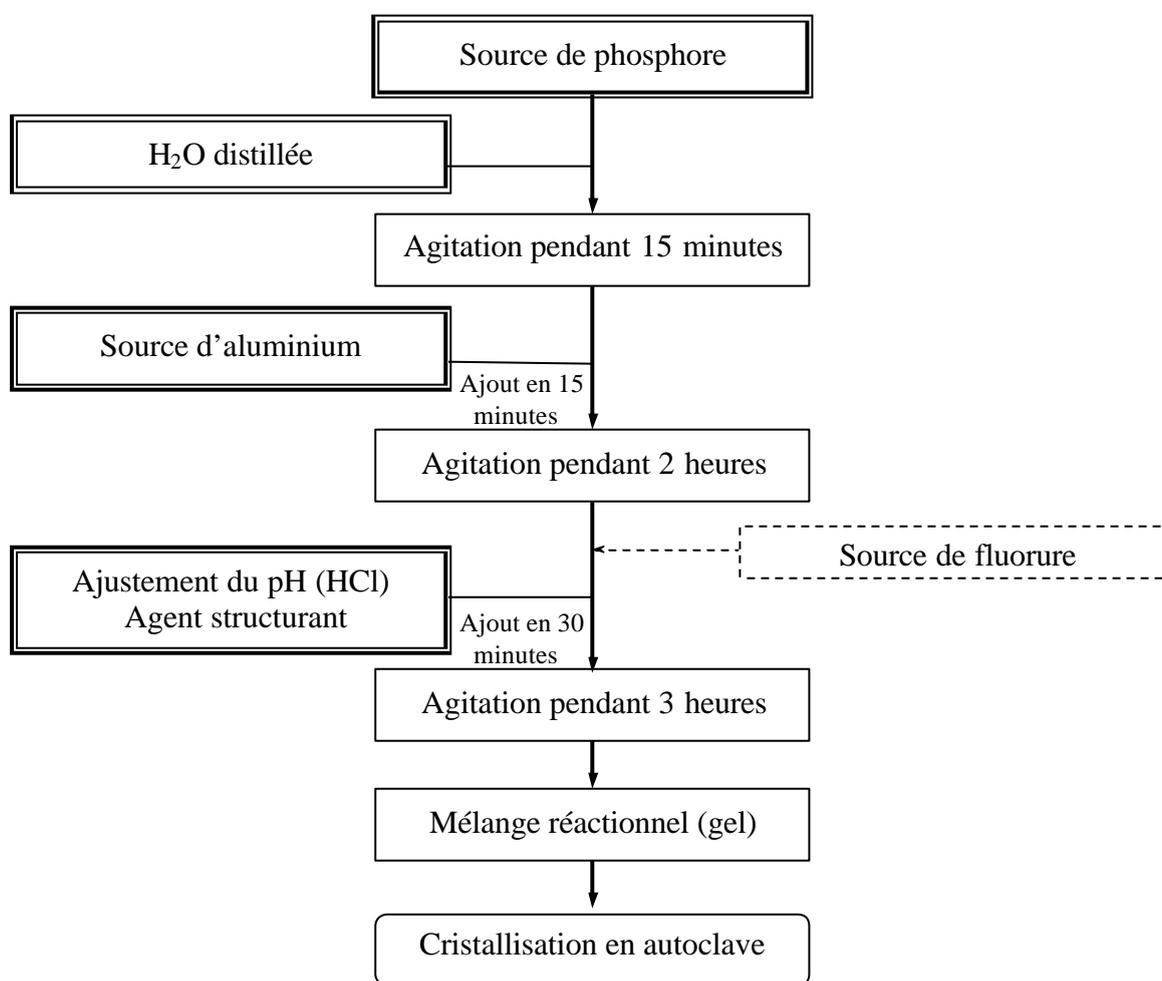


Figure B.1 : Procédé de préparation du gel réactionnel

L'ajout d'acide fluorhydrique dans le milieu réactionnel a des effets souvent positifs (diminution du temps de cristallisation, augmentation de la taille et de la qualité des cristaux) [5] et permet également la synthèse de nouvelles structures ou de matériaux à l'état pur comme l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$ [6,7]. En effet, les ions fluorures complexent les atomes d'aluminium tout

en jouant le rôle d'agents "co-structurants". Ils peuvent même former des liaisons covalentes avec le réseau.

Après homogénéisation, le mélange réactionnel contenu dans un pot en téflon (ou polytétrafluoroéthylène, PTFE) est placé dans un autoclave. La cristallisation a alors lieu à des températures fixes ou variables entre 100 et 150°C sur une durée de 2 à 7 jours. La poudre obtenue est ensuite lavée, séparée par centrifugation et séchée à l'étuve (100°C). A cette étape, le matériau est appelé issu de synthèse. Une dernière étape, la calcination, permet d'obtenir les composés poreux après départ de l'agent structurant.

I.1.3. Calcination

La calcination [8] intervient en fin de chaîne de traitement. Elle est réalisée sous balayage d'air. La température augmente par paliers jusqu'à 510°C pendant 24 heures. Ce traitement thermique assure le plus souvent le retrait de l'agent structurant, des molécules d'eau et des atomes de fluor éventuellement incorporés à la charpente.

Nous obtenons alors les composés déshydratés qui se réhydratent à température ambiante et à l'air libre pour former les composés calcinés réhydratés souvent notés au cours de ce travail $AlPO_4$ -n hydratés. La poudre blanche est ensuite prête à être analysée par les techniques développées ci-après.

I.2. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

I.2.1. Observation des bandes de réseau par spectroscopie infrarouge (IR)

La région d'un spectre IR d'un aluminophosphate comprise entre 300 et 1400 cm^{-1} présente les bandes de réseau du solide. Elle correspond aux vibrations et élongations des tétraèdres AlO_4^- et PO_4^+ . Suivant l'organisation à longue distance du système, le spectre présente une "empreinte digitale" propre à chaque réseau. Cette analyse, rapide et effectuée sous forme de pastille de KBr contenant 1 % en poids de solide à étudier, sera la première réalisée sur un spectromètre Perkin Elmer 580 sous balayage d'azote. Elle permet d'obtenir une estimation du degré de cristallinité et de déterminer la présence éventuelle d'un mélange. Si cette analyse spectroscopique est bonne, elle sera confirmée par la diffraction des rayons X.

I.2.2. Diffraction des rayons X

a. Diffractogramme de poudre

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse de l'organisation de la matière à grande distance. Le principe de cette méthode ainsi que les bases de données en font un outil expérimental particulièrement adapté à l'étude des phases cristallisées. Elle consiste à mesurer les angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins [9]. Ces angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin et à celles du rayonnement incident par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = k\lambda \quad (\text{b.1})$$

où λ est la longueur d'onde de la source de rayons X; k , l'ordre de la diffraction; θ , l'angle de diffraction et d_{hkl} , la distance inter-réticulaire entre les plans (hkl) . Comme λ ne varie pas au cours de la mesure, il suffit de faire varier l'angle θ pour repérer les distances inter-réticulaires.

La méthode des poudres [10] sera employée pour cette analyse spectroscopique. Un échantillon polycristallin placé dans un faisceau de rayons X monochromatique donne, si les grains (cristallites) sont suffisamment fins, une série de cônes de diffraction dont les axes de révolution ont la direction du faisceau incident. Chacune des familles de plans réticulaires donne un cône pour chacun des ordres de réflexion de Bragg possible. A l'aide d'un compteur à scintillations, on observe donc l'intensité de chaque point de la mesure. Pour chaque angle correspondant à une diffraction du faisceau, l'intensité augmente. Un balayage en θ produit donc un ensemble de pics ou raies de diffraction. L'ensemble des raies est spécifique à chaque structure cristalline. La diffraction des rayons X est l'une des rares méthodes non-destructives permettant de distinguer les différentes formes polymorphiques d'un matériau.

La méthode expérimentale employée en routine s'appuie sur un diffractomètre de poudre Bruker (Siemens) D5005 équipé d'un passeur d'échantillons (figure B.2). La longueur d'onde du faisceau incident est $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$. L'acquisition standard permet un balayage continu de 3 à 80° par pas de $0,020^\circ$ en unité 2θ pour des durées d'acquisition de 1 à 10 secondes par pas. Les diffractogrammes issus de l'expérience sont exploités avec le logiciel EVA (Brucker-Socabim).

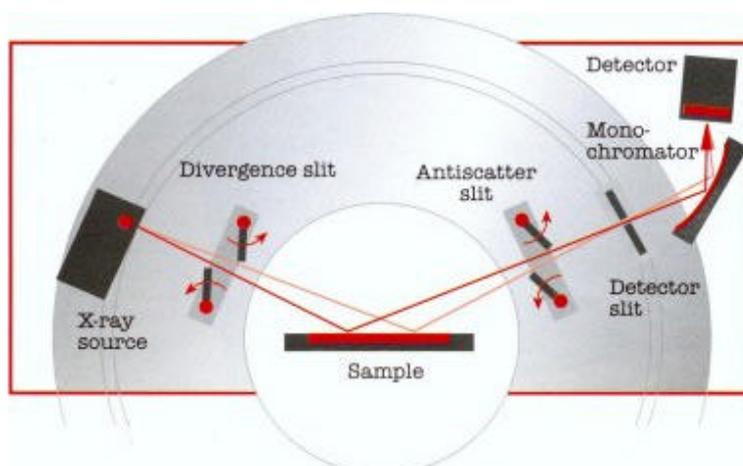


Figure B.2 : diffractomètre de poudre Bruker D5005

b. Exploitation

Les informations extraites de ces spectres permettent d'aller au-delà de la spectroscopie infrarouge pour l'identification de la poudre issue de synthèse :

- Le taux de cristallinité peut être déduit qualitativement. En effet une poudre cristalline donne lieu à un spectre de raies fines correspondant aux réflexions de Bragg. Au contraire, une substance amorphe donne un spectre de diffusion composé d'anneaux larges et diffus aux petits angles et d'un voile à peine modulé aux grands angles.
- La nature qualitative et quantitative d'un mélange éventuel peut aussi être déterminée. Dans un diagramme de poudre d'un mélange de plusieurs substances cristallines, les intensités relatives des spectres superposés sont en théorie proportionnelles aux concentrations des constituants dans le mélange (sans étalonnage, des phénomènes d'absorption peuvent perturber cette proportionnalité entre intensité et concentration).
- A partir de ces spectres réalisés en routine, une détermination de la structure peut aussi être menée. Ayant à priori une information sur le groupe de symétrie du système, l'indexation des pics par affinement de structure est réalisable et nous permet d'extraire les paramètres de maille pouvant être employés lors d'une approche théorique.

Pour aller plus loin dans l'exploitation des spectres de diffraction des rayons X, une analyse sur rayonnement synchrotron peut être effectuée.

c. Méthode de Rietveld

Rietveld a décrit [11,12] une méthode (initialement développée pour la diffraction des neutrons mais aussi applicable à la diffraction des rayons X) qui permet une résolution complète de la structure. Cette méthode affine le profil total du spectre. Elle extrait un maximum d'informations en utilisant les intensités en chaque point du spectre (et non pas celles correspondant aux pics de Bragg). Elle compare donc un profil théorique à un profil expérimental en simulant un spectre de diffraction des rayons X à partir d'une maille donnée. La symétrie, les paramètres de maille et une proposition initiale raisonnable de l'agencement des différents atomes sont nécessaires pour débiter la résolution. Un ajustement de toutes les positions atomiques ainsi que des paramètres de maille est ensuite réalisé. En ce sens, la méthode de Rietveld est une méthode d'affinement puisqu'elle dépend du modèle de départ et non une méthode de détermination des structures.

Au cours du calcul, des contraintes sont imposées sur les distances, les angles ou les paramètres de maille. Le contrôle de la validité de la résolution de la maille s'appuie sur des facteurs de mérite déterminés à partir des données expérimentales et des valeurs calculées. Les facteurs les plus utilisés sont :

- R_F qui se rapporte aux facteurs de structure,
- R_{wp} , le plus significatif, calculé à partir des intensités observées et calculées,
- R_{exp} .

Ces facteurs doivent être minimisés et sont calculés à partir des formules suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} R_F = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum F_o} \\ R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w(y_o - y_c)^2}{\sum w(y_o)^2}} \\ R_{exp} = \sqrt{\frac{\sum N - P}{\sum w(y_o)^2}} \end{array} \right. \quad (b.2)$$

avec F_o et y_o , facteur de structure et intensité observés ; F_c et y_c , facteur de structure et intensité calculés ; $w = \frac{1}{y_o}$; N, le nombre de réflexions observées et P le nombre de paramètres affinés.

L'ensemble des écarts à l'idéalité et des erreurs de la méthode est pris en compte par un autre facteur, le facteur de température ou facteur de Debye-Waller, noté U. En effet, la

méthode suppose un cristal parfait et ne tient pas compte des défauts ponctuels ou unidimensionnels. De plus, la structure n'est pas figée à température ambiante (vibration des atomes). En supposant un système isotrope (simplification réductrice pour nos systèmes), les mouvements des atomes diffractants oscillent autour d'une position, centre d'une sphère de rayon R . Le paramètre U (en Å^2) peut être considéré alors comme le carré du rayon R .

Ces résolutions nous permettent de proposer les positions atomiques expérimentales et de comparer non seulement les paramètres de maille mais aussi chacun des atomes entre les structures expérimentales et théoriques.

d. Simulation des spectres de diffraction des rayons X

Afin de comparer les différentes structures expérimentales et théoriques au travers de la caractérisation par les rayons X, des spectres de diffraction des rayons X ont été simulés par deux programmes : CaRIne Crystallography [13] et Lazy-Pulverix [14]. Chacun néglige l'absorption et tout écart à l'idéalité. Les paramètres atomiques dans le calcul du facteur de structures sont tabulés. Les facteurs de Lorentz, de polarisation ainsi que la multiplicité des familles $\{h,k,l\}$ sont, par contre, pris en compte.

L'interface de CaRIne Crystallography permet une visualisation directe de la maille, du spectre de diffraction et de l'influence du facteur de température. Le programme Lazy-Pulverix, utilisant le fortran 77, rend possible la création d'une interface directe avec les sorties des programmes de calculs employés et notamment l'obtention d'un spectre moyen de plusieurs milliers de structures issues de dynamiques moléculaires. Chacun des programmes a été testé sur nos composés à partir de la maille et des positions atomiques issues d'une résolution de structure par méthode de Rietveld. La figure B.3 présente le spectre expérimental de l' AlPO_4 -18 et une comparaison avec ceux simulés par les deux programmes. L'excellente corrélation valide leur utilisation pour la simulation des spectres de poudre de nos composés. CaRIne Crystallography et Lazy-Pulverix seront donc employés pour simuler puis comparer les diffractogrammes des différentes structures théoriques et expérimentales.

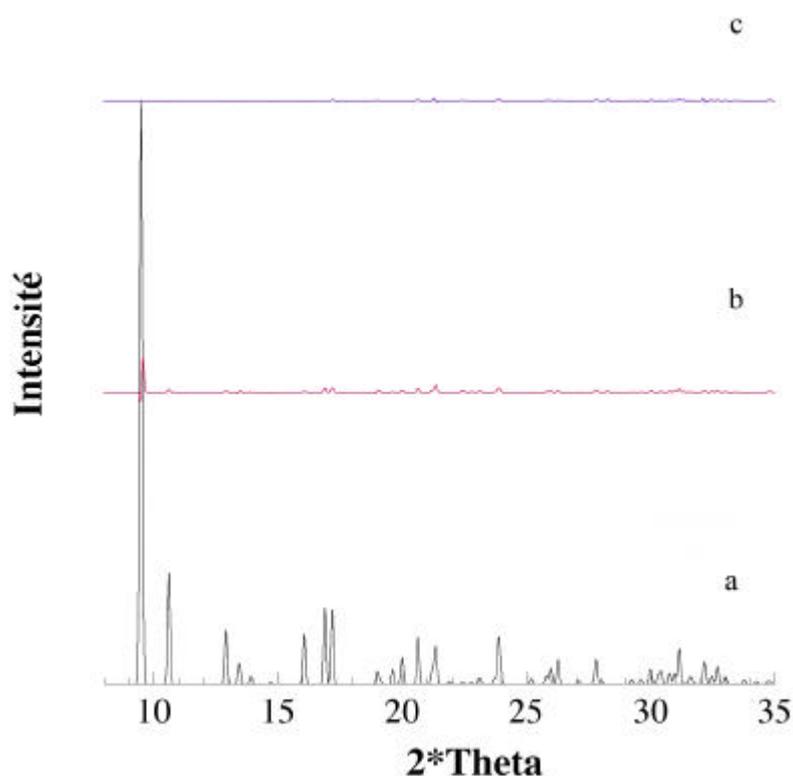


Figure B.3 : Comparaison des spectres de diffraction des rayons X :
 a. spectre expérimental de l'AlPO₄-18 [15,16],
 b. spectre différence simulé par CaRIne Crystallography,
 c. spectre différence simulé par Lazy-Pulverix.

e. Limites

Pour positionner les atomes, il est nécessaire qu'ils diffractent. Or le facteur de structure à partir duquel est calculé l'intensité diffractée dépend, notamment, du carré du nombre d'électrons. Ceci amène deux remarques quant à la résolution de nos structures. Premièrement, la diffraction engendrée par les atomes d'hydrogène des structures hydratées est trop faible par rapport au bruit de fond des spectres. Cet élément léger est donc "invisible" par cette méthode d'analyse. Aucun renseignement sur l'orientation des molécules d'eau ni sur celle des liaisons hydrogène n'est disponible. Deuxièmement, les numéros atomiques de l'aluminium et du phosphore sont respectivement $Z_{Al} = 13$ et $Z_P = 15$. Dans le cas des structures complexes, non parfaitement cristallisées ou pures, il est difficile de discerner ces deux éléments dont le nombre d'électrons est très proche. La résolution de la structure par la méthode de Rietveld utilise alors un élément possédant un nombre d'électrons moyen (le silicium) pour décrire la carte de la densité électronique. La structure proposée est alors un enchaînement de tétraèdres équivalents notés TO₄. Cette approximation limite l'information sur les positions atomiques mais augmente la symétrie du système. Elle diminue donc le nombre de paramètres lors de la résolution.

Nos composés hydratés sont constitués de l'enchaînement des tétraèdres AlO_4^- et PO_4^+ (charpente) et de molécules d'eau au sein des canaux. Ces molécules peuvent parfois occuper un site dans deux ou plusieurs orientations qu'elles prennent de manière aléatoire. Il se crée ainsi un désordre au niveau des orientations et des positions moléculaires. Mais il est possible de tenir compte du désordre dans la détermination d'une structure en introduisant des facteurs d'occupation fractionnaire pour les sites alternativement occupés par un même atome. Ces facteurs s'ajoutent alors aux paramètres à affiner. Cependant les désordres produisent, dans l'espace réciproque, des régions de diffusion et participent à l'élargissement des pics de diffraction. Pour cette raison, la détermination de structure est rendue très difficile pour les structures hydratées. Rares sont celles proposées dans la littérature [17,18].

Le réseau de molécules d'eau peut aussi cristalliser sous plusieurs formes et donc présenter un polymorphisme modifiant les intensités du spectre de diffraction des rayons X. Si la résolution de structure de nos systèmes complexes est réalisable, nous aurons alors deux résultats possibles : soit une structure moyenne entre les phases polymorphes, soit un mélange de plusieurs structures (si leur nombre est très réduit). Ces phases polymorphes sont cependant souvent la cause de l'impossibilité d'appliquer la méthode de Rietveld.

Mais d'autres outils expérimentaux peuvent nous permettre d'avoir des informations complémentaires.

I.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie différentielle [19] permet d'étudier les transformations internes des échantillons et les transferts de masse associés à une libération ou une absorption d'énergie. Elle mesure le gain ou la perte en poids d'un matériau en fonction de la température. Cette analyse est couplée à une analyse thermique différentielle (ATD). L'ATD est destinée à l'étude des procédés physico-chimiques qui impliquent un échange de chaleur relativement peu important à une température donnée (les transformations allotropiques, les changements d'état, les réactions de décomposition et de déshydratation). L'ATG / ATD est ici utilisée pour étudier la stabilité thermique de la charpente et la désorption des molécules d'eau contenues dans un aluminophosphate hydraté.

L'analyse de nos composés est réalisée par un système Mettler TA3000 sur une gamme de températures de 20 à 200°C. La masse initiale de l'échantillon est de 30 à 50 mg sous balayage d'air. La vitesse de montée en température est de 0.2°C/minute. Par cette

méthode, sont enregistrées la variation de masse et la différence instantanée des températures entre l'échantillon étudié et l'étalon de référence.

Sur la gamme de températures, la décomposition du matériau n'est pas observée. Seule la déshydratation provoque la perte de masse de l'échantillon ainsi qu'une variation négative de la différence instantanée de la température, caractéristique d'une réaction endothermique. L'information précieuse de cette analyse est liée à la masse d'eau qui désorbe du composé. Lorsque nous relierons la masse d'eau à la masse et à la stoechiométrie de l'échantillon, nous pouvons calculer le nombre de molécules d'eau par maille de l'aluminophosphate étudié. Cette donnée complète l'étude par la diffraction des rayons X et l'étude par résonance magnétique nucléaire.

I.2.4. Résonance magnétique nucléaire du solide (RMN)

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire est une technique basée sur l'étude du comportement des spins nucléaires de certains atomes placés dans un champ magnétique statique B_0 . La levée de dégénérescence par effet Zeeman provoque des interactions entre les niveaux énergétiques. Un champ de radiofréquence B_1 permet d'induire des transitions entre ces niveaux. On enregistre alors l'aimantation résultante dont on fait la transformée de Fourier pour obtenir le signal RMN. Cette technique, complémentaire des autres approches expérimentales, nous renseigne sur l'environnement local des atomes étudiés. L'appareillage utilisé pour ce travail est un Bruker DSX 400 opérant à 104.25 MHz pour les noyaux ^{27}Al et à 161.2 MHz pour ^{31}P . Cependant à l'état solide, l'anisotropie des déplacements chimiques et l'existence d'interactions dipolaires ou quadripolaires conduisent à l'élargissement des signaux. Différentes méthodes spécifiques ont été développées afin d'annuler ou de diminuer ces interactions. Elles sont décrites dans la référence [17].

a. Rotation à l'angle magique (spectres MAS)

Un moyen de supprimer l'anisotropie et une partie des couplages dipolaires est de faire tourner l'échantillon sur lui-même à une fréquence ν_R de 5 à 14 kHz suivant un axe faisant un angle de 54.44° (angle magique) avec la direction du champ magnétique B_0 . Cette technique permet de distinguer les trois types d'environnement des atomes d'aluminium selon leur déplacement chimique [20] : octaédrique ($-45 < d < -12$ ppm), pentaédrique ($d \sim 15$ ppm) ou tétraédrique ($d \sim 40$ ppm). Le spectre RMN du phosphore-31 en rotation à l'angle

magique présente un signal dont le déplacement chimique varie entre $-35 < d < 0$ ppm [21,22].

Cette technique nous renseigne sur le nombre d'atomes de phosphore non-équivalents lorsque le matériau est suffisamment cristallisé. Nous obtenons aussi une information sur la nature et le nombre d'atomes d'aluminium entourés par 0, 1 ou 2 molécules d'eau.

b. 2D-Multiquanta avec rotation à l'angle magique

Les spectres cinq quanta avec rotation à l'angle magique sont réalisés avec une séquence RIACT (Rotationally Induced Adiabatic Coherence Transfer) [23,24]. Les raies pour les atomes d'aluminium ($I = 5/2$) sont en effet élargies par le couplage quadripolaire. Un moyen de limiter cet élargissement est d'obtenir le spectre 5Q. Le couplage quadripolaire de l'atome d'aluminium est ainsi fortement diminué car l'anisotropie autour de chaque atome d'aluminium est limitée. Ce spectre multiquanta est ensuite corrélé avec le spectre MAS de l'élément. Sans être une méthode quantitative, cette technique permet une meilleure décomposition du spectre ^{27}Al .

c. Polarisation croisée avec rotation à l'angle magique

Cette technique RMN utilisée au cours de ce travail de recherche consiste à transférer la polarisation d'un noyau abondant sur un autre noyau selon une séquence particulière [25]. Elle permet de mettre en évidence les interactions entre deux noyaux. Les transferts de polarisation se font d'autant plus facilement que les deux noyaux sont proches ou liés chimiquement. La condition d'appariement de Hartmann-Hahn [26], ajustée pour l'étude de nos composés hydratés, correspond à la relation suivante :

$$g_P B_{1,P} = 3g_{Al} B_{1,Al} \pm n\mathbf{n}_R \quad (\text{b.3})$$

avec $n = 1$ ou 2 [27].

Des spectres obtenus par cette technique, nous pouvons alors extraire la connectivité entre les atomes de phosphore et les différents types d'atomes d'aluminium.

Toutes ces informations rassemblées permettent de proposer des hypothèses de départ pour l'étude théorique des aluminophosphates déshydratés et hydratés. Cette dernière approche s'appuie sur la chimie quantique et la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II. Méthodes théoriques

II.1. ÉLÉMENTS DE CHIMIE THÉORIQUE ET APPLICATIONS AUX SOLIDES

Nous allons développer dans cette partie les outils théoriques qui nous ont permis de mener l'étude structurale et énergétique de nos composés ainsi que l'étude de certains de leurs comportements chimiques. Après l'énoncé de quelques notions, nous décrirons brièvement la théorie de la fonctionnelle de la densité dont les développements récents en font une méthode de choix pour approcher par le calcul des propriétés physico-chimiques d'une large gamme de composés chimiques. Nous appliquerons ensuite cette méthode à l'étude de solides cristallins.

II.1.1. Équation de Schrödinger

Le but ultime de la plupart des approches de chimie quantique est d'obtenir une solution (approchée) de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_M) = E_i \Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_M) \quad (\text{b.4})$$

\hat{H} est l'opérateur hamiltonien pour un système constitué de M noyaux et N électrons. Les coordonnées \vec{x}_i regroupent les variables d'espace et de spin de l'électron i et les coordonnées \vec{X}_k celles du noyau k . \hat{H} peut se décomposer de la manière suivante :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \nabla_k^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} \quad (\text{b.5})$$

Les deux premiers termes désignent respectivement l'énergie cinétique des électrons et celle des noyaux. Les 3 termes suivants constituent la partie énergie potentielle de l'hamiltonien et représentent successivement l'interaction électrostatique attractive entre noyaux et électrons et les potentiels répulsifs dus aux interactions électron – électron et noyau – noyau [28]. On

remarque du fait des termes en $\frac{1}{r_{ij}}$ que, non seulement les variables radiales et angulaires ne

se séparent pas, mais également que les coordonnées des différents électrons et noyaux ne peuvent être traitées séparément. Le problème est du type n corps. Nous sommes donc contraints d'adopter un traitement approché du problème conduisant à des solutions qui représentent au mieux la réalité tout en étant de manipulation aisée [29].

II.1.2. Approximation de Born Oppenheimer

L'équation (b.5) peut se simplifier en exploitant le rapport de près de 1800 entre les masses des protons et des électrons. Les noyaux bougent ainsi beaucoup plus lentement que les électrons. Nous pouvons donc considérer, avec une bonne approximation, que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des noyaux fixes dans l'espace [30]. Du point de vue quantique, on peut supposer l'interdépendance du mouvement nucléaire par rapport au mouvement électronique. Les électrons accompagnent les noyaux en modifiant leur fonction d'onde instantanément selon l'échelle de temps rapportée aux noyaux. L'hamiltonien décrit dans l'équation (b.5) peut donc se réduire à un hamiltonien électronique :

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k>i}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (b.6)$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger avec \hat{H}_{elec} sont des fonctions d'onde électroniques Ψ_{elec} et des énergies électroniques E_{elec} . L'énergie totale du système va donc être la somme de cette énergie électronique avec un terme de répulsion nucléaire constant :

$$E_{Totale} = E_{elec} + E_{noyaux} \quad (b.7)$$

II.1.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

a. Densité électronique

La densité électronique est définie comme l'intégrale multiple du carré de la fonction d'onde sur les coordonnées de spin de tous les électrons et sur toutes les variables d'espace excepté une :

$$r(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, s_1, s_2, \dots, s_N)|^2 ds_1 \dots ds_N d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (b.8)$$

$r(\vec{r})$ détermine la probabilité de trouver un électron dans l'élément de volume $d\vec{r}_1$ avec un spin arbitraire alors que les N-1 autres électrons ont des positions et des spins arbitraires dans l'état électronique représenté par la fonction d'onde Ψ . $r(\vec{r})$ possède notamment les propriétés suivantes :

$$r(r \rightarrow \infty) = 0 ; \int r(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N ; \sqrt{r(\vec{r})} \geq 0 ;$$

$r(\vec{r})$ est une observable mesurée par diffraction aux rayons X

b. Théorèmes de Hohenberg-Khon

Même si les noyaux et les électrons peuvent être découplés, il est nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger appliquée à des centaines voir des milliers d'atomes. Un premier pas vers cette résolution s'est produit dès 1920, année où Thomas et Fermi ont montré que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons est fonction de sa densité électronique [31,32]. L'idée de Hohenberg et Kohn en 1964 fut de généraliser cette approche à tout système électronique [33].

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn fournit une preuve d'existence d'une relation injective entre le potentiel et la densité électronique. Le potentiel externe $V_{Ne}(\vec{r})$ est, à une constante additive près, une fonctionnelle unique de $r(\vec{r})$. Mais inversement, certaines densités ne peuvent se traduire en terme de potentiel, elles ne sont pas V-représentables. Or $V_{Ne}(\vec{r})$ définit la fonction d'onde et l'énergie de l'état fondamental, l'énergie apparaît alors comme une fonctionnelle de $V_{Ne}(\vec{r})$. Le théorème justifie le changement de variable ($E[r(\vec{r})]$) et fait de $r(\vec{r})$ la variable principale du problème. La contrainte de V-représentabilité a ensuite été levée et remplacée par celle moins forte de N-représentabilité où N est le nombre d'électrons du système [34].

Le second théorème de Hohenberg-Kohn spécifie que la fonctionnelle $E[r(\vec{r})]$ est minimale lorsque $r(\vec{r})$ est égale à la densité de l'état fondamental $r_0(\vec{r})$:

$$E_{GS} = E[r_{GS}(\vec{r})] = \min_r E[r(\vec{r})] \quad (b.9)$$

La recherche du fondamental conduit à minimiser la fonctionnelle Energie et la DFT est donc une méthode variationnelle.

En partant de l'équation (b.6), l'énergie de l'état fondamental prend alors l'expression exacte suivante :

$$E_{GS}[r(\vec{r})] = T'_S[r(\vec{r})] + E'_{XC}[r(\vec{r})] + \int V_{Ne}(r)r(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{r(\vec{r}_i)r(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (b.10)$$

Les termes $\int V_{Ne}(r)r(\vec{r})d\vec{r}$ et $\frac{1}{2} \iint \frac{r(\vec{r}_i)r(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j$ représentent respectivement l'interaction électrostatique électron-noyau et la répulsion électrostatique électron-électron. La somme $T'_S[r(\vec{r})] + E'_{XC}[r(\vec{r})]$ est composée du terme d'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction et d'un second terme $E'_{XC}[r(\vec{r})]$. Ce dernier regroupe quatre éléments :

- l'échange dû à l'anti-symétrisation de la fonction d'onde,

- la corrélation “statique” : échange des électrons de niveaux d’énergie quasi dégénérés,
- la corrélation “dynamique” : “évitement” des électrons pour minimiser leur énergie,
- et l’auto-interaction liée à la forme du terme de répulsion électron-électron.

c. Les équations de Kohn-Sham

L’énergie cinétique d’un gaz d’électrons en interaction est inconnue. L’idée de Kohn et de Sham est de remplacer le terme $T'_S[\mathbf{r}(\vec{r})]$ par un terme $T_S[\mathbf{r}(\vec{r})]$ représentant l’énergie cinétique d’un gaz d’électrons sans interaction, de densité $\mathbf{r}(\vec{r})$. $E_{XC}[\mathbf{r}(\vec{r})]$ prend alors en compte les corrections à l’énergie cinétique et à l’énergie d’échange corrélation pour un gaz d’électrons en interaction.

Pour la description de l’état fondamental électronique, Kohn et Sham [35] proposent de remplacer la fonctionnelle d’énergie de Hohenberg et Kohn par un système d’équations auto-cohérentes à un électron. Le problème de N électrons en interaction est donc ramené à la résolution de N équations à un électron. $E_{GS}[\mathbf{r}(\vec{r})]$ est minimisée par la résolution des équations auto-cohérentes suivantes (équation de Kohn-Sham) :

$$\begin{cases} (-\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}))\Psi_i(\vec{r}) = e_i^{KS}\Psi_i(\vec{r}) \\ V_{eff}(\vec{r}) = V_{Ne}(\vec{r}) + \int \frac{\mathbf{r}(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_j + V_{XC}(\vec{r}) \\ \mathbf{r}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N n_i |\Psi_i(\vec{r})|^2 \end{cases} \quad (b.11)$$

avec n_i : taux d’occupation de la fonction d’onde i,

$V_{XC}(\vec{r})$: potentiel d’échange corrélation défini par $V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\mathbf{r}(\vec{r})]}{\partial \mathbf{r}(\vec{r})}$,

e_i^{KS} et $\Psi_i(\vec{r})$: valeurs propres et fonctions propres mono-électroniques à partir desquelles la densité électronique est déterminée (les fonctions d’onde sont utilisées ici comme un intermédiaire mathématique).

Une fois que les équations de Kohn-Sham sont résolues de manière auto-cohérente, l’énergie totale s’écrit en fonction de la densité de charge auto-cohérente $\mathbf{r}^{SC}(\vec{r})$:

$$E^{KS}[\mathbf{r}^{SC}(\vec{r})] = T_S[\mathbf{r}^{SC}(\vec{r})] + E_{XC}[\mathbf{r}^{SC}(\vec{r})] + \int V_{Ne}(r)\mathbf{r}^{SC}(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\mathbf{r}^{SC}(\vec{r}_i)\mathbf{r}^{SC}(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j + E_{NN} \quad (b.12)$$

avec $E_{NN} = \sum_{k=1}^M \sum_{l=1}^M \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}}$, énergie d'interaction coulombienne noyau-noyau et l'énergie

d'échange corrélation peut-être décomposée en deux termes, l'échange et la corrélation :

$$E_{XC}[\mathbf{r}^{SC}(\vec{r})] = E_X[\mathbf{r}^{SC}(\vec{r})] + E_C[\mathbf{r}^{SC}(\vec{r})].$$

$E^{KS}[\mathbf{r}(\vec{r})]$ peut être évaluée en utilisant les valeurs propres de Kohn-Sham pour obtenir le terme énergie cinétique qui est une fonctionnelle inconnue, soit :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N n_i \mathbf{e}_i &= \sum_{i=1}^N n_i \langle \Psi_i | -\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) | \Psi_i \rangle \\ \sum_{i=1}^N n_i \mathbf{e}_i &= T_S[\mathbf{r}^{SC}(\vec{r})] + \int \left[V_{Ne}(\vec{r}_i) + \int \frac{\mathbf{r}(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_j + V_{XC}(\vec{r}_i) \right] \mathbf{r}^{SC}(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \end{aligned} \quad (\text{b.13})$$

Ainsi, l'énergie de Kohn-Sham prend la forme pratique suivante :

$$E^{KS}[\mathbf{r}^{SC}(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N n_i \mathbf{e}_i + E_{XC}[\mathbf{r}^{SC}(\vec{r})] - \int \mathbf{r}^{SC}(\vec{r}_i) \left[\frac{1}{2} \int \frac{\mathbf{r}(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_j + V_{XC}(\vec{r}_i) \right] d\vec{r}_i + E_{NN} \quad (\text{b.14})$$

A ce stade, excepté l'approximation de Born-Oppenheimer, les transformations de Kohn-Sham sont des transformations exactes. Le problème de N électrons en interaction complète est remplacé par un problème de N électrons indépendants interagissant avec la densité électronique totale, ce qui simplifie grandement les calculs. Seul le terme $E_{XC}[\mathbf{r}^{SC}(\vec{r})]$ reste inconnu. Pour obtenir des calculs quantitatifs avec cette approche, il faut donc formuler des approximations complémentaires.

d. Les approximations en DFT

La fonctionnelle d'échange corrélation est une grandeur dépendant a priori de plusieurs paramètres (densité électronique, énergie cinétique,...). Cette dépendance est complexe et, auparavant, seule la fonctionnelle du système du gaz uniforme d'électrons était bien connue. Par conséquent, les premières fonctionnelles d'échange corrélation utilisées étaient celles de ce gaz d'électrons qui approchaient localement la fonctionnelle du système réel. Ainsi, dans le cadre de cette approximation, nous pouvons écrire :

$$E_{XC}[\mathbf{r}(\vec{r})] = \int \mathbf{e}_{XC}[\mathbf{r}(\vec{r})] \mathbf{r}(\vec{r}) d\vec{r} = \int \mathbf{e}_X[\mathbf{r}(\vec{r})] \mathbf{r}(\vec{r}) d\vec{r} + \int \mathbf{e}_C[\mathbf{r}(\vec{r})] \mathbf{r}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{b.15})$$

où \mathbf{e}_{XC} est l'énergie d'échange corrélation par électron pour un gaz homogène d'électrons de densité $\mathbf{r}(\vec{r})$. Ce terme est évalué à partir de calculs Monte Carlo quantiques. La fonctionnelle d'échange corrélation est analytiquement paramétrisée. La fonctionnelle de

corrélation prend en compte uniquement la corrélation d'électrons a, b. La fonctionnelle

$$d'échange locale est définie par : e_x[r(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\rho} \right)^{1/3} r^{1/3}(\vec{r}).$$

Cette approche notée LDA (Local Density Approximation) est adéquate pour l'étude de systèmes isotropes et toute une famille de fonctionnelles la propose : Wigner [36], Kohn et Sham [35], Vosko, Wilk et Nursair [37] ou encore Perdew et Zunger [38]. Cependant, cette approximation atteint ses limites pour des systèmes où la densité électronique varie fortement et où les liaisons à longue portée (liaisons hydrogène) sont présentes [39,40]. Ainsi une amélioration peut donc être apportée sur ce point en utilisant des corrections qui prennent en compte les variations locales de la densité (gradient). Ces approximations sont définies comme semi-locales et sont regroupées sous le nom de GGA (Generalized Gradient Approximation). Les variations semi locales impliquent à la fois l'échange et la corrélation. L'équation (b.15) prend alors la forme générale suivante :

$$E_{xc}[r(\vec{r})] = \int e_{xc}[r(\vec{r}), \nabla r(\vec{r})] r(\vec{r}) d\vec{r} \quad (b.16)$$

Ces fonctionnelles améliorent dans de nombreux cas les résultats structuraux et énergétiques. Les plus utilisées sont celles proposées par Perdew [41], Becke [42], Perdew et Wang (PW86 et PW91) [43,44], et par Perdew, Burke et Ernzerhof sous sa forme initiale [45] ainsi que sous sa forme modifiée [46]. La fonctionnelle d'échange corrélation reste la seule approximation liée à la DFT, même si sa qualité s'améliore constamment avec par exemple l'apparition de fonctionnelles non locales [47]. Mais d'autres approximations sont nécessaires pour l'étude de nos systèmes.

Nous développerons une autre approximation non liée à la méthode, celle qui concerne la réduction du nombre d'électrons étudiés. Dans les molécules et les composés solides, seuls les électrons de valence participent à la formation des liaisons. Les électrons de cœur, qui sont sur les couches les plus internes, proches du noyau, ne sont pas affectés par les potentiels créés par les noyaux environnants. C'est en partant de cette constatation qu'est née l'approximation du cœur gelé. Les électrons de cœur sont regroupés avec le noyau pour former un ion de cœur dont les états électroniques resteront inchangés, quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé. Ainsi, l'énergie totale du système peut être calculée en résolvant les équations de Kohn-Sham pour les seuls électrons de valence. Cette approximation de cœur gelé est à la base des pseudopotentiels. Nous pouvons aller plus loin en remplaçant ce cœur gelé par un potentiel effectif (le pseudopotentiel [48]) aux variations plus douces que le potentiel de l'ion isolé. Il représente le potentiel ressenti par les électrons

de valence. D'après le principe d'exclusion, la fonction d'onde des électrons de valence doit être orthogonale aux fonctions d'onde des électrons de cœur. De ce fait, à l'intérieur de la région de cœur, la fonction d'onde de valence oscille très rapidement, ce qui occasionne un surcoût de calcul pour bien la décrire au voisinage du noyau (zone qui influe peu sur la liaison chimique). Par conséquent, le pseudopotentiel induit des variations de potentiels plus faibles que dans le cas du potentiel de cœur réel. La fonction d'onde est alors remplacée par une pseudo-fonction d'onde présentant beaucoup moins de nœuds. Cette dernière coïncide, après un certain rayon un à deux fois plus grand que le rayon ionique (ici r_C), avec la fonction d'onde réelle (cf. figure B.4).

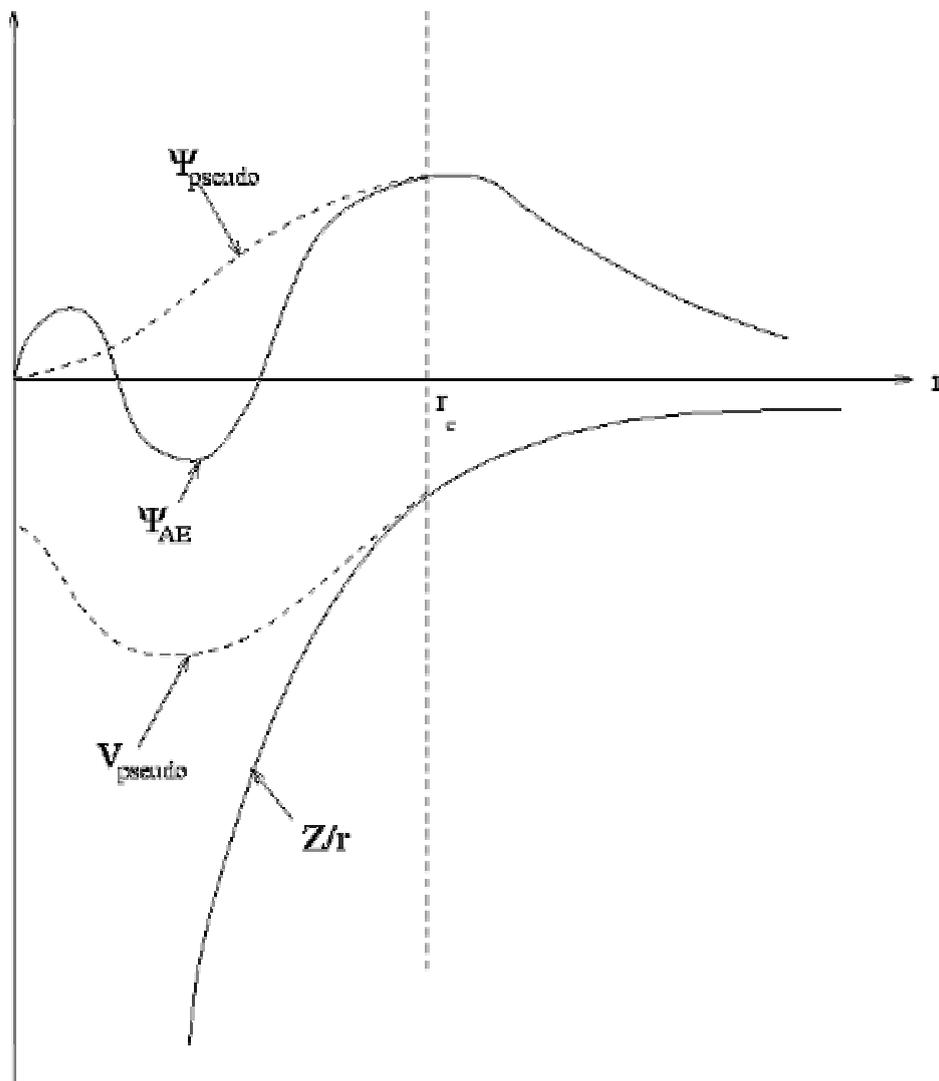


Figure B.4 : Partie radiale d'une pseudo-fonction d'onde Ψ_{pseudo} , de la fonction d'onde tout électron Ψ_{AE} associée et les potentiels correspondants
(r_C est le rayon à partir duquel les deux fonctions sont raccordées)

L'équivalence des deux fonctions d'onde ne se limite pas au comportement spatial mais doit inclure aussi une identité de l'intégrale des carrés des amplitudes. Le pseudopotentiel est alors dit construit avec conservation de la norme ("norm-conserving") :

$$\int \Psi_{PS}^{*v,i}(\vec{r})\Psi_{PS}^{v,i}(\vec{r})r^2 d\vec{r} = \int \Psi_{AE}^{*v,i}(\vec{r})\Psi_{AE}^{v,i}(\vec{r})r^2 d\vec{r} \quad (\text{b.17})$$

où Ψ_{PS} désigne la pseudo-fonction d'onde de valence et Ψ_{AE} la fonction d'onde tout électron. Cette condition nécessaire à la construction des pseudopotentiels a une incidence directe sur la précision des calculs. Nous avons vu en effet, dans l'équation (b.14), que la partie échange corrélation dépend de la densité électronique. Pour déterminer avec précision ce terme, il est donc important que la densité de charge issue de la pseudo-fonction d'onde soit identique à la densité de charge réelle. Les pseudopotentiels prennent l'expression générale suivante :

$$V_{NL} = \sum_{lm} |Y_{lm}\langle V_l \rangle Y_{lm}| \quad (\text{b.18})$$

où les Y_{lm} représentent les harmoniques sphériques et V_l est la composante radiale du pseudopotentiel associée au moment angulaire l . Ainsi, les pseudopotentiels peuvent être construits en principe pour tous les éléments de la classification périodique.

Résumons ici les caractéristiques nécessaires à la construction d'un pseudopotentiel, telles qu'elles ont été proposées entre autres par Kerker [49], Trouiller et Martins [50], Hamann, Schlüter et Chiang [51] :

- Les valeurs propres de la pseudo-fonction d'onde de valence et de la fonction d'onde tout électron doivent être identiques.
- La pseudo-fonction d'onde ne doit pas présenter de nœuds à l'intérieur de la région de cœur et doit être identique à la fonction d'onde de valence en dehors (pour $r > r_C$).
- Les dérivées premières et les dérivées secondes de la pseudo-fonction d'onde et de la fonction d'onde réelle doivent coïncider en $r = r_C$, ce qui permet d'obtenir un pseudopotentiel variant continûment.
- La pseudo-charge à l'intérieur du cœur doit être égale à la charge réelle dans la sphère de rayon r_C . Cette condition permet d'obtenir des pseudopotentiels "norm-conserving".

Les différents pseudopotentiels utilisés par la suite seront développés dans les parties B.II.2. et B.II.3. Les systèmes étudiés sont ici des solides, il est donc nécessaire d'étendre le calcul de

structures électroniques aux systèmes périodiques pour pouvoir l'appliquer à nos structures cristallines.

II.1.4. Structure électronique et périodicité

a. Le théorème de Bloch

Un système périodique est par définition de taille infinie. Lorsqu'on en étudie un, tel que le cristal d'aluminophosphate parfait, le problème doit nécessairement être simplifié. Le théorème de Bloch [52] permet d'exploiter les propriétés de symétrie du système. Comme il y a invariance par translation d'une combinaison linéaire des vecteurs de répétition de la maille, cela impose que l'hamiltonien \hat{H} du système commute avec les opérateurs de translation \hat{T} :

$$[\hat{H}, \hat{T}] = 0 \quad (\text{b.19})$$

Ceci permet de définir des fonctions de Bloch $f_{n\vec{k}}(\vec{r})$ normalisées et de même périodicité que le système ($f_{n\vec{k}}(\vec{R} + \vec{r}) = f_{n\vec{k}}(\vec{r})$). Ces fonctions sont associées à une bande d'énergie n . La fonction d'onde du système, projetée sur la base des fonctions de Bloch, s'exprime alors de la manière suivante :

$$\Psi_{nk}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} f_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{b.20})$$

avec \vec{k} vecteur de l'espace réciproque.

Pour une valeur donnée de \vec{k} , les conditions aux limites périodiques engendrent une suite discrète de solutions d'indice n . Chaque valeur de n correspond à un niveau de la structure de bande du solide. Le théorème de Bloch nous montre que, d'une cellule du réseau direct à une autre, la fonction d'onde se reproduit identique à elle-même à un facteur de phase près. De plus, quel que soit \vec{K} vecteur du réseau réciproque, les fonctions Ψ_{kn} et $\Psi_{k+\vec{K}n}$ sont équivalentes. La complexité du système est alors transférée de l'espace réel vers l'espace réciproque. Nous passons d'un nombre infini d'électrons (donc de fonctions d'onde mono-électroniques) à un nombre fini de bandes dépendant du nombre d'électrons par maille. Le théorème de Bloch permet donc de limiter l'étude des fonctions d'onde à la cellule unité du cristal, c'est-à-dire à une partie finie du réseau réciproque.

b. Echantillonnage de la zone de Brillouin

Les fonctions d'onde, développées dans l'espace réciproque, sont définies en principe sur un nombre infini de points \vec{k} de la zone de Brillouin. Les états occupés en chacun de ces

points contribuent au potentiel électronique à partir duquel est calculée l'énergie totale. L'obtention des courbes $E_{n\vec{k}}$ définissant les relations de dispersion de l'énergie suppose alors un calcul complexe. Une discrétisation de la première zone de Brillouin est par conséquent nécessaire et correcte si l'évolution des courbes $E_{n\vec{k}}$ est continue entre 2 points \vec{k} . Ainsi le calcul de l'énergie $E \propto \sum_n \frac{1}{\Omega_{ZB}} \int_{\Omega_{ZB}} E_{n\vec{k}} g(\vec{k}) d\vec{k}$ (avec Ω_{ZB} , volume de la zone de Brillouin et $g(\vec{k})$, densité d'états) est évalué numériquement en remplaçant l'intégrale par une somme discrétisée $E \propto \sum_n \sum_{\vec{k}} w_{\vec{k}} E_{n\vec{k}} g(\vec{k})$ dans laquelle $w_{\vec{k}}$ représente le poids associé à chaque point \vec{k} .

L'objectif de cet échantillonnage est de trouver un minimum de points de la zone de Brillouin où l'énergie des bandes se rapproche le plus possible des valeurs moyennes $e_n = \sum_{\vec{k}} E_{n\vec{k}} g(\vec{k})$. Dans ce travail, le pavage des points \vec{k} se base sur la méthode de Monkhorst et Pack [53]. Sur la simple donnée de la densité du pavage dans une direction, cette méthode génère une grille de points qui utilise les symétries du système pour améliorer l'intégration des bandes sur les points \vec{k} . La précision des calculs peut être facilement testée en augmentant la densité de la grille jusqu'à ce que l'on obtienne une convergence sur l'énergie.

II.2. UN CODE À BASE D'ONDES PLANES : VASP

II.2.1. Schéma général

Chronologiquement et quantitativement, le premier outil théorique utilisé au cours de cette thèse est le code VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) développé depuis 1991 à l'Université de Vienne par Kresse, Furthmüller et Hafner [54-57]. C'est un code basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous nous proposons de décrire dans cette partie les principes de calcul qui lui sont spécifiques.

VASP utilise une formulation de la théorie de la fonctionnelle de la densité locale développée par Mermin [58] dans laquelle la fonctionnelle de corrélation est évaluée à partir

des calculs quantiques Monte Carlo de Ceperley et Alder [59]. Cette fonctionnelle est analytiquement paramétrée dans le formalisme de Perdew et Zunger [8]. Les variations locales de la densité sont prises en compte par l'utilisation d'une fonctionnelle GGA proposée par Perdew et Wang [44]. L'intégration dans la zone de Brillouin se base sur la méthode des tétraèdres avec les corrections de Blöchl [60] ou sur des approches proposées par Methfessel et Paxton [61] (élargissement ("smearing") par des fonctions de gaussiennes généralisées).

Les convergences électroniques sont réalisées par une méthode de minimisation du résidu [62] et l'optimisation de géométrie s'appuie sur un calcul de forces issu du théorème d'Hellmann-Feynman [63] :

$$F_i = -\frac{dE}{d\vec{R}_i} = -\frac{\partial E}{\partial \vec{R}_i} - E \frac{\partial \langle \Psi | \Psi \rangle}{\partial \vec{R}_i} = -\frac{\partial E}{\partial \vec{R}_i} \quad (\text{b.21})$$

avec $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$ énergie totale du système, Ψ fonction d'onde normalisée, \vec{R}_i position du noyau i . A partir des forces, la relaxation géométrique est réalisée avec une méthode de gradient conjugué.

La figure B.5 décrit l'algorithme de convergence de VASP. Des renseignements complémentaires sur le fonctionnement et la totalité des possibilités proposées par le programme peuvent être trouvés sur le site : <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>. L'annexe B.1 reprend un exemple de fichier d'entrée pour l'optimisation de nos structures.

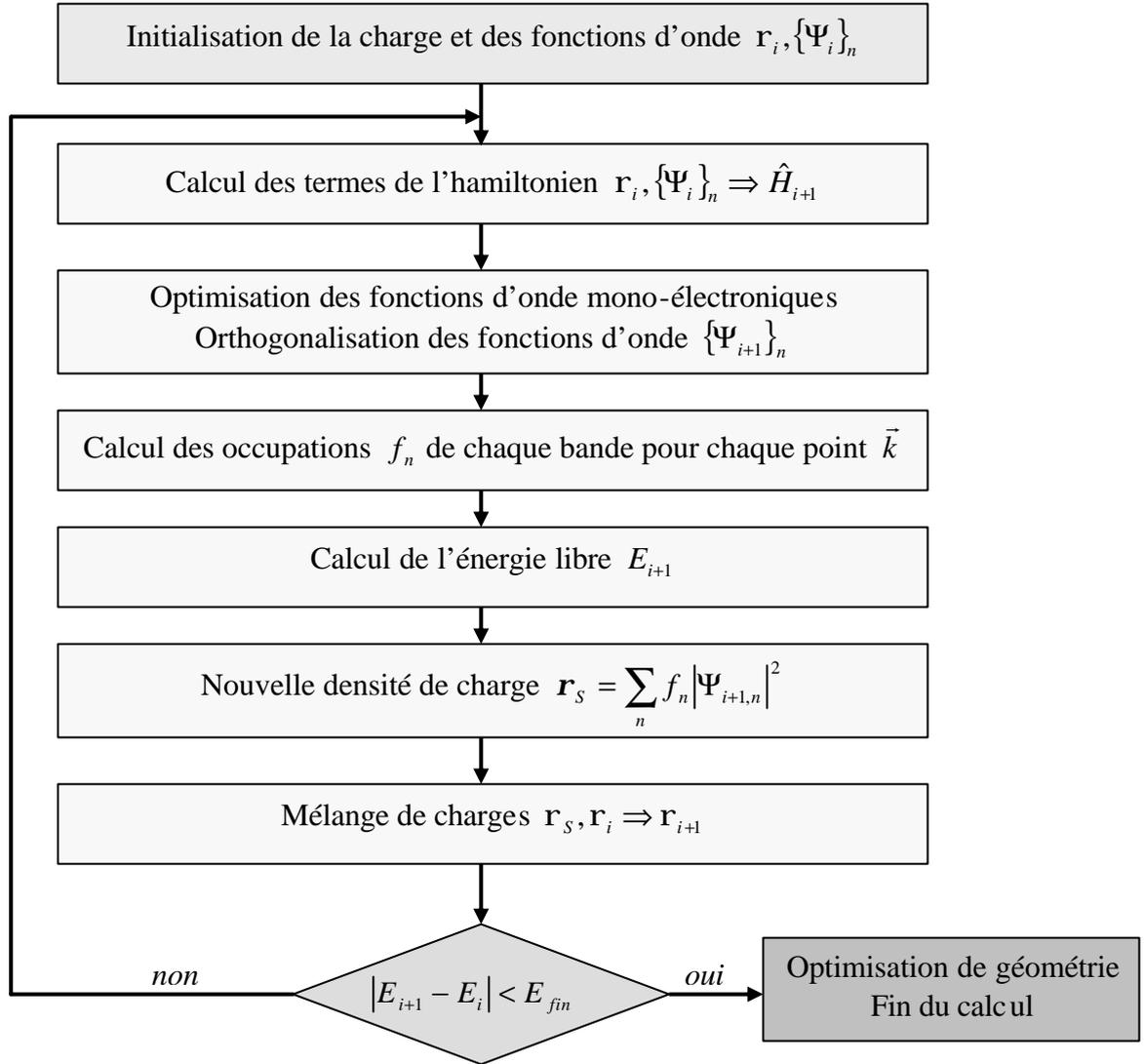


Figure B.5 : Calcul de l'énergie électronique fondamentale dans le code VASP

II.2.2. Éléments spécifiques

a. La base d'ondes planes

Les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes, bien adaptée aux calculs de l'état solide qui nous intéresse. Sur chaque point \vec{k} , les fonctions d'onde sont construites d'après le théorème de Bloch comme une somme d'ondes planes et s'écrivent, en notation de Dirac :

$$|\Psi_{nk}\rangle = \sum_{\vec{G}} A_{Gnk} |\vec{k} + \vec{G}\rangle \quad (\text{b.22})$$

où \vec{G} représente les vecteurs du réseau réciproque et $|\vec{k}\rangle = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$.

Comme le poids des coefficients A_{Gnk} est plus important pour les ondes planes de faible énergie cinétique, la précision des calculs peut être contrôlée en suivant l'évolution de l'énergie totale d'un système au fur et à mesure de l'augmentation du nombre d'ondes planes dans la base. La taille de la base d'ondes planes, qui en principe devrait être infinie, est donc ajustée par un terme d'énergie : l'énergie de coupure

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{cut}^2 \quad (\text{b.23})$$

Toutes les ondes planes telles que $|\vec{k} + \vec{G}| < G_{cut}$ sont incluses dans la base d'orbitales.

Ces bases d'ondes planes ont l'avantage d'être très simples à mettre en œuvre. Elles rendent notamment plus facile le calcul analytique des forces et également, de manière générale, les calculs où intervient l'hamiltonien. Cependant, cette représentation totalement délocalisée de la fonction d'onde rend nécessaire la description de tout l'espace réciproque, y compris les zones non occupées de la maille (nombreuses dans les structures poreuses). De plus, le retour à des informations locales (orbitales, recouvrements,...) est indirect.

b. Les pseudopotentiels

De façon générale, les pseudopotentiels qui conservent la norme permettent d'obtenir de bons résultats, excepté pour les éléments de la première période et pour les métaux de transition 3d. Pour résoudre ce problème, Vanderbilt [64] a développé un nouveau concept de pseudopotentiels dits "ultramous" (ultrasoft). Ces pseudopotentiels sont construits sans que soit respectée la règle de conservation de la norme. De ce fait, le rayon de coupure peut être élargi afin de pouvoir optimiser la forme du pseudopotentiel (partie oscillante moins marquée), ce qui permet une réduction de la taille des bases d'ondes planes. En outre, les pseudopotentiels "ultramous" sont impliqués dans le processus auto-cohérent et s'adaptent donc aux changements de configuration du potentiel environnant. L'élargissement du rayon de coupure ne nuit donc pas à la transférabilité de ces pseudopotentiels. Mais cette non-conservation de la norme rend nécessaire une correction de la densité électronique déficitaire dans la région de cœur. Pour cela, un terme de correction est ajouté au carré de l'amplitude de la fonction d'onde. Ce type de pseudopotentiels sera seulement utilisé dans la partie C concernant l'étude de la structure modèle AlPO_4 -34. Les calculs effectués dans les parties D et E seront réalisés par une approche plus efficace de cette approximation.

La méthode des ondes augmentées par des projecteurs ("projector augmented-wave" ou PAW) est dans le principe une méthode de "cœur gelé tout électron" qui associe les

avantages d'une méthode tout électron (précision, transférabilité) à ceux d'une méthode avec pseudopotentiels (faible coût de calcul) [65,66]. Le point de départ de la méthode PAW est une simple transformation linéaire qui relie la fonction d'onde exacte de valence $|\Psi_{AE}^v\rangle$ à une pseudo-fonction d'onde $|\Psi_{PS}^v\rangle$ projetée sur une base d'ondes planes :

$$|\Psi_{AE}^v\rangle = |\Psi_{PS}^v\rangle - \sum_{N,i} |f_{PS}^{N,i}\rangle \langle p_{PS}^{N,i} | \Psi_{PS}^v \rangle + \sum_{N,i} |f_{AE}^{N,i}\rangle \langle p_{PS}^{N,i} | \Psi_{PS}^v \rangle \quad (\text{b.24})$$

avec $f^{N,i}$ fonction d'onde locale de l'atome N et des nombres quantiques n, l et m regroupés sous la variable i . Les fonctions projecteurs localisés $p_{PS}^{N,i}$ remplissent les conditions suivantes :

$$\sum_i |f_{PS}^i\rangle \langle p_{PS}^i| = 1 \text{ et } \langle p_{PS}^{N,i} | \Psi_{PS} \rangle = c^{N,i} \quad (\text{b.25})$$

Les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde tout électron se décomposent alors de la manière suivante :

$$\Psi_{PS}^N = \sum_i |f_{PS}^{N,i}\rangle c^{N,i} \text{ et } \Psi_{AE}^N = \sum_i |f_{AE}^{N,i}\rangle c^{N,i} \quad (\text{b.26})$$

La fonction d'onde tout électron dans la méthode PAW peut schématiquement être représentée selon la figure B.6 :

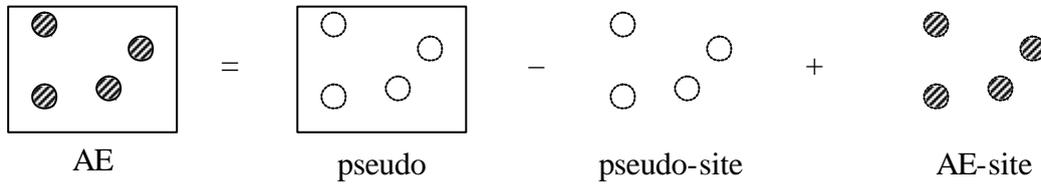


Figure B.6 : Décomposition de la fonction d'onde tout électron dans la méthode PAW [67].

C'est donc la pseudo-fonction d'onde $|\Psi_{PS}^v\rangle$ qui doit être déterminée de manière variationnelle pendant le calcul de l'état fondamental. Il n'y a plus de découpage ni de raccordement (toutes les variables sont définies sur tout l'espace). La méthode PAW présente donc une amélioration dans l'approximation des pseudopotentiels.

II.2.3. Dynamique moléculaire

Tous les développements précédents de chimie quantique "statique" sont parfaitement valables à une température nulle, mais l'étude du comportement de l'eau dans nos matériaux nécessite de réaliser des simulations à température donnée pour refléter les conditions

expérimentales de synthèse et d'analyse. Pour une température non nulle, les techniques de la dynamique moléculaire résolvent les équations du mouvement afin de décrire la trajectoire des ions dans le système. Les grandeurs telles que l'énergie, les distances entre atomes apparaîtront comme des valeurs moyennes sur le temps de simulations.

a. Les équations du mouvement

Le calcul de l'énergie électronique reste similaire à celui déjà décrit. Les mouvements des noyaux sont traités de manière classique et obéissent à la relation fondamentale de la dynamique :

$$m_i \vec{a}_i = \sum \vec{F}_{ext,i} \quad (\text{b.27})$$

Au cours de la dynamique, les géométries obtenues se placent sur la surface adiabatique et les dynamiques moléculaires menées dans ce travail sont de type Born Oppenheimer. La somme des forces agissant sur le noyau i est calculée par le théorème de Hellmann-Feynman [63]. L'intégration numérique se base sur l'algorithme de Verlet avec un pas de temps défini par le paramètre POTIM dans VASP (de l'ordre de 0,5 ou 1 fs selon les liaisons étudiées). Ce pas d'intégration doit être voisin ou en-deçà des temps de relaxation propres du système.

b. L'algorithme de Verlet

L'algorithme de Verlet est la méthode la plus employée pour la résolution des équations du mouvement [68]. Les équations sont intégrées par une méthode de différence finie (avec un pas de temps défini ci-dessus). Connaissant la position des noyaux aux instants $t - \mathbf{dt}$ et t , ainsi que leur accélération à t (donnée par la loi de Newton), il est possible de calculer leur position à $t + \mathbf{dt}$ par un développement en série de Taylor et par différence entre les deux temps suivants :

$$\left. \begin{aligned} \vec{r}(t - \mathbf{dt}) &= \vec{r}(t) - \mathbf{dt} \cdot \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \mathbf{dt}^2 \vec{a}(t) \\ \vec{r}(t + \mathbf{dt}) &= \vec{r}(t) + \mathbf{dt} \cdot \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \mathbf{dt}^2 \vec{a}(t) \end{aligned} \right\} \vec{r}(t + \mathbf{dt}) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \mathbf{dt}) + \mathbf{dt}^2 \vec{a}(t) \quad (\text{b.28})$$

Le calcul des vitesses se fait à partir des trajectoires :

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \mathbf{dt}) - \vec{r}(t - \mathbf{dt})}{2} \quad (\text{b.29})$$

c. Simulation à température constante

Les différentes dynamiques moléculaires exploitées au cours de ce travail se découpent en deux parties. Une première consiste en une thermalisation constituée de deux étapes : une montée en température dans un ensemble micro-canonique pour obtenir les vitesses initiales, puis une atténuation progressive des oscillations de la température selon le schéma développé ci-dessous. La seconde partie se place intégralement dans l'ensemble canonique où les grandeurs N (nombre de particules), V (volume de la maille) et T (température) sont considérées comme des constantes. La température peut s'exprimer comme la valeur moyenne d'un opérateur :

$$\left\langle \sum_i \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m_i} \right\rangle = \frac{gkT}{2} \quad (\text{b.30})$$

p_i est la quantité de mouvement de la particule i et g le nombre de degrés de liberté du système ($g = 3N$ pour un système atomique). Le code VASP adopte, pour la conservation de l'équation (b.30), la méthode du système étendu [69]. Formellement, il s'agit de considérer que le système est entouré d'un bain thermostaté à la température T . Une unique variable \mathbf{x} rend compte du comportement du bain. L'évolution de \mathbf{x} vérifie l'équation suivante :

$$\frac{Qd\mathbf{x}}{2dt} = \left\langle \sum_i \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m_i} \right\rangle - \frac{gkT}{2} \quad (\text{b.31})$$

Q est le paramètre de Nosé qui fixe la "masse" du bain proportionnelle à l'inertie de l'échange d'énergie entre le thermostat et le système. Une force de frottement est ajoutée à la relation (b.27) :

$$m_i \vec{a}_i = \sum F_{ext,i} - \mathbf{x} p_i \quad (\text{b.32})$$

La résolution cohérente de (b.31) et (b.32) assure la conservation de la valeur moyenne de la température. L'extraction de données moyennes et l'étude des trajectoires sont réalisées uniquement à partir de la deuxième phase d'un nombre variable de dynamiques moléculaires.

Le code VASP largement éprouvé pour l'étude de composés similaires nous a permis de réaliser une grande partie du travail présenté ici et en particulier l'approche dynamique de nos composés. Cependant, la base d'ondes planes utilisée par ce code rend impossible l'application de méthodes permettant de réduire le coût de calcul en fonction de la taille de la maille comme les méthodes d'ordre N . Ceci a motivé l'utilisation d'un second code qui s'appuie sur une base localisée.

II.3. ORBITALES LOCALISÉES ET ALGORITHME D'ORDRE N : SIESTA

Le code SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) est un programme permettant des calculs de structures électroniques de molécules et de solides. Ce code est aussi basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité [70-73]. Deux caractéristiques distinguent plus particulièrement SIESTA du code VASP ; elles seront développées plus loin. Nous pouvons préciser que la méthode PAW n'étant pas développée dans le code, la paramétrisation de Trouiller-Martins [74] sera employée pour la génération des pseudopotentiels. La forme semi-locale de ces pseudopotentiels est transformée en une forme non-locale proposée par Kleinman et Bylander [75]. Des détails complémentaires peuvent aussi être fournis à l'adresse suivante : <http://www.uam.es/siesta> et l'annexe B.2 décrit un fichier d'entrée pour l'optimisation de nos structures.

II.3.1. Base strictement localisée

a. Approximation LCAO

L'approximation LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) est une approche courante en chimie quantique [29]. Il s'agit de centrer sur chaque site choisi (noyaux ou autres) un ensemble d'orbitales. L'ensemble des orbitales de chaque site constitue la base sur laquelle les états propres du système vont être recherchés. La fonction propre $|\Psi\rangle$ monoélectronique s'exprime comme une combinaison linéaire d'orbitales de base localisées $|\mathbf{f}_{ij}\rangle$ (l'indice i représente les sites et l'indice j les orbitales localisées sur le site i) :

$$|\Psi\rangle = \sum_i \sum_j c_{ij} |\mathbf{f}_{i,j}\rangle \quad (\text{b.33})$$

Les coefficients c_{ij} sont les nouvelles inconnues que l'on détermine en transformant l'équation de Schrödinger (b.4) en équation matricielle. Nous voyons donc apparaître les limites d'une telle approche par rapport à une base d'ondes planes. La précision du calcul est fonction du nombre d'orbitales de base considérées, de leurs formes et de leurs étendues, introduisant ainsi un nombre de paramètres pouvant être rédhibitoire pour un calcul de précision équivalente.

Un avantage spécifique de nos systèmes pour les bases localisées est la présence d'une porosité importante (le rapport entre volume disponible et volume occupé est près de 1). Or le

vide n'a pas besoin d'être décrit dans cette approche, ceci amenant un gain en taille et en temps de calcul. L'adaptation de ces bases localisées au problème étudié représente un second avantage. Ainsi, notre étude porte sur des oxydes isolants (différence énergétique entre les bandes de valence et les bandes de conduction > 6 eV). Des bases peu étendues, donc peu coûteuses, pour le calcul seront adéquates pour décrire le système avec des précisions comparables aux calculs issus de bases d'ondes planes. Mais pour espérer étudier une famille de composés avec une même base, il faut que celle-ci soit suffisamment souple pour reproduire avec précision les différents environnements électroniques.

b. Choix des orbitales de base

Les orbitales de base $|\mathbf{f}_{ij}\rangle$ vont être apparentées à des orbitales atomiques de forme générale :

$$\Psi_{n,l,m}(r, \mathbf{q}, \mathbf{j}) = R_{n,l}(r) Y_l^m(\mathbf{q}, \mathbf{j}) \quad (\text{b.34})$$

Les harmoniques sphériques Y_m^l contiennent la symétrie de l'orbitale et sont connues analytiquement. Elles seront conservées dans la base d'orbitales. Le terme $R_{n,l}$ qui représente l'expansion radiale de l'orbitale est susceptible d'être modifié en fonction de l'environnement. Il peut être modélisé par des approches analytiques (orbitales de Slater, gaussiennes) et optimisé pour chaque élément du tableau périodique. SIESTA exprime ce terme radial de manière numérique sous forme d'un tableau indiquant la valeur de la fonction d'onde selon le rayon. Il impose que $R_{n,l}$ soit rigoureusement nul au-delà d'un certain rayon dit de coupure et noté r_{cut} . Cette particularité de SIESTA explique le terme qui lui est propre de base strictement localisée [76,77]. Pour améliorer les résultats en augmentant les degrés de liberté, plusieurs orbitales de base seront employées pour décrire chaque orbitale atomique initialement occupée. Ces $|\mathbf{f}_{ij}\rangle$ peuvent avoir les mêmes harmoniques sphériques mais être différentes par leurs parties radiales, chacune ayant un rayon de coupure propre et une forme libre confinée par un potentiel. Les orbitales multiple- \mathbf{z} sont ainsi générées. Elles peuvent aussi avoir des symétries sphériques différentes introduisant des degrés de liberté angulaire supplémentaires. Ce sont les orbitales de polarisation de symétrie $l+1$. Les bases DZP (double- \mathbf{z} plus polarisation) présentent le meilleur compromis pour notre étude entre la qualité des résultats et le temps de calcul. La description du potentiel de confinement suit alors deux schémas.

c. Potentiel infini ou “mou”

La méthode du potentiel de confinement infini consiste à considérer que l'atome est entouré d'un potentiel sphérique nul pour $r < r_{cut}$ et infini pour $r > r_{cut}$. La conséquence de cette méthode est une dérivée discontinue de la partie radiale pour $r = r_{cut}$. Les différents rayons de coupure sont fixés par un paramètre spécifiant l'erreur énergétique tolérée entre l'énergie de l'atome isolé et l'énergie de l'atome dans le potentiel de confinement défini par r_{cut} (plus l'erreur désirée est faible plus r_{cut} sera grand).

La méthode du potentiel de confinement “mou” employée ici consiste toujours à résoudre le système atomique dans un potentiel sphérique. La fonction continue représentant le potentiel est cette fois-ci dérivable et à la forme suivante :

$$V(r) = V_0 \frac{\exp\left(-\frac{r_{ext} - r_{in}}{r - r_{in}}\right)}{r_{ext} - r} \quad (\text{b.35})$$

Trois paramètres sont à ajuster par orbitale de base : V_0 , r_{ext} et r_{in} .

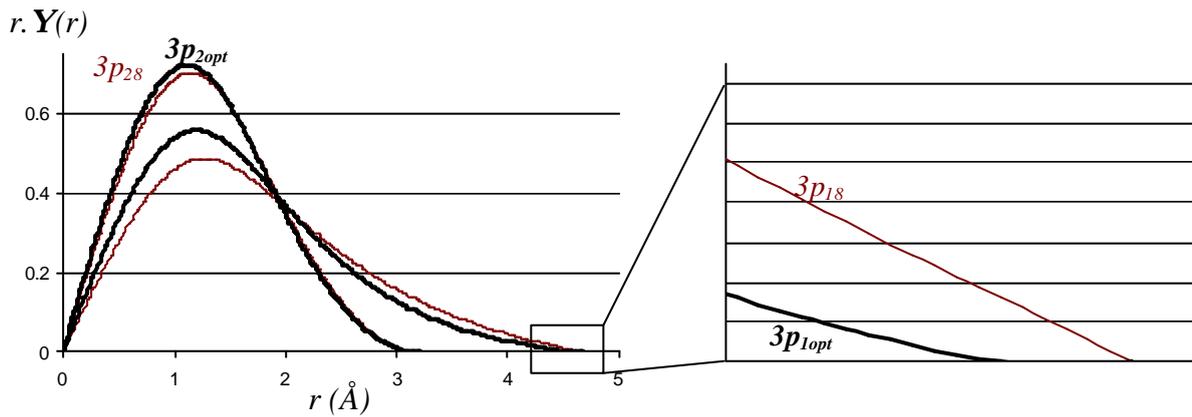


Figure B.7 : Forme radiale des premières et secondes orbitales p du phosphore générée dans un potentiel de confinement infini ($3p_{18}$ et $3p_{28}$) et “mou” ($3p_{1opt}$ et $3p_{2opt}$)

La figure B.7 compare les deux orbitales de base décrivant l'orbitale atomique $3p$ du phosphore dans les deux approches. Les formes des deux types d'orbitales sont similaires mais l'agrandissement proche du rayon de coupure de l'orbitale $3p_{18}$ présente son point anguleux en r_{cut} . Cette discontinuité introduit une erreur significative sur le calcul des forces et de l'énergie totale d'un système condensé [77]. L'amélioration apportée par la deuxième approche sera développée dans la partie E. Mais les paramètres augmentant en nombre (9 par exemple pour les orbitales de base de l'aluminium dans une base DZP), leur détermination devient difficile. Une minimisation de l'énergie et de l'enthalpie a été cependant récemment mise au point par une méthode du simplex [78].

Ainsi, cette base optimisée et strictement localisée nous permet d'envisager des méthodes de relaxation s'appuyant sur des algorithmes d'ordre N possibles avec le code SIESTA.

II.3.2. Les méthodes d'ordre N

a. Position du problème

La simulation de systèmes de grande taille est d'une importance fondamentale pour la compréhension de certaines propriétés. Les sites catalytiques, par exemple, dépendent le plus souvent de lacunes ou de substitutions en concentration de l'ordre de 10^{-6} %. La représentation périodique d'un site nécessite alors une maille contenant un million d'atomes. Un autre exemple est l'approche de grandes structures microporeuses comme l' $\text{AlPO}_4\text{-52}$ [79] ou même mésoporeuse comme la MCM-41 [80]. La bonne connaissance de la géométrie et plus particulièrement de la porosité peut permettre de proposer des propriétés de ces structures.

La croissance exponentielle de la puissance informatique n'est pas toujours suffisante pour aborder ces problèmes. Pour profiter au mieux de ces nouvelles ressources, il est aussi possible d'adapter des méthodes permettant d'avoir un lien plus favorable entre le temps de calcul et le nombre d'électrons. En effet, dans un logiciel de DFT, lorsque le nombre d'électrons N à traiter est multiplié par deux, le temps de calcul (T_{CPU}) est multiplié au mieux par 2^3 . L'ordre de la méthode est alors de N^3 et nous avons la relation suivante :

$$T_{CPU} = k_1 N^3 \quad (\text{b.36})$$

Les méthodes d'ordre N ont pour objectif d'établir la relation :

$$T_{CPU} = k_2 N \quad (\text{b.37})$$

Le coefficient k_2 est toujours plus grand que k_1 . La figure B.8 représente le comportement relatif des deux approches. Il existe donc un nombre critique N_C d'électrons (dépendant des paramètres du calcul : nombre de fonctions de base, précision souhaitée) au-delà duquel la méthode d'ordre N devient plus rapide.

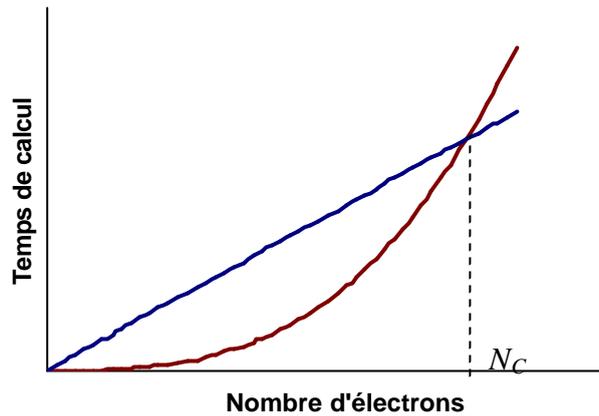


Figure B.8 : Comportements idéaux des méthodes d'ordre N et N³

L'ordre global de la méthode mise en œuvre pour un calcul ab initio est fixé par les opérations mathématiques les plus coûteuses en terme de CPU. Le calcul des éléments de matrice de l'hamiltonien est souvent l'étape limitante pour les systèmes de petite taille. L'usage par SIESTA d'une base localisée, dont chaque orbitale est strictement nulle au-delà d'une certaine distance, induit un calcul d'ordre N pour l'étape de détermination des éléments de matrice. Pour les plus gros systèmes, c'est la recherche des valeurs propres de la matrice de l'hamiltonien qui va gouverner le temps de calcul.

Deux raisons expliquent que les méthodes classiques ont un ordre au moins égal à N³. La recherche des valeurs propres utilise des algorithmes qui sont d'ordre cubique (diagonalisation itérative par exemple) et les vecteurs propres obtenus doivent être orthogonalisés. Le logiciel SIESTA évite ces étapes de diagonalisation et d'orthogonalisation en travaillant avec des fonctions non orthogonales et en utilisant une fonctionnelle de l'énergie modifiée en conséquence par rapport à la fonctionnelle de Kohn-Sham [81]. En effet, l'approche choisie consiste à relâcher cette condition d'orthogonalité pour les orbitales de Kohn-Sham en redéfinissant la fonctionnelle à optimiser. Il est tout à fait possible de travailler avec des orbitales non orthonormales. Dans ce cas, les intégrales de recouvrement $S_{ij} = \langle f_i | f_j \rangle$, avec $\{ |f_i\rangle \}$ vecteurs de base dans un espace de Hilbert, et par conséquent l'opérateur de recouvrement \hat{S} sont non nuls. Un nouveau formalisme peut donc alors être développé à partir d'une base non orthogonale. La résolution de l'équation de Schrödinger se condense en une équation matricielle $HC = E_i SC$ où H et S sont respectivement les matrices représentatives des opérateurs hamiltonien et de recouvrement, C un vecteur propre de \hat{H} . Une condition de localisation stricte rend impossible de respecter la condition d'orthogonalité,

mais l'erreur est faible pour les systèmes intrinsèquement "localisables". Le choix des domaines sur lesquels les solutions seront localisées assure que les erreurs soient négligeables. Le développement des fonctions propres est alors réalisé sur quelques fonctions de base contenues dans le système, en prenant en compte la notion empirique de la liaison chimique. Le logiciel SIESTA impose une contrainte de localisation des fonctions propres autour des centres atomiques. Dans un solide parfait, ces fonctions propres localisées sont connues sous le nom de fonctions de type Wannier [82].

b. Localisation des orbitales

Historiquement, c'est G. Wannier qui a montré que, pour un cristal parfait, il est toujours possible de trouver des fonctions d'onde localisées. En effet, à partir des fonctions de Bloch (équation b.20), la transformation suivante conduit à des fonctions localisées :

$$w_n(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega_{ZB}} \int_{\Omega_{ZB}} \Psi_{nk}(\vec{r}) d\vec{k} \quad (\text{b.38})$$

où les lettres *ZB* désignent la Zone de Brillouin. Il y a une fonction de Wannier par bande électronique du cristal. L'ensemble des fonctions de Wannier forme des fonctions propres orthonormales complètes. Elles sont périodiques dans l'espace réel et décroissent exponentiellement si le matériau n'est pas métallique.

Le logiciel SIESTA utilise des fonctions propres strictement localisées. Ces dernières sont nulles pour un rayon de coupure noté R_{cut} (différent du rayon de coupure r_{cut} des orbitales de base). Elles sont générées par la procédure décrite dans la figure B.9.

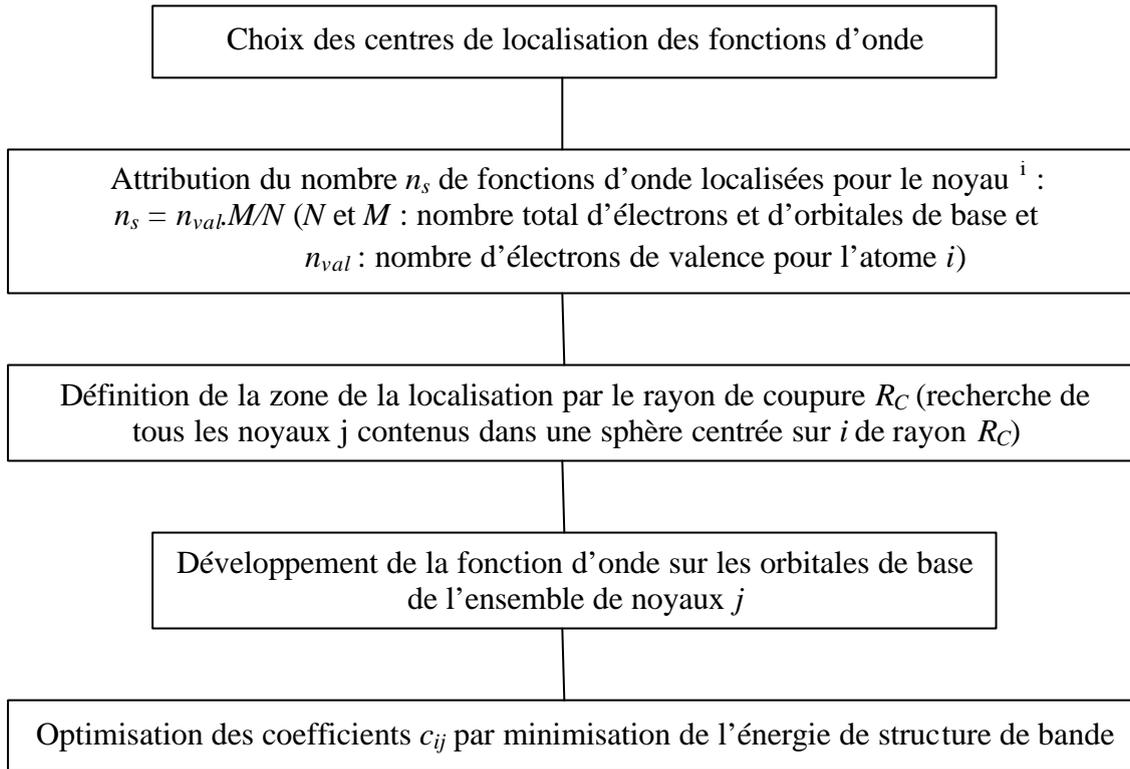


Figure B.9 : Procédure de génération des fonctions de type Wannier

c. La fonctionnelle d'ordre N

Plusieurs approches peuvent être utilisées pour obtenir des fonctionnelles d'ordre N [83,84]. Nous utiliserons celle proposée par Kim, Mauri et Galli [85]. Dans le formalisme pour les fonctions non orthogonales utilisées dans le code, le calcul de l'énergie totale du système est la somme des valeurs propres ou la trace de la matrice $\hat{S}^{-1}\hat{H}$. Or le calcul exact de la matrice inverse du recouvrement \hat{S}^{-1} est d'ordre N^3 . La stratégie consiste donc à remplacer le calcul exact de la matrice \hat{S}^{-1} par un calcul approché. Nous allons faire un développement au premier ordre :

$$\hat{S}^{-1} \approx 2\hat{1} - \hat{S} \quad (\text{b.39})$$

Le logiciel SIESTA introduit donc deux particularités liées : une base strictement localisée et l'implémentation de méthodes d'ordre N. Ces deux particularités nécessitent le réglage de plusieurs paramètres. De plus, le code a connu plusieurs évolutions majeures au cours du travail de thèse. Nous ferons donc seulement une ébauche des premiers résultats très encourageants obtenus en comparaison avec le code VASP et une approche en ondes planes dans la partie E.

III. Références

- [1] - S.T. Wilson, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 1146 (1982).
- [2] - B.M. Lok, T.R. Cannan, C.A. Messina, *Zeolites* 3, 282 (1983).
- [3] - E.M. Flanigen, B.M. Lok, B.H. Marcus, C.A. Messina, S.T. Wilson, E.P. 0158977 A2, 11/04/1985.
- [4] - E.M. Flanigen, B.M. Lok, R.L. Patton, S.T. Wilson, dans *Proceedings of the 7th International Zeolite Conference*, Y. Murakami et coll., Eds. Elsevier, Amsterdam, 103 (1986).
- [5] - S. Qiu, W. Pang, H. Kessler, J.L. Guth, *Zeolites* 9, 440 (1989).
- [6] - C. Schott-Darie, H. Kessler, E. Benazzi, dans *Proceedings of the International Symposium on Zeolite Microporous Crystals*, T. Hattori et coll., Eds, Elsevier, Amsterdam, 3 (1994).
- [7]- H. Kessler, dans *Synthesis, Characterization and Novel Applications of Molecular Sieves Materials*, R.L. Bedard et coll., Eds., Materilas Research Society, Pittsburgh 233, 47 (1991).
- [8] - M.R. Gelsthorpe, C.R. Theocharis, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 781 (1986).
- [9] - <http://cdalpha.univ-lyon1.fr/>.
- [10] - M. van Meerssche, J. Feneau-Dupont, *Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale*, Ed. Peeters, Leuven (1984).
- [11]- H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst* 22, 151 (1967).
- [12] - H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst* 2, 65 (1969).
- [13] - C. Boudias, D. Monceau, *CaRIne Crystallography*, version 3-1, Divergent S.A., Compiègne, France 1998.
- [14] - K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthe, *J. Appl. Cryst.* 10, 73 (1977).
- [15] - A. Simmen, L.B. McCusker, C. Baerlocher, W.M. Meier, *Zeolites* 11, 654 (1991).
- [16] - M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, dans *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, 4th Revised Ed., Elsevier, Amsterdam, 20 (2001).
- [17] - A. Tuel, S. Caldarelli, A. Meden, L.B. McCusker, C. Baerlocher, A. Ristic, N. Rajic, G. Mali, V. Kaucic, *J. Phys. Chem. B* 104, 5697 (2000).
- [18] - B.F. Mentzen, R. Khouzami, J.C. Vendrine, *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, 304, 11 (1987).

- [19] - B. Imelik, J.C. Vedrine, *Les Techniques Physiques d'Etude des Catalyseurs*, Ed. Technip (1988).
- [20] - K. Nakashiro, Y. Ono, S. Nakata, Y. Morimura, *Zeolites* 13, 561 (1993).
- [21] - D.B. Aklekar, R.F. Howe, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93, 3263 (1997).
- [22] - C. Montes, M.E. Davis, B. Murray, M. Narayana, *J. Phys. Chem.* 94, 6431 (1990).
- [23] - G. Wu, D. Rovnyak, R.G. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 9326 (1996).
- [24] - S. Caldarelli, F. Ziarelli, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 12015 (2000).
- [25] - A. Pines, M.G. Gibby, J.S. Waugh, *J. Chem. Phys.* 59, 569 (1973).
- [26] - S.R. Hartmann, E. Hahn, *Phys. Rev.* 128, 2042 (1962).
- [27] - A.J. Vega, *J. Magn. Reson.* 96, 50 (1992).
- [28] - W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2nd Ed., WILEY-VCH, Weinheim (2001).
- [29] - J.L. Rivail, *Eléments de Chimie quantique à l'usage des chimistes*, 2^{ème} Ed., InterEditions / CNRS Editions, Paris (1994).
- [30] - M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik* 84, 457 (1927).
- [31] - L.H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, 542 (1927).
- [32] - E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei* 6, 602 (1927).
- [33] - P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [34] - M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 76, 6062 (1979) ; M. Levy, *Phys. Rev. A* 26, 1200 (1982).
- [35] - W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133 (1965).
- [36] - E.P. Wigner, *Trans. Faraday Soc.* 34, 678 (1938).
- [37] - S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
- [38] - J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [39] - F. Sim, A. St-Amant, I. Papai, D.R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 4391 (1992).
- [40] - K. Schwarz, E. Nusserer, P. Margl, P.E. Blöchl, *Int. J. Quant. Chem.* 61, 369 (1997).
- [41] - J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33, 8822 (1986), *ibid* 34, 7406 (1986).
- [42] - A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
- [43] - J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986). 40, 3399 (1989) (Erratum).
- [44] - J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [45] - J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [46] - Y. Zhang, W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* 80, 890 (1998).
- [47] - J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 82, 2544 (1999). 82, 5179 (1999) (Erratum).

- [48] - J.C. Phillips, L. Kleinman, Phys. Rev. 116, 287 (1959).
- [49] - G.P. Kerker, J. Phys. C 13, L189 (1980).
- [50] - N. Trouiller, J.L. Martins, Phys. Rev. B 43, 1993 (1991).
- [51] - D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett 43, 1494 (1979).
- [52] - N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Hold Saunder, Philadelphia (1976).
- [53] - H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
- [54] - G. Kresse, J. Hafner, J. Phys. : Condens. Matter 6, 8245 (1994).
- [55] - G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 47, 558 (1993) ; ibid 48, 13115 (1993).
- [56] - G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54, 11169 (1996).
- [57] - G. Kresse, J. Furthmüller, Computat. Mat. Sci. 6, 15 (1996).
- [58] - N.D. Mermin, Phys. Rev. B 140, 1141 (1965).
- [59] - D.M. Ceperley, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [60] - P.E. Blöchl, O. Jepsen, O.K. Andersen, Phys.Rev. B 49, 16223 (1994).
- [61] - M. Methfessel, A.T. Paxton, Phys. Rev. B 40, 3616 (1989).
- [62] - P. Pulay, Chem. Phys. Lett. 73, 393 (1980).
- [63] - R.P. Feynman, Phys. Rev. 56, 340 (1939).
- [64] - D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
- [65] - P.E. Blöchl, Phys. Rev. B 50, 17953 (1994).
- [66] - G. Kresse, J. Joubert 59, 1758 (1999).
- [67] - G. Kresse, *Progress in ab initio density functional calculations: Towards versatile, reliable and fast algorithms*. Habilitation, Institut de physique des matériaux, Université de Vienne (2000).
- [68] - L. Verlet, Phys. Rev. 159, 98 (1967).
- [69] - S. Nosé, Prog. Theor. Phys. Suppl. 103, 1 (1991).
- [70] - P. Ordejon, E. Artacho, J.M. Soler, Phys. Rev. B 53, R10441 (1996).
- [71] - D. Sanchez-Portal, P. Ordejon, E. Artacho, J.M. Soler, Int. J. Quantum Chem. 65, 453 (1997).
- [72] - P. Ordejon, Phys. Status Solidi b 217, 335 (2000).
- [73] - J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sanchez Portal, J. Phys : Condens. Matter 14, 2745 (2002).
- [74] - N. Trouiller, J.L. Martins, Phys. Rev. B 43,1993 (1991).
- [75] - L. Kleinman, D.M. Bylander, Phys. Rev. Lett. 48, 1425 (1982).
- [76] - E. Artacho, D. Sanchez-Portal, P. Ordejon, A. Garcia, J.M. Soler, Phys. Status Solidi b 215, 809 (1999).

- [77] - J. Junquera, O. Paz, D. Sanchez-Portal, E. Artacho, *Phys. Rev. B* 64, 235111 (2001).
- [78] - E. Anglada, J.M. Soler, J. Junquera, E. Artacho, *Phys. Rev. B* 66, 205101 (2002).
- [79] - N.K. McGuire, C.A. Bateman, C.S. Blackwell, S.T. Wilson, R.M. Kirchner, *Zeolites* 15, 460 (1995).
- [80] - R.C. Hayward, P. Alberius-Henning, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Micropor. Mesopor. Mater.* 44-45, 619 (2001).
- [81] - E. Artacho, L. Milans del Bosch, *Phys. Rev. A*, 43, 5770 (1991).
- [82] - G. Wannier, *Phys. Rev.* 52, 153 (1937).
- [83] - P. Ordejon, *Comp. Mater. Sci.* 12, 157 (1998).
- [84] - S. Goedecker, *Rev. Mod. Phys.* 71, 1085 (1999).
- [85] - J. Kim, F. Mauri, G. Galli, *Phys. Rev. B* 52, 1640 (1995).

PARTIE C

**UNE STRUCTURE MODÈLE :
L'AIPO₄-34**

Cette partie s'appuie sur le travail de synthèse et de caractérisations mené par Alain Tuel sur de nombreux matériaux zéolithiques et plus particulièrement sur l'AlPO₄-34 [1]. Obtenus juste avant le début de cette thèse, les résultats sont repris et de nouveau analysés dans le contexte spécifique de notre travail. L'AlPO₄-34 est à ce jour l'unique composé hydraté dont nous possédons non seulement les positions des atomes de réseau mais également une proposition pour tous les atomes d'oxygène des molécules d'eau par affinement de Rietveld. En effet, concernant l'AlPO₄-11, seule une structure partiellement hydratée est connue (positionnement de deux molécules d'eau liées au réseau).

La richesse des informations acquises pour cet AlPO₄-34 a paradoxalement amené de nombreuses interrogations : Quelle est la nature des interactions entre les molécules d'eau et le réseau ? Quels sont les différents comportements des molécules d'eau au sein des canaux ? Comment prévoir les déformations de la structure lors de l'adsorption d'eau ? Autant de questions qui ont motivé un travail théorique sur la structure chabazite. De plus, une étude sur un système bien caractérisé au niveau expérimental permet aussi de valider l'approche théorique choisie, avant d'aborder des systèmes plus complexes. Après une description des approches expérimentales de l'AlPO₄-34 (synthèse et caractérisations), nous rapporterons les résultats des études théoriques statiques et dynamiques. Enfin, un développement sur des aspects thermodynamiques complètera cette compréhension du comportement de l'eau dans les aluminophosphates.

I. Étude expérimentale de l'AlPO₄-34

I.1. SYNTHÈSE DE MATÉRIAUX À STRUCTURE CHABAZITE

I.1.1. Zéolithe et SAPO

Synthétisée puis caractérisée pour la première fois par Dent et coll. [2,3], la zéolithe chabazite peut être obtenue selon deux méthodes donnant des matériaux dont les concentrations en aluminium sont différentes :

- par dissolution de la zéolithe Y en milieu basique (KOH, pH = 13,5) puis recristallisation du mélange réactionnel à 95°C pendant 96 heures. La structure obtenue, K₁₁[Al₁₁Si₂₅O₇₂]:40H₂O, est ainsi synthétisée à partir d'un gel de rapport Si/Al ~ 2.1 [4],

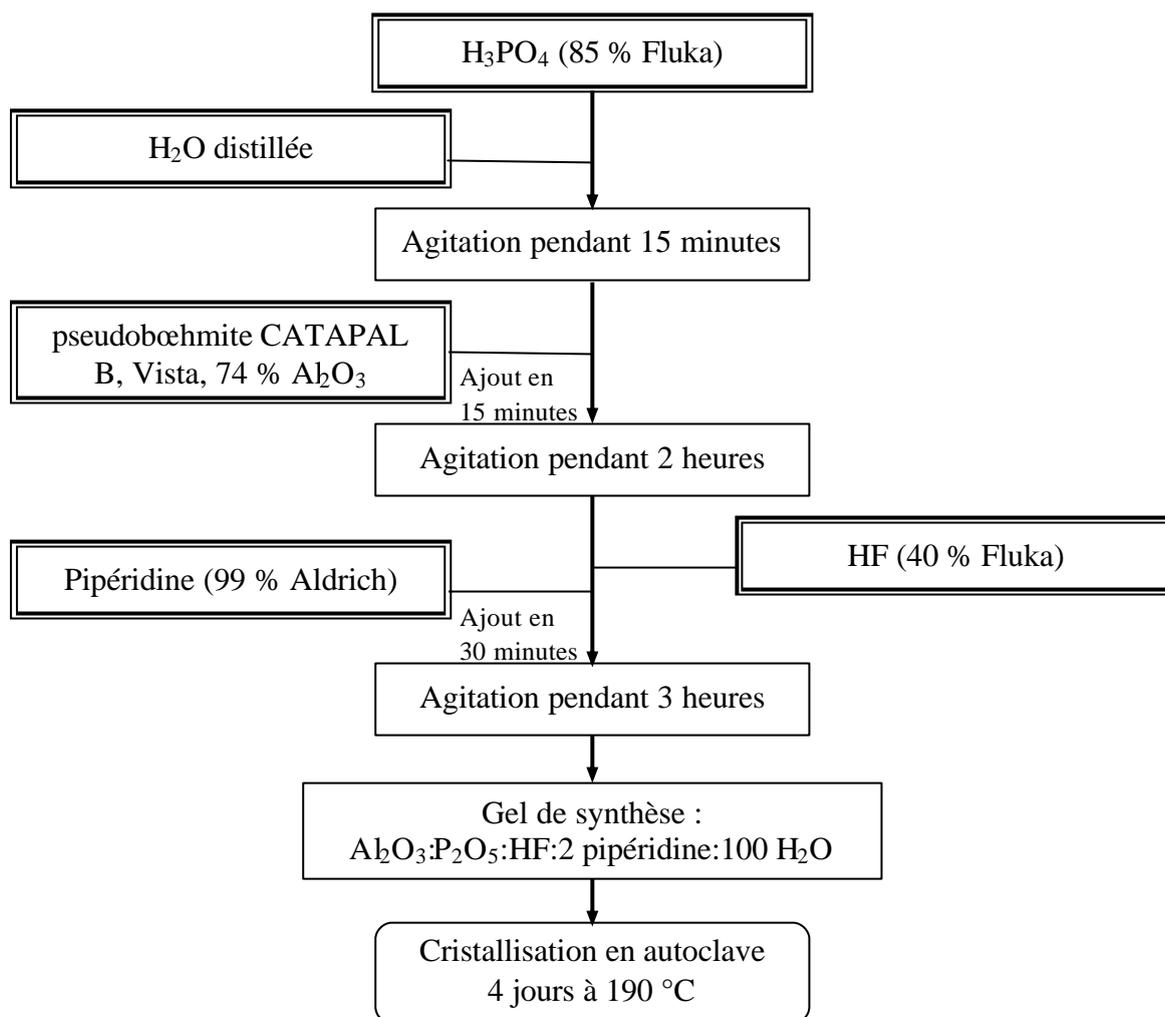
- par cristallisation d'un gel contenant l'hydroxyde d'aluminium, la silice, la soude, l'agent structurant (N,N,N triméthyl-1-adamantammonium noté RN) en milieu aqueux pendant 4 jours à 160 °C. La structure (aRN,bNa)[Al_{2.4}Si_{33.6}O₇₂]:wH₂O (avec w compris entre 1 et 7 et a + b = 2.4) est obtenue à partir d'un gel de rapport Si/Al ~ 13.3 [5].

En 1994, la SAPO-34 issue d'un gel de rapport Si/Al ~ 1 est cristallisée sous conditions hydrothermales (24 heures à 200°C) à partir d'un gel contenant de l'acide phosphorique (source de phosphore), de la pseudobœhmite (source d'aluminium), de l'eau (solvant), de la silice (source de silicium) et de la morpholine (agent structurant). La synthèse proposée par Prakash et coll. permet d'obtenir le matériau mR[Al₇P₁₂Si₇O₇₂] où R est la morpholine [6].

I.1.2. Aluminophosphate

Les aluminophosphates possédant la structure chabazite ne font pas partie des matériaux proposés initialement par l'UCC en 1982. Cette structure a été synthétisée initialement à partir de gels contenant des sources inhabituelles de phosphore, comme Al(H₂PO₄)₃, H₁₀P₈O₂₅, en utilisant l'hydroxyde de tétraéthylammonium comme agent structurant [7,8]. La synthèse est néanmoins difficile, le composé obtenu n'étant pas pur et mal cristallisé. En revanche, nous sommes aujourd'hui capable de synthétiser l'AlPO₄-34 pur et très bien cristallisé à partir de sources "classiques" d'aluminium et de phosphore, grâce à l'introduction d'ions fluorures dans le gel de synthèse [9,10].

L'AlPO₄-34 et ses dérivés substitués (MnAPO-34, CoAPO-34...) peuvent être obtenus à partir de nombreux agents structurants comme la morpholine (la plus couramment employée) [10-13], l'isopropylamine [14] ou la pipéridine (employée dans ce travail) [1,9]. Le processus de synthèse représenté à la figure C.1 donne accès à un solide pur et bien cristallisé. Le composé issu de synthèse (AlPO₄-34-SYN) est obtenu après lavage et séchage de la poudre. Le matériau subit ensuite une calcination. Une montée en température (5°C/min) puis un palier de 2 heures à 700°C permettent d'accéder au composé calciné noté AlPO₄-34-CAL (composé non hydraté). Le retour à température ambiante à l'air libre hydrate le matériau. Les molécules d'eau pénètrent dans les canaux libérés de l'agent structurant, donnant l'AlPO₄-34-REH (AlPO₄-34 calciné rehydraté).

Figure C.1 : Schéma de synthèse de l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$ [1]

I.2. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les résultats décrits dans cette partie sont extraits des travaux d'Alain Tuel et coll. [1].

I.2.1. Diffraction des rayons X

a. $\text{AlPO}_4\text{-34-SYN}$

Le spectre de diffraction des rayons X, similaire à celui obtenu par Harding et coll., confirme le réseau de type chabazite. La figure C.2 décrit la structure du composé issu de synthèse avec la morpholine comme agent structurant [15]. Les positionnements des atomes sont issus d'une résolution de structure par méthode de Rietveld sur un spectre de poudre obtenu avec un rayonnement synchrotron.

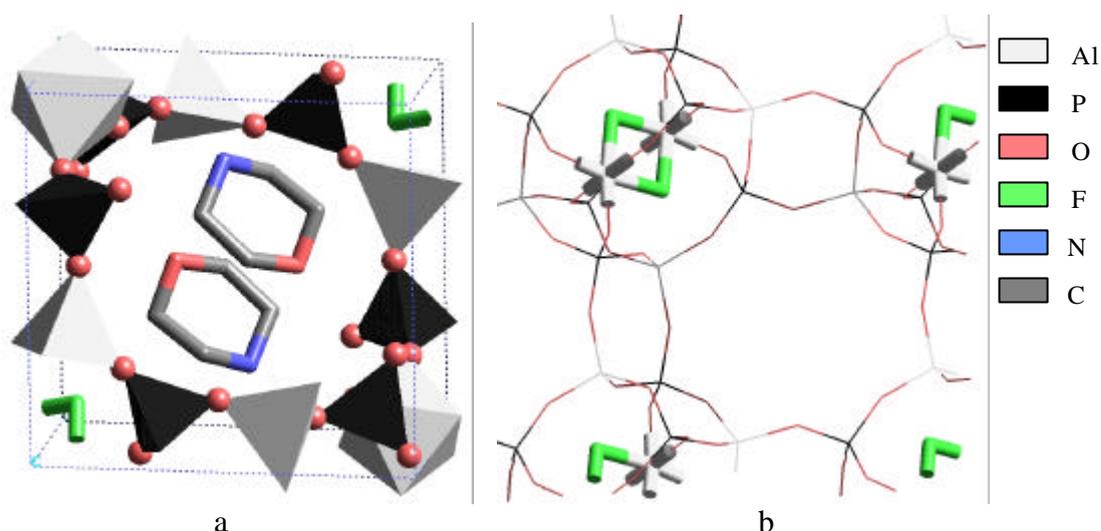


Figure C.2 : AlPO₄-34 issu de synthèse
 a. canaux contenant deux molécules de morpholine
 b. ponts fluorures connectant les deux atomes d'aluminium Al₁ de géométrie octaédrique
 (vue selon l'axe du canal à 8 tétraèdres)

La présence de ponts fluorures provoque une déformation de la symétrie trigonale de la maille et modifie l'environnement des atomes d'aluminium concernés. Le groupe de symétrie est alors $P\bar{1}$ (maille triclinique) et les paramètres de maille sont les suivants :

$$a = 9.333 \text{ \AA}, b = 9.183 \text{ \AA}, c = 9.162 \text{ \AA}, \alpha = 88.45^\circ, \beta = 102.57^\circ, \gamma = 93.76^\circ.$$

L'agent structurant est localisé aux intersections des canaux à 6 et 8 tétraèdres (cf. figure C.3) et forme avec le réseau des liaisons hydrogène N-H---O_{réseau}. Les deux ions fluorures pontés compensent les deux charges positives de l'agent structurant protoné (forme ammonium).

b. AlPO₄-34-CAL

Après calcination, les ponts fluorures et les molécules organiques sont éliminés de la structure. Le nombre d'opérations de symétrie augmente (groupe R3r) et la maille devient rhomboédrique ($a = b = c = 9.414 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 94,61^\circ$). La figure C.3 présente la porosité du matériau calciné.

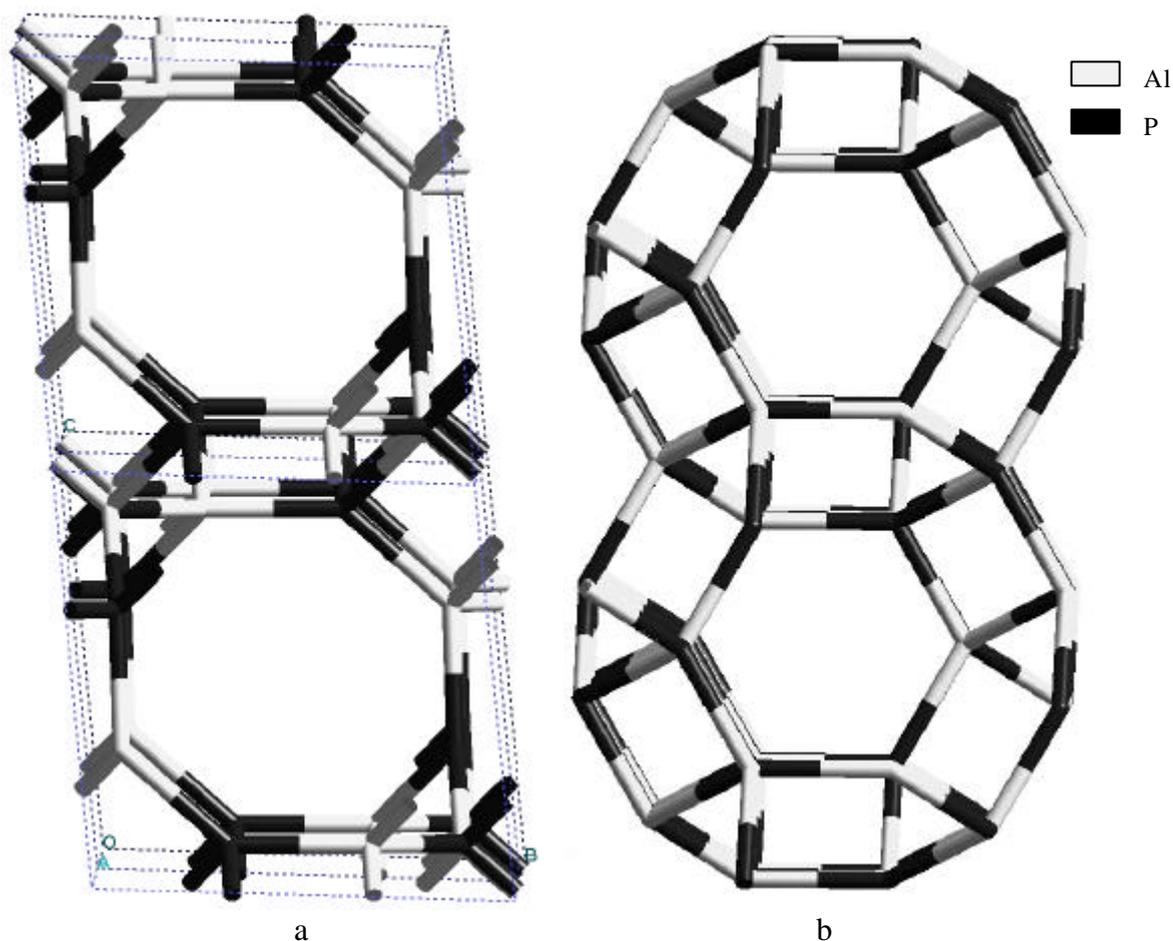


Figure C.3 : vue de la structure calcinée (les atomes d'oxygène sont omis)
 a. selon les axes (100), (010) et (001) : canaux elliptiques à 8 tétraèdres (6.82×6.20 Å)
 b. selon les axes (111), (111) et (111) : canaux circulaires à 6 tétraèdres (diamètre 5.32 Å)

La taille des canaux et la porosité tridimensionnelle justifient les applications de la famille des structures chabazites en tant qu'adsorbants et catalyseurs pour des molécules comme le phénol, le méthanol, l'éthène, le propène, le butène. En effet, ces molécules interviennent dans le processus MTG catalysé par la SAPO-34 et dans la réaction de conversion MTO (Methanol To Olefin) catalysée par les MeAPSO-34 (Me = Ni, Zn, Co, Mg) [16].

c. Phases hydratées

Afin d'assurer la réhydratation complète du matériau, l'échantillon calciné est placé une nuit à 10°C sous air saturé en vapeur d'eau. La poudre est ensuite placée dans un capillaire et maintenue à 10°C dans une enceinte thermostatée pendant la prise du spectre. La figure C.4 présente les spectres de diffraction des rayons X des différentes phases. Le nombre

de pics présents dans le diffractogramme augmente lors de l'hydratation, ce qui indique que la symétrie est plus basse pour la phase hydratée que pour la phase calcinée.

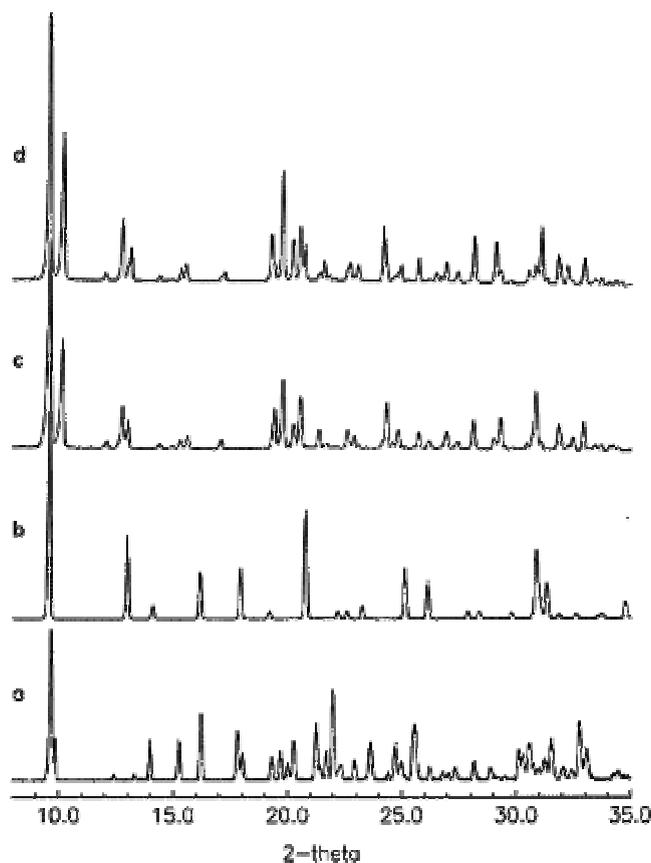


Figure C.4 : spectres de diffraction des rayons X :

a. $\text{AlPO}_4\text{-34-SYN}$, b. $\text{AlPO}_4\text{-34-CAL}$, c. $\text{AlPO}_4\text{-34-REH}$ phase B, d. $\text{AlPO}_4\text{-34-REH}$ phase A

La présence de pics fins et résolus après hydratation est inhabituelle pour les aluminophosphates. Elle est due en partie à l'excellent taux de cristallinité du matériau. Une comparaison détaillée des spectres de diffraction ainsi qu'un suivi en température a permis de distinguer deux phases hydratées [1] :

- une phase B pour les basses températures (observée pour des températures comprises entre 10 et 23°C),
- une phase A qui apparaît pour les températures qui précèdent la déshydratation (entre 25 et 50°C).

A taux d'humidité constant, ces transformations sont indépendantes du temps et ne sont fonction que de la température. De plus, le processus hydratation / déshydratation est parfaitement réversible et n'affecte pas la cristallinité de l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$.

I.2.2. Analyse thermogravimétrique

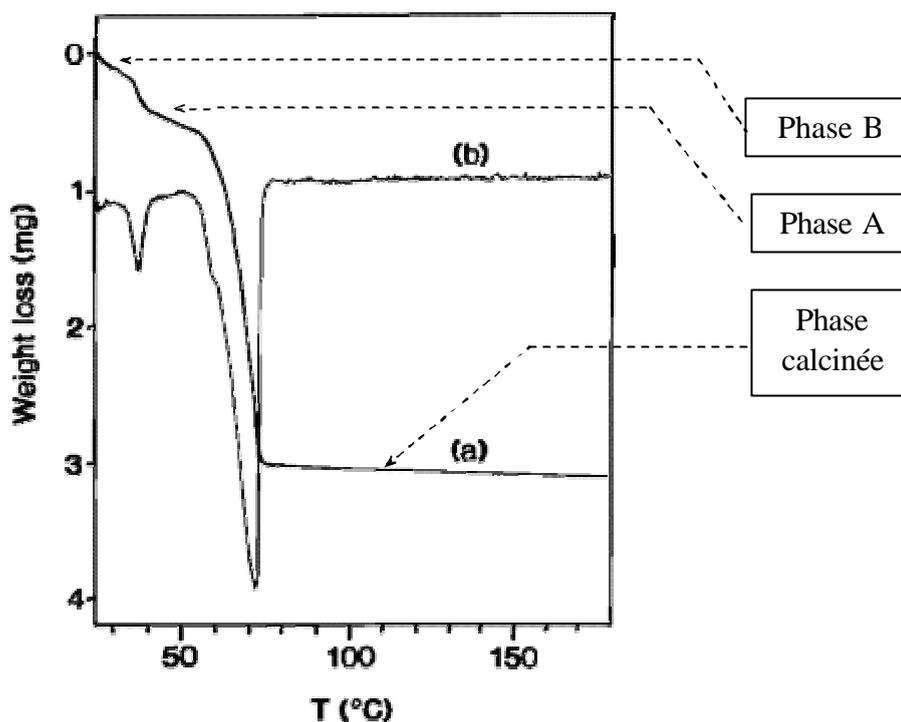


Figure C.5 : Analyse ATG (a) et ATD (b) de l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$ calciné réhydraté

La figure C.5 reprend les courbes ATD et ATG de l' $\text{AlPO}_4\text{-34-REH}$. Cette analyse confirme la présence de deux phases hydratées stables. La courbe ATG montre en effet deux pertes successives. La première, entre 35 et 40°C, correspond au départ d'une molécule d'eau et la seconde, entre 60 et 75°C, peut aussi être associée à la désorption d'eau. La différence de masse de ce second saut, rapportée à la quantité d'échantillon, nous donne 11 molécules d'eau par maille.

Ainsi, la phase B (à basse température) contient 12 molécules d'eau par maille. Elle est appelée phase totalement hydratée. La phase A a un domaine de stabilité restreint et contient seulement 11 molécules d'eau. C'est la phase partiellement hydratée. Dans cette analyse, le composé est complètement déshydraté à 75°C et le profil est en accord avec le suivi par la diffraction des rayons X.

I.2.3. RMN ^{27}Al et ^{31}P

Comme nous l'avons vu dans la partie A, le RMN à l'état solide est un outil très performant pour l'étude des aluminophosphates hydratés. Appliquée à l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$, elle nous donne de nombreuses informations.

Le spectre MAS ^{31}P confirme la baisse de symétrie déjà observée par diffraction des rayons X lors de l'hydratation. En effet, la figure C.6 montre que le massif du phosphore peut se décomposer en cinq signaux d'intensité relative 1:1:1:2:1. Cette déconvolution confirme donc la présence d'au moins 5 (ou probablement six selon la stœchiométrie de la maille) atomes de phosphore non équivalents dans la structure hydratée. Les spectres MAS et 2D-5Q MAS ^{27}Al (figure C.7) présentent trois signaux à 40, 16 et -12 ppm correspondant respectivement aux environnements tétraédrique, pentaédrique et octaédrique. Les intensités relatives 3:1:2 laissent supposer que cinq molécules d'eau sont fortement coordonnées à deux atomes d'aluminium en environnement octaédrique et à un atome en environnement pentaédrique. Les spectres MAS des éléments ^{31}P et ^{27}Al ne présentent aucune modification significative lors de la transition phase A / phase B. Ceci indique donc que la molécule d'eau qui quitte la structure vers 35°C n'est pas coordonnée à un atome d'aluminium de réseau.

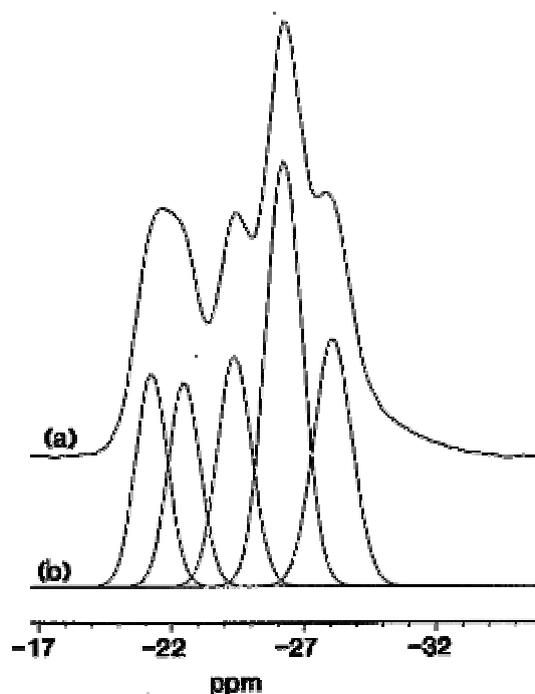


Figure C.6 : Spectre RMN ^{31}P MAS de l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$ réhydraté
a. signal expérimental
b. déconvolution en gaussienne

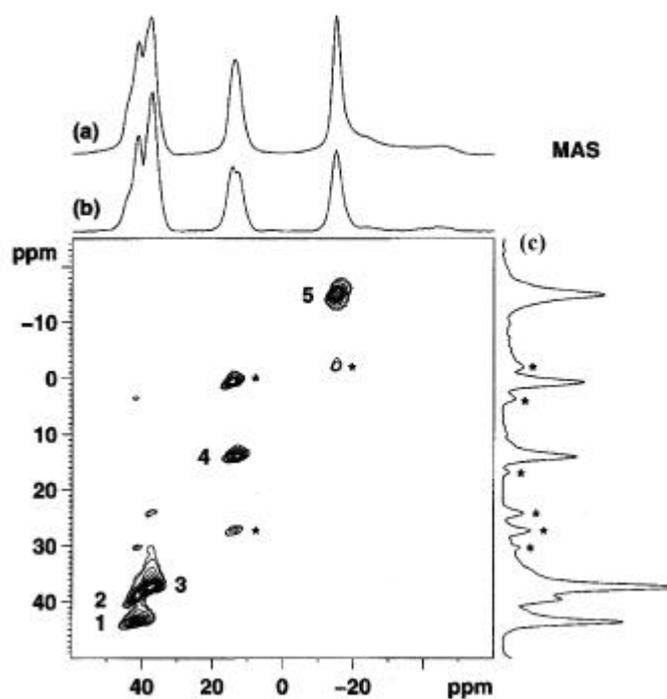


Figure C.7 : Spectres RMN ^{27}Al MAS (a), projection anisotropique 2D-5Q MAS (b) et projection isotropique 2D-5Q MAS (c) de l'AlPO₄-34 réhydraté (les étoiles précisent les bandes de rotation)

Enfin, le spectre RMN ^{27}Al - ^{31}P CP/MAS est décrit à la figure C.8. Outre des précisions sur l'identification des signaux, cette expérience de corrélation hétéronucléaire permet d'avoir des informations sur les proximités spatiales de chacun des atomes et plus particulièrement sur leur connectivité. Un couplage dipolaire entre deux hétéroatomes A et B indique en effet une distance d_{AB} inférieure à 4 Å, qui se traduit généralement par une liaison Al-O-P dans la structure.

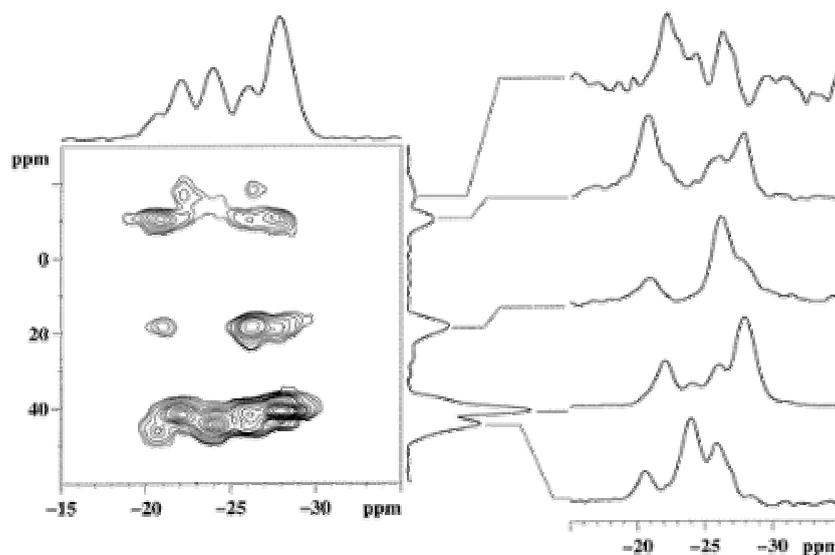


Figure C.8 : Spectre RMN de corrélation ^{27}Al - ^{31}P CP/MAS de l'AlPO₄-34-REH

Toutes ces informations peuvent être regroupées afin de permettre une résolution de structure par méthode de Rietveld.

I.2.4. Résolution de structure

Une indexation des spectres est réalisée sur les deux phases hydratées. Elle permet d'accéder à la symétrie (triclinique) et aux paramètres de maille (tableau C.1).

Tableau C.1 : Paramètres de maille des phases A (haute température) et B (basse température)

Structure	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Phase A	9.010	9.279	9.584	95.23	104.93	95.33
Phase B	9.026	9.338	9.508	95.08	104.08	96.59

Les deux mailles restent proches de la maille rhomboédrique de la structure calcinée. Les distorsions de la structure apportées par la réhydratation sont faibles. La géométrie de l'AlPO₄-34-CAL est donc utilisée comme point de départ de la méthode de Rietveld avec des modifications sur la géométrie des atomes d'aluminium octaédriques et pentaédriques (déterminés par RMN). Les molécules d'eau, déduites de l'analyse thermogravimétrique, sont aussi insérées dans la maille.

Une série d'expériences de diffraction a montré que la phase A avait un faible domaine de stabilité et était très sensible aux conditions d'adsorption / désorption de l'eau. Au cours de l'analyse, ces conditions ne sont pas suffisamment stables. Ceci entraîne le déplacement des pics de diffraction, rendant impossible la détermination complète de la structure de l'AlPO₄-34 partiellement hydraté. Par contre, la phase B complètement hydratée peut être représentée (figure C.9) [1]. La méthode de Rietveld permet de positionner non seulement les atomes d'oxygène des molécules d'eau liées, responsables du changement d'environnement des atomes d'aluminium, mais aussi les atomes d'oxygène des molécules d'eau "libres". Cependant, les facteurs de température, issus de l'optimisation et reliés à l'incertitude sur la détermination, restent élevés.

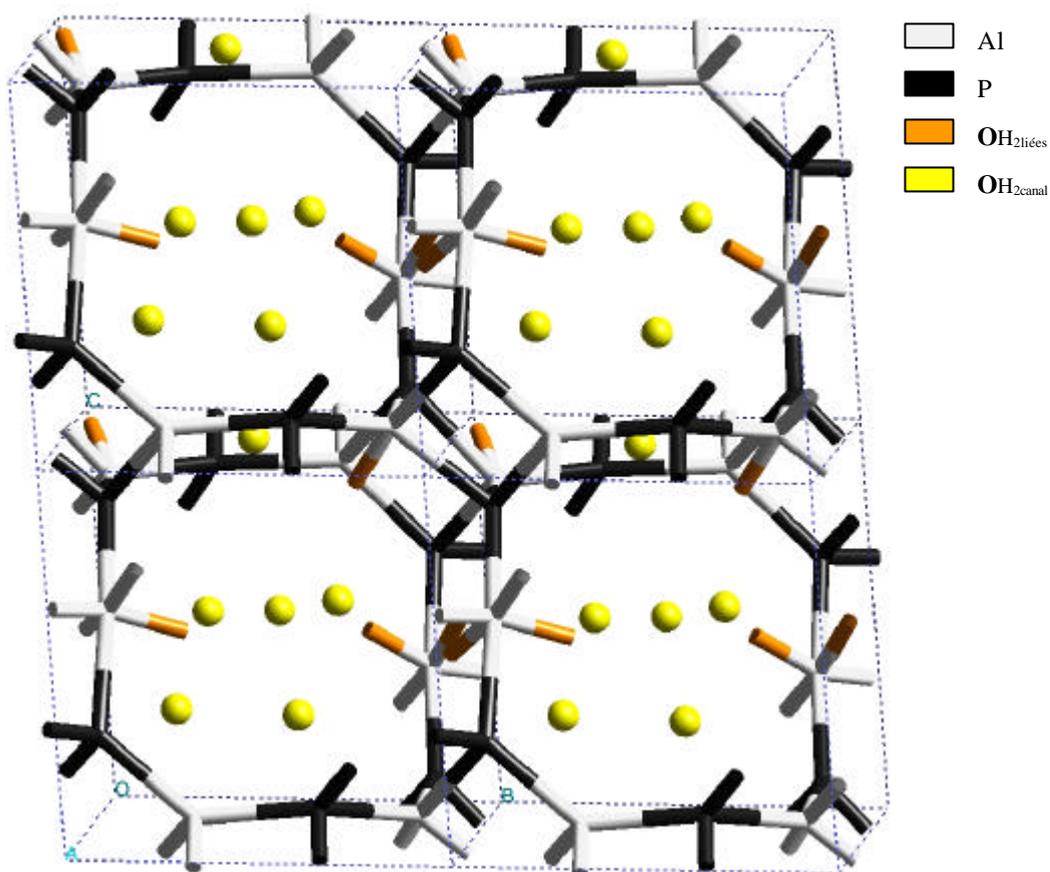


Figure C.9 : 4 mailles élémentaires de l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$ phase B contenant 12 molécules d'eau (les atomes d'oxygène de la charpente et les atomes d'hydrogène sont omis) : six molécules d'eau sont considérées comme liées à deux atomes d'aluminium octaédriques, à un atome d'aluminium pentaédrique et à un atome d'aluminium qui conserve une géométrie tétraédrique (liaison $\text{Al-OH}_2 = 2.5 \text{ \AA}$)

Le résultat de cette approche nous amène donc à supposer l'existence d'un agrégat d'eau au sein de la porosité de la structure chabazite. Concernant les 5 molécules d'eau liées, les liaisons Al-OH_2 mesurent environ 2 \AA . Une sixième molécule se positionne dans le double cycle à six tétraèdres en formant une liaison $\text{Al} \cdots \text{OH}_2$ de 2.5 \AA . Cette liaison n'est pas suffisamment forte pour modifier la coordination de l'atome d'aluminium, comme nous pouvons le voir sur le spectre RMN ^{27}Al . Les six dernières molécules se situent dans le canal à 8 tétraèdres.

I.3. BILAN

Grâce à tout un ensemble de résultats expérimentaux complémentaires, la structure complètement hydratée a été résolue. L' $\text{AlPO}_4\text{-34}$ devient le seul aluminophosphate sur lequel

autant d'informations sont accessibles sur les interactions AlPO₄ / H₂O. Et pourtant, de nombreuses questions restent en suspens :

- Comment expliquer le processus de déshydratation observé en ATG ?
- Pourquoi l'environnement des atomes d'aluminium semble-t-il identique entre les phases A et B ? Est-ce par conséquent une molécule d'eau du canal non liée qui part lors de la première étape de désorption ?
- Quelle est la géométrie de la phase A ?
- Quelle est la nature des interactions AlPO₄ / H₂O ?
- Quel est le mécanisme d'hydratation ?

Autant d'interrogations soulevées par l'approche expérimentale qui motivent une étude théorique.

II. Static and molecular dynamics approaches of AlPO₄-34 from first principles calculations*

* Cette partie reprend l'article suivant :

G. Poulet, P. Sautet, A. Tuel, J. Phys. Chem. B 106, 8599 (2002)

Ab initio density functional theory (DFT) has been used to study the microporous aluminophosphate AlPO₄-34 (**CHA** topology) in the calcined dehydrated and rehydrated forms. DFT calculations allowed us first to reproduce experimental observations obtained by X-ray diffraction, solid-state NMR and thermal analysis and then to obtain a better understanding from dynamical simulations of the structure modifications occurring during hydration of the calcined material.

The method and simulation tools were first calibrated on calcined, never-hydrated, AlPO₄-34. After complete relaxation, the structure was in excellent agreement with the experimental ones. A static approach of the fully hydrated material (with 12 H₂O per unit cell) did not lead to a unique structure but to various polymorphs, differing essentially by the position of the water molecules. A more realistic molecular dynamic approach confirmed that at room temperature some of the water molecules show large oscillations in the framework and even diffuse within the pores of the aluminophosphate. A combination of structure resolution by Rietveld refinement and molecular dynamics has been proposed to define an average structure and its structural behaviour. From the calculated binding energies, the hydration mechanism takes place in one step without the formation of a stable intermediate phase.

A structure for the partially hydrated compound (11 H₂O per unit cell) has been determined on the basis of energetic, geometrical and experimental arguments.

II.1. INTRODUCTION

Zeolites are compounds that are now widely used as catalysts in petroleum chemistry, especially for the catalytic cracking. In 1982, Flanigen and co-workers [17] discovered a novel class of crystalline microporous aluminophosphates consisting of tridimensional networks of AlO₄⁻ and PO₄⁺ tetrahedra connected by shared oxygen atoms. Their structures and consequently their properties are similar to zeolites. Microporous aluminophosphates (abbreviated as AlPO₄-n, n referring to a structure type) have now drawn

considerable attention due to their potential to act as heterogeneous catalysts and molecular sieves [18,19]. They are generally prepared under mild hydrothermal conditions at specific pH values from gels containing sources of aluminum, phosphorus and organic molecules acting as structure-directing agents. Various structures with different pore sizes and architectures can be created by changing reagents or experimental conditions such as the gel composition, the crystallization temperature, or the crystallization time [20,21].

Many materials have been derived from AlPO_4 -n by substitution of several elements for framework cations. Among them, MeAPO materials (Me = Co, Ti, Mn) [22] show interesting catalytic activities in the oxidation of organic molecules thanks to the possibility for the incorporated elements to change their oxidation state reversibly without leaving the microporous framework. The family of silicoaluminophosphates (or SAPO) compounds are also of particular interest for their acidic properties [23,24].

The channels of as-made aluminophosphates are generally filled with organic molecules, and this prevents water molecules from interacting with the hydrophilic structure. In most cases, the organic molecules can be removed by calcination of the as-made product in air at high temperatures without degradation of the microporous structure. When the calcined compound is contacted with air at room temperature, water molecules penetrate the channels and can modify the coordination of framework aluminum species [25-30]. This change in coordination (generally from 4 to 5 or 6 by addition of one or two water molecules) is often accompanied by a reversible structure deformation. The framework modifications depend not only on the structure of the aluminophosphate but also on its composition, MeAPO and SAPO [22,31,32] materials reacting differently from pure AlPO_4 systems [28-30,33-35]. Structural changes occurring upon hydration of aluminophosphate frameworks are not well understood. Nevertheless, their knowledge could have a practical impact because they usually modify the pore size and can have consequences on catalytic or separation properties.

Unfortunately, structural studies of calcined rehydrated AlPO_4 -n materials are scarce. One of the reasons is that the peaks in the X-ray diffraction patterns of rehydrated compounds tend to be broad, so structure analysis using Rietveld refinement technique is difficult [1,35]. Theoretical methods could thus be an alternative to experimental techniques.

Since 1990's, ab initio computational tools have been used to study AlPO_4 -n materials. Van Beest et al [36] have performed ab initio calculations on a small cluster $(\text{H}_4\text{SiO}_4)^*$ to parameterize an interatomic potential of the Buckingham form. They obtained results on quartz and berlinite structures**. A consistent molecular mechanics force field has

* La paramétrisation du potentiel de Van Beest a été développée en utilisant les clusters H_4MO_4 (M = Al, Si, P).

** Gale et Henson ont proposé un champ de forces de meilleure qualité pour ce type de matériaux : J.D. Gale, N.J. Henson, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 90, 3175 (1994).

been developed by De Vos Burchart et al. [37] for aluminophosphate structures such as AlPO₄-5, -18, -21, -25, -35, -37, VPI-5 and berlinite. Energetics of Si island formation in SAPO-5 and SAPO-34 molecular sieves has been studied by Sastre et al [38]. Calculations were performed by interatomic potentials and a shell model was used to simulate the polarizability of the oxygen atoms. Thernath et al* [39] have made ab initio simulations (based on density functional theory) of water adsorbed in SAPO-34 with the GGA exchange correlation functional of Perdew and Wang. Raman spectroscopy, thermogravimetry, and NMR along with Electronegativity Equalization Method (EEM) – Monte-Carlo calculations have been used by Knops-Gerrit et al [40] to elucidate the properties of water in Metavariscite, AlPO₄-H3, AlPO₄-8, and VPI-5.

The aim of the present work is to combine DFT calculations with experimental data to study the structure modifications occurring during hydration of AlPO₄-34 (or AlPO₄-CHA for chabazite topology [7,8]), for which a reasonably large ensemble of experimental information is known. Figure C.3 presents its zeolites-type structure with a tridimensional network of six and eight-member-rings channel. The structure of this microporous compound remains intact upon calcinations, but it distorts dramatically, though in a reversible way, in the presence of water. Following these structural changes by in situ Xray diffraction (figure C.4) revealed that two stable rehydrated phases, with 12 and 11 water molecules per unit cell actually exist [1]. Both the dehydrated and fully hydrated structures (with 12 water molecules) are known [1,11,15,41]. Thus, a direct comparison between experimental and optimized structures for the two types of structures will be possible. Another advantage of this compound is that a large number of test calculations could be performed because of the relatively small number of atoms per unit cell (36 and 72 atoms for the dehydrated and fully hydrated structures, respectively). In this paper, a structural comparison and an energetic study will be presented on the dehydrated and both the fully and incompletely hydrated forms of AlPO₄-34.

II.2. COMPUTATIONAL METHODS

The total energy and structure of the various forms of AlPO₄-34 defined in the introduction were determined using the Vienna ab initio Simulation Program (VASP) [42-46]. This code solves the Kohn-Sham equation of density functional theory for periodic systems, developing the one-electron wave function on a basis set of plane wave. The density functional was parameterized in the local-density approximation (LDA), with the exchange-correlation functional proposed by Perdew and Zunger [47] and corrected for

* ainsi que Jeanvoine et al. [56,57]

nonlocality in the generalized gradient approximation (GGA) using the formulation of Perdew and Wang [48,49]. The electron-core interactions were described by ultrasoft pseudopotential [50,51], which allows us to use a relatively small cutoff of $E_c = 500$ eV for the static approach and 400 eV for dynamic one. With the highest value (500 eV), the problems related to the incompleteness of the plane wave basis (Pulay Stress [52]) are avoided for the static optimization of the crystal cell. The projector-augmented wave method [53,54] has also been recently tested on our dehydrated and hydrated structures. The geometry changes were not significant (less than 1% in cell parameters, less than 0.01 Å in distance and 1° in (Al–O–P) angles). Then, even if we checked all our results with this more precise approach, our discussion is based here on the results obtained with ultrasoft pseudopotential. Brillouin-zone sampling has been performed with a grid of 1×1×1 or 2×2×2 special k points according to the Monkhorst-Pack scheme [55]. We checked that Γ -point calculations are sufficiently precise to obtain converged structures. Two convergence criteria are used. The ionic relaxation is terminated with a change in the total free energy smaller than 10^{-4} eV and atomic forces lower than 0.03 eV. Å⁻¹. A conjugate-gradient is used to relax the ions into their optimum structure. This code has been already used on zeolite-like compounds similar to AlPO₄-n [56-58] and water adsorption on calcium oxide and fluoride surfaces [59], yielding results in good agreement with experimental data.

As proposed by Jeanvoine et al. [56], complete structural relaxation was decomposed in several steps. First, the additional hydrogen atoms were relaxed (only for the hydrated structure). Then, a series of relaxations was performed to optimize all of the fractional atomic coordinates, the cell being fixed*. Finally the cell shape and volume were allowed to change, together with all atomic coordinates.

Fixed-volume molecular dynamics** runs were conducted in simulated canonical ensemble using the algorithm of Nosé [60,61]. A Verlet velocity algorithm [62] is used to integrate Newton's equations of motion with a time step of 0.5 fs. They were performed at 300 or 400 K for periods ranging from 1 to 3 ps. A maximum temperature of 800 K was used for simulated annealing calculations. Then, the temperature was slowly decreased until 300 K to allow the system to change the hydrogen-bond network and to explore larger regions of the phase space during a trajectory of 2.5 ps [57].

Hydrogen-bond interactions have a great importance for the structure and stability of AlPO₄-n. Many experimental and theoretical studies were performed on this interaction [63-67]. The reliability of the considered DFT approach using the PW91 exchange-correlation functional was tested on the water dimer. The geometric and binding energetic results (23.4

* Tous les paramètres de la maille sont alors fixés.

** Les dynamiques moléculaires sont de type Born Oppenheimer.

kJ.mol⁻¹) are in good agreement with experimental values and recent theoretical studies, which validates the selected functional [68-70].

CaRIne crystallography software [71] was used to simulate X-ray powder diffraction patterns of the different forms of AlPO₄-34. The validity of the simulation program was evaluated on the calcined dehydrated and rehydrated AlPO₄-34, for which the simulated X-ray powder pattern was compared with the experimental one. No significant differences were observed between the two patterns, thus implying that CaRIne is adapted to the study of our compounds.

II.3. RESULTS AND DISCUSSION

II.3.1. Dehydrated AlPO₄-34

The first structure optimizations were performed on calcined dehydrated AlPO₄-34. Because the experimental geometry of this aluminophosphate is known from Rietveld refinement of the X-ray powder diffraction pattern, this system was used as a reference for our calculations, principally as a test of the approximations.

The relaxed structure is shown in annexe C.1. Comparison with the experimental structure was made by calculating the atomic displacement between the two structures. The average translation and rotation of the cell was first corrected. To compensate for changes in the unit cell volume, variations (Δx , Δy , Δz) of the crystallographic coordinates were calculated and combined in an atomic displacement using average cell parameters*. The calculated values are in excellent agreement with the experimental ones. The largest deviation is 0.06 Å for a group of equivalent oxygen atoms (O₁₉₋₂₄).

The simulated X-ray diffraction patterns of experimental and optimized dehydrated AlPO₄-34 are given in figure C.10 and a quantitative comparison of respective geometric values is reported in table C.2. The two patterns are perfectly correlated. The only significant difference is that peaks for the calculated structure are slightly displaced towards large angle values. This is explained by a well-known tendency of DFT-GGA to slightly overestimate atomic distances and cell volume. As a result, distances in the reciprocal space are decreased and the diffraction angle increases. As seen from table C.2, the overestimation of bond distances does not exceed 1%.

* Il s'agit de la moyenne des vecteurs de maille.

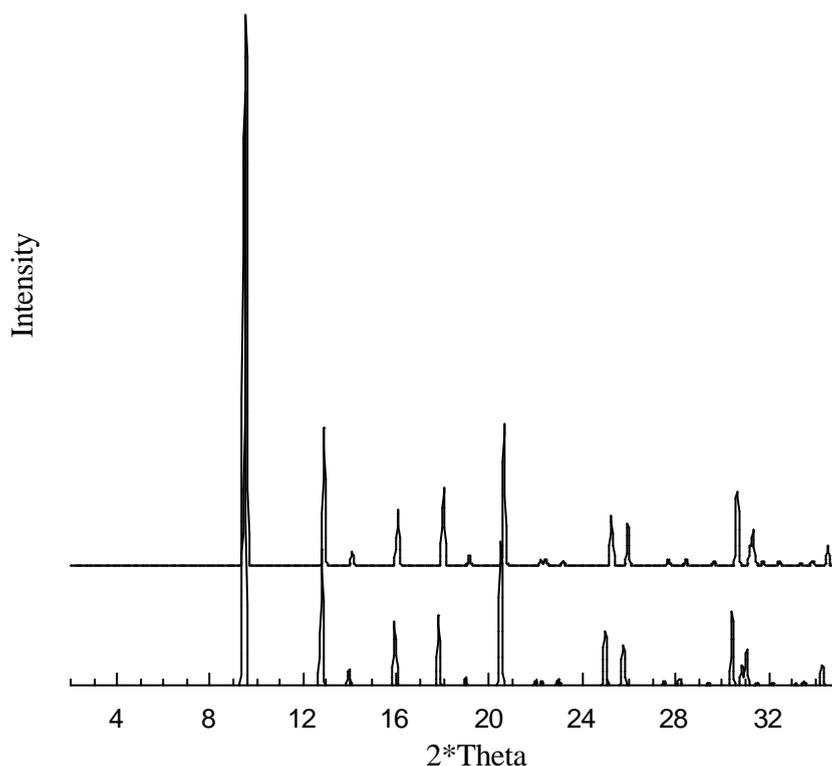


Figure C.10: Simulated X-Ray powder diffraction patterns of experimental and optimized dehydrated AlPO₄-34

- (a) simulated X-ray powder diffraction pattern of the optimized with VASP structure
 (b) simulated X-ray powder diffraction pattern of the experimental structure
 (on the basis of coordinates and cell-parameters obtained by Rietveld refinement)

Table C.2: Quantitative comparison of geometric values between experimental and optimized dehydrated AlPO₄-34

Unit cell	Experimental	Optimized with VASP
Volume (Å ³)	825.7	833.0
Average quadratic difference (Å) (max)		0.033 (0.061)
Al—O distance (Å) (extreme values)	1.739	1.738 / 1.747
P—O distance (Å) (extreme values)	1.519	1.530 / 1.539
(Al—O—P) angle (°) (extreme values)	149.5 / 150.0	146.5 / 150.5

Although no symmetry has been imposed during optimization, only a very little dispersion of the (Al—O—P) angle and bond lengths (less than 0.01 Å for Al—O and P—O bonds) is observed for the dehydrated structure (cf. table C.2).

Therefore, preliminary results obtained on dehydrated AlPO₄-34 are very promising and show that the method can be applied to the more complex hydrated structures.

II.3.2. Fully hydrated AlPO₄-34

AlPO₄-34 is one of the microporous aluminophosphates for which the structure of the calcined rehydrated material could be determined by Rietveld refinement of the powder diffraction pattern. Actually, all atomic coordinates are known except those of water hydrogen

atoms. Consequently, this study will also confirm the ability of DFT calculations to describe structures in which hydrogen-bond interactions play an important role [56,57,59].

a. Optimization of the structure

The fully hydrated AlPO₄-34 contains 12 water molecules per unit cell. Because the positions of hydrogen atoms are not known from X-ray diffraction, 21 different initial structures were randomly generated. First, relaxations were performed from these 21 initial sets, allowing the hydrogen atoms to move. The four relaxed structures with the lowest total energy were then kept, and a full relaxation was thus allowed. The different steps and the corresponding energies are summarized in table C.3, while the lowest energy structure (denoted "O_{final}") is described in annexe C.2. Two different types of water molecules are present in the channels. Six water molecules directly interact with framework Al atoms (H₂O_{framework}), while the six remaining ones interact only with other water molecules or framework oxygens by hydrogen bonds (H₂O_{non-framework}) (see figure C.11). The framework water molecules are directly connected to the framework by an Al–O bond shorter than to 2.5 Å. The corresponding hydrogen atoms form hydrogen bonds with framework oxygens.

Table C.3: Energy evolution of the best four structures among a set of 21 generated with random hydrogen coordinates

Step 1: Complete relaxation of all atoms, Step 2: Complete relaxation of all atoms and cell parameters.

Step 3: Structures obtained after an initial increase of cell volume by 3 % followed by a complete relaxation.

Index of the structure	Step 1		Step 2			Step 3		
	Energy (eV)	Energy (eV)	Unit cell volume (Å ³)	Average atomic displacement on 36 framework atoms (Å) (maximum)	Average atomic displacement on the 48 atoms (Å) (maximum)	Energy (eV)	Unit cell volume (Å ³)	
0	-448.145	-448.300	788.0	0.142 (O ₁₉ : 0.324)	0.224 (O ₄₆ : 0.882)	-448.547	798.9	➤ O _{final}
8	-448.092	-448.289	791.5	0.146 (O ₁₉ : 0.314)	0.227 (O ₄₆ : 1.035)	-448.320	798.2	➤ 8 _{final}
11	-448.139	-448.243	780.0	0.148 (O ₂₆ : 0.369)	0.249 (O ₄₇ : 0.822)	-448.286	793.5	➤ 11 _{final}
17	-448.071	-448.294	794.5	0.160 (O ₂₂ : 0.347)	0.230 (O ₄₆ : 0.763)	-448.327	801.6	➤ 17 _{final}

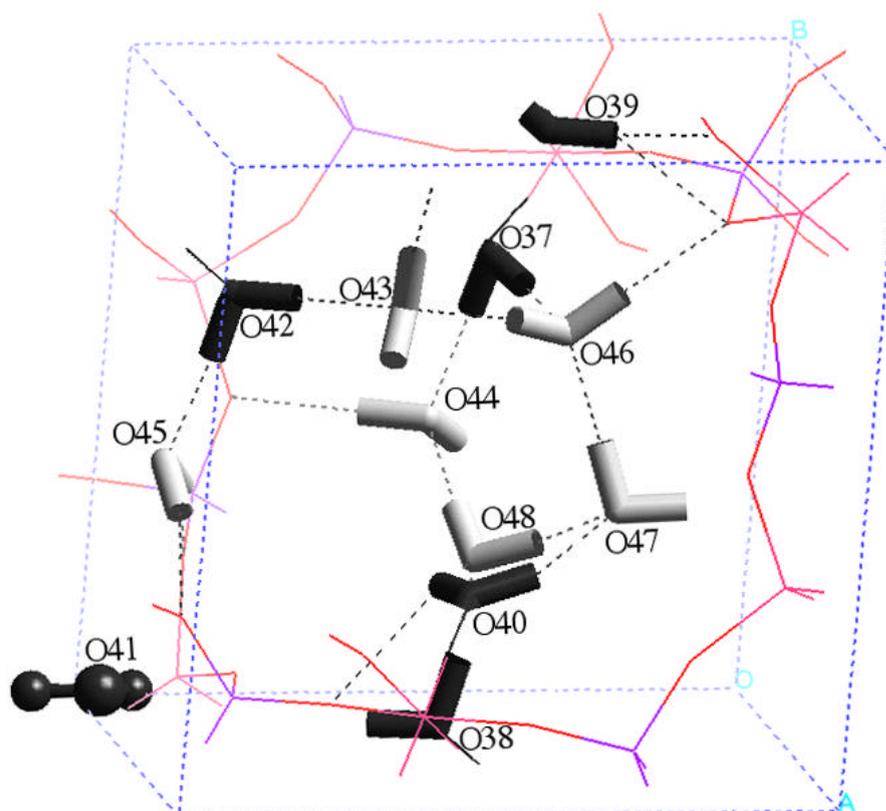


Figure C.11: Fully hydrated AlPO₄-34 and H-bond network: (dark gray) framework water molecules; (light gray) nonframework water molecules. The water molecule number 41 is drawn in “ball-and-stick”. Hydrogen bonds are represented by a dashed line.

Clearly, after complete relaxation (step 2), four structures were found with very similar energies. They differ in the precise connectivity of the hydrogen bond network. The average atomic displacement between each of these four optimized structure and the experimental data are given in table C.3 (step 2). The deviation is small for framework atoms (average 0.16 Å with a maximum of 0.4 Å), whereas very significant displacements are obtained for the oxygen atom of one of the water molecules (up to 1.04 Å). One difficulty of the optimization is that it can lead to metastable structures. Two methods have been used to go beyond these first steps. In the first one, a larger unit cell volume has been imposed, relaxing atomic coordinates, followed by a new complete optimization. The second approach is molecular dynamics to explore the mobility of the various species.

a.1. Static study

In the last step of the optimization, we have imposed an increase in cell volume by 3 % for structures “0”, “8”, “11” and “17”. A larger cell volume decreases the interaction between the water molecules and hence favors potential conformation changes. After

optimization, the volume was relaxed. The corresponding energies and unit cell volumes are listed in table C.3, step 3.

The stabilization is significant only for the structure "0_{final}", which becomes 250 meV more stable than the others, that is, 21 meV per water molecule. The modifications take place mainly in the position of the hydrogen atoms, that is, the nature of the hydrogen bond network. Structural changes in structures "8", "11" and "17" are negligible. Figure C.12 compares the most stable structure "0_{final}" with a less stable one, in the present case "8_{final}". These two structures show that the largest differences are mainly due to hydrogen atoms of nonframework water molecules (especially O₄₇ and O₄₈).

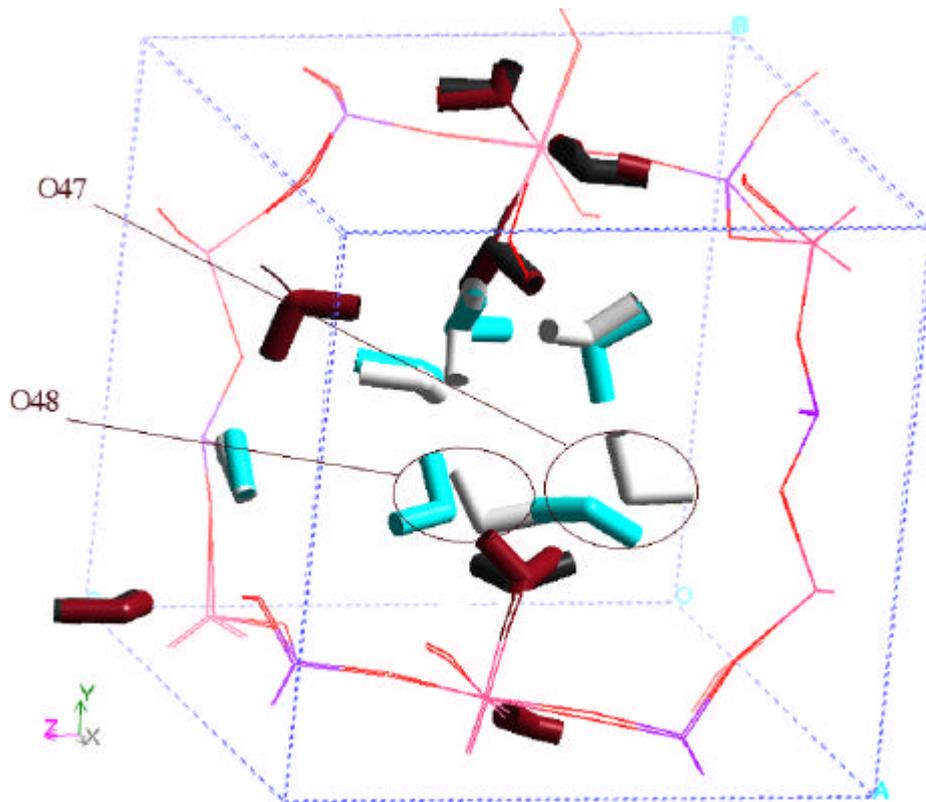


Figure C.12: "0_{final}" and "8_{final}" unit cells superposition

Table C.4 compares different structural parameters between the most stable "0_{final}" and the experimental structure, while figure C.13 superposes their X-ray powder diffraction patterns.

Table C.4: Quantitative comparison of geometric values between experimental, best optimized fully hydrated AlPO₄-34 ("O_{final}") and average structure from molecular dynamics

Unit cell		Experimental		Optimized with VASP		Average structure from molecular dynamics	
Volume (Å ³)		766.5		798.9		788.0	
Average atomic displacement (Å)				for 36 atoms ⁽¹⁾ : 0.156 (max: O ₃₂ = 0.356) for 48 atoms ⁽²⁾ : 0.283 (max: O ₄₇ = 1.527)		for 36 atoms ⁽¹⁾ : 0.155 (max: O ₂₂ = 0.358) for 48 atoms ⁽²⁾ : 0.525 (max: O ₄₄ = 3.462)	
		O _{framework}	O _{water}	O _{framework}	O _{water}	O _{framework}	O _{water}
Al—O distance (Å)	AlO ₄ ⁽³⁾ (2 ; 5)	1.700 / 1.750		1.725 / 1.778		1.719 / 1.764	
	AlO ₅ ⁽⁴⁾ (1 ; 4)	1.725 / 1.767	1.99 / 2.51	1.747 / 1.888	1.98 / 2.21	1.747 / 1.859	1.98 / 2.54
	AlO ₆ ⁽⁵⁾ (3 ; 6)	1.782 / 1.852	1.99 / 2.05	1.840 / 1.927	1.98 / 2.02	1.812 / 1.853	1.94 / 2.04
	difference max (%)			7	13	5	3
P—O distance (Å) (extreme values)		1.485 / 1.554		1.498 / 1.576		1.498 / 1.566	
(Al-O-P) angle (°)	AlO ₄ ⁽³⁾ (2 ; 5)	137.2 / 146.5		133.9 / 151.8		132.5 / 152.0	
	AlO ₅ ⁽⁴⁾ (1 ; 4)	136.8 / 156.2		125.4 / 159.4		128.6 / 156.8	
	AlO ₆ ⁽⁵⁾ (3 ; 6)	134.5 / 155.5		142.4 / 158.9		140.9 / 158.3	

(1): Only framework atoms (6 aluminum, 6 phosphorus and 24 oxygen atoms).

(2): 36 framework atoms + 12 oxygen atoms of water molecules.

(3): 4-coordinated Al atom (four framework oxygens).

(4): 5-coordinated Al atom (four framework oxygens and one water molecule).

(5): 6-coordinated Al atom (four framework oxygens and two water molecules).

The agreement is not as good as for the dehydrated structure, with a larger average atomic displacement between experimental and theoretical structures (0.28 Å). This is mainly due to the displacement of water molecules. However, in this static approach, even if the various environments of aluminum atoms are correctly described, the framework interatomic distances are somewhat overestimated. For most of the cases, the deviation is lower than 4 %, except for two distances, Al₄—O₃₇ and Al₁—O₃₁, which are, respectively, overestimated by 7 % and 6 % in the calculation. For the Al—O distance between aluminum and coordinated water molecules, the situation is very contrasted. The deviation between experiment and theory is small (2 %) for five of the six, while it is very large (13 %) for one pentacoordinated aluminum (Al₁—O₄₁). The oxygen atoms of the water molecules are those for which the position is known with the most uncertainty according to the resolution of the structure by Rietveld refinement [1]. A mixture of structures (polymorphism of hydrated aluminophosphates) cannot be excluded. Rotations of the water molecules (keeping oxygen atoms fixed) are indeed not observable by experimental data, and they modify completely the hydrogen-bonds network, that is, the energy (cf. table C.3 and figure C.12). The small differences observed between the experimental X-ray powder diffraction pattern and that of the optimized structure "O_{final}", principally for $\theta > 25^\circ$, might be due to the simultaneous presence of different structures in hydrated AlPO₄-34. However, the good correlation for angles lower than 25° suggests that these structures are certainly close to "O_{final}" (cf. figures C.13a and C.13b).

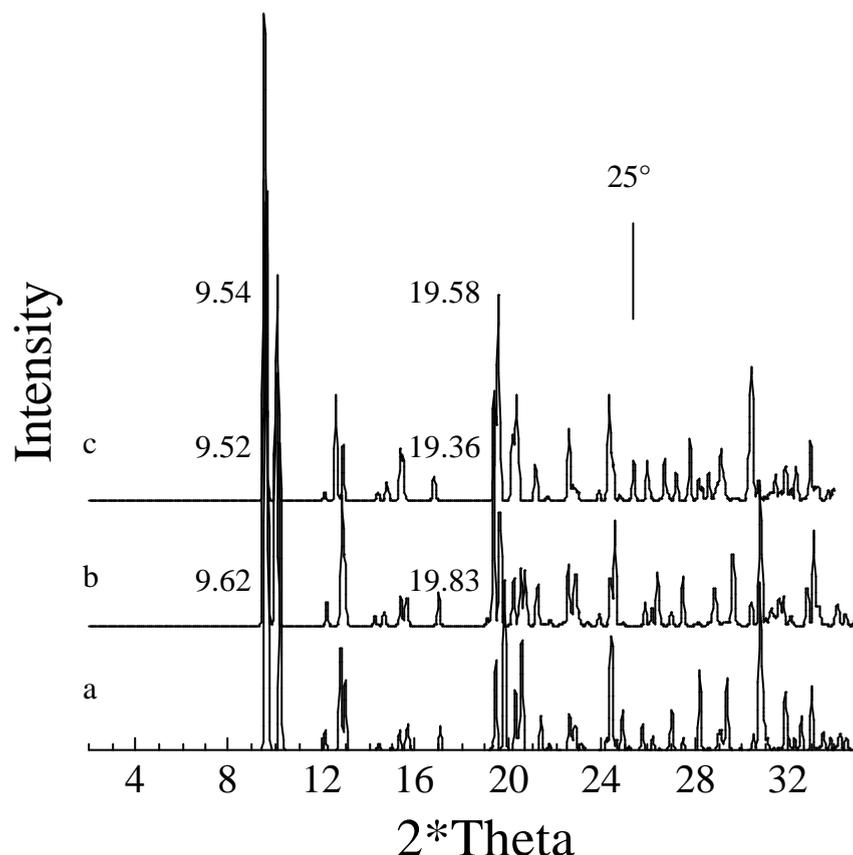


Figure C.13: X-ray powder diffraction patterns of experimental and optimized fully hydrated AlPO₄-34:

- (a) simulated X-ray powder diffraction pattern of the experimental structure (on the basis of coordinates and cell-parameters obtained by Rietveld refinement);
- (b) simulated X-ray powder diffraction pattern of the optimized with VASP structure (“O_{final}”);
- (c) simulated X-ray powder diffraction pattern of a mixture of 40 structures extracted from molecular dynamics (from 0.5 to 2.5 ps)

One important remark concerning the hydrated structures is that the experimental and optimized unit cells contracts upon hydration of the calcined structure (from 825.7 to 766.5 Å³ and from 833.0 to 798.9 Å³, for the experimental and optimized cells, respectively). The set of water molecules forms a network of strong hydrogen bonds responsible for this reduction of the volume. The water molecules are also responsible for the lower symmetry as compared to the dehydrated cell (change from R3r to P1 symmetry group).

a.2. *ab initio* molecular dynamics study

To better understand the polymorphism of hydrated structures, it is important to estimate the mobility of some of the water molecules. Molecular dynamical displacements can be suggested from the values of isotropic displacement parameters (published by Tuel et al [1]), which convey the idea of large oscillations of framework or nonframework water molecules. This was studied with an *ab initio* molecular dynamics approach.

A simulated annealing procedure can be used to explore in a more exhaustive way the polymorphic configurations of the hydrated aluminophosphate. The structure was heated to 800 K for 0.2 ps and then cooled to 300 K for a total trajectory of 2.5 ps. After thermalization at 300 K, three types of characteristic behaviors can be underlined for the water molecules: some show just small oscillation around an equilibrium position (such as framework (H₂O)₄₀ in figure C.14), others present oscillation with large amplitude (> 1 Å for (H₂O)₄₁), while some molecules diffuse in the channel with displacement up to 3.2 Å in 2.5 ps.

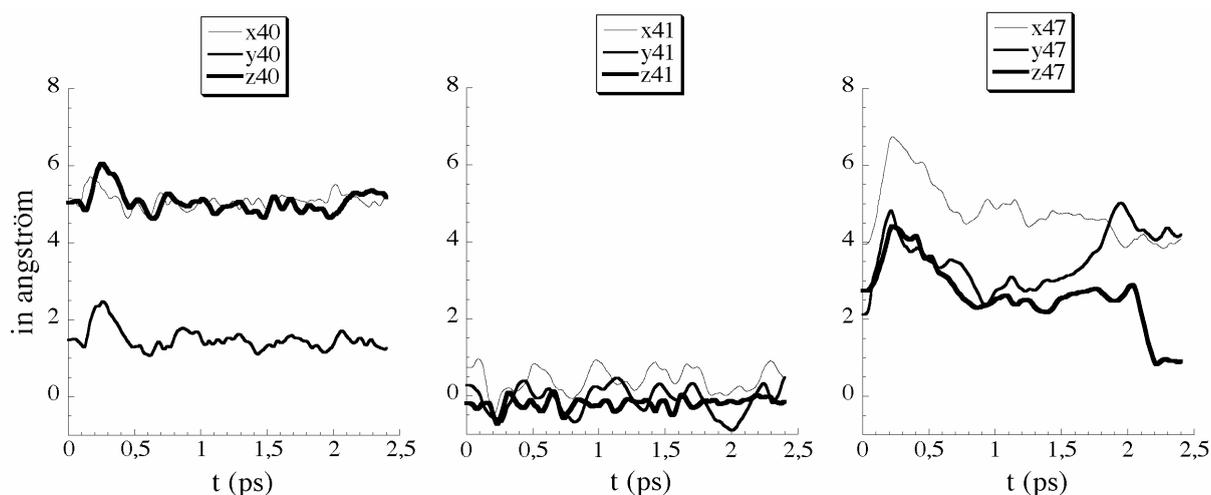


Figure C.14: Evolution of atomic Cartesian coordinates of O₄₀, O₄₁ (framework water molecules), and O₄₇ atoms (nonframework water molecule) in a simulated annealing simulation (final temperature of 300 K)

These results give insight in the mobility of water molecules in the micropores of the aluminophosphate. Framework water molecules have a fixed position, with eventually large potential oscillation amplitudes, whereas nonframework molecules do not show a completely crystalline state with possible diffusion displacements.

An average structure could be obtained from the previous simulated annealing results considering all of the geometries (5000 steps) after thermalization at 300 K. A simulated X-ray powder diffraction pattern was then calculated for the average structure (figure C.13c). Despite the significant oscillations of framework water molecules and the diffusion of some nonframework water molecules, the simulated X-ray powder pattern is not significantly modified as compared to the case of the unique most stable “O_{final}” configuration (figure C.13a). Indeed, the diffraction pattern is dominated by atoms of the AIPO framework, for which displacements are negligible as compared to those of water molecule. The agreement between experimental and simulated patterns is not perfect. One of the reasons is that molecular dynamics are performed with constant cell parameters and that these cell parameters are slightly different from the experimental ones. As a consequence, the X-ray

diffraction pattern of the calculated average structure is slightly shifted with respect to the experimental pattern.

The static optimized structure and the one averaged along the molecular dynamics can be compared in more details from table C.4, in relation with the experimental data. The average atomic displacements between experiment and theory for the 36 AIPO framework atoms are very similar, but they strongly differ when oxygen atoms of water molecules are considered. The difference can be attributed to large oscillation and even diffusion of these molecules in the channels (figure C.14). In terms of interatomic distances, the quantum molecular dynamics* approach gives however an improved description in relation with experiments. This is especially the case for Al₁—O₄₁ distance, for which the difference switches from 13 % in the static approach to 3 % in the average dynamic structure. Among framework water molecules, only O₄₁ atom moves with an amplitude close to 1 Å at 300 K (figure C.14). Its position is in fact particular. Contrary to the other water molecules, which are all in the eight-membered ring of the chabazite structure, it is located within a double six-ring (D6R) of the framework (cf. the representation of this cage in figure C.15). This molecule is positioned off center of the D6R unit so that it avoids close contact with P and O atoms. Nevertheless, it can be regarded as "quasi"-coordinated to Al₁. The Al₁—O₄₁ distance obtained by Rietveld refinement is 2.51(4) Å, whereas the static optimized Al₁—O₄₁ distance in "O_{final}" is 2.21 Å (cf. tables C.4 and C.5). Figure C.16 shows the evolution of the distance and a comparison with other framework molecules such as those corresponding to O₄₀ or O₄₂. The Al₁—O₄₁ distance oscillates between 2 and 3.3 Å (after 0.5 ps for thermalization), with an arithmetic average of ca. 2.56 Å, very close to that obtained by refinement of the X-ray powder pattern. So, a dynamic description of this weak bond is necessary to define the average position of the molecule as seen by X-ray diffraction. Moreover, it can be noticed that these oscillations are very asymmetric around the static value of 2.21 Å (considered as the equilibrium value). The interaction potential is strongly anharmonic due to a cooperative effect of the other aluminum atoms of the D6R unit, which creates stabilizing interactions when the (H₂O)₄₁ molecule moves away from Al₁. This large change in a Al—(OH₂) distance induces some related structural modifications of the Al—O framework distances. As a result, the dynamics of the water molecules have some indirect influence on the structure of the AIPO itself. The two Al—O bonds, that showed the largest deviations in the static approach are significantly improved, from 7 % to 5 % overestimation for Al₄—O₁₇ and from 6 % to 4 % for Al₁—O₃₁. The reduction of Al₁—O₃₁ distance is clearly correlated with the increased Al₁—(OH₂)₄₁ bond, from a bond order conservation principle around the Al₁ atom. The relation is more indirect for the Al₄—O₁₇ bond.

* Les dynamiques moléculaires sont de type Born Oppenheimer.

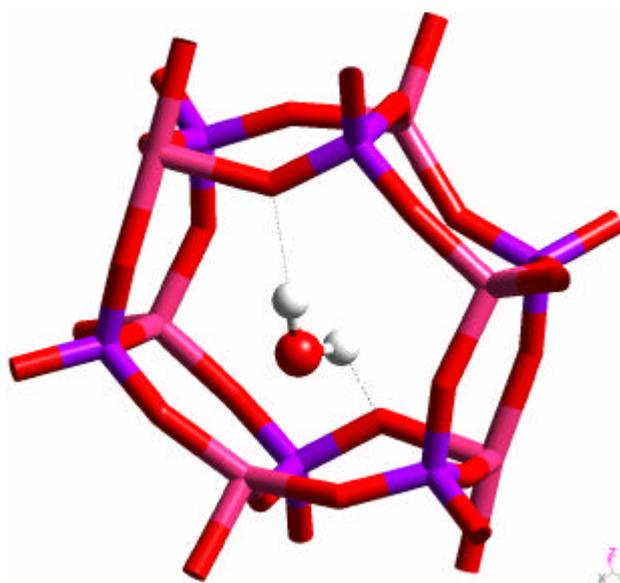


Figure C.15: Six-member ring containing the framework molecule O₄₁ (in “ball-and-stick”) with H-bonds

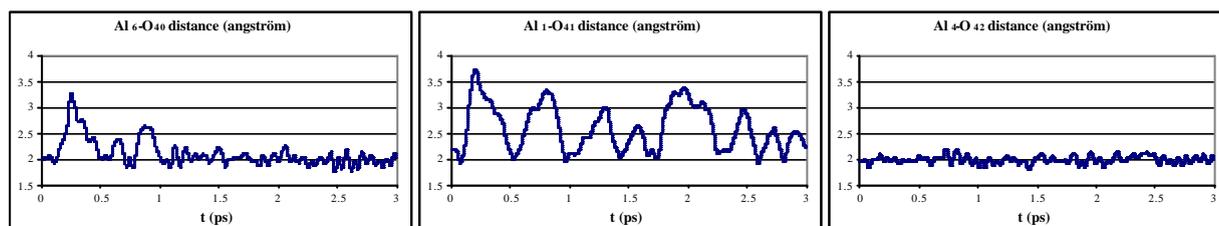


Figure C.16: evolution of Al—O distances during molecular dynamics described in section II.3.2.a.2.

The dynamic approach allows us to describe the vibration, translation, and rotation of water molecule and, consequently, of the hydrogen-bond network. The average displacement of each atom of the hydrated compound, $\langle r^2 \rangle^{1/2}$, has been estimated over a set of 10,000 structures (i.e., a 5 ps equivalent trajectory). The average values of $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ are 0.138, 0.122, 0.204, 0.353 and 0.6 Å for aluminum, phosphorus, framework oxygen, framework water oxygen, and extraframework water oxygen atoms, respectively. Again, these values reflect the high mobility of water molecules, principally those which do not interact directly with the framework, as compared to other atoms such Al or P. These average displacements can be compared with the square root of isotropic displacements obtained from structure refinement: 0.20, 0.18, 0.19, 0.37, and 0.40 Å for the same type of atoms, respectively. Even though the latter contain additional contributions such as structural defects, they are of the same order of magnitude and follow the same evolution as average displacements calculated from our dynamic study.

Thus, molecular dynamics complete X-ray diffraction for the description of the mobility and statistical positions of atoms, particularly in the case of the O₄₁ / Al₁ interaction. Such a

synergy between theoretical and experimental tools has already been proposed by Kaszkur et al. [72] to study the positions of heavy atoms (Br) of sorbate molecules within the pore system of zeolite Y.

b. Hydration mechanism

Beyond the structure of the water molecules in the channels, it is important to understand the mechanism of hydration. By comparing the fully hydrated and dehydrated structures, it is possible to evaluate the binding energy per H₂O molecule. This estimation was performed on the most stable "O_{final}" configuration. For the fully hydrated structure, an average value of 53 kJ.mol⁻¹ is found. However, the contribution of framework and nonframework water molecules to this binding energy is not well-defined.

For this purpose, a hypothetical structure containing only the six framework water molecules connected to framework aluminum atoms was considered. Such a "half-hydrated" phase could eventually be considered as an intermediate in the hydration process. For this structure, the binding energy per water molecule is 30 kJ.mol⁻¹, that is to say lower than for the fully hydrated structure. From this value, the contribution of the nonframework water molecules in the binding energy of the fully hydrated framework can be estimated to 77 kJ.mol⁻¹. This energy includes the interaction with the oxygen atoms of the network but also the hydrogen bond with all other water molecules (a total of three or four hydrogen bonds per nonframework water molecule). Hence, these nonframework water molecules, which establish the hydrogen-bond network along the channel, have a key importance in the stability of the structure, while the interaction between aluminum and the bound molecules is only a weak anchoring point. As a consequence, the "half-hydrated" structure cannot be a stable intermediate structure, because a mixture of fully hydrated and dehydrated structures would be more stable. This was confirmed experimentally by following the hydration of calcined AlPO₄-34 as a function of time by solid-state NMR and X-ray diffraction. Spectra consisted of a mixture of hydrated and dehydrated forms of AlPO₄-34, without any evidence of the presence of a weakly hydrated phase*.

II.3.3. Partially hydrated phase

Until now, besides the previous half-hydrated model, only the completely hydrated structure with 12 water molecules in the unit cell has been considered. A characteristic of

* Une décomposition des deux énergies moyennes de liaison des molécules d'eau dans le canal (77 kJ.mol⁻¹) et des molécules liées (30 kJ.mol⁻¹) montre que si l'énergie d'interaction des deux types de molécules est similaire (≈ 80 kJ.mol⁻¹), l'énergie de déformation de la structure est beaucoup plus défavorable pour les molécules d'eau directement en contact avec la surface (50 kJ.mol⁻¹ contre 3-5 kJ.mol⁻¹ pour celle dans le canal). La modification du réseau sous hydratation justifie donc seule cette différence d'énergie de liaison.

AlPO₄-34 is the existence of a second hydrated phase, denoted A, containing only 11 water molecules per unit cell and stable between ca. 35 and 55°C [1]. The thermogravimetric curve shows three consecutive stages corresponding to the three different structures:

- T < 35°C: phase B or fully hydrated AlPO₄-34 (12 H₂O),
 35 < T < 55°C: phase A or partially hydrated AlPO₄-34 (11 H₂O),
 T > 55°C: dehydrated phase.

All phase transitions are fast and completely reversible. By contrast to phase B, the partially hydrated phase does not exist within a broad temperature range, and a Rietveld refinement of the X-ray powder pattern was not possible. Only the space group and unit cell parameters could be obtained experimentally [1]. These parameters are very similar to those of the fully hydrated phase B, and this suggests that both structures are closely related. In particular, we can assume that the position of framework atoms does not significantly change during the phase transition and that the major modifications result from a rearrangement of the water-molecules network inside the channels. Thus, the structure of the fully hydrated AlPO₄-34 was used as a starting model for the optimization of the partially hydrated compound.

Each of the 12 water molecules of the unit cell was successively removed and the structure was reoptimized with 11 H₂O. When one of the 12 water molecules is removed, the relaxation of the structure slightly modifies the hydrogen-bond network and the positions of framework atoms. The major modifications are observed for the atoms directly connected or hydrogen-bound to the expelled molecule. However, these modifications remain small, as evidenced by the values of the average atomic displacement between the fully hydrated and the partially hydrated structures (table C.5).

Table C.5: Energetic and structural comparison of the twelve different partially hydrated structures (with 11 water molecules instead of 12)

Oxygen atom of expelled water molecule	Energy of the structure (eV)	Shortest H-bond and their number in "O _{final} " (< 2.5 Å)	(Al-O) bond in "O _{final} " (Å)	Average atomic displacement (Å) with "O _{final} " (max)*
O ₃₇	-432.544	1.68 (2)	1.98 (Al3)	0.080 (O ₄₄ : 0.32)
O ₃₈	-432.558	1.65 (3)	1.98 (Al3)	0.092 (O ₄₈ : 0.37)
O ₃₉	-432.716	1.67 (2)	1.99 (Al6)	0.080 (O ₄₀ : 0.26)
O ₄₀	-432.668	1.88 (3)	2.02 (Al6)	0.071 (Al ₆ : 0.26)
O ₄₁	-433.222	2.03 (2)	2.21 (Al1)	0.080 (O ₁₉ : 0.44)
O ₄₂	-432.832	1.73 (2)	1.98 (Al4)	0.161 (O ₂₆ : 0.45)
O ₄₃	-432.810	1.78 (4)		0.038 (O ₄₆ : 0.25)
O ₄₄	-432.740	1.83 (3)		0.037 (O ₄₈ : 0.18)
O ₄₅	-432.779	1.73 (4)		0.035 (O ₄₂ : 0.13)
O ₄₆	-432.647	1.68 (4)		0.052 (O ₄₇ : 0.36)
O ₄₇	-432.700	1.70 (4)		0.038 (O ₄₆ : 0.21)
O ₄₈	-432.657	1.65 (4)		0.046 (O ₄₄ : 0.19)

*calculated on 47 atoms: 36 framework atoms + 12 oxygen atoms of water molecules – 1 oxygen atom of removed water molecule.

Experimentally, the ²⁷Al MAS NMR spectrum of the hydrated form of AlPO₄-34 does not significantly change with temperature between 10 and 50°C, indicating that the coordination of aluminum atoms and the number of strongly bound framework water molecules are not modified. This suggests that the water molecule responsible for the reversible phase transition is either a nonframework water molecule or a "quasi-framework" molecule, such as that corresponding to O₄₁. The Al₁-O₄₁ distance is unusually long for a coordinated water molecule, and the corresponding aluminum atom is seen as tetrahedrally coordinated by solid-state NMR. Therefore, expelling this water molecule from the framework will not modify the NMR spectrum, in particular, the relative proportion of 4-, 5- and 6-coordinate species.

Table C.5 lists the energy of the 12 different structures obtained after removal of one of the water molecules. The number of hydrogen bonds in the initial structure and the shortest distance for these interactions are also given for each molecule. From an energetic point of view, the water molecule corresponding to O₄₁ is the best candidate. Moreover, the geometric analysis shows that this molecule is less-involved in the hydrogen-bond network. As already mentioned, this is in agreement with experimental observations: this water molecule does not effectively coordinate an aluminum atom and the NMR spectrum looks similar before and after the phase transition. Furthermore, the reorganization around the missing molecule is not significant. Thus, when the water molecule located in the D6R unit is expelled, the hydrogen-bond network within the chabazite cage is not drastically modified and it remains similar to that of the fully hydrated structure. By contrast, when a water molecule is removed from the channels, its position remains unoccupied in the optimized structure and the energy of the corresponding material is higher. As previously discussed, the network of water molecules located in the channels stabilizes the structure. The water molecule corresponding to O₄₁ is the only molecule that can be removed without perturbing the stabilizing effect of the hydrogen-bond network.

II.4. CONCLUSION

The DFT study of structural changes in AlPO₄-34 microporous aluminophosphate upon hydration gave results in good agreement with experimental data for both the calcined dehydrated and rehydrated phases. The knowledge of the dehydrated and fully hydrated structures allowed us to calibrate precisely the approach for further studies on this type of compounds.

In the case of hydrated structures, crucial insights on the mobility of H₂O molecules at room temperature can be obtained by quantum molecular dynamics. Calculated root-mean-square displacements are in reasonable agreement with the experimental values, and this allowed us to propose a dynamic interpretation of experimental temperature factor issued from Rietveld refinement. In the case of the framework water molecule (H₂O)₄₁ showing large displacement amplitudes, the Al–O distance obtained from an average along the trajectory is in much better agreement with the Xray result than the optimum structure from the static calculation. Thus, intermolecular and even, indirectly, framework interatomic distances are better described by the molecular dynamics approach.

The energy analysis shows that the stability of the hydrated structure is not created by the individual interaction of water molecules with the AlPO₄ channel but is ensured by the formation of a collective hydrogen-bond network. This explains why the system shows an abrupt transition between an empty and a full phase with 12 water molecules per unit cell. An additional "quasi-full" phase with 11 molecules observed by X-ray diffraction and thermogravimetric analysis can be associated, from the calculation, with a reversible desorption of the framework water molecule positioned in the double six-ring region of the structure. Removal of this weakly bound molecule has only a moderate effect on the collective hydrogen network. A theoretical structure for this partially hydrated phase has been proposed, in agreement with a large range of experimental results. The quantum chemistry approach developed in the present work appears to be a powerful tool to complete NMR, IR, and X-ray diffraction spectroscopies in the understanding of the hydration process of microporous aluminophosphates.

Information on the polymorphism, that is, the existence of structures with close energies and differing only by the positions of extraframework water molecules, cannot be obtained by Xray diffraction. Clearly, the resolution of the structure by refinement of the powder pattern provides an average position for the water molecule, even when the latter possesses a significant mobility. Hence, it is suggested that X-ray diffraction techniques should be associated with molecular dynamic approaches to extract more accurate information from experimental and theoretical data. It is obvious that the transferability of such methods to other aluminophosphates will be of practical importance, particularly in the case in which hydrated structures are still unknown.

II.5. ÉPILOGUE

Grâce à l'étude menée sur cet aluminophosphate déshydraté modèle, nous avons pu tester notre méthode théorique. L'accord entre les structures expérimentale et théorique est excellent. L'approche DFT GGA est ainsi validée.

La comparaison de structures pour la phase complètement hydratée (phase B) est très bonne pour les atomes de réseau mais des différences importantes sont constatées pour certaines molécules d'eau. Le polymorphisme au niveau du réseau de liaisons hydrogène met en évidence la limitation de l'approche statique.

Des calculs de dynamique moléculaire sont par conséquent menés pour explorer un plus large domaine de configurations. L'amélioration de la description des liaisons faibles est significative, en particulier pour une molécule d'eau coordonnée à un atome d'aluminium du réseau. De plus, certaines molécules d'eau non liées directement au réseau présentent un caractère diffusif. Ceci justifie la difficulté de mener une approche déterministe pour une structure hydratée d'aluminophosphate.

Au cours de l'association dynamique moléculaire / diffraction des rayons X, notre raisonnement concernant les distances s'appuie sur une comparaison de la structure moyenne issue de la dynamique avec une structure proposée par affinement de Rietveld. Ceci revient à supposer une équivalence entre le spectre d'une structure moyenne et la moyenne des spectres de chaque structure au cours de la dynamique. La figure C.17 présente ces deux spectres et leur différence. Nous pouvons constater que cette approximation est bonne pour des angles faibles mais présente une dérive pour des valeurs d'angle supérieures à 30° (?). Le spectre C.17(a) représentant le spectre moyen tient compte de la mobilité des molécules d'eau alors que le spectre de la structure moyenne (figure C.17(b)) donne un aspect "gelé" de la structure. La différence entre les deux illustre donc l'influence de la mobilité des molécules d'eau dans la diffraction des rayons X. Cette influence est croissante en fonction de l'angle de diffraction. C'est à notre connaissance la première fois qu'un spectre de diffraction des rayons X est simulé à partir d'un calcul de dynamique moléculaire. Ceci ouvre de nouvelles possibilités pour l'étude "structurale" de ces systèmes.

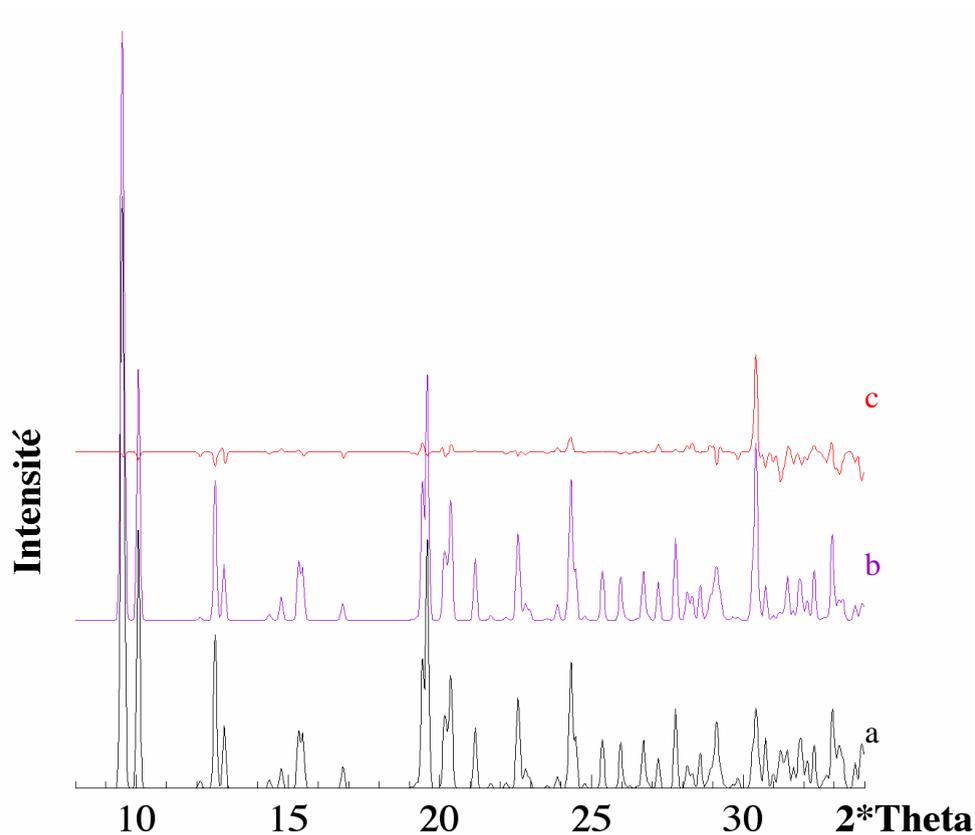


Figure C.17 : Comparaison entre le spectre moyen (a) et le spectre de la structure moyenne (b)
Différence entre ces deux spectres (c)

L'association de toutes les approches tant expérimentales que théoriques (statiques et dynamiques) nous permet enfin de proposer une nouvelle phase partiellement hydratée pour l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$.

III. Domaines de stabilité

III.1. PRÉSENTATION

L'AlPO₄-34 présente un diagramme d'analyse thermogravimétrique très particulier avec deux paliers (cf. figure C.5). Nous avons montré que ceci provenait de l'existence de deux groupes de molécules d'eau. Le premier correspond à 1 molécule d'eau par maille, localisée à l'intérieur des canaux à 6 tétraèdres de la structure chabazite. Le second correspond aux 11 molécules par maille qui remplissent les canaux à 8 tétraèdres.

Sous pression atmosphérique, trois domaines de stabilité se succèdent en fonction de la température. Le tableau C.6 reprend ces domaines à partir des données issues de l'ATG et de la diffraction des rayons X. Aucune phase hydratée, autre que A et B, ne semble avoir un domaine de stabilité lors des suivis de température réalisés en RMN, diffraction des rayons X et ATG.

Tableau C.6 : Domaine de stabilité des phases hydratées de l'AlPO₄-34

Température (K)	Phase stable
< 300	Phase B (12 H ₂ O)
[310 – 330]	Phase A (11 H ₂ O)
> 340	Phase déshydratée

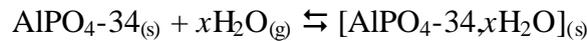
Les récents développements des calculs ab initio basés sur la DFT pour accéder à des grandeurs thermodynamiques ont motivé notre recherche sur les domaines de stabilité. Des températures de fusion [73] et des propriétés de transition de phase solide – liquide [74] ont été obtenues pour des métaux à partir du calcul de l'énergie libre (F). Mais d'autres modèles appliqués aux phénomènes d'adsorption sont actuellement proposés. Reuter et coll. [75,76] ont développé un formalisme thermodynamique combiné à des calculs DFT de l'énergie totale pour accéder aux énergies libres de surface. L'obtention des diagrammes (F,μ) permet de retrouver la nature de la surface RuO₂(110) – Ru et son taux de recouvrement en dioxygène. Ainsi, il est possible d'interpréter des résultats expérimentaux ou de prévoir les améliorations des activités catalytiques selon les conditions de pression et de température. Utilisant cette approche, des diagrammes de phases O₂ sur Ag (111) ont aussi été étudiés par calcul ab initio de l'énergie libre d'adsorption [77]. Plus proche de la démarche développée dans ce travail, Digne et coll. [78,79] ont réalisé des diagrammes de stabilité en fonction de la

température. Les énergies de surface et les enthalpies libres de l'alumine a sont tracées selon un recouvrement variable d'eau.

III. 2. APPROCHE EMPLOYÉE

III.2.1. Principe

Afin de simuler les diagrammes de stabilité, nous allons calculer la variation d'enthalpie libre (G) pour la réaction suivante :



avec (s) et (g) définissant les états solide et gazeux des espèces et x , le nombre de molécules d'eau par maille dans la structure :

- $x = 0$: phase déshydratée,
- $x = 6$: phase ne contenant que les six molécules d'eau liées (structure fictive sur laquelle des calculs sont menés pour déterminer le mécanisme d'hydratation),
- $x = 11$: phase A,
- $x = 12$: phase B.

L'équilibre thermodynamique ci-dessus se traduit par la variation d'enthalpie libre suivante :

$$\Delta_r G_x(T) = G_{\text{AlPO}_4\text{-34},x\text{H}_2\text{O}}(T) - G_{\text{AlPO}_4\text{-34}}(T) - xG_{\text{H}_2\text{O}}(T) \quad (\text{c.1})$$

Or,
$$G_i(T) = H_i(T) - TS_i(T) \quad (\text{c.2})$$

et
$$H_i(T) = E_i(0K) + \Delta E_i(T) + ZPE_i + P^0V_i(T) \quad (\text{c.3})$$

avec $X_i(T)$, grandeurs molaires, $E_i(0K)$, énergie totale de l'espèce i à 0 K, $\Delta E_i(T)$, correction énergétique en température due aux contributions des états excités à l'énergie interne, et ZPE_i , énergie de point zéro.

III.2.2. Hypothèses

Le calcul de l'enthalpie libre de la réaction d'hydratation a été réalisé dans le cadre de plusieurs hypothèses simplificatrices.

- Hypothèse 1 : $P^0[V_{AlPO_4-34,xH_2O}(T) - V_{AlPO_4-34}(T)] \approx 0$

La variation de volume pour les phases condensées est négligée (l'écart maximal de volume est de 34 \AA^3 soit un terme $P^0 V \sim 2.10^{-5} \text{ eV}$).

- Hypothèse 2: La vapeur d'eau considérée dans l'équation est assimilée à un gaz parfait : $xP^0V_{H_2O} = xkT$.

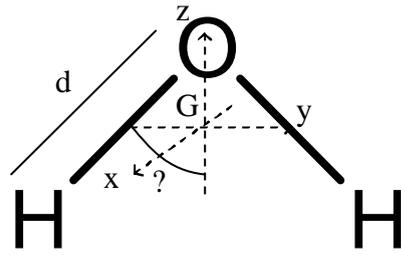
- Hypothèse 3 :

$$\Delta_r S_x(T) = S_{AlPO_4-34,xH_2O}(T) - S_{AlPO_4-34}(T) - xS_{H_2O}(T) = -xS_{H_2O}^{rotation}(T) - xS_{H_2O}^{translation}(T)$$

La variation d'entropie du système est supposée se restreindre lors de l'adsorption à la perte des degrés de liberté de translation et de rotation de la molécule d'eau. En l'absence de dissociation, les variations d'entropie électronique et d'entropie de vibration ne sont pas prises en compte. Les mouvements de translation et de rotation des molécules d'eau dans les phases hydratées sont négligés. C'est probablement l'approximation la plus sévère puisque, comme nous l'avons vu dans la partie C.II.3.2.a.2, certaines molécules d'eau conservent des degrés de liberté de translation et de rotation.

- Hypothèse 4 : $E_i(0) + \Delta E_i(T) = E_i(T)$ où $E_i(T)$ est obtenue à partir de la dynamique moléculaire. Les valeurs moyennes des énergies internes à 100, 200, 300 et 400 K sont calculées après thermalisation (1 ps) pour les structures AlPO₄-34, [AlPO₄-34,6H₂O], [AlPO₄-34,11H₂O], [AlPO₄-34,12H₂O] et H₂O. Les grandeurs $E_i(T)$ sont extraites d'une extrapolation linéaire entre 100 et 500 K des calculs précédents.

Les calculs de l'entropie de rotation et de translation de l'eau s'appuient sur le calcul des fonctions de partitions moléculaires en supposant un gaz parfait pour l'eau (molécule représentée à la figure C.18) [80].



avec $d = 0.9575 \text{ \AA}$
 $? = 104.5/2 = 52.25^\circ$

G : centre de gravité de la molécule

$$m_H = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$m_O = 2.66 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-26} \text{ J.K}^{-1}$$

$$h = 6.62 \cdot 10^{-32} \text{ J.s}$$

Figure C.18 : Schéma et données sur la molécule d'eau pour le calcul des entropies de rotation et de translation

La fonction de partition de rotation s'écrit alors

$$q_r = \frac{\sqrt{p}}{2} \left(\frac{T^{3/2} 8\sqrt{8} p^3 k_B^{3/2} \sqrt{I_x I_y I_z}}{h^3} \right) \quad (c.4)$$

avec I_x , I_y et I_z , moments d'inertie selon les axes (Gx), (Gy) et (Gz),

soit $S_r = -2.842 \cdot 10^{-4} + 1.29310^{-4} \ln(T) \text{ eV.K}^{-1} \quad (c.5)$

La fonction de partition de translation s'écrit

$$q_t = \left(\frac{2pmk_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{P^0} \quad (c.6)$$

soit $S_t = 2.980 \cdot 10^{-4} + 2.16 \cdot 10^{-4} \ln(T) \text{ eV.K}^{-1} \quad (c.7)$

La correction de point zéro s'appuie sur la formule suivante :

$$ZPE_i = \sum_j \frac{hcs_{ij}}{2} \quad (c.8)$$

Les fréquences s_{ij} (en cm^{-1}) sont calculées dans l'approximation harmonique. A partir de la structure d'équilibre, deux déplacements pour chaque atome de 0.05 \AA dans les trois directions de l'espace permettent d'obtenir de manière numérique la matrice Hessienne. Les modes propres et leur fréquence de vibration associée sont calculés par diagonalisation de la matrice.

III.3. RÉSULTATS

III.3.1. Tracé

La figure C.19 reprend le tracé des différentes courbes $\Delta_r G_x(T)$ pour $x \in \{0,6,11,12\}$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le système de référence est la structure déshydratée et se confond avec l'axe des abscisses.

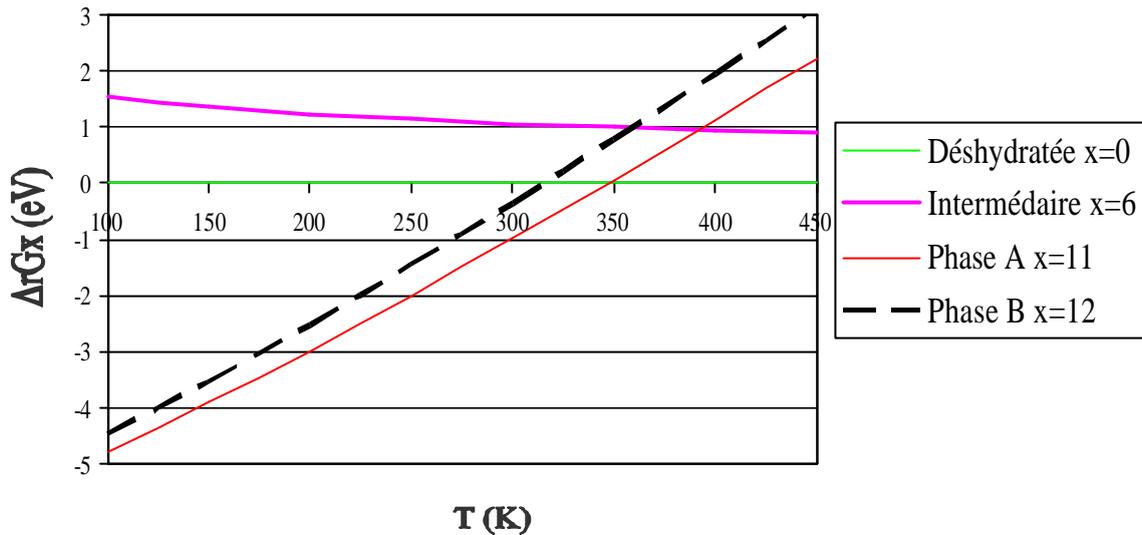


Figure C.19 : Tracé des courbes $\Delta_r G_x(T)$ et domaines de stabilité des phases déshydratées et hydratées de l'AlPO₄-34

III.3.2. Commentaires

Le tracé de la figure C.19 révèle des données satisfaisantes. Premièrement, le comportement général de l'AlPO₄-34 lors de l'hydratation est bien représenté. A basse température (intersection en dehors de la zone présentée dans la figure C.19), la phase B est la plus stable. Elle se déshydrate tout d'abord partiellement pour donner la phase A puis totalement, lors de l'augmentation de la température. Deuxièmement, le domaine de stabilité de la phase déshydratée est défini de manière concordante avec les résultats expérimentaux. La température de déshydratation T_d complète est en effet en bon accord avec les données expérimentales ($T_d > 340$ K). Troisièmement, des structures intermédiaires comme celles à 6 molécules d'eau sont bien instables dans l'approche ab initio.

Mais la méthode ne remplit pas tous les objectifs souhaités. Le point d'intersection entre les phases A et B est en effet obtenu pour une température beaucoup trop basse (< 50

K). Le modèle choisi peut, bien sûr, être reconsidéré et notamment concernant l'hypothèse d'absence de variation d'entropie entre les phases solides. Nous pouvons cependant mettre en avant que la différence de pente entre les courbes $\Delta_r G_{12}(T)$ et $\Delta_r G_{11}(T)$ est très faible et dépend assez fortement des approximations choisies. Par conséquent, l'erreur sur la température de transition de phase entre les courbes est grande. De plus, la pente de la courbe $\Delta_r G_6(T)$ est sous-estimée. Lors des dynamiques moléculaires, les molécules d'eau initialement liées ont tendance à décoordonner plus ou moins les atomes d'aluminium selon la température. La répulsion des autres molécules d'eau dans les canaux est en effet absente et cette rupture de liaisons déstabilise d'autant plus la structure que la température est élevée.

Nous avons souhaité ici développer une approche purement *ab initio* en considérant la plupart des outils théoriques à notre disposition. D'autres tests avec des modèles hybrides (emploi des enthalpies libres tabulées pour l'eau [81]) ont cependant été réalisés sans toutefois parvenir à une amélioration significative du diagramme.

IV. Synthèse : l'état physique de l'eau dans l'AlPO₄-34

L'ensemble des résultats obtenus pour l'AlPO₄-34 nous a donné accès à un grand nombre d'informations sur le phénomène d'hydratation. Les approches conjointes expérimentales et théoriques permettent de proposer un mécanisme d'hydratation et de déshydratation sans étape intermédiaire. La température de désorption et la vitesse des changements de phase laissent supposer un état liquide pour l'eau. De plus, le polymorphisme constaté lors d'une approche statique des structures hydratées et le caractère diffusif de certaines molécules à l'échelle de temps d'une dynamique moléculaire abondent dans ce sens. Si le mouvement des deux types de molécules d'eau (liées et libres dans le canal) a souvent un caractère oscillant d'amplitude inférieure à 0.5 Å, il atteint 3 Å en 3 ps pour certaines molécules d'eau libres (O₄₇ et O₄₈). En première approche (utilisant la relation d'Einstein : $D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle$), un calcul du coefficient de diffusion donne $D = 0.5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui correspond à la valeur du coefficient d'une molécule dans l'eau liquide. Cependant, il serait nécessaire de poursuivre la dynamique pour appliquer une extrapolation linéaire et probablement se positionner pleinement dans un régime diffusif. En effet, une distance de 3 Å correspondant approximativement au double de la taille d'une molécule d'eau, on peut supposer l'existence d'un régime intermédiaire entre régime balistique et régime diffusif (la pente de la courbe $d=f[\ln(t)]$ reste difficile à établir du fait de la trop faible durée de la dynamique). Le dernier argument en faveur d'un état liquide est apporté par Lindemann [82]. Selon lui, la fusion d'un cristal a lieu lorsque la valeur quadratique moyenne du déplacement des atomes autour de leurs positions d'équilibre atteint une certaine fraction de la distance interatomique (entre 10 et 20 %). Lors de l'étude dynamique, l'écart quadratique calculé pour les atomes d'oxygène des molécules d'eau libres approchait 0.6 Å, soit approximativement 20 % des distances interatomiques.

Cependant, l'analyse par diffraction des rayons X contredit cette supposition. Le positionnement des atomes d'oxygène des molécules d'eau par affinement de Rietveld montre la présence d'un cluster d'eau bien organisé. La relaxation des différentes phases A obtenues par retrait d'une molécule d'eau dans la phase B conserve le plus souvent la place de la molécule manquante. Ceci laisse supposer une rigidité suffisante (proche de l'état solide) du réseau des molécules d'eau.

Même si une synergie a été proposée entre la diffraction des rayons X et l'approche dynamique (via les facteurs de température et le déplacement quadratique moyen) pour obtenir un accord et des informations complémentaires (cf. C.II.3.2.a.2.), il semble difficile de concilier tous ces résultats pour conclure sur l'état solide ou liquide de l'eau dans les canaux de la structure chabazite.

Néanmoins, l'eau en milieu confiné possède une architecture particulière. Plusieurs études récentes sur la structure de l'eau dans des verres Vycor poreux ont été menées [83-86]. Elles définissent principalement deux couches d'eau : celle directement en interaction avec la surface du matériau, composée de molécules d'eau liées, et celle ne subissant pas (ou peu) l'effet de cage provoqué par le confinement. La limite entre ces deux couches se situe généralement autour de 5 Å. Appliquée à nos systèmes dont les pores ont des rayons inférieurs à 4 Å, cette approche peut décrire l'ensemble des molécules d'eau comme appartenant à un état surfondu (caractéristique de la première couche). Cet état présente des caractéristiques dynamiques proches du solide. Mais des molécules d'eau ont une orientation imposée par leurs interactions avec la surface. Cette orientation provoque un petit nombre de liaisons hydrogène (2 au lieu de 4 dans les solides) et une faible densité (0.98 dans l'AlPO₄-34 [87]), ce qui peut accélérer les phénomènes de diffusion pour les molécules de cette couche non liées directement à la surface.

Ainsi, cet état surfondu présente des caractéristiques communes aux états solide (ordre, sites privilégiés) et liquide (mobilité). L'eau dans les canaux de la structure chabazite adopte très probablement cet état intermédiaire. Nous pouvons cependant souligner la forte dépendance entre la taille du canal et le comportement de l'eau dans les espaces confinés ainsi que l'existence de couches selon la distance à la paroi. Une généralisation de l'état de l'eau dans les aluminophosphates est donc difficilement envisageable.

V. Références

- [1] - A. Tuel, S. Caldarelli, A. Menden, L.B. McCusker, C. Baerlocher, A. Ristic, N. Rajic, G. Mali, V. Kaucic, *J. Phys. Chem. B* 104, 5697 (2000).
- [2] - L.S. Dent, J.V. Smith, *Nature* 181, 1794 (1958).
- [3] - J.V. Smith, R. Rinaldi, L.S. Dent, *Acta Crystallogr.* 16, 45 (1963).
- [4] - M. Bourgogne, J.L. Guth, R. Wey, US Patent 4,503,024 (1985).
- [5] - S.I. Zones, R.A. van Nordstrand, *Zeolites* 8, 166 (1988).
- [6] - A.M. Prakash, S. Unnikrishnan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90, 2291 (1994).
- [7] - D.A. Lesh, R.L. Patton, N.A. Woodward, *Eur. Pat. Appl.* 293939 (1998).
- [8] - E. Jahn, P. Daniels, H. Gies, 5th German Zeolite Workshop, Leipzig, March 14-16 (1993).
- [9] - C. Schott-Daric, H. Kessler, E. Benazzi, dans *Proceedings of the International Symposium on Zeolite Microporous Crystals*, Nagoya, Japan, 1993, T. Hattori, T. Yashima, Eds, Elsevier, Amsterdam, 3 (1994).
- [10] - H. Kessler, dans *Synthesis, Characterisation and Novel Applications of Molecular Sieves Materials*, R.L. Bedard et al., Eds, Materials Research Society, Pittsburg, 233, 47 (1991).
- [11] - A. Simmen, Thèse, Université de Zürich, ETH n°9710, Suisse (1992).
- [12] - S. Ashtekar, S. Chilukuri, A.M. Prakash, D.K. Chakrabarty, *J. Phys. Chem.* 100, 3665 (1996).
- [13] - S. Ashtekar, S. Chilukuri, A.M. Prakash, C.S. Harendranath, D.K. Chakrabarty, *J. Phys. Chem.* 99, 6937 (1995).
- [14] - N. Rajic, D. Stojakovic, S. Hocevar, V. Kaucic, *Zeolites* 13, 384 (1993).
- [15] - M.M. Harding, B.M. Kariuki, *Acta Crystallogr.* C50, 852 (1994).
- [16] - M. Hartmann, L. Kevan, *Chem. Rev.* 99, 635 (1999).
- [17] - S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 1146 (1982).
- [18] - M.A. Zanjanchi, M.K. Rashidi, *Spectrochim. Acta, Part A* 55, 947 (1999).
- [19] - E.M. Flanigen, B.M. Lok, R.L. Patton, S.T. Wilson, *Stud. Sci. Catal.* 28, 103 (1986).
- [20] - J.M. Bennett, W.J. Dytrych, J.J. Pluth, J.W.Jr. Richardson, J.V. Smith, *Zeolites* 6, 349 (1986).

- [21] - S. Oliver, A. Kuperman, G.A. Ozin, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37, 46 (1998).
- [22] - E.M. Flanigen, B.M. Lok, R.L. Patton, S.T. Wilson, In *Proceedings of the 7th International Zeolite Conference*, Tokyo, Y. Murakami, A. Lijima, J.W. Ward, Eds., Elsevier, Amsterdam, 103 (1986).
- [23] - M. Mertens, J.A. Martens, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, In *Guidelines for mastering the properties of molecular sieves*, D. Barthomeuf, et al., Eds., Plenum Press, New York, 221, 1 (1990).
- [24] - S. d'Arbonneau, A. Tuel, A. Auroux, *J. Therm. Anal. Calorim.* 56, 287 (1999).
- [25] - C.S. Blackwell, R.L. Patton, *J. Phys. Chem.* 88, 6135 (1984).
- [26] - I. Kustanovich, D. Goldfarb, *J. Phys. Chem.* 95, 8818 (1991).
- [27] - S. Prasa, I. Balakrishnan, R. Vetrive, *J. Phys. Chem.* 96, 3096 (1992).
- [28] - R. Khouzami, G. Coudurier, F. Lefebvre, J.C. Vedrine, B.F. Mentzen, *Zeolites* 10, 183 (1990).
- [29] - M.P.J. Peeters, J.W. de Hann, L.J.M. van de Ven, J.H.C. van Hoof, *J. Phys. Chem.* 97, 5363 (1993).
- [30] - M.P.J. Peeters, L.J.M. van de Ven, J.W. de Hann, J.H.C. van Hoof, *J. Phys. Chem.* 97, 8254 (1993).
- [31] - M. Hartmann, A.M. Prakash, L. Kevan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 94, 723 (1998).
- [32] - M. Goepper, F. Guth, L. Delmotte, J.L. Guth, H. Kessler, In *Zeolites: Fact, Figures, Future*, *Studies in surface science and catalysis*, P.A. Jacobs, R.A. van Santen, Eds., Elsevier, Amsterdam, 49, 857 (1989).
- [33] - P.R. Bodart, J.P. Amoureux, M. Pruski, A. Bailly, C. Fernandez, *Magn. Reson. Chem.* 37, 569 (1999).
- [34] - B.L. Newalkar, R.V. Jasraa, V. Kamath, S.G.T. Bhat, *Micropor. Mesopor. Mater.* 20, 129 (1998).
- [35] - S. Caldarelli, A. Meden, A. Tuel, *J. Phys. Chem. B* 103, 5477 (1999).
- [36] - B.W.H. van Beest, G.J. Kramer, R.A. van Santen, *Phys. Rev. Lett.* 64, 1955 (1990).
- [37] - E. de vos Burchart, H. van Bekkum, B. van de Graaf, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 88, 2761 (1992).
- [38] - G. Sastre, D.W. Lewis, C.R.A. Catlow, *J. Phys. Chem. B* 101, 5249 (1997).
- [39] - V. Termath, F. Haase, J. Sauer, J. Hutter, M. Parrinello, *J. Am. Chem. Soc.* 120, 8512 (1998).
- [40] - P.P.H.J.M. Knops-Gerrits, H. Toufar, X.Y. Li, P. Grobet, R.A. Schoonheydt, P.A. Jacobs, W.A. Goddard III, *J. Phys. Chem. A* 104, 2410 (2000).

- [41] - H. Kessler, J. Patarin, C. Schott-Daric, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 85, 75 (1994).
- [42] - G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47, 5858 (1993).
- [43] - G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 48, 13115 (1993).
- [44] - G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 49, 14251 (1994).
- [45] - G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6, 15 (1996).
- [46] - G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54, 11169 (1996).
- [47] - J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [48] - J.P. Perdew, In *Electronic Structure of Solids '91*, P. Ziesche, H. Eschrig, Eds., Akademic verlag, Berlin, 11 (1991).
- [49] - J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 54, 16533 (1996).
- [50] - D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41, 7892 (1990).
- [51] - G. Kresse, J. Hafner, *J. Phys. Condens. Matter* 6, 8245 (1994).
- [52] - M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* 64, 1045 (1992).
- [53] - G. Kresse, J. Joubert, *Phys. Rev. B* 59, 1758 (1999).
- [54] - P.E. Blöch, *Phys. Rev. B* 50, 17953 (1994).
- [55] - H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
- [56] - Y. Jeanvoine, J.G. Ángyán, G. Kresse, J. Hafner, *J. Phys. Chem. B* 102, 5573 (1998).
- [57] - Y. Jeanvoine, J.G. Ángyán, G. Kresse, J. Hafner, *J. Phys. Chem. B* 102, 7307 (1998).
- [58] - L.A.M.M. Barbosa, R.A. van Santen, J. Hafner, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 4530 (2001).
- [59] - N.H. Leeuw, J.A. Purton, S.C. Parker, G.W. Watson, G. Kresse, *Surf. Sci.* 452, 9 (2000).
- [60] - S. Nosé, *J. Chem. Phys.* 81, 511 (1984).
- [61] - S. Nosé, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* 103, 1 (1991).
- [62] - M.P. Allen, D.J. Tidesley, *Computer Simulations of liquids*, Clarendon, Oxford (1987).
- [63] - G.A. Jeffrey, *An introduction to hydrogen bonding*, Oxford University Press, New York, (1997).
- [64] - U.C. Singh, P.A. Kollman, *J. Chem. Phys.* 83, 4033 (1985).
- [65] - S.J. Chakravorty, E.R. Davidson, *J. Phys. Chem.* 97, 6373 (1993).
- [66] - D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* 55, R10157 (1997).
- [67] - S. Sirois, E.I. Proynov, D.T. Nguyen, D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.* 107, 6770 (1997).
- [68] - N. Turki, A. Milet, O. Ouamerali, R. Moszynski, E. Kochanski, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 577, 239 (2002).

- [69] - P. Vassilev, C. Hartnig, M.T.M. Koper, F. Frechard, R.A. van Santen, J. Chem. Phys. 115, 9815 (2001).
- [70] - S. Tsuzuki, H.P. Luthi, J. Chem. Phys. 114, 3949 (2001).
- [71] - C. Boudias, D. Monceau, Ca.R.Ine Crystallography, version 3-1, Divergent S.A., Compiègne (1998).
- [72] - Z.A. Kaszukur, R.H. Jones, D. Waller, C.R.A. Catlow, J.M. Thomas, J. Phys. Chem. 97, 426 (1993).
- [73] - G.A. de Wijs, G. Kresse, M.J. Gillan, Phys. Rev. B 57, 8223 (1998).
- [74] - D. Alfe, G.A. de Wijs, G. Kresse, M.J. Gillan, Int. J. Quantum Chem. 77, 871 (2000).
- [75] - K. Reuter, M. Scheffler, Phys. Rev. B 65, 035406 (2002).
- [76] - K. Reuter, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 90, 046103 (2003).
- [77] - A. Michaelides, M.L. Bocquet, P. Sautet, A. Alavi, D.A. King, Chem. Phys. Lett. 367, 344 (2003).
- [78] - M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, J. Catal. 211, 1 (2002).
- [79] - M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, H. Toulhoat, E. Artacho, J. Phys. Chem. B 106, 5155 (2002).
- [80] - D.A. McQuarrie, J.D. Simon, *Molecular thermodynamics*, University Science Books, USA (1999).
- [81] - *Handbook of Chemistry and Physics*, 70th Ed., CRC Press. Inc., F187 (1990).
- [82] - F.A. Lindemann, Phys. Z. 11, 609 (1910).
- [83] - M.A. Ricci, F. Bruni, P. Gallo, M. Rovere, A.K. Soper, J. Phys.: Condens. Matter 12, A345 (2000).
- [84] - P. Gallo, M. Rovere, E. Spohr, J. Chem. Phys. 113, 11324 (2000).
- [85] - A. Giaya, R.W. Thompson, J. Chem. Phys. 117, 3464 (2002).
- [86] - P. Gallo, M.A. Ricci, M. Rovere, J. Chem. Phys. 116, 342 (2002).
- [87] - Cerius² User Guide, Molecular Simulation Inc., San Diego (1996).

PARTIE D

**À LA DÉCOUVERTE
DE NOUVELLES STRUCTURES**

Après les résultats très encourageants obtenus sur la structure modèle chabazite et une meilleure compréhension des phénomènes d'hydratation des aluminophosphates, la méthode est ici étendue à d'autres composés dont les phases déshydratées ou hydratées sont encore inconnues. Certains aluminophosphates comme l' $\text{AlPO}_4\text{-36}$ (structure ATS) et l' $\text{AlPO}_4\text{-18}$ (structure AEI) présentent en effet des contraintes rendant impossible la résolution complète de leur structure. Le réseau déshydraté de l' $\text{AlPO}_4\text{-36}$ n'est pas obtenu avec un taux de cristallinité suffisant et le mélange supposé des phases hydratées de l' $\text{AlPO}_4\text{-18}$ rend trop complexe une méthode d'affinement de Rietveld. Cette partie développe nos apports expérimentaux et théoriques pour une meilleure compréhension des phases déshydratées et hydratées des deux aluminophosphates.

I. Structure of $\text{AlPO}_4\text{-36}$ from combined X-Ray diffraction and first principles calculations*

* Cette partie reprend l'article suivant :

G. Poulet, G. Bergeret, A. Tuel, P. Sautet, *Micropor. Mesopor. Mater.*, resubmitted

The structure of the calcined form of parent $\text{AlPO}_4\text{-36}$, the parent member of the **ATS** molecular sieve framework type, has been studied by X-ray diffraction and determined on the basis of ab initio density functional theory (DFT) calculations. In situ variable temperature X-ray powder diffraction study of the calcined dehydrated solid showed that $\text{AlPO}_4\text{-36}$ is actually a mixture of phases with monoclinic and orthorhombic symmetries. As for MAPO-36, the aluminophosphate material is essentially orthorhombic at high temperature but it cannot be purely monoclinic, even at room temperature. DFT calculations, already calibrated and tested on other compounds of the same family, allowed us to propose a precise structure for the parent $\text{AlPO}_4\text{-36}$ material, from which experimental X-Ray diffraction data could be reproduced.

I.1. INTRODUCTION

Since their discovery in 1982 by Flanigen and co-workers [1], crystalline microporous aluminophosphates ($\text{AlPO}_4\text{-n}$) have received considerable attention due to their properties

similar to those of zeolites. Their structure, with pores and cavities of molecular dimension, makes them particularly attractive in adsorption and molecular sieving. Moreover, substituted networks (MeAPO, SAPO and MeAPSO) are potentially interesting as heterogeneous catalysts for acidic or oxidation reactions [2,3].

Their synthesis is generally difficult because the organic molecule introduced in the synthesis gel can direct the formation of many different structures, depending on the gel composition and crystallization conditions. Thus, addition of silica or metallic cations to the gel of an $\text{AlPO}_4\text{-}n$ material does not necessarily lead to the formation of the corresponding SAPO or MeAPO compound. Inversely, some structures are relatively easy to prepare as SAPOs or MeAPOs but not as pure AlPOs. This is the case of the faujasite structure type SAPO-37, for which the $\text{AlPO}_4\text{-}37$ analog is still unknown [4].

However, several $\text{AlPO}_4\text{-}n$ analogs of materials first synthesized as SAPOs or MeAPOs have been recently obtained. One of them is $\text{AlPO}_4\text{-}36$, the pure aluminophosphate member of the ATS framework type. MAPO-36, CoAPO-36 and MnAPO-36 have been known for a long time and their properties have been already studied [5-7]. When their synthesis is performed in the absence of Co or Mn using the same crystallization parameters, the more stable $\text{AlPO}_4\text{-}5$ is obtained, without any trace of parent $\text{AlPO}_4\text{-}36$. TAPO-36, the Ti-substituted compound, has been prepared by a modified synthesis route and evaluated as a catalyst in oxidation reactions with hydrogen peroxide [8,9]. Only recently, Kaliaguine and coworkers succeeded in the preparation of $\text{AlPO}_4\text{-}36$, using tripropylamine as structure directing agent [10,11].

In the absence of $\text{AlPO}_4\text{-}36$ material, the ATS structure was preliminary solved from the refinement of the X-ray powder pattern of MAPO-36 [12]. The starting parameters for the Rietveld analysis used the monoclinic space group C2/c. However, because the Al and P atoms cannot be ordered in C2/c, the refinement was based on a neutral framework using Si scattering factors. This partial refinement could explain the specific adsorption properties of materials with the ATS structure type but it is insufficient to reach an exact description of the framework structure (angles, distances and accurate size of channels). Moreover, the structural effect of magnesium atoms was neglected in the refinement. Because of the low quality of the patterns, further improvement of the structure of parent $\text{AlPO}_4\text{-}36$ by Rietveld refinement has never been reported.

The aim of the present work is to combine DFT calculations with X-ray diffraction data to propose a structure for the calcined form of parent $\text{AlPO}_4\text{-}36$.

I.2. METHODS

I.2.1. Computational

The total energy and structure of the calcined form of $\text{AlPO}_4\text{-36}$ were determined using the Vienna ab initio simulation program (VASP) [13-17]. This code solves the Kohn-Sham equation of density functional theory for periodic systems, developing the one-electron wave function on a basis set of plane waves. The density functional was parameterized in the local-density approximation, with the exchange correlation functional proposed by Perdew and Zunger [18] and corrected for non-locality in the generalized gradient approximation (GGA) using the formulation of Perdew and Wang [19,20]. The electron-core interactions were described with the projector-augmented wave method, which is a frozen core approach [21,22], and the energy cut-off for the plane waves was selected to 500 eV. This high value prevents problems related to the incompleteness of the plane-waves basis (Pulay stress [23]) for the static optimization of the crystal cell. Brillouin-zone sampling has been performed with a grid of $1 \times 1 \times 3$ special k points according to the Monkhorst-Pack scheme [24]. This description allows having two irreducible k points along the c axis. We checked that this grid was sufficiently large to obtain convergence of the structure and energy.

This code has been already used on $\text{AlPO}_4\text{-34}$ (CHA topology). The calculated calcined dehydrated $\text{AlPO}_4\text{-34}$ was in excellent agreement with the experimental one with an average deviation for atomic coordinates of 0.03 Å and of 0.3 % for the lattice vectors [25,26]. The two simulated X-ray powder diffraction patterns of the optimized and experimental structures were perfectly correlated. The only difference between the two patterns was that peaks for the calculated structure were slightly displaced toward low angle values. This was explained by a well-known tendency of DFT-GGA to slightly overestimate atomic distances and cell volume.

Lazy Pulverix [27] software was used to simulate X-ray powder diffraction patterns of $\text{AlPO}_4\text{-36}$. The validity of the simulation program was evaluated on the calcined dehydrated $\text{AlPO}_4\text{-34}$, for which the simulated X-ray powder pattern was compared with the experimental one. Both the position and the intensity of the reflections were strictly the same for the two patterns.

I.2.2. Experimental

AlPO₄-36 was synthesized following a recipe given by Zahedi-Niaki et al. [11]. When not specified, the aluminophosphate was calcined in air at 823 K for 15 hours. Additionally, part of the solid was also calcined at 723 K for 24 hours.

The calcined sample was dehydrated in situ in an Xray reaction chamber (Anton Paar XRK 900) at temperatures between 423 and 873 K under flowing He. The powder X-ray diffraction patterns were recorded using a Panalytical X'Pert Pro goniometer equipped with a diffracted beam monochromator (Cu K α radiation) and a multichannel detector (X'Celerator). The data were collected at 298 or 873 K using programmable divergence slits in constant irradiated length mode between 5 and 40° (2 q) with a step size of 0.008° (2 q) and a counting time of 4.72 s per channel (that is 600 s per point). The lattice constants were refined with the LatCon software [28] on the basis of the structure of MAPO-36 reported by Smith et al. [12].

I.3. RESULTS AND DISCUSSION

I.3.1. Experimental cell and phase transition

X-ray diffraction patterns of parent AlPO₄-36 have been recorded under anhydrous atmosphere (He) at various temperatures and compared with the simulated pattern of MAPO-36 [12]. A first Xray diffraction pattern was recorded at room temperature (Figure D.1-b). The aluminophosphate was then heated at 423, 623 and 773 K during 4 hours to ensure the complete dehydration of the structure. After each treatment, the temperature was cooled down and the pattern was recorded at 298 K. Whatever the temperature of the treatment, the pattern of dehydrated AlPO₄-36 did not change. Because of the relatively good crystallinity of the solid, the precision on the peak positions was sufficient to propose cell parameters. However, on the basis of the indexation of MAPO-36 proposed by Smith et al. [12], two weak reflections at 7.04 and 20.34° (2 q) were not indexed and could be attributed to impurities. The base line shows a bump in the 18-24° (2 q) range, resulting from the scattering of the Kapton window of the chamber.

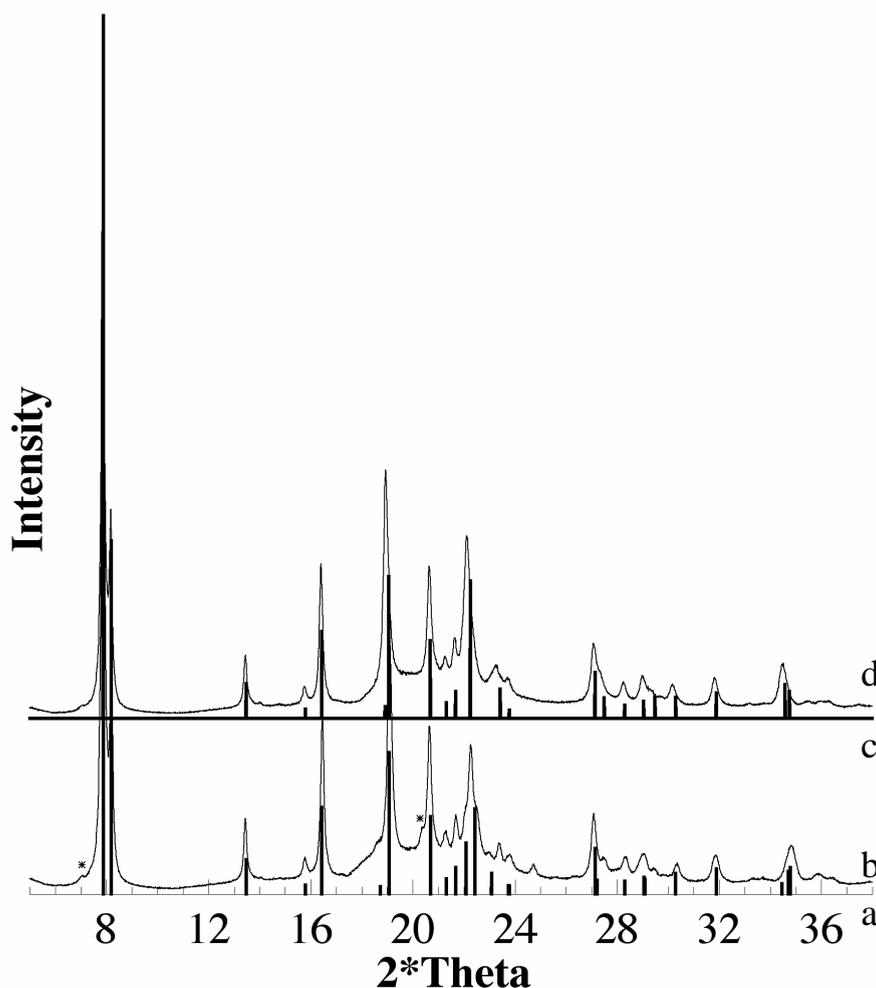


Figure D.1: Simulated X-ray powder diffraction patterns of MAPO-36 [12]: monoclinic cell, $\beta = 91.84^\circ$ (a), orthorhombic cell, $\beta = 90^\circ$ (c) and experimental patterns of pure $\text{AlPO}_4\text{-36}$ recorded at room temperature (b) and at 873 K (d) (* impurity)

Despite that, we could compare more specifically our pattern with that of Smith et al. [12], particularly in the region between 22 and 24° ($2q$). At room temperature, the powder pattern of MAPO-36 can be indexed using a monoclinic cell (C2/c) with $a = 13.148$, $b = 21.577$, $c = 5.164 \text{ \AA}$ and $\beta = 91.84^\circ$. The (131) and (-131) diffraction peaks possess similar intensities and are well separated (22.08 and 22.42° , respectively) (Figure D.1-a). Around 773 K, a phase transition occurs, evidenced by a minor modification of the powder pattern. In particular, the (131) and (-131) diffraction peaks merge, leading to an orthorhombic unit cell ($\beta = 90^\circ$) (Figure D.1-c). The powder diffraction pattern of parent $\text{AlPO}_4\text{-36}$ recorded at room temperature shows a diffraction peak at 21.96° and shoulders at 22.19° and 22.42° (Figure D.1-b). Shoulders at 21.96° and 22.42° can be assigned to (131) and (-131) reflections. The third peak at 22.19° is the merger of the two previous shoulders, and this suggests the coexistence of structures with different symmetries. The coexistence of monoclinic and orthorhombic cells is also supported by the presence of three peaks between 22.9 and 23.8° .

Two peaks at 22.89 and 23.76° correspond to (-221) and (221) + (330) diffractions in a monoclinic symmetry, and one peak at 23.33° is assigned to the merging of (-221) and (221) diffractions in an orthorhombic symmetry. Fortunately, most of the other reflections remain at the same position upon changing the symmetry, indicating that the two unit cells are very similar. Parameters obtained from the position of the reflections in the pattern recorded at 298 K (Figure D.1-b) are:

$$a = 13.172, b = 21.558, c = 5.153 \text{ \AA}, \beta = 92.31^\circ \text{ for the monoclinic cell}$$

$$a = 13.163, b = 21.556, c = 5.154 \text{ \AA} \text{ for the orthorhombic cell.}$$

The corresponding structures will be further denoted B_{mono} and B_{ortho} for the monoclinic and orthorhombic cells, respectively.

The unit cell parameters are very close to those reported for MAPO-36. Thus, it seems that the incorporation of Mg in the framework does not significantly modify the unit cell. However, the presence of magnesium influences the symmetry of the framework. At room temperature the framework of parent AlPO_4 -36 can be considered as a mixture of frameworks with monoclinic and orthorhombic symmetries. This is not the case for MAPO-36, for which the orthorhombic symmetry is observed only at high temperature. Similar behaviors are commonly observed in substituted zeolites or microporous aluminophosphates. As an example it was reported that the temperature of the monoclinic/orthorhombic transition in zeolite TS-1, a Ti-containing silicalite-1, varied linearly with the number of Ti atoms per unit cell [29].

The thermal behavior of AlPO_4 -36 has been monitored by in situ high temperature X-ray diffraction. The solid was heated at 873 K under helium and a powder pattern was collected at this temperature (Figure D.1-d). We note that some of the reflections are slightly shifted towards low 2θ values, following the thermal dilatation of the unit cell. From the displacement of the XRD reflections, we could estimate that the variation of the unit cell volume did not exceed 1.5 %. Comparing the high temperature pattern with that recorded at room temperature shows that the topological symmetry is essentially orthorhombic at 873 K. Indeed, (-131) and (131) as well as (-221) and (221) diffractions have merged into a single reflection. Moreover, the (060) diffraction peak at 24.8° on the pattern recorded at room temperature completely disappears at 873 K. The transition is reversible and the original XRD pattern is restored upon cooling down the temperature.

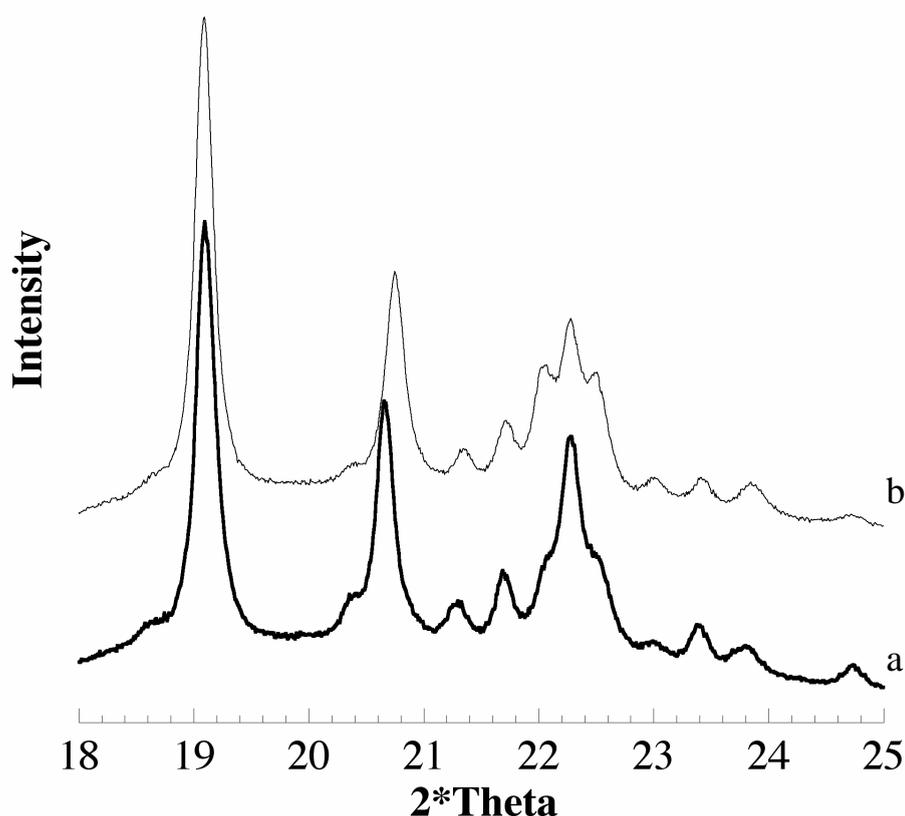


Figure D.2: Room temperature X-ray powder diffraction patterns of $\text{AlPO}_4\text{-36}$ calcined at 823 K for 15 hours (a) and 723 K for 24 hours (b)

In order to see whether a pure monoclinic phase of $\text{AlPO}_4\text{-36}$ could be obtained, part of the as-made solid has been calcined at lower temperature. Indeed, the monoclinic symmetry of MAPO-36 was determined on a material calcined at 773 K [12]. When parent $\text{AlPO}_4\text{-36}$ is calcined in air at 773 K for 24 hours, the resulting brown color suggests that some of the organics have not been completely burnt. Despite this, the corresponding X-ray powder pattern is similar to that collected on a solid calcined at 873 K (Figure D.2). The (-131) and (131) reflections, characteristic of the monoclinic phase, are more intense. Thus, the calcination temperature influences the proportion of monoclinic and orthorhombic phases in calcined dehydrated $\text{AlPO}_4\text{-36}$. Low calcination temperatures increase the proportion of monoclinic phase at room temperature.

It is clear that a pure monoclinic form of $\text{AlPO}_4\text{-36}$ cannot be obtained at room temperature. Whatever the calcination temperature, the solid contains a significant proportion of orthorhombic phase. From the broadness of reflections and the simultaneous presence of phases with different symmetry, it results that it is not possible to solve the structure of calcined $\text{AlPO}_4\text{-36}$ from refinement of the powder pattern. We have combined our X-ray diffraction data with a theoretical approach to propose a structure for the calcined form of $\text{AlPO}_4\text{-36}$.

I.3.2. Achieving of the optimized cell

Preliminary calculations were performed on the hypothetical silica-analog of the ATS structure obtained from the refinement of the synchrotron X-ray powder pattern of MAPO-36 [12]. The topology of the framework consists of twelve-ring channels with annular side pockets. The unit cell contains 72 atoms (24 tetrahedral atoms and 48 oxygen atoms) with ten non-equivalent crystallographic positions (three tetrahedral atoms and seven oxygen atoms) in monoclinic space group $C2/c$ ($n^\circ 15$). However, if we consider the alternation of P and Al as tetrahedral atoms, the number of non-equivalent atoms increases (3 Al, 3 P and 12 O) in a lower symmetry (triclinic space group $P-1$). As no symmetry was imposed in the calculations (in particular the inversion center), the 18×2 atoms of the unit cell are supposed initially non-equivalent. To avoid symmetry artifacts during the relaxation, the initial geometry was perturbed randomly to remove the inversion center.

As already proposed [26,30], the complete structural relaxation was decomposed in several steps. First, a series of relaxations was performed to optimize all fractional atomic coordinates, keeping the cell fixed. Then, the cell angles and volume were allowed to vary along with all atomic coordinates. The obtained structure, denoted A, is represented in Figure D.3-b. Comparison with the initial structure (Figure D.3-a) immediately shows a loss of symmetry caused by alternating AlO_4^- and PO_4^+ tetrahedra in the framework. Table D.1 lists the position of the non-equivalent atoms. Although no symmetry was present at the beginning of the calculation or imposed during optimization, the optimized triclinic unit cell remains centrosymmetric (space group $P-1$).

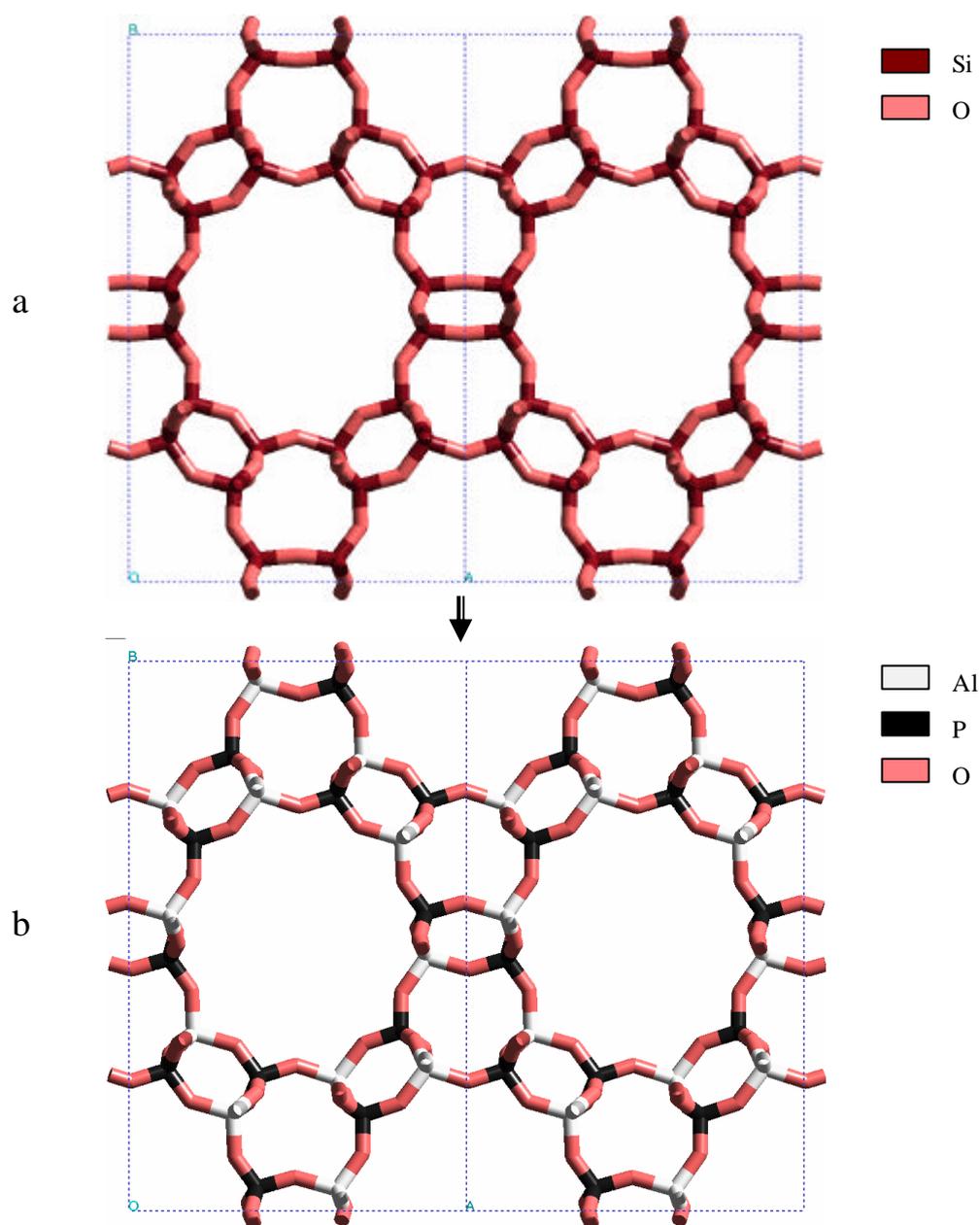


Figure D.3: Two unit cells of calcined dehydrated $\text{AlPO}_4\text{-36}$:
 (a) pure silica framework of Smith et al., (b) framework structure A optimized by VASP.

Table D.2 gives a quantitative comparison between the optimized ATS structure and the initial structure given by Smith et al. [12]. For a direct comparison, the initial structure was also described using a triclinic unit cell in space group $P\bar{1}$. The errors on cell parameters are negligible regards to the calculation precision and this supports the validity of the theoretical approach. The optimized unit cell is slightly overestimated but the DFT code correctly reproduces the ATS structure. This is evidenced by comparing the simulated X-ray pattern of structure A with that of MAPO-36 (Figure D.4). Reflections in the pattern of structure A are slightly shifted towards low 2θ values but the agreement is good, particularly on line intensities.

Table D.1: Fractional coordinates for optimized AlPO_4 -36 structures (triclinic cell, space group P-1)

Atom	Structure A			Structure B _{mono}			Structure B _{ortho}		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Al (1)	0.764	0.343	0.234	0.764	0.343	0.201	0.766	0.344	0.209
Al (2)	0.384	0.515	0.235	0.386	0.517	0.211	0.390	0.519	0.206
Al (3)	0.765	0.142	0.795	0.763	0.143	0.796	0.761	0.142	0.793
P (1)	0.240	0.578	0.299	0.238	0.577	0.300	0.235	0.575	0.293
P (2)	0.612	0.132	0.282	0.607	0.132	0.282	0.601	0.130	0.287
P (3)	0.228	0.370	0.724	0.227	0.370	0.699	0.229	0.371	0.702
O (1)	0.614	0.203	0.249	0.600	0.199	0.239	0.598	0.199	0.249
O (2)	0.016	0.447	0.277	0.015	0.443	0.259	0.015	0.441	0.260
O (3)	0.749	0.170	0.090	0.757	0.176	0.101	0.751	0.173	0.097
O (4)	0.292	0.449	0.929	0.302	0.458	0.893	0.306	0.459	0.893
O (5)	0.011	0.241	0.759	0.009	0.241	0.750	0.009	0.242	0.756
O (6)	0.718	0.352	0.934	0.723	0.349	0.883	0.729	0.352	0.891
O (7)	0.394	0.001	0.238	0.390	0.999	0.225	0.385	0.998	0.235
O (8)	0.372	0.588	0.265	0.382	0.595	0.245	0.383	0.596	0.232
O (9)	0.242	0.406	0.460	0.231	0.399	0.423	0.239	0.402	0.425
O (10)	0.690	0.156	0.555	0.677	0.155	0.566	0.670	0.151	0.566
O (11)	0.292	0.632	0.563	0.280	0.619	0.582	0.274	0.615	0.574
O (12)	0.636	0.619	0.275	0.638	0.621	0.276	0.641	0.624	0.270

Table D.2: Quantitative comparison of geometric values between MAPO-36 and the optimized dehydrated AlPO_4 -36 (triclinic cell space group P-1)

	MAPO-36 ^a	Structure A	Structure B _{mono}	Structure B _{ortho}
a (Å)	12.634	12.843 (1.7) ^b	12.632	12.628
b (Å)	21.577	21.946 (1.5)	21.558	21.556
c (Å)	5.163	5.265 (2.0)	5.154	5.154
α (deg)	90.00	90.00 (0.0)	90.00	90.00
β (deg)	90.96	91.41 (0.5)	91.21	90.00
γ (deg)	148.6	148.7 (0.1)	148.57	148.59
V (Å ³)	732	770 (5.2)	731	731
Al–O (Å) (extreme values)	1.57 / 1.70 ^c	1.74 / 1.76	1.73 / 1.75	1.73 / 1.75
P–O (Å) (extreme values)		1.53 / 1.55	1.53 / 1.55	1.53 / 1.55
Al–O–P angle (°) (extreme values)	140 / 155 ^c	142 / 153	140 / 147	139 / 149

^a data from ref. [10],^b values in parentheses represent the difference (%) between the optimized and initial structures,^c T–O and T–O–T values obtained on a hypothetical pure silica framework.

The Al–O and P–O distances as well as Al–O–P bond angle values obtained from the optimized structure are in excellent agreement with those usually reported for most of calcined never rehydrated aluminophosphates (Table D.2).

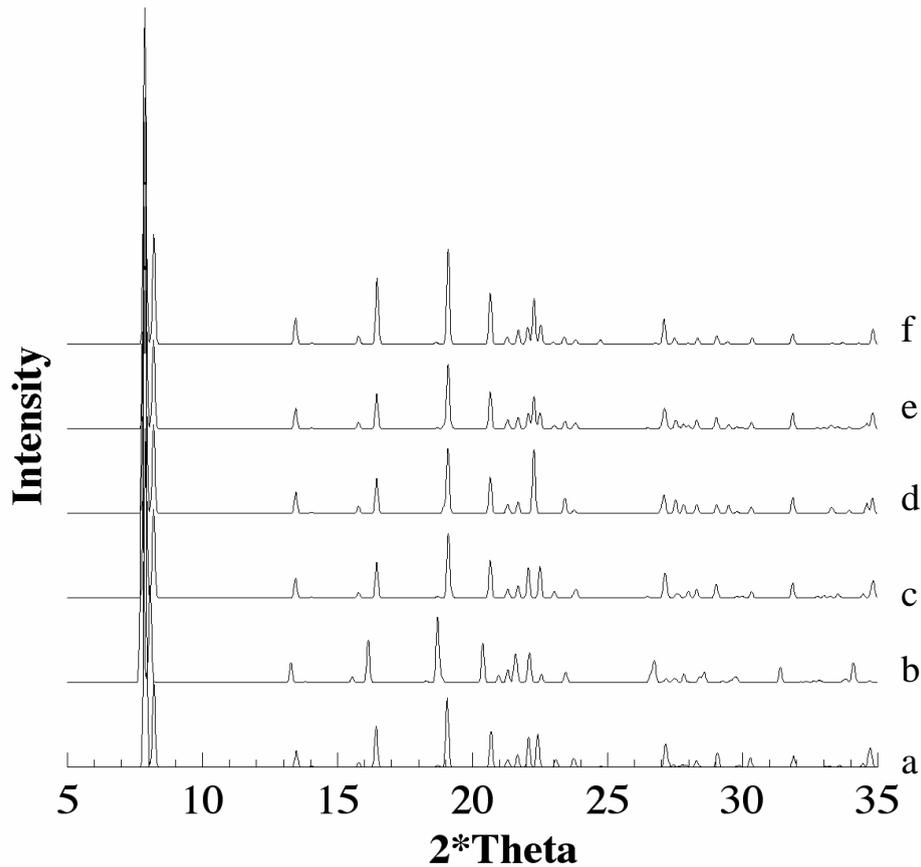


Figure D.4: Normalized simulated X-ray powder patterns of MAPO-36 (a) and optimized structures A (b), B_{mono} (c) and B_{ortho} (d). (e) is obtained by addition of (c) and (d) and can be directly compared with the simulation of the experimental pattern of AlPO₄-36 (f).

I.3.3. AlPO₄-36 in experimental cells

As a complete relaxation yields a slightly overestimated unit cell (caused by the GGA DFT functional), additional theoretical calculations have been performed to better reproduce the experimental X-ray powder pattern. The cell parameters were fixed to the experimental values measured on the pattern of calcined never rehydrated AlPO₄-36, and the atomic coordinates were fully optimized.

After relaxation, two structures B_{mono} and B_{ortho}, optimized using the monoclinic and orthorhombic unit cell, respectively, were obtained. An energetic study in static approach (T = 0 K, fixed unit cell) is in favor of the monoclinic cell (approx. 250 meV/u.c. between B_{mono} and B_{ortho}). Moreover, the complete relaxations of B_{mono} and B_{ortho} cell parameters and atomic coordinates decreases the energy by 300 and 550 meV, respectively. For both structures, the final geometry is the monoclinic structure A. In agreement with experimental observation, B_{mono} is then the more stable framework at low temperature. Tables D.1 and D.2 give atomic coordinates and cell parameters for these two structures. As previously, optimized structures

are described using a triclinic unit cell in space group P-1. The simulated patterns are reproduced in the Figure D.4-c and Figure D.4-d and the major d-spacing values and relative intensities are listed in Table D.3. They are compared with similar data obtained on MAPO-36, parent AlPO_4 -36 and the optimized structure A. When unit cell parameters are constrained to the experimental values, the correlation is excellent for both the angles and intensities. In particular, the pattern of AlPO_4 -36 calcined at 873 K (Figure D.4-f) fits perfectly a theoretical pattern obtained by adding the patterns of B_{mono} and B_{ortho} (Figure D.4-e). From this, we can estimate that the proportions of monoclinic and orthorhombic phases in AlPO_4 -36 are close to 50 % at room temperature. Both phases are closely related and possess a framework topology very similar to that of MAPO-36. However, the elliptical section of the channel is $10.52 \times 9.57 \text{ \AA}$ for B_{mono} and $10.54 \times 9.71 \text{ \AA}$ for B_{ortho} , respectively. Assuming an oxygen radius of 1.35 \AA [31], this corresponds to a pore opening of $7.82 \times 6.87 \text{ \AA}$ and $7.84 \times 7.01 \text{ \AA}$ for B_{mono} and B_{ortho} , respectively. Even though the DFT calculation slightly overestimates interatomic distances, these values are significantly larger than those reported for the hypothetical silica-analog framework. This may influence the properties of the solid, in particular the diffusion of molecules in the channels and the adsorption capacity. However, our description of the structure has not been totally obtained experimentally and the theoretical prediction should of course be confirmed by a structure resolution based on a good quality X-ray diffraction pattern or large single crystals. But the quality of this prediction is expected to be very good, from our experience on similar AlPO_4 -n systems.

Table D.3: X-ray diffraction data of MAPO-36, AlPO_4 -36, and optimized structures A and B (main peaks)

MAPO-36 ^a		AlPO_4 -36 ^b		Structure A		Structure B_{mono}		Structure B_{ortho}	
d/Å	(I/I ₀)×100	d/Å	(I/I ₀)×100	d/Å	(I/I ₀)×100	d/Å	(I/I ₀)×100	d/Å	(I/I ₀)×100
11.22	100	11.24	100	11.4	100	11.23	100	11.23	100
10.79	25	10.78	32	10.97	29	10.78	27	10.78	27
6.57	5	6.58	8	6.67	6	6.58	6	6.58	6
5.39	12	5.38	20	5.49	13	5.39	11	5.39	10
4.66	20	4.65	28	4.74	21	4.65	19	4.65	20
4.29	11	4.30	15	4.36	12	4.30	11	4.30	11
4.10	4	4.10	4	4.12	11	4.10	4	4.10	3
4.03	9	4.03	5	4.02	10	4.03	9		
		3.99	13					3.99	19
3.97	10	3.95	6	3.94	2	3.95	9		
3.29	9	3.29	8	3.34	10	3.28	9	3.28	5
3.07	5	3.07	2	3.13	5	3.08	4	3.08	3
2.81	4	2.81	3	2.85	5	2.81	4	2.81	5
2.58	8	2.58	4	2.63	7	2.58	7	2.58	8

^a Data from ref. [12],

^b measured on the experimental pattern in Figure D.1-b.

I.4. CONCLUSION

This work proposes for the first time a detailed structure of parent $\text{AlPO}_4\text{-36}$ with the ATS framework topology, obtained by a combination of total energy calculations and powder X-ray diffraction. These methods allowed us to specify the Al and P positions in space group $P\bar{1}$ and bring additional information on the environment of aluminum and phosphorus atoms in the framework. By contrast to MAPO-36, $\text{AlPO}_4\text{-36}$ does not exist as a pure phase at room temperature. It is always composed of a mixture of monoclinic and orthorhombic phases, with a relative proportion of each phase depending on temperature.

Both phases are closely related and possess a framework topology very similar to that of MAPO-36. The structure we propose for calcined never rehydrated $\text{AlPO}_4\text{-36}$ must be improved by direct methods like Rietveld refinement of a good quality powder pattern or single-crystal diffraction analysis. However, it is sufficient to describe correctly the geometry of the $\text{AlPO}_4\text{-36}$ framework and to model some of its properties.

I.5. REMARQUES SUR LA STRUCTURE ATS HYDRATÉE

Nous avons pu constater que la structure déshydratée de l' $\text{AlPO}_4\text{-36}$ possède une porosité monodimensionnelle avec un canal à 12 éléments d'ouverture elliptique $10.5 \times 9.7 \text{ \AA}^2$. La taille du canal est donc beaucoup plus grande pour la structure ATS que pour la structure Chabazite (ouverture de $6.8 \times 6.2 \text{ \AA}^2$). Les molécules d'eau qui se trouvent au centre du canal dans la structure hydratée sont donc beaucoup plus éloignées des parois et ressentent ainsi moins les effets de cage. Nous supposons alors qu'elles ne sont pas dans l'état surfondu caractéristique de l'eau dans l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$ hydraté. Cette hypothèse est vérifiée par diffraction des rayons X. La figure D.5 présente le spectre expérimental de la structure calcinée et celui de la structure réhydratée.

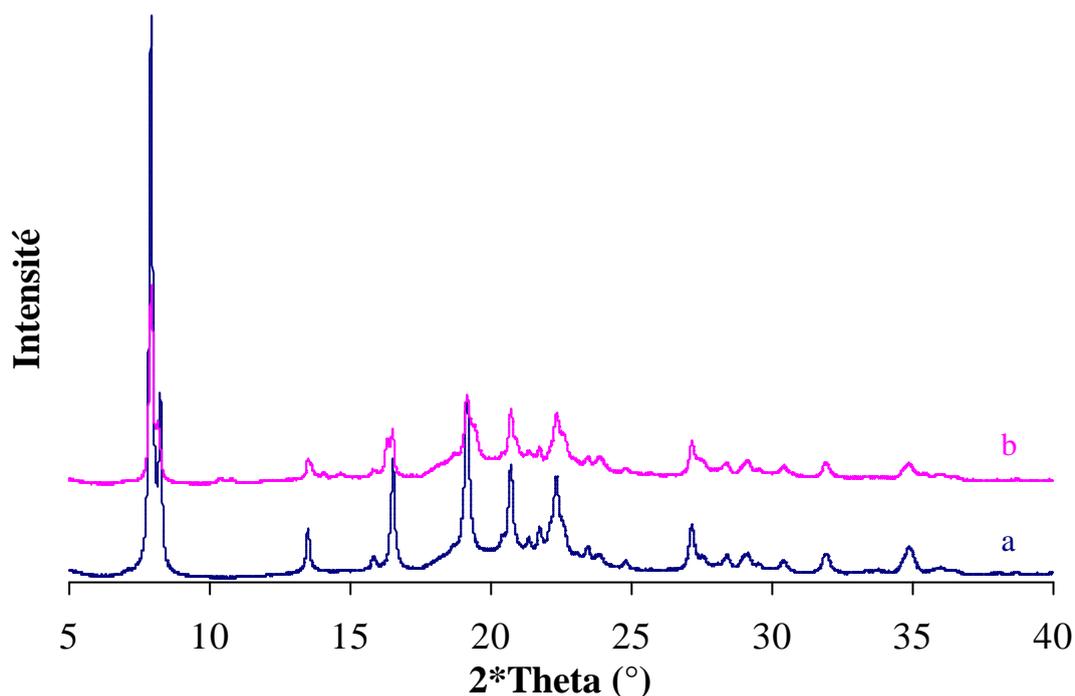


Figure D.5 : Spectres de poudre expérimentaux de diffraction des rayons X de l'AlPO₄-36 déshydraté (a) et de l'AlPO₄-36 réhydraté (b)

Les deux spectres ont été réalisés sous les mêmes conditions d'enregistrement. Ils se distinguent principalement par la forme de leurs pics. Le matériau hydraté présente en effet une baisse des intensités de diffraction et un élargissement des pics. La diffusion des molécules d'eau est très probablement responsable de l'absorption d'une partie du rayonnement. Deux informations expérimentales renforcent cette idée :

- les intensités et les positions de certains maxima sont modifiées lorsque nous remplaçons le courant d'air par un courant d'hélium,
- des analyses ATG ne permettent pas d'obtenir un nombre entier et constant de molécules d'eau par maille.

Les positions et les intensités relatives évoluent modérément entre les deux structures. Le réseau est donc peu modifié et les interactions avec les molécules d'eau restent faibles.

La taille des canaux de la structure ATS est, par conséquent, suffisamment grande pour que la phase hydratée contienne une partie des molécules d'eau à l'état liquide (état désordonné). Cette absence supposée d'organisation à grande échelle rend impossible la détermination complète de la maille et des atomes de réseau pour la structure hydratée.

II. Eléments de réponses pour une structure hydratée : l'AlPO₄-18

Après une approche par diffraction des rayons X et calculs ab initio sur la phase déshydratée de l'AlPO₄-36, nous développons une démarche expérimentale complète sur la structure AEI et plus particulièrement sur sa phase hydratée. La géométrie complètement résolue de l'AlPO₄-18 calciné possède une grande similitude avec celle de l'AlPO₄-34 (cf. figure D.6). Mais la nature et le nombre de phases hydratées restent encore inconnus. Les méthodes, expérimentales ou théoriques, appliquées à l'AlPO₄-34 et l'AlPO₄-36 sont employées de nouveau pour recueillir des éléments de réponses sur la (les) structure(s) hydratée(s) de l'AlPO₄-18.

II.1. LA STRUCTURE AEI

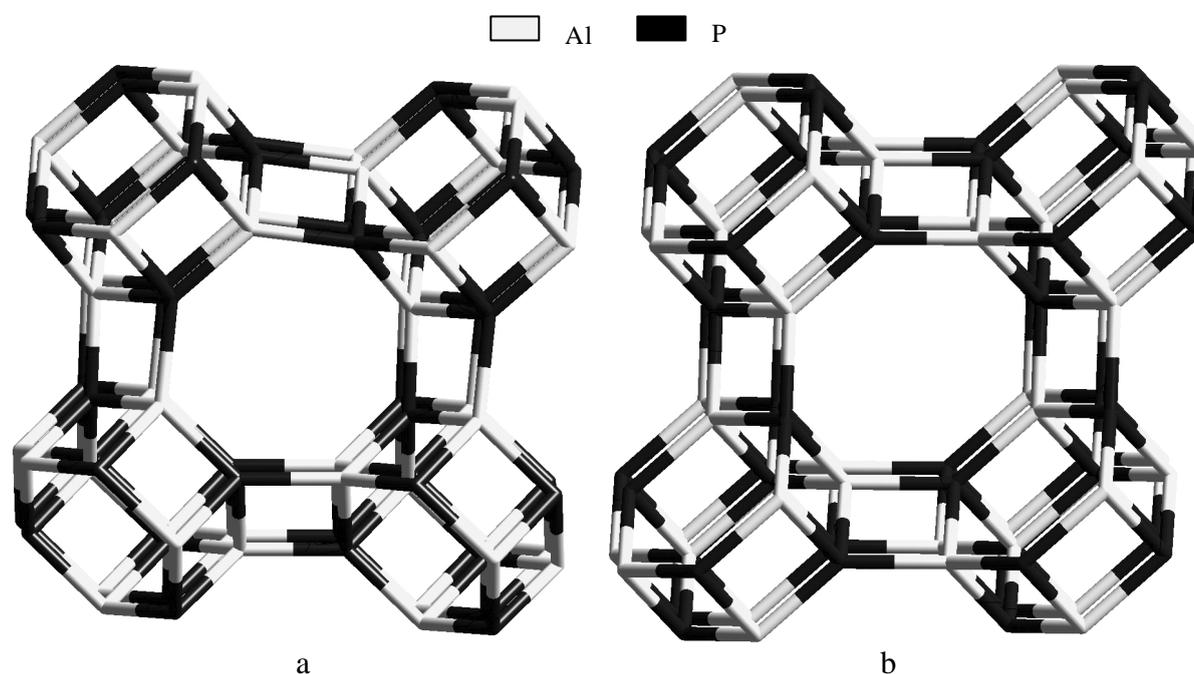
II.1.1. Synthèse et données cristallographiques

L'AlPO₄-18, synthétisé à partir de l'hydroxyde de tétraéthylammonium (TEAOH) comme agent structurant, fait partie des structures décrites initialement par l'UCC en 1982 [1,32]. Malgré des similitudes avec la structure chabazite, le réseau AEI n'a pas d'équivalent zéolithique. En 1994, Chen et coll. [33] proposent un second agent structurant, le N,N-diisopropylethylamine. Leur méthode de synthèse n'améliore pas le taux de cristallinité mais présente l'avantage de permettre l'obtention de composés substitués tels que la SAPO-18 ou les MeAPO-18.

L'indexation du spectre du composé issu de synthèse aboutit à une maille monoclinique d'un volume de 3250 Å³ ! La complexité de la détermination de l'AlPO₄-18 justifie l'affinement tardif de la structure par méthode de Rietveld. Ce n'est qu'en 1991 que Simmen et coll. [34] ont proposé la structure calcinée de l'AlPO₄-18 à partir d'un spectre de diffraction des rayons X sur synchrotron. Le tableau D.4 reprend les données cristallographiques obtenues, la figure D.6 présente, elle, la structure AEI. Des contraintes sur les distances Al—O (1.74(1) Å) et P—O (1.52(1) Å) et sur les angles O-Al-O (109.0(2) °), O-P-O (109.0(2) °) et Al-O-P (145.0(8) °) sont imposées lors de l'affinement.

Tableau D.4 : Description de la maille de l'AlPO₄-18 calciné [34]

Groupe de symétrie	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Monoclinique C2/c	13.7114 (1)	12.7314 (1)	18.5703 (1)	90.00	90.01 (1)	90.00

Figure D.6 : Structures calcinées de l'AlPO₄-18 (a) et l'AlPO₄-34 (b)
(les atomes d'oxygène sont omis)

Les canaux à 8 tétraèdres (dans les trois directions) sont conservés dans les deux cas avec une section légèrement elliptique ($6.53 \times 6.45 \text{ \AA}$ pour l'AlPO₄-18 et $6.82 \times 6.20 \text{ \AA}$ pour l'AlPO₄-34-CAL). La principale différence entre les deux structures est l'orientation des doubles cycles à 6 tétraèdres. Une même inclinaison est conservée pour l'AlPO₄-34 alors que pour l'AlPO₄-18, elle est alternée. Cette modification a pour conséquence de supprimer les canaux à six tétraèdres, rendant alors l'accès aux doubles cycles beaucoup plus difficile.

II.1.2. Propriétés catalytiques

L'AlPO₄-18 permet la conversion de méthanol en diméthyléther [33]. Du silicium inséré dans le réseau crée des sites acides de Brønsted. La SAPO-18 ainsi formée convertit le méthanol en oléfines légères (principalement en éthène et propène) avec une sélectivité de 95 % pour une conversion d'environ 100 %. Des brevets récents confirment ces propriétés avec un taux variable de silicium. De plus, ils étendent les applications des SAPO-18 dans le domaine de la détergence [35,36].

Les MeAPO-18 (Me = Mg, Zn, Co) sont eux aussi des catalyseurs performants pour la conversion du méthanol en hydrocarbures insaturés [37].

II.1.3. Hydratation

Les interactions entre l'eau et le réseau AEI ont été étudiées par de nombreuses techniques expérimentales. Les propriétés d'adsorption de l' AlPO_4 -18 sont mesurées par calorimétrie et isothermes d'adsorption [38]. L'interaction forte de l'eau avec le réseau est justifiée par la formation d'une liaison avec l'aluminium. Le changement de la structure est étudié par spectroscopie infrarouge. La calorimétrie est aussi le moyen choisi par Jänchen [39] pour l'étude des capacités d'adsorption de l' AlPO_4 -18. Le comportement particulier de l'eau est cette fois-ci suivi par RMN ^{27}Al qui présente le changement d'environnement de l'aluminium par déplacement des signaux. Cette spectroscopie est à nouveau une technique de choix pour suivre les modifications dues à l'hydratation. Dès 1993, les phases "issue de synthèse", calcinée et hydratée ont été étudiées par RMN ^{27}Al et ^{31}P couplée à la diffraction des rayons X [40]. Les spectres de diffraction des rayons X et RMN présentaient déjà une baisse de symétrie, avec notamment une déconvolution en 6 pics minimum pour le signal ^{31}P de la phase hydratée. De plus, si la maille déshydratée comporte 24 atomes d'aluminium dont 3 sont non équivalents, à l'aide des techniques CP/MAS ^1H - ^{31}P et ^1H - ^{27}Al , il est montré que la maille hydratée comprend au moins 12 atomes d'aluminium non équivalents. La même remarque peut être faite pour les atomes de phosphore. Cette baisse de symétrie par hydratation a aussi été observée plus récemment avec un champ B_0 plus intense grâce à une technique MQ/MAS [41].

Mais l'étude de la structure hydratée de l' AlPO_4 -18 ne s'arrête pas aux résultats publiés. Ne parvenant pas à indexer les pics avec une approche monophasique, Simmen propose une phase hydratée composée d'un mélange de deux géométries [42]. Parallèlement à ce travail, Meden [43] réalise une deuxième indexation de la structure AEI calcinée réhydratée. En ne partant que d'une seule maille, il peut indexer l'ensemble des pics dans un intervalle de 5 à 30° (2?), excepté trois.

Tableau D.5 : Différentes propositions de structures AEI hydratées

		a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Monoclinique [42]	maille C	14.09	12.83	17.91	90.0	92.9	90.0
	maille primitive	9.528	9.528	17.910	87.856	87.856	84.640
Triclinique [42]		9.290	9.360	18.460	90.900	96.500	90.900
Triclinique [43]		9.219	9.335	18.435	90.883	96.371	90.939

Le tableau D.5 récapitule les différentes mailles proposées. Nous pouvons constater que les mailles tricliniques de Simmen et Meden sont très proches. De plus, la maille C monoclinique a des paramètres qui dérivent directement de la phase déshydratée. Le tableau D.6 reprend une proposition de Simmen pour le positionnement des atomes d'une des deux phases hydratées obtenues par méthode d'affinement de Rietveld.

Tableau D.6 : Proposition d'une structure hydratée par affinement de Rietveld à partir d'une des deux indexations de Simmen [42]

Atomes	x	y	z
A11	0.151	0.931	0.166
A12	0.891	0.655	0.938
A13	0.673	0.133	0.049
A14	0.931	0.151	0.334
A15	0.655	0.891	0.562
A16	0.133	0.673	0.451
P7	0.132	0.678	0.054
P8	0.660	0.878	0.938
P9	0.913	0.147	0.164
P10	0.678	0.132	0.446
P11	0.878	0.660	0.562
P12	0.147	0.913	0.336
O13	0.769	0.125	0.129
O14	0.691	0.975	0.002
O15	0.744	0.738	0.946
O16	0.985	0.679	0.020
O17	0.136	0.772	0.120
O18	0.992	0.012	0.156
O19	0.001	0.273	0.133
O20	0.498	0.162	0.070
O21	0.175	0.893	0.257
O22	0.843	0.475	0.925
O23	0.710	0.966	0.873
O24	0.750	0.274	0.998
O25	0.125	0.769	0.371
O26	0.975	0.691	0.498
O27	0.738	0.744	0.554
O28	0.679	0.985	0.480
O29	0.772	0.136	0.380
O30	0.012	0.992	0.344
O31	0.273	0.001	0.367
O32	0.162	0.498	0.430
O33	0.893	0.175	0.243
O34	0.475	0.843	0.575
O35	0.966	0.710	0.627
O36	0.274	0.750	0.502

Maille triclinique,
groupe de symétrie P-1,
paramètres après affinement :
 $a_{\text{aff}} = 9.251 \text{ \AA}$
 $b_{\text{aff}} = 9.362 \text{ \AA}$
 $c_{\text{aff}} = 18.428 \text{ \AA}$
 $\alpha_{\text{aff}} = 90.89^\circ$
 $\beta_{\text{aff}} = 96.35^\circ$
 $\gamma_{\text{aff}} = 90.87^\circ$

Afin de simplifier le problème et de diminuer le nombre de paramètres dans la méthode de Rietveld, la maille est supposée comme appartenant au groupe de symétrie P-1 (dans lequel existe un centre d'inversion), les atomes d'oxygène des molécules d'eau ne sont pas pris en compte dans le calcul de la densité électronique et tous les atomes d'aluminium sont considérés en environnement tétraédrique. Le positionnement comme le nombre des molécules d'eau est inconnu.

II.2. APPROCHE EXPÉRIMENTALE

II.2.1. Synthèse

La procédure de synthèse de l' AlPO_4 -18 utilisée ici est proche de celle développée par Wilson et coll. [32] et reprise par Simmen [34].

L'obtention de la structure AEI nécessite la constitution d'un gel ayant les proportions suivantes : 0.33 HCl:0.675 $(\text{TEA})_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:35 \text{H}_2\text{O}$. Le tableau D.7 reprend les quantités ajoutées de chaque constituant pour former le gel et la figure D.7 détaille le schéma de synthèse de l' AlPO_4 -18.

Tableau D.7 : Quantités ajoutées pour la synthèse de l' AlPO_4 -18 à partir de 5g de CATAPAL

Produits	Quantités
Acide Phosphorique (d = 1.685)	4,95 mL
Eau distillée	7 mL
Pseudobœhmite CATAPAL	5 g
Acide chlorhydrique (37 %, d = 1.18)	1 mL
Hydroxyde de tétraéthylammonium (35 %, d = 1.023)	20 mL

A la solution d'eau placée dans un bécher en téflon, on ajoute l'acide phosphorique, puis la pseudobœhmite. Après agitation, on introduit une solution contenant l'agent structurant et l'acide chlorhydrique. Lors de la synthèse hydrothermale, la consigne de température est montée graduellement en 2 heures afin d'éviter des oscillations initiales avec une amplitude trop importante. Un suivi de température réalisé sur 48 heures permet de vérifier la qualité de la consigne ($T = 148 \pm 5^\circ\text{C}$ avec une période de 45 minutes).

A l'issue de la cristallisation, l'aluminophosphate est séparé du liquide par lavages et centrifugations. Séché à l'étuve à 200°C pendant 2 heures, la poudre du composé issu de synthèse ($\text{AlPO}_4\text{-18-SYN}$) est obtenue avec un rendement de 46 %.

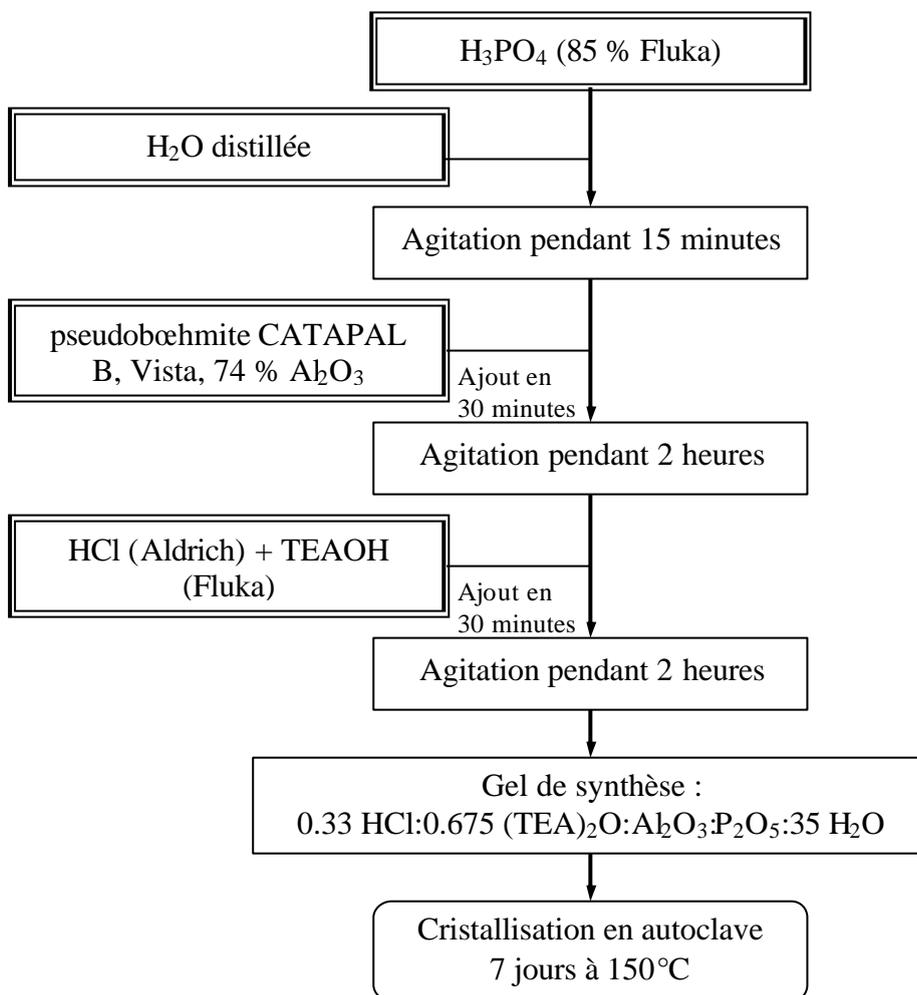
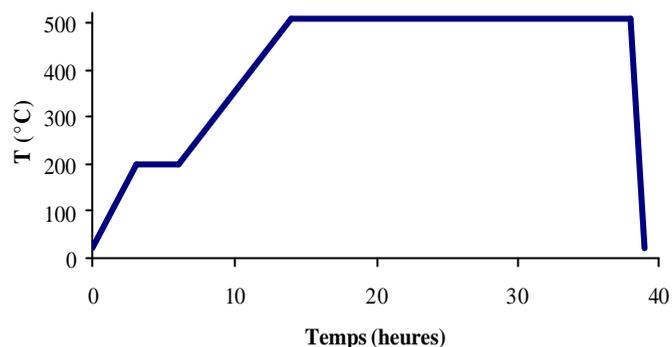


Figure D.7 : Schéma de synthèse de l' $\text{AlPO}_4\text{-18}$

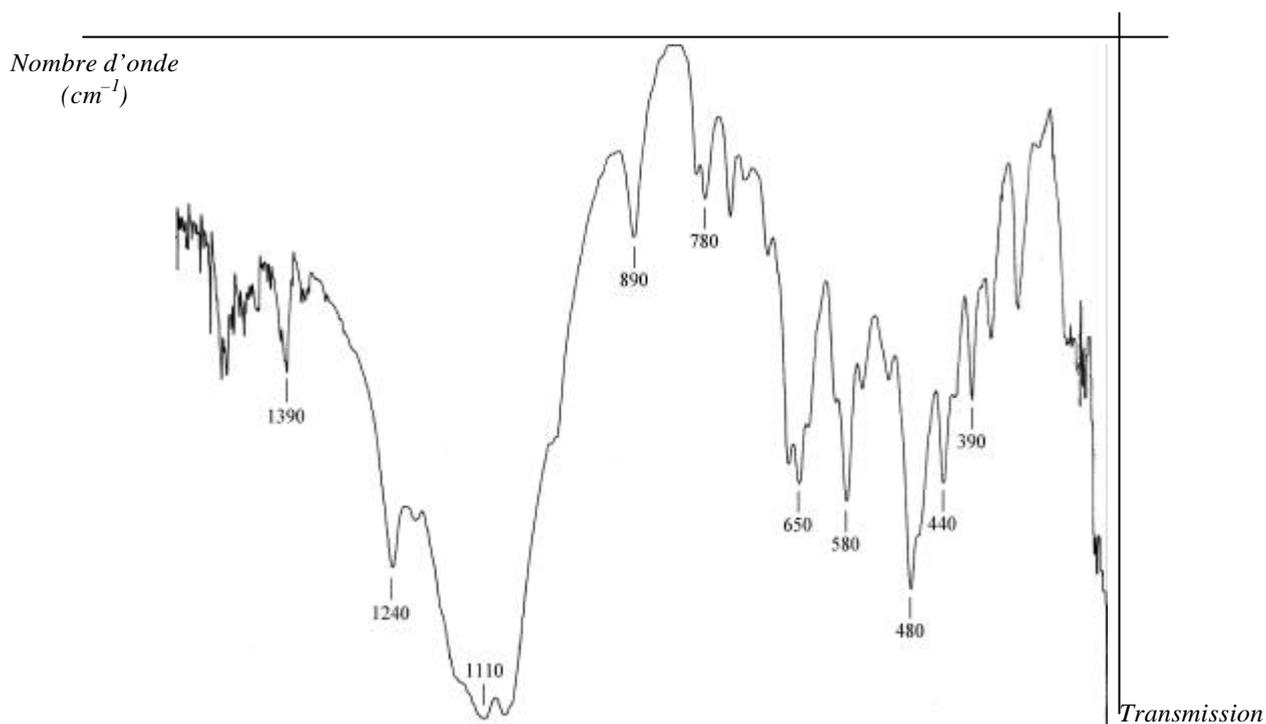
Le composé est ensuite calciné selon le profil de température décrit dans la figure D.8. Le premier palier à 200°C permet d'assurer la désorption complète de l'eau au sein du composé issu de synthèse. Le second, à 510°C, permet une décomposition de l'agent structurant. Après un retour à température ambiante, l' $\text{AlPO}_4\text{-18-REH}$ est obtenu par réhydratation à l'air ambiant du composé calciné.

Figure D.8 : Suivi de température lors de la calcination de l'AlPO₄-18-SYN

II.2.2. Caractérisations

a. Infrarouge

La spectroscopie infrarouge permet un premier aperçu de la qualité du matériau obtenu. La figure D.9 présente le spectre de l'AlPO₄-18 issu de synthèse bien cristallisé.

Figure D.9 : Spectre infrarouge de l'AlPO₄-18-SYN

Les zones 350-700 cm⁻¹ et 900-1300 cm⁻¹ renseignent principalement sur le réseau AlPO₄ avec les bandes de vibration et de déformation des liaisons Al—O et P—O. Le nombre et la finesse des pics de cette zone donnent des informations sur la différence de cristallinité entre les deux composés analysés. L'adsorption infrarouge entre 1300 et 1500 cm⁻¹ et entre 700 et 900 cm⁻¹ résulte entre autres de la présence de l'agent structurant (respectivement, les

bandes C—C et C—N de vibration et de déformation). Celle inférieure à 350 cm^{-1} est notamment causée par les mouvements de grande ampleur du matériau et le bromure de potassium de la pastille.

b. Diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X de l' $\text{AlPO}_4\text{-18-SYN}$ et l' $\text{AlPO}_4\text{-18-REH}$ sont reproduits sur la figure D.10. Le tableau D.8 décrit les principales raies des deux spectres.

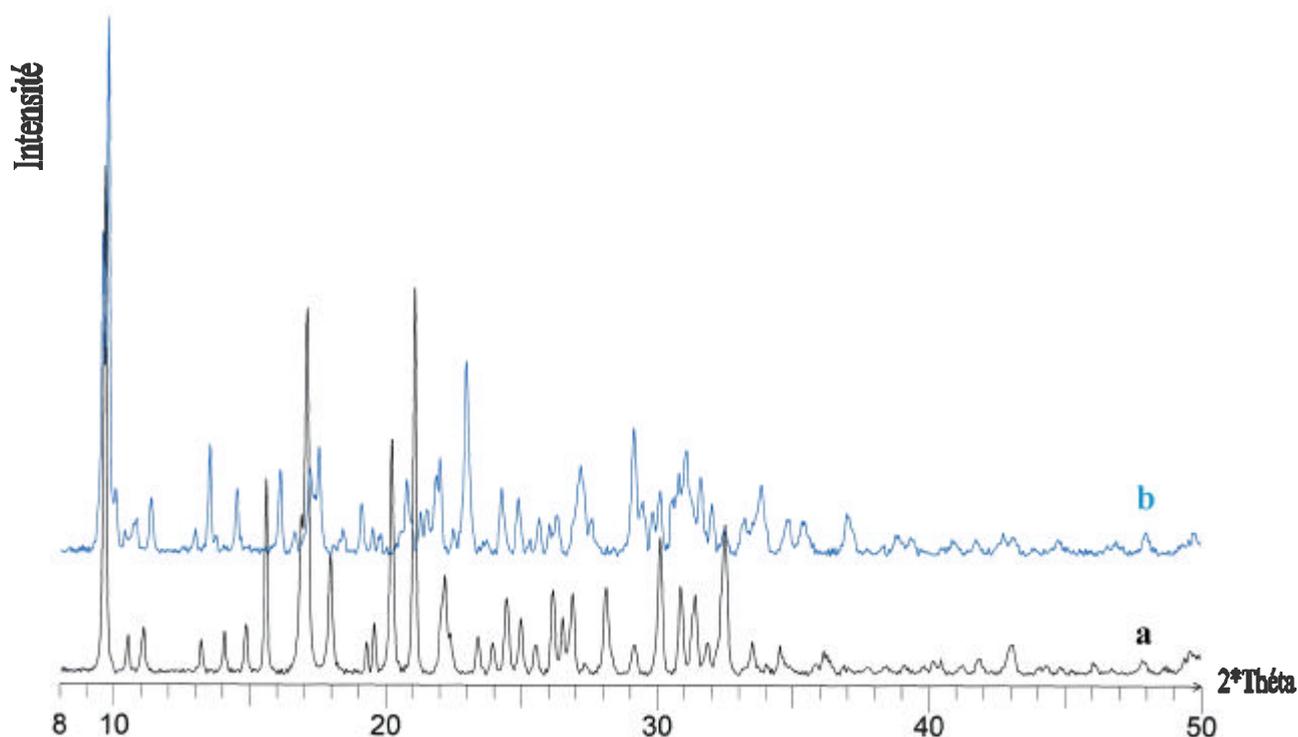


Figure D.10 : Diffractogramme de rayons X de l' $\text{AlPO}_4\text{-18}$
(a) $\text{AlPO}_4\text{-18-SYN}$; (b) $\text{AlPO}_4\text{-18-REH}$

Tableau D.8 : Les 10 pics de diffraction des rayons X de plus grande intensité pour l' $\text{AlPO}_4\text{-18-SYN}$ et l' $\text{AlPO}_4\text{-18-REH}$

$\text{AlPO}_4\text{-18-SYN}$		$\text{AlPO}_4\text{-18-REH}$	
2θ (°)	Intensité relative	2θ (°)	Intensité relative
9.608	100	9.540	67.8
15.555	39.6	9.718	100
18.820	30.8	13.473	35.8
17.928	26.3	17.186	32.3
20.186	47.6	17.501	35.4
21.039	76.1	21.971	33.8
22.144	21.6	22.957	48.4
26.868	19.6	27.165	32.7
30.099	28.6	29.128	38.4
31.848	31.4	31.042	35.0

La très bonne cristallisation et la pureté de l'AlPO₄-18-SYN sont confirmées par le diffractogramme (a). Le spectre de la structure calcinée réhydratée présente une multiplication (baisse de la symétrie) et un élargissement des pics. Sa complexité justifie la très grande difficulté à procéder à une indexation et à une méthode d'affinement de structure. L'absorption et l'élargissement qui en résultent expliquent l'augmentation observée du rapport signal / bruit et la dégradation de la définition des raies dans le spectre de la figure D.10(b).

c. ATG

L'analyse thermogravimétrique de l'AlPO₄-18-REH présente le profil généralement rencontré lors de la déshydratation des aluminophosphates. La figure D.11 reprend les courbes ATG et DTG de la structure AEI. Une montée en température de 0.2°C/min évitant les phases métastables permet de suivre la désorption des molécules d'eau caractérisée par une réaction endothermique (variation négative de la différence instantanée de la température, courbe b). L'AlPO₄-18, malgré ses analogies de structure avec l'AlPO₄-34, présente un départ groupé de la totalité des molécules d'eau. Un seul saut est observé entre les deux paliers caractéristiques de l'AlPO₄-18-REH et l'AlPO₄-18-CAL. L'hypothèse peut être avancée que l'eau se situe exclusivement dans les canaux à 8 tétraèdres. Aucune molécule n'est alors supposée se positionner dans le double cycle à 6 tétraèdres, ce qui est en accord avec la disparition des canaux à 6 tétraèdres.

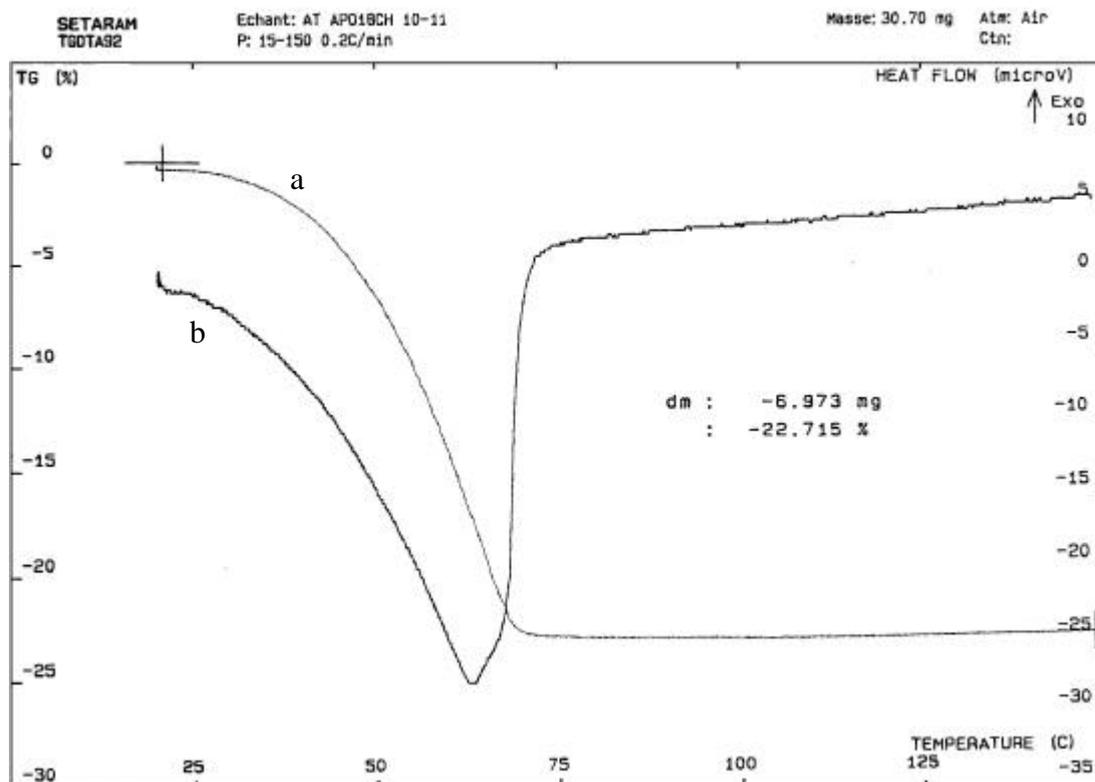


Figure D.11 : Courbes d'analyses thermogravimétrique (a) et thermique différentielle (b) de l' AlPO_4 -18 calciné réhydraté

Considérant une masse initiale de 30.70 mg de l' AlPO_4 -18-REH (de stœchiométrie $\text{Al}_6\text{P}_6\text{O}_{24}\cdot x\text{H}_2\text{O}$), le départ des molécules d'eau entre 35 et 65°C correspond à une perte de masse de 6.973 mg. L' AlPO_4 -18-CAL (de stœchiométrie $\text{Al}_6\text{P}_6\text{O}_{24}$) est obtenu.

$$\text{Soit } x = 11.947 \sim 12$$

Chaque maille de l' AlPO_4 -18-REH contient donc 12 molécules d'eau (stœchiométrie équivalente à l' AlPO_4 -34) réparties dans le canal à 8 tétraèdres.

d. RMN ^{27}Al et ^{31}P

Les premiers spectres considérés pour l'étude de la structure AlPO_4 -18-REH emploient la technique MAS et sont reportés sur la figure D.12. Seuls trois signaux regroupés en deux massifs sont obtenus par RMN MAS ^{27}Al :

- 40 ppm : atomes d'aluminium en environnement tétraédrique (Al_T),
- - 20 ppm : atomes d'aluminium en environnement octaédrique (Al_O).

Nous pouvons remarquer l'absence d'atome d'aluminium en environnement pentaédrique dans la structure (contrairement à l' AlPO_4 -34-REH). L'intégration menée sur ces deux massifs reste difficile avec cette technique car les couplages quadripolaires déforment beaucoup les pics. Cependant, le rapport $\text{Al}_T / \text{Al}_O$ semble proche de 1. Le signal RMN MAS

^{31}P permet de confirmer la présence d'au moins 6 atomes de phosphore non équivalents (l'intégration de chacun des 6 pics optimisés est comprise entre 14.6 et 19.0 %). Ceci valide les hypothèses avancées sur les structures hydratées moins bien cristallisées [39-41].

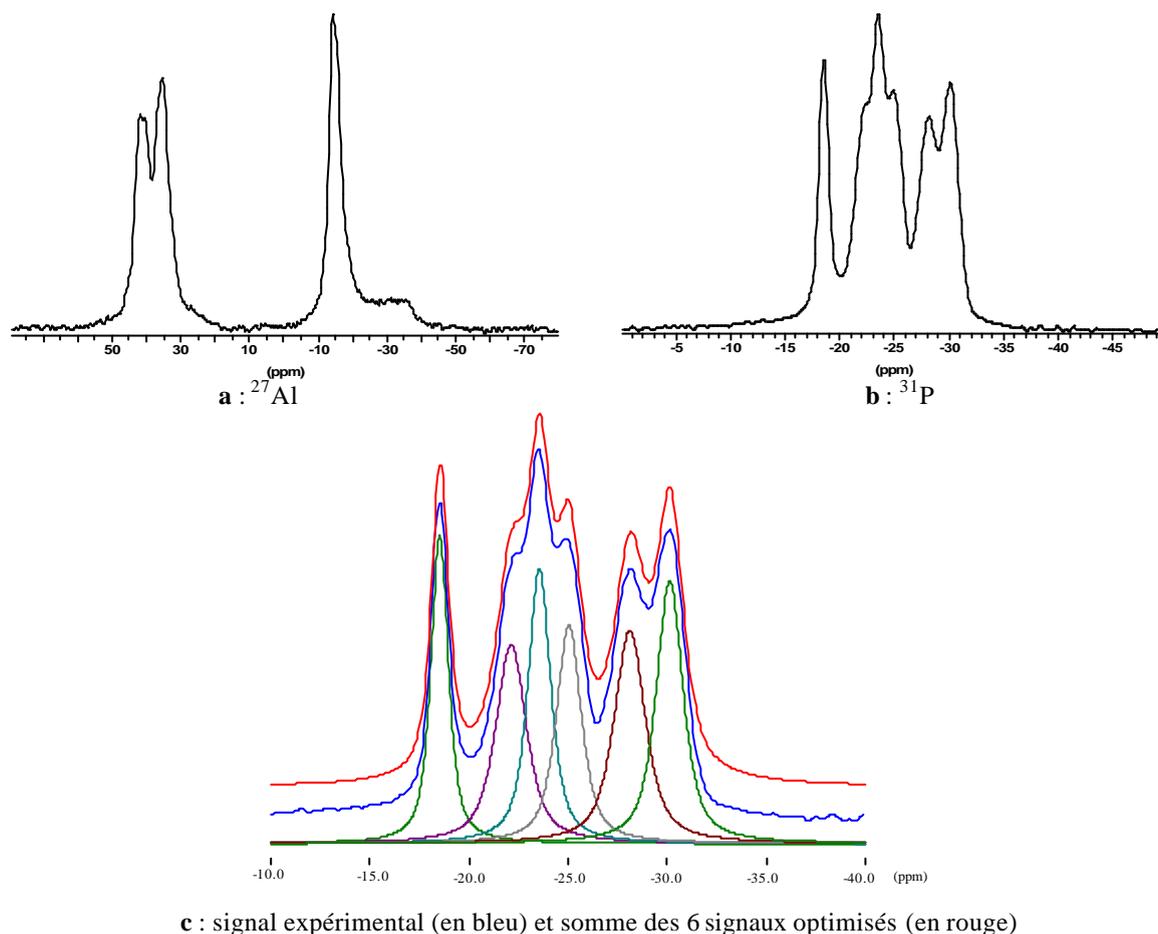
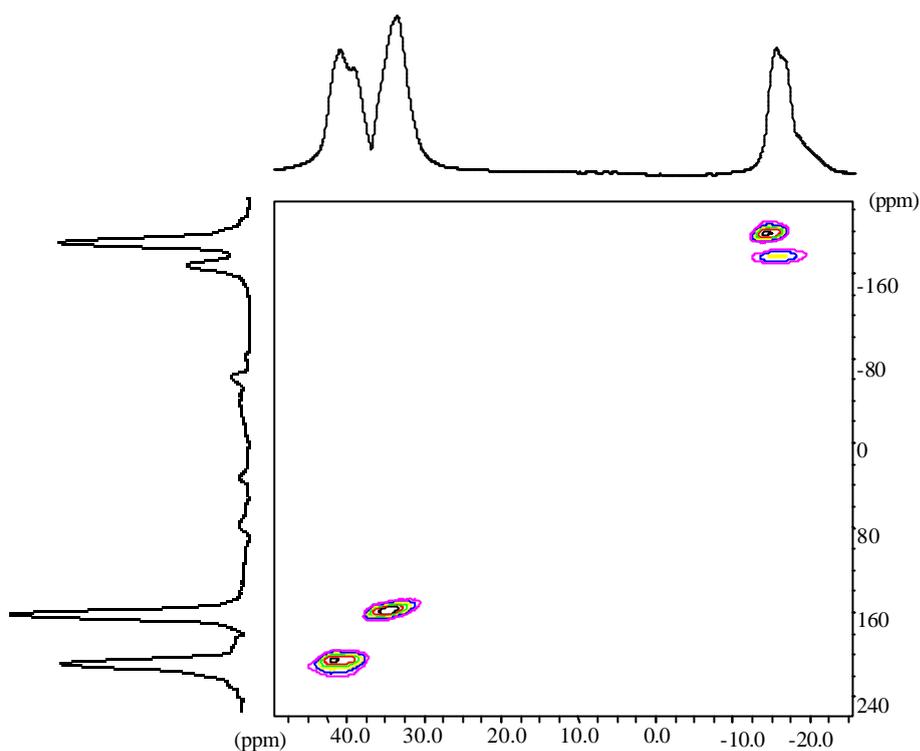


Figure D.12 : Spectres RMN MAS ^{27}Al (a), ^{31}P (b) et déconvolution du signal du ^{31}P (c) (en courbes optimisées de rapport Gaussiennes/Lorentzienne = 0.3)

Afin d'assurer une meilleure description du signal des atomes d'aluminium, la figure D.13 reprend le spectre ^{27}Al 2D-5Q MAS de l' $\text{AlPO}_4\text{-18-REH}$. Bien que non quantitatif, le spectre 2D permet de décomposer chacun des deux signaux à 40 et -20 ppm.

Figure D.13 : Spectre ^{27}Al 2D-5Q MAS de l' AlPO_4 -18-REH

Enfin, la dernière technique employée est un couplage hétéronucléaire $^{27}\text{Al} / ^{31}\text{P}$ CP / MAS (figure D.14). Le spectre obtenu renseigne sur les connectivités des différents atomes de phosphore présents dans l' AlPO_4 -18-REH. Une première proposition, notée Pr1, faite par cette technique expérimentale est la suivante :

- P1 entouré par 2 Al_O et 2 Al_T ,
- P2 entouré par 1 Al_O et 3 Al_T ,
- P3 entouré par 3 Al_O et 1 Al_T ,
- P4 entouré par 4 Al_O et 0 Al_T ,
- P5 entouré par 2 Al_O et 2 Al_T ,
- P6 entouré par 0 Al_O et 4 Al_T .

Mais une seconde proposition, Pr2, peut aussi être formulée en modifiant les environnements des atomes de phosphore P4 et P6 :

- P1 entouré par 2 Al_O et 2 Al_T ,
- P2 entouré par 1 Al_O et 3 Al_T ,
- P3 entouré par 3 Al_O et 1 Al_T ,
- P4 entouré par 3 Al_O et 1 Al_T ,**
- P5 entouré par 2 Al_O et 2 Al_T ,
- P6 entouré par 1 Al_O et 3 Al_T .**

Cette démarche reste approximative. En effet, elle s'appuie sur l'existence de 6 atomes de phosphore non équivalents. De plus, les temps de contact optimaux au cours de l'impulsion sont à priori différents pour chacun des atomes de phosphore (comme cela a été montré pour l' $\text{AlPO}_4\text{-41}$ [44]), ce qui limite l'aspect quantitatif de la méthode.

Nous pouvons remarquer que certains atomes de phosphore ont un même type d'environnement et n'ont pourtant pas le même déplacement chimique. Les atomes d'aluminium sont en effet non équivalents et les molécules d'eau, liées et non liées, peuvent former des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène du réseau, spécifiant l'environnement électronique de chaque atome de phosphore.

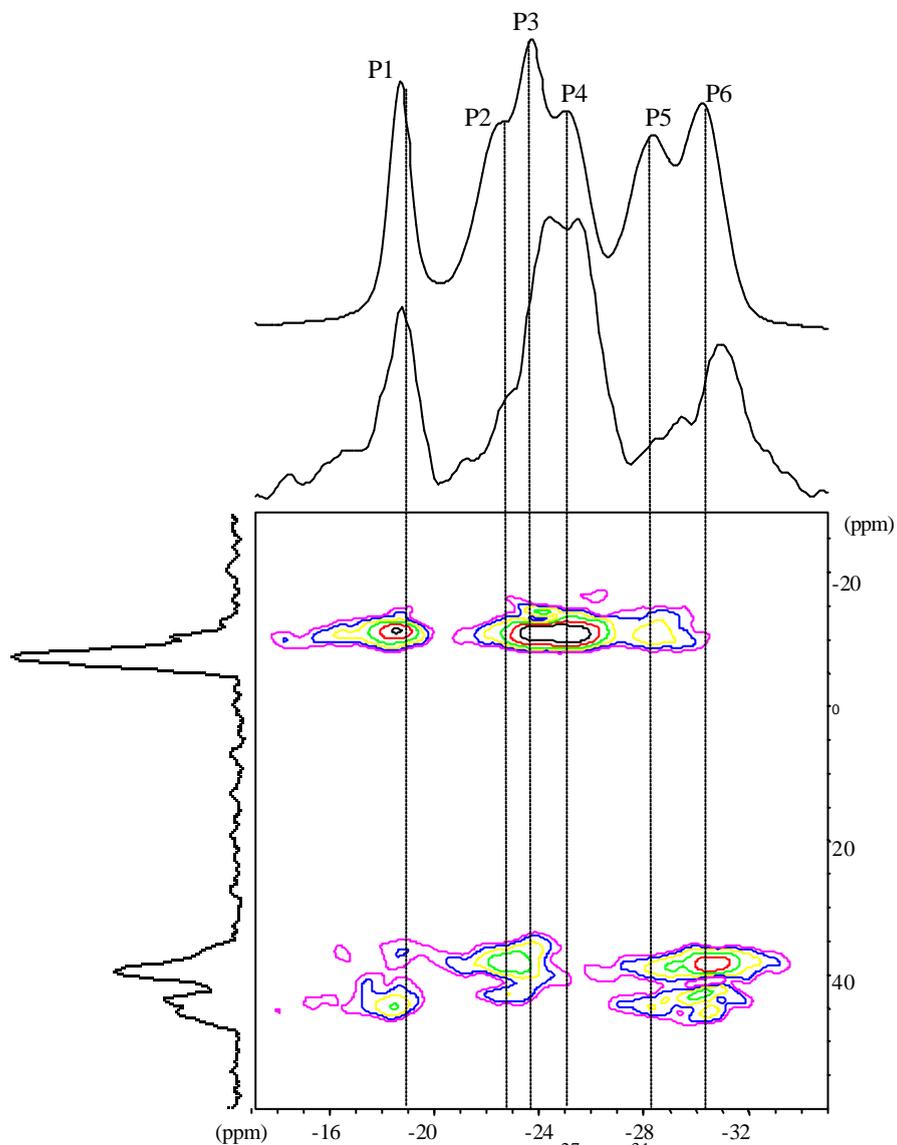


Figure D.14 : Spectre RMN de polarisation croisée (CP) $^{27}\text{Al} / ^{31}\text{P}$ MAS de l' $\text{AlPO}_4\text{-18-REH}$

II.2.3. Conclusion expérimentale sur la structure AEI hydratée

A l'issue de la caractérisation expérimentale, plusieurs informations sont recueillies pour lancer l'approche théorique. Tout d'abord, la géométrie varie de manière significative et le nombre d'opérations de symétrie baisse lors de l'hydratation de l' $\text{AlPO}_4\text{-18-CAL}$. La moitié des atomes d'aluminium sont dans un environnement octaédrique. Ainsi, sur une stoechiométrie $\text{Al}_6\text{P}_6\text{O}_{24}$, trois atomes d'aluminium coordinent 6 molécules d'eau alors que les 6 autres sont au sein du canal à huit tétraèdres et forment le réseau de liaisons hydrogène. La connectivité proposée s'appuie sur une décomposition du signal du phosphore en 6 pics et n'est qu'approximative. Elle est étudiée dans la partie suivante en fonction de la maille hydratée considérée.

II.3. APPROCHE THÉORIQUE

II.3.1. Maille initiale déshydratée (288 atomes)

La relaxation par le code VASP de la maille AEI déshydratée permet d'obtenir une structure optimisée en très bon accord avec la maille expérimentale et ses positions atomiques. Le détail de la relaxation et les écarts constatés seront exposés dans la partie E.

Pour poursuivre la recherche de la phase hydratée de l' $\text{AlPO}_4\text{-18}$ par une méthode théorique, nous n'avons initialement que les paramètres de mailles obtenus par Simmen [42] et Meden [43]. Parmi les géométries proposées, seule la maille C monoclinique dérivait directement de la phase déshydratée (tableau D.5) : même nombre d'atomes, même enchaînement des tétraèdres. La connaissance de ces informations est indispensable pour lancer une relaxation de structure. De plus, nous avons pu constater précédemment que l'accès à la phase hydratée de l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$ pouvait se faire directement par relaxation de la phase déshydratée et ce, en conservant l'enchaînement des atomes de réseau et la taille de la maille. Ces deux points justifient donc l'utilisation de la maille déshydratée expérimentale comme géométrie initiale du réseau pour lancer la première approche théorique de la structure hydratée (cf. tableau D.4).

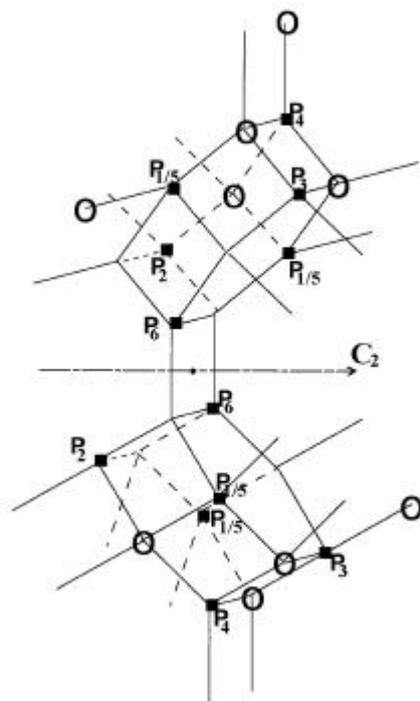


Figure D.15 : Proposition Pr1 de la connectivité entre atomes de phosphore et atomes d'aluminium dans la structure AEI issue de la maille déshydratée (les atomes d'oxygène sont omis et le sigle **O** signale les atomes d'aluminium octaédriques)

La maille considérée est reproduite dans la figure D.15. Son principal avantage est de répondre à la proposition Pr1 faite par l'analyse RMN. Le positionnement des atomes d'aluminium octaédriques respecte l'axe C_2 existant dans la maille déshydratée. Mais cette maille possède deux inconvénients :

- elle comporte 288 atomes (24 Al, 24 P, 96 $O_{\text{réseau}}$, 24 $H_2O_{\text{liées}}$ et 24 H_2O_{canal}), nombre limite pour les capacités de calcul à notre disposition,
- elle possède une distribution dissymétrique des molécules d'eau liées dans les deux canaux de la maille initialement équivalents (cf. figure D.16).

En effet, l'ATG spécifie 12 molécules d'eau pour 6 atomes d'aluminium, soit ici 48 molécules d'eau par maille (dont 24 molécules liées). Chacun des quatre canaux présents dans la maille contient initialement 12 molécules d'eau. La distribution imposée par la proposition RMN Pr1 donne 16 molécules d'eau liées et 8 molécules "libres" dans les deux canaux inférieurs contre 8 liées et 16 "libres" dans les deux canaux supérieurs.

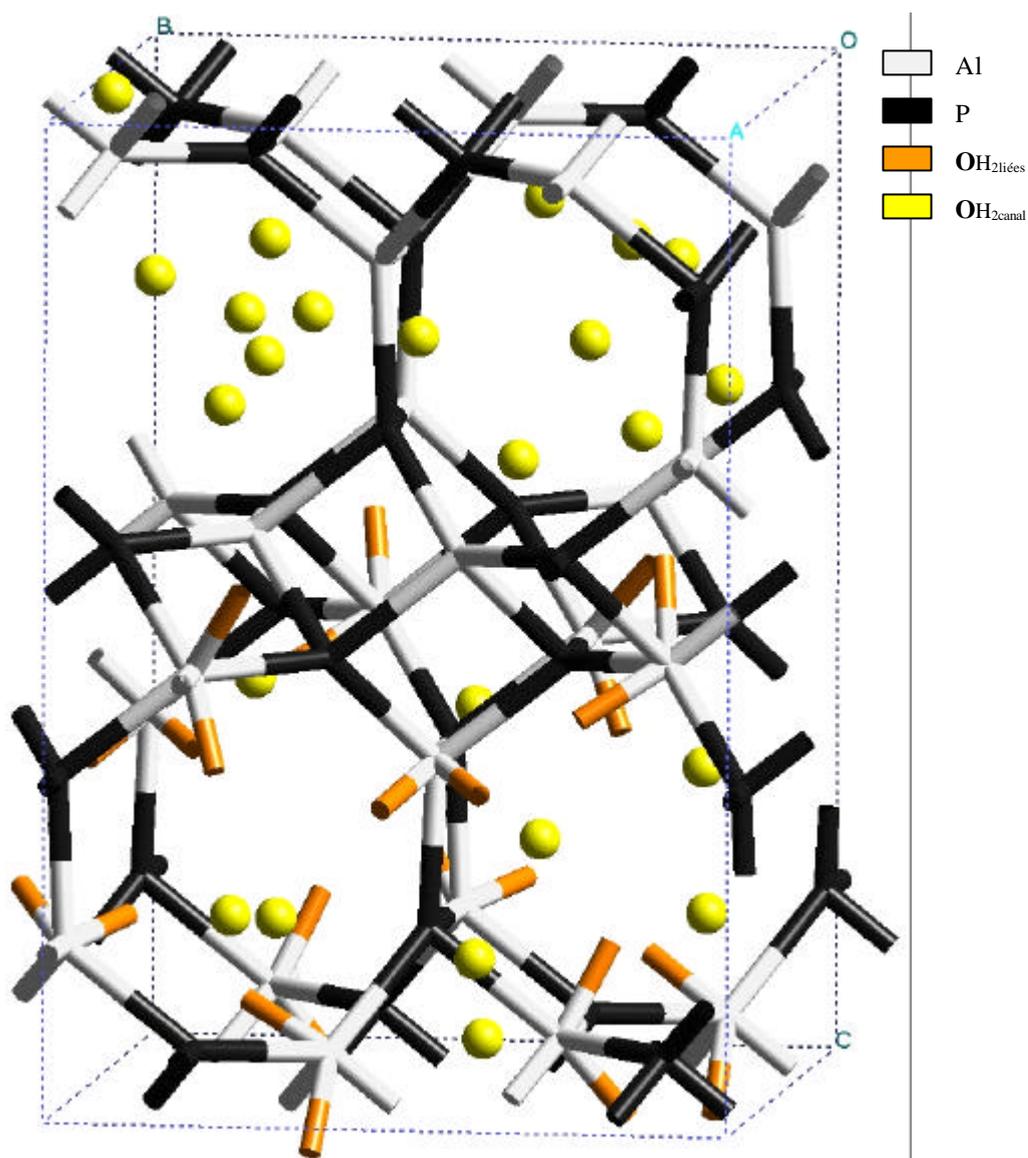


Figure D.16 : Maille de l' $\text{AlPO}_4\text{-18-CAL}$ dans laquelle 48 molécules d'eau sont rajoutées
 24 molécules d'eau liées dont 16 dans les deux canaux inférieurs
 (les atomes d'oxygène de la charpente et les atomes d'hydrogène sont omis)

a. Approche statique

Afin d'éviter la divergence des calculs, la relaxation de la structure AEI est menée par étapes. Partant de la maille déshydratée avec des paramètres fixés ($a = 13.7114 \text{ \AA}$, $b = 12.7315 \text{ \AA}$, $c = 18.5706 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90.01^\circ$, $\gamma = 90^\circ$), les 24 molécules d'eau sont liées aux atomes d'aluminium selon la connectivité proposée. A ce stade, il est nécessaire de compléter la structure par 24 molécules d'eau dans les canaux afin de générer une pression en eau suffisante au sein de la structure et d'éviter ainsi un décrochage systématique des molécules d'eau liées. Nous effectuons une relaxation des atomes d'hydrogène, puis d'oxygène, des molécules d'eau libres. Seuls sont relaxés ensuite les atomes de la charpente pour permettre un changement d'environnement des atomes d'aluminium liés à deux molécules d'eau.

Une fois les modifications du réseau réalisées, le positionnement de l'eau liée est ajusté. L'ensemble des molécules d'eau, puis tous les atomes sont relaxés. La maille est enfin modifiée pour pouvoir considérer les paramètres affinés par Simmen et décrits dans le tableau D.5 ($a = 14.09 \text{ \AA}$, $b = 12.83 \text{ \AA}$, $c = 17.91 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.0^\circ$, $\beta = 92.9^\circ$, $\gamma = 90.0^\circ$).

A l'issue d'une relaxation partielle, la symétrie P-1 est perdue. Seules 13 molécules d'eau sur les 24 initiales ont conservé leur liaison avec un atome d'aluminium. La structure comporte alors 5 atomes d'aluminium octaédriques et 3 pentaédriques. La figure D.17 reproduit la maille obtenue. Le nombre de molécules dans les canaux tend légèrement à s'équilibrer (5/8 dans les canaux supérieurs et 8/16 dans les canaux inférieurs). Bien que la structure ne soit pas totalement convergée, nous avons interrompu à ce stade l'approche statique qui nous menait trop lentement à la coordination souhaitée sur cette maille. Partant de la dernière structure obtenue, une seconde approche est alors menée.

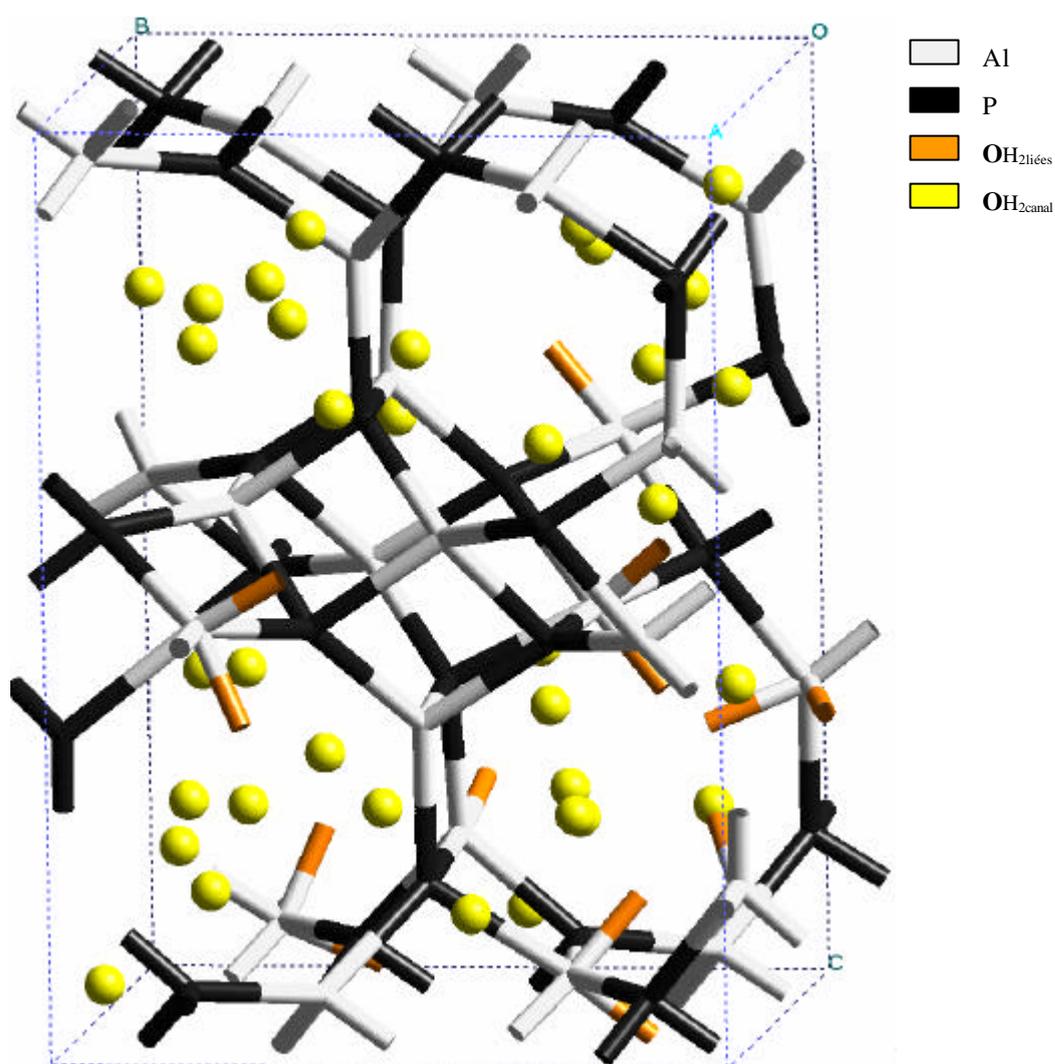


Figure D.17 : Maille partiellement hydratée issue de l'approche statique (13 / 24 molécules d'eau liées)

b. Approche dynamique

Pour explorer plus rapidement un grand nombre de coordinations, une dynamique moléculaire de type Born Oppenheimer est lancée à 300 K. Après thermalisation, le mouvement des molécules d'eau est similaire à celui observé dans l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$. Les amplitudes des oscillations sont en effet variables selon la nature de la molécule d'eau : amplitude inférieure à 0.3 Å pour celles déjà liées et souvent supérieure à 0.5 Å pour celles encore libres. Au cours de cette approche, tous les atomes de la maille sont relaxés, ce qui permet un changement de géométrie des atomes d'aluminium conjointement à la coordination de l'eau. La figure D.18 présente ces deux évolutions simultanées. Lors du rapprochement de H_2O_{187} de Al_{23} (de 4.2 à 2.2 Å), les angles que forment les atomes d'oxygène du réseau avec l'atome d'aluminium confirment le passage d'un environnement tétraédrique à un environnement pentaédrique (proche d'une pyramide à base carrée).

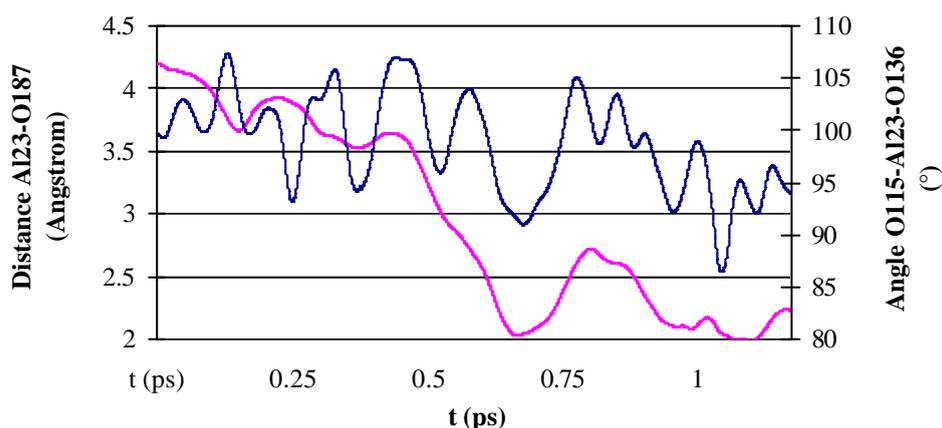


Figure D.18 : Influence géométrique de l'interaction d'une molécule d'eau avec un atome d'aluminium initialement en configuration tétraédrique : évolution de la distance $\text{Al}_{23}\text{—O}_{187}\text{H}_2$ et d'un angle $\text{O}_{\text{réseau}}\text{—Al}_{23}\text{—O}_{\text{réseau}}$

La dynamique moléculaire permet aussi d'observer la réactivité de l' $\text{AlPO}_4\text{-18}$. La figure D.19 présente quelques instantanés des étapes clefs d'un échange de protons dans lequel participent 3 molécules d'eau et 6 atomes de réseau.

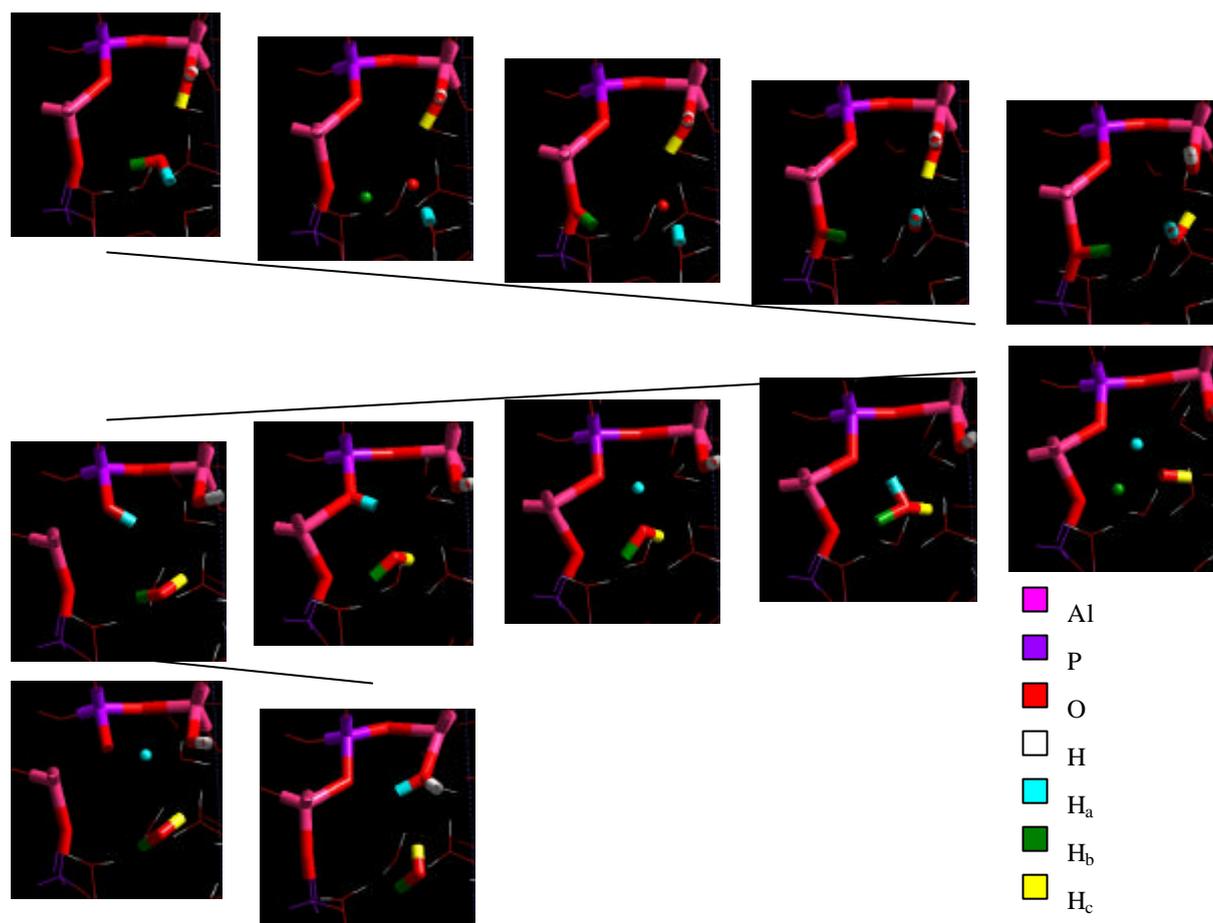


Figure D.19 : Echange de protons dans l'AlPO₄-18 à 300 K (H_a ? H_c)

Événement rare dans l'échelle de temps de notre dynamique, cet échange a nécessité 300 fs et se décompose en 4 étapes :

- formation d'un groupement hydroxyde OH_a⁻ et d'un site acide grâce à la participation d'un oxygène de réseau et d'une molécule d'eau libre,
- protonation de l'hydroxyde et formation d'un groupe Al—OH,
- modification du groupement P—OH_a avec création intermédiaire d'un ion hydroxonium,
- nouvelle formation du groupe Al—OH₂ et de la liaison Al—O—P.

Malgré une acidité de Lewis très peu marquée, l'échange de protons présenté met en avant un mécanisme faisant intervenir des groupements hydroxyde et montre une réactivité intrinsèque des aluminophosphates. La formation d'une liaison P—OH prend un poids suffisant pour influencer certains spectres RMN comme celui de l'AlPO₄-41 hydraté [44].

A l'issue de l'approche à température ambiante, un retour à température nulle est réalisé à partir d'une géométrie favorable obtenue en fin de dynamique (coordination maximale). Cette dernière démarche permet de favoriser la formation de liaisons Al—OH₂

relativement faible (évalué à $85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec la fonctionnelle GGA PW91). La figure D.20 présente la structure obtenue avec les paramètres de maille proposés par Simmen [42] dérivant de la structure déshydratée.

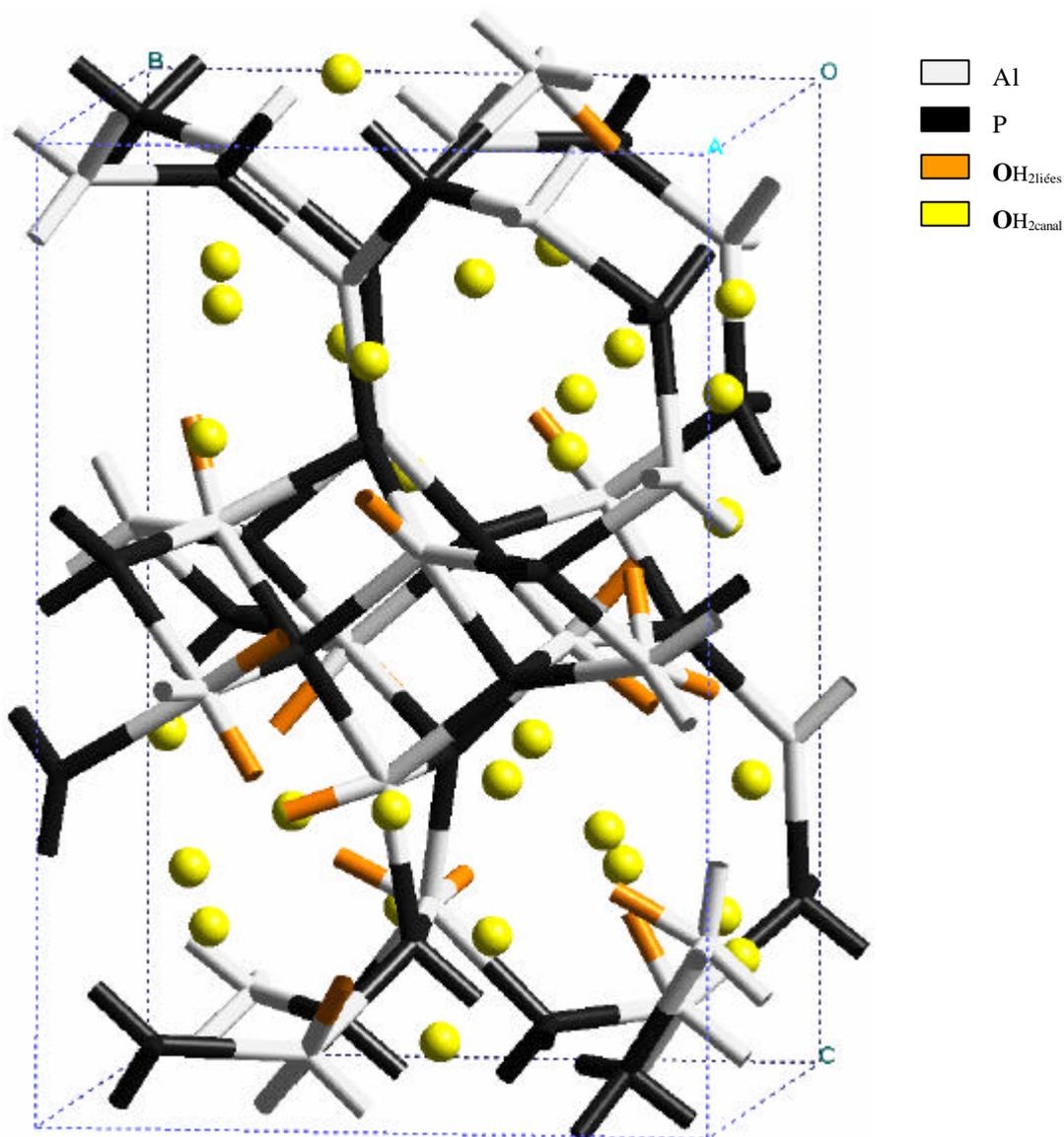


Figure D.20 : Maille hydratée de 288 atomes issue de l'approche dynamique (18/24 molécules d'eau liées, atomes d'oxygène de réseau omis)

Les 18 molécules d'eau dans la structure de la figure D.20 sont coordonnées à 6 atomes d'aluminium octaédriques et 6 atomes d'aluminium pentaédriques. Parmi ces 12 atomes hydratés, 11 correspondent à la proposition Pr1 issue de la RMN CP / MAS. La décoordination du 12^{ème} atome initialement octaédrique rompt la symétrie de structure des atomes de réseau (axe C_2). En supposant que l'environnement pentaédrique est le premier pas

pour former un environnement octaédrique, le signal RMN CP / MAS attendu devrait donner la proposition Pr1' suivante :

- 3 P entourés par 4 A_{O} et 0 A_{T} ,
- 5 P entourés par 3 A_{O} et 1 A_{T} ,
- 7 P entourés par 2 A_{O} et 2 A_{T} ,
- 7 P entourés par 1 A_{O} et 3 A_{T} ,
- 2 P entourés par 0 A_{O} et 4 A_{T} .

Cette proposition Pr1' est donc en désaccord avec Pr1 (d'intensité relative 1:1:2:1:1). La présence d'atomes d'aluminium pentaédriques est clairement contradictoire avec la RMN MAS ^{27}Al et met en évidence la convergence non complète de cette structure d'un trop gros volume. De plus, la coordination des molécules d'eau tend ici à retrouver une équivalence des canaux plus nette que lors de l'approche statique (7/8 dans les canaux supérieurs et 11/16 dans les canaux inférieurs). Tous ces points nous amènent alors à considérer une maille plus petite proposée par Menden [43] afin de pouvoir réaliser une approche théorique plus rapide de la phase AEI hydratée.

II.3.2. Maille AEI hydratée à 144 atomes

Suite à un travail sur l' $\text{AlPO}_4\text{-18}$ hydratée, les données fournies récemment par Menden [43] permettent de considérer une seconde maille plus petite sur la base d'un premier affinement de Rietveld. Cet affinement ne met en jeu que les atomes de réseau et considère des atomes d'aluminium dans un environnement unique tétraédrique (cf. tableau D.6). Conformément à l'ATG et comme pour la structure précédente, nous imposons un rapport 2:1 entre le nombre de molécules d'eau et le nombre d'atomes d'aluminium. La maille proposée comporte 144 atomes (12 Al, 12 P, 48 $\text{O}_{\text{réseau}}$, 12 $\text{H}_2\text{O}_{\text{liées}}$ et 12 $\text{H}_2\text{O}_{\text{canal}}$) et ne présente plus un axe C_2 mais un centre d'inversion (groupe d'espace P-1). Par conséquent, il est impossible de positionner les 12 molécules d'eau liées conformément à la proposition Pr1.

La maille de départ est représentée sur la figure D.21. Elle reprend le réseau et les paramètres de maille proposés par Menden. Les canaux sont considérés comme équivalents. 12 molécules d'eau sont donc placées aléatoirement dans chacun des deux canaux. Une première relaxation par champ de forces [45-48] est menée sur les molécules d'eau toutes supposées initialement dans les canaux. Aucune hypothèse n'est ainsi à formuler sur l'environnement des 12 atomes d'aluminium de la maille.

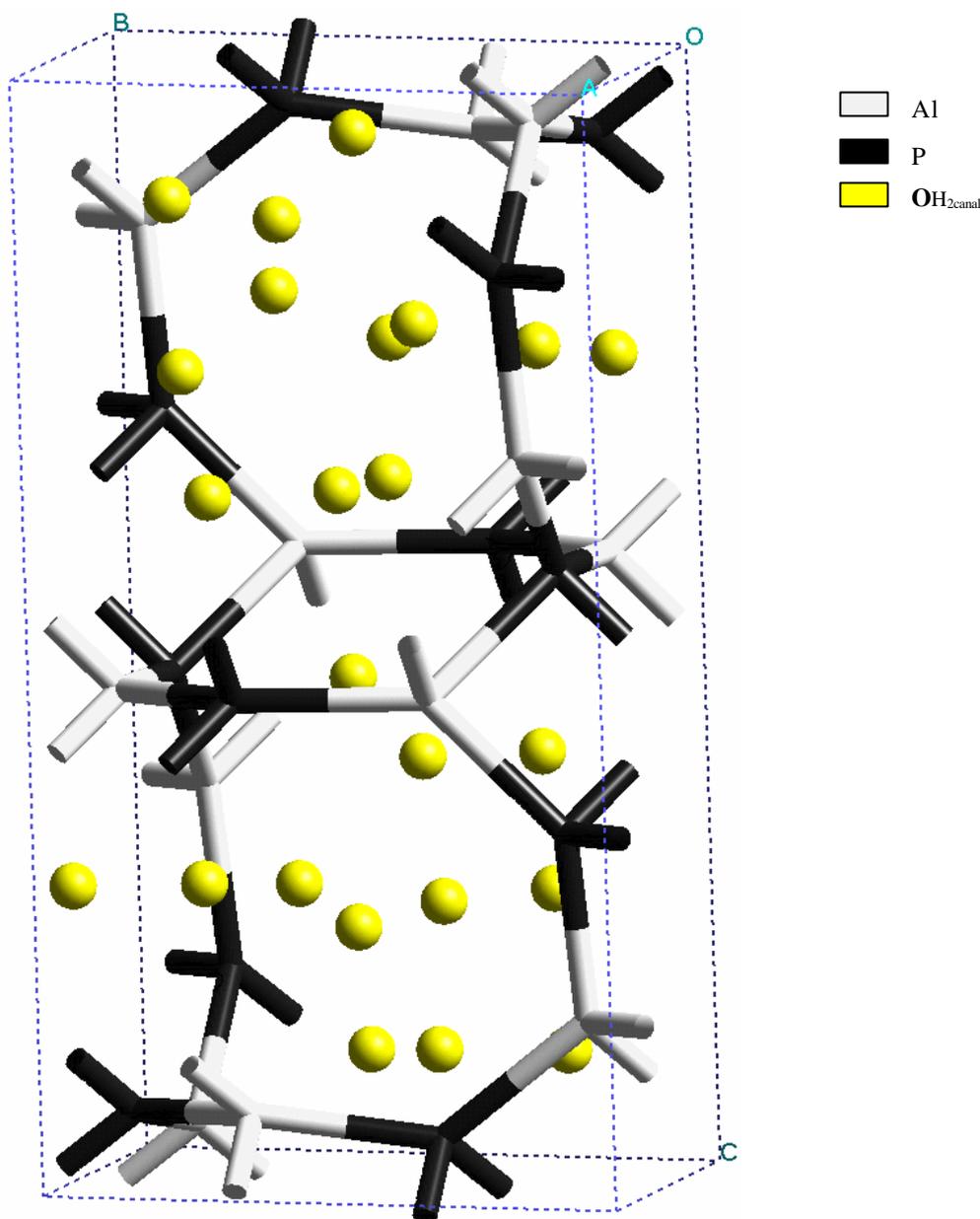


Figure D.21 : Maille à 144 atomes avec positionnement aléatoire des 24 molécules d'eau

Une première relaxation est menée sur tous les atomes dans une approche statique DFT par le code VASP pour minimiser les principales forces. La démarche se réfère ensuite à une méthode développée lors d'adsorption d'hydrocarbures sur des zéolithes acides [49]. Une succession d'approches dynamiques et d'approches statiques est réalisée pour déterminer les sites d'adsorption préférentiels avec un temps de calcul minimal. Cette méthode est reprise ici pour coordonner progressivement les 12 molécules d'eau liées sur les 6 atomes d'aluminium. Le choix de la température de la dynamique est crucial. Une température trop haute crée en effet quelquefois une décoordination des molécules d'eau et surtout un mouvement trop important des molécules d'eau dans le canal. Ceci empêche les molécules de s'adsorber sur

l'atome d'aluminium. Une température trop basse ralentit le mouvement de l'eau et rallonge le temps de calcul. La température ambiante (300 K) est un bon compromis pour notre étude.

A l'issue de chaque dynamique moléculaire durant entre 0.1 et 0.3 ps, un calcul à température nulle est réalisé pour coordonner plus fortement les molécules d'eau s'approchant des atomes d'aluminium. Une fois les molécules liées, la dynamique est relancée en relaxant toutes les positions atomiques, excepté celles correspondant aux atomes d'oxygène des molécules d'eau coordonnées juste à l'étape précédente. Afin de favoriser un environnement octaédrique pour chaque atome d'aluminium partiellement hydraté, une molécule d'eau avoisinante est rapprochée du site. Les positions des deux atomes d'oxygène des deux molécules d'eau sont alors fixées lors de l'approche dynamique suivante. Cette démarche permet de déterminer le site le plus favorable sans contraindre le système, et d'accélérer le processus d'hydratation pour notre approche théorique.

La figure D.22 propose une structure AEI hydratée. 12 molécules sont coordonnées à 6 atomes d'aluminium en environnement octaédrique. Les atomes de réseau ont la particularité de conserver la symétrie P-1. Le signal RMN CP / MAS attendu devrait donner la proposition Pr2' suivante :

4 P entourés par 3 Al_O et 1 Al_T,

4 P entourés par 2 Al_O et 2 Al_T,

4 P entourés par 1 Al_O et 3 Al_T.

Cette proposition est conforme à la proposition Pr2 établie expérimentalement. Toutes ces corrélations sont autant de points qui permettent de considérer cette structure comme phase hydratée de l'AlPO₄-18. L'annexe D.1 reprend les paramètres de maille et les positions atomiques de cette structure. Nous pouvons remarquer que les deux distances Al₁₁—H₂O₇₆ et Al₅—H₂O₉₅ sont supérieures à 2.2 Å car les molécules sont engagées dans une liaison hydrogène forte.

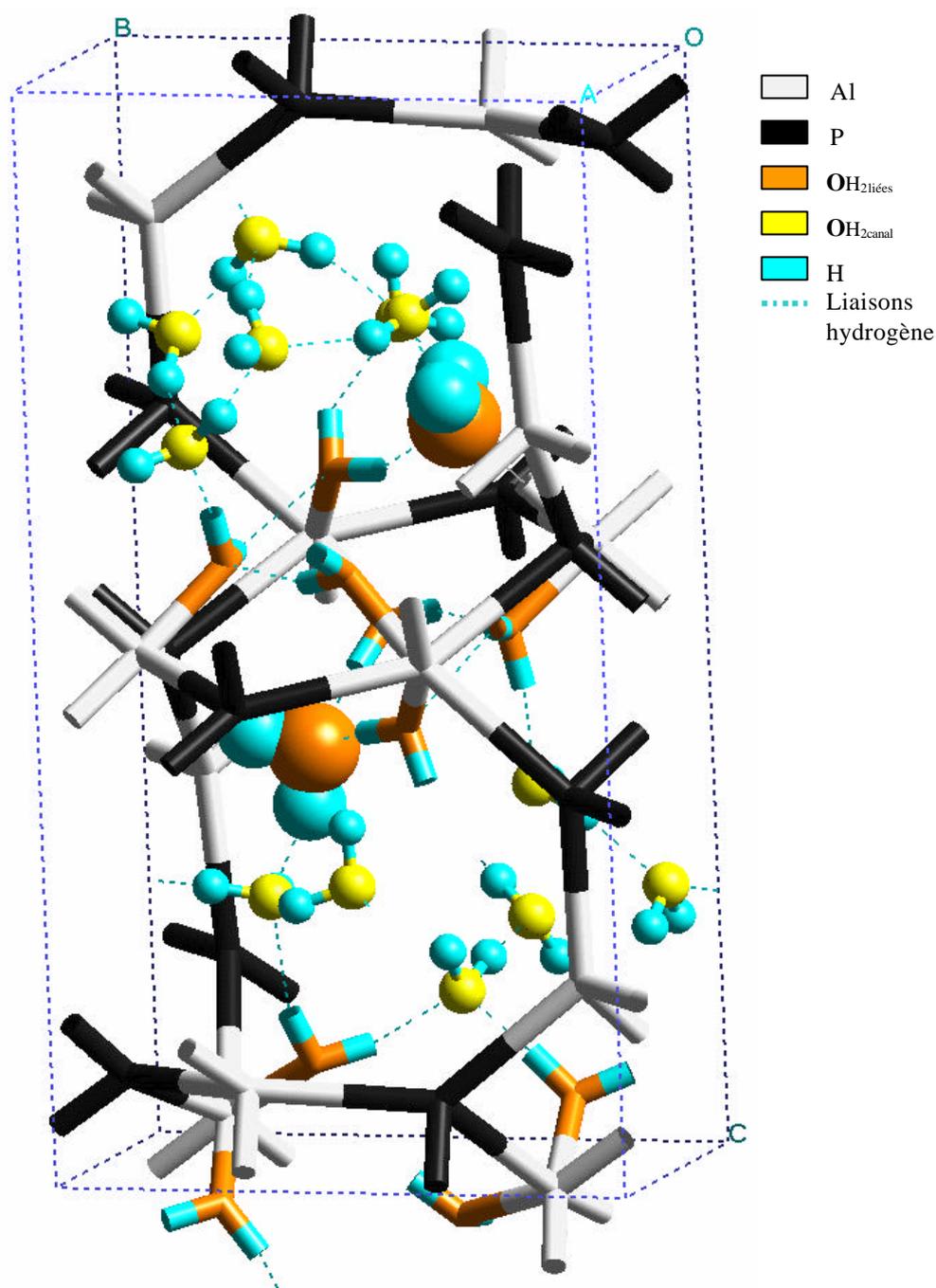


Figure D.22 : Maille hydratée de 144 atomes de la structure AEI (12 / 12 molécules d'eau liées, atomes d'oxygène de réseau omis, molécules d'eau liées H_2O_{76} et H_2O_{95} en "ball")

II.4. $AlPO_4$ -18 HYDRATÉE : CONCLUSION

La figure D.23 présente le spectre simulé expérimental et les spectres simulés des structures hydratées de l' $AlPO_4$ -18 obtenues par les différentes approches théoriques. Le spectre de la maille optimisée à 144 atomes se compare mieux avec le spectre expérimental.

Cependant, nous pouvons remarquer que ce spectre ne permet pas de retrouver tous les pics expérimentaux. Conformément à ce qui avait été supposé par Simmen [42] et Menden [43], il semble que la phase hydratée de la structure AEI soit constituée d'un mélange de structures (mélange que nous n'avons pas complètement défini).

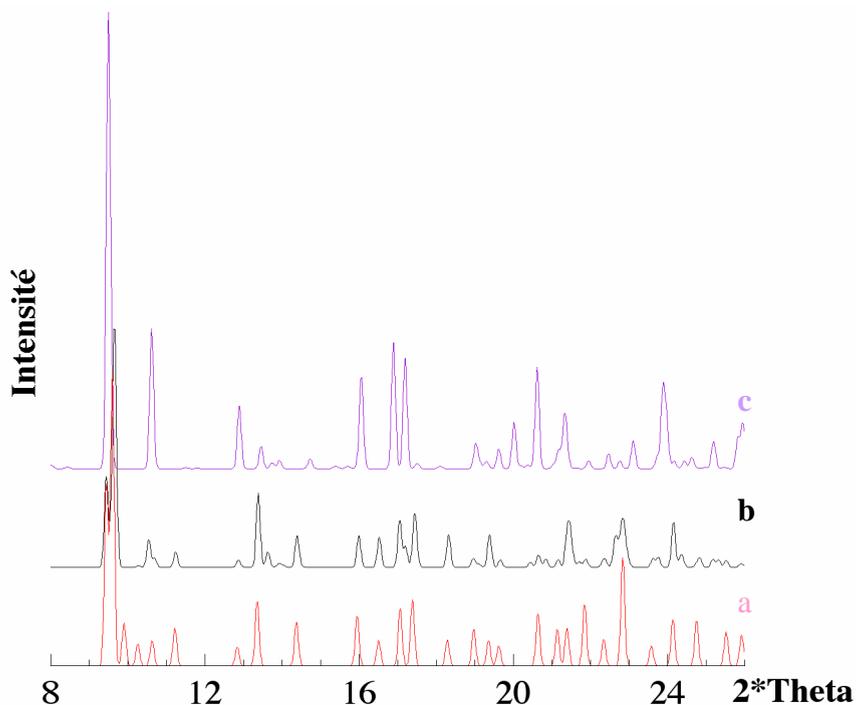


Figure D.23 : Spectres simulés de diffraction des rayons X
 expérimental (a)
 de la maille optimisée à 144 atomes (b)
 de la maille optimisée à 288 atomes (c)

La structure à 144 atomes que nous proposons est néanmoins en accord avec les données expérimentales RMN et ATG. Elle résulte d'une démarche théorique efficace pour déterminer les sites octaédriques les plus favorables. La concordance d'un grand nombre de pics de diffraction entre le spectre de cette structure et celui de la structure expérimentale laisse supposer que cette phase décrite est majoritaire dans le milieu. Une exploration plus exhaustive des positionnements possibles des molécules d'eau reste néanmoins à mener pour améliorer la comparaison avec les spectres issus de la diffraction des rayons X.

III. Références

- [1] - S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 1146 (1982).
- [2] - M.A. Zanjanchi, M.K. Rashidi, *Spectrochim. Acta, Part A* 55, 947 (1999).
- [3] - E.M. Flanigen, B.M. Lok, R.L. Patton, S.T. Wilson, *Stud. Sci. Catal.* 28, 103 (1986).
- [4] - B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 6092 (1984).
- [5] - K. Nakashiro, Y. Ono, *J. Chem. Soc. Faraday Trans* 87, 3309 (1991).
- [6] - P.A. Barrett, G. Sankar, C.R.A. Catlow, J.M. Thomas, *J. Phys. Chem.* 100, 8977 (1996).
- [7] - J.M. Thomas, *Topics Catal.* 15, 85 (2001).
- [8] - M.H. Zahedi-Niaki, P.N. Joshi, S. Kaliaguine, *Chem. Comm.*, 47 (1996).
- [9] - M.H. Zahedi-Niaki, P.N. Joshi, S. Kaliaguine, *Micropor. Mesopor. Mater.* 32, 251 (1999).
- [10] - M.H. Zahedi-Niaki, P.N. Joshi, S. Kaliaguine, *Chem. Comm.*, 1373 (1996).
- [11] - M.H. Zahedi-Niaki, G. Xu, H. Meyer, C.A. Fyfe, S. Kaliaguine, *Micropor. Mesopor. Mater.* 32, 241 (1999).
- [12] - J.V. Smith, J.J. Pluth, K.J. Andries, *Zeolites* 13, 166 (1993).
- [13] - G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47, 5858 (1993).
- [14] - G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 48, 13115 (1993).
- [15] - G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 49, 14251 (1994).
- [16] - G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6, 15 (1996).
- [17] - G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54, 11169 (1996).
- [18] - J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [19] - J.P. Perdew, in P. Ziesche, H. Eschrig (Eds.), *Electronic Structure of Solids '91*, Akademic verlag: Berlin, 11 (1991).
- [20] - J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 54, 16533 (1996).
- [21] - G. Kresse, J. Joubert, *Phys. Rev. B* 59, 1758 (1999).
- [22] - P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50, 17953 (1994).
- [23] - M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* 64, 1045 (1992).

- [24] - H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
- [25] - G. Poulet, A. Tuel, P. Sautet, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 135, 2572 (2001).
- [26] - G. Poulet, P. Sautet, A. Tuel, *J. Phys. Chem. B* 106, 8599 (2002).
- [27] - K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthe, *J. Appl. Cryst.* 10, 73 (1977).
- [28] - D. Schwarzenbach, G. King, *Acta Cryst. A* 45, 63 (1989).
- [29] - A. Tuel, Y. Ben Taarit, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1578 (1992).
- [30] - Y. Jeanvoine, J.G. Ángyán, G. Kresse, J. Hafner, *J. Phys. Chem. B*, 102, 5573 (1998).
- [31] - C. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 5th revised Ed., Elsevier, Amsterdam (2001).
- [32] - S.T. Wilson, B.M. Lok, E.M. Flanigen, U.S. Pat. 4,310,440 (1982).
- [33] - J. Chen, P.A. Wright, J.M. Thomas, S. Natarajan, L. Marchese, S.M. Bradley, G. Sankar, C.R.A. Catlow, P.L. Gai-Boyes, R.P. Townsend, C.M. Lok, *J. Phys. Chem.* 98, 10216 (1994).
- [34] - A. Simmen, L.B. McCusker, C. Baerlocher, W.M. Meier, *Zeolites* 11, 654 (1991).
- [35] - J. Chen, J.M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 630 (1994).
- [36] - M.J.G. Janssen, A. Verberckmoes, M.M. Mertens, A.J. Bons, W.J. Mortier, U.S. Pat. 924,016 (2002).
- [37] - Y.F. Chang, S.N. Vaughn, L.R.M. Martens, S.L. Soled, K.R. Clem, J.E. Baumgartner, U.S. Pat. 6,440,894 (2002).
- [38] - S.G. Izmailova, E.A. Vasiljeva, I.V. Karetina, N.N. Feoktistova, S.S. Khvoshchev, *J. Colloid Interface Sci.* 179, 374 (1996).
- [39] - J. Jänchen, M.P.J. Peeters, J.W. de Haan, L.J.M. van de Ven, J.H.C. van Hooff, *J. Phys. Chem.* 97, 12042 (1993).
- [40] - H. He, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* 97, 10385 (1993).
- [41] - C.V. Satyanarayana, R. Gupta, K. Damodarah, S. Sivasanker, S. Ganapathy, dans *Proceedings of the 13rd International Zeolite Conference, Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st century*, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 135, 2098 (2001).
- [42] - A. Simmen, Thèse, Université de Zürich, ETH n°9710, Suisse (1992).
- [43] - A. Meden, *Communication Personnelle* (2003).
- [44] - S. Caldarelli, A. Meden, A. Tuel, *J. Phys. Chem.* 103, 5477 (1999).
- [45] - A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard III, W.M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10024 (1992).
- [46] - L.A. Castonguay, A.K. Rappe, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 5832 (1992).
- [47] - A.K. Rappe, K.S. Colwell, *Inorg. Chem.* 32, 3438 (1993).

- [48] - E. vos Burchart, Thèse, Technische Universiteit Delft (1992).
- [49] - L. Benco, T. Demuth, J. Hafner, F. Hutschka, H. Toulhoat, J. Catal. 205, 147 (2002).

PARTIE E

**DES ONDES PLANES
AUX ORBITALES LOCALISÉES**

Les études précédentes et plus particulièrement la recherche de la phase hydratée de l'AlPO₄-18 n'ont pu être soumises à tous les tests souhaités. L'exploration des différentes possibilités d'hydratation n'est pas complète. En effet, bien que les mailles des structures abordées au cours du travail de thèse soient de volume réduit, la taille et la durée des calculs ont été des facteurs limitants à une approche exhaustive des phénomènes et des matériaux étudiés. Afin de pouvoir augmenter ces possibilités d'exploration ou d'aborder des systèmes plus complexes, nous avons développé une méthode sur un second code utilisant une base d'orbitales localisées et intégrant des algorithmes d'ordre N : SIESTA. Cette base localisée et les pseudopotentiels proposés par défaut n'apportent cependant pas entière satisfaction. Un travail préliminaire est alors nécessaire pour pouvoir réaliser une comparaison avec le code VASP.

I. Améliorations des pseudopotentiels générés par SIESTA

L'utilisation des pseudopotentiels doit toujours être précédée d'une série de tests. Si cette démarche avait déjà été menée pour le code VASP, elle restait à faire pour le code SIESTA. Ce fut alors l'objet de notre premier travail sur ce code. Contrairement à l'étude de la base, l'optimisation du pseudopotentiel n'est pas variationnelle. Dans une approche GGA, nous nous sommes donc attachés à rectifier la continuité et la dérivabilité du potentiel effectif de cœur, tant au point de raccordement r_c , que dans la zone proche du noyau ($r < 0.25 \text{ \AA}$). Nous avons étudié l'influence de l'amélioration du pseudopotentiel sur la géométrie optimale de l'AlPO₄-34 en utilisant une base étendue (triple- ζ , $r_{\text{coupure}} \sim 5 \text{ \AA}$).

La figure E.1 présente les potentiels effectifs de cœur de deux des trois éléments employés dans notre étude : le phosphore et l'oxygène. Les niveaux 0, 1 et 2 correspondent respectivement aux orbitales de type s, p et d. Avec une méthode GGA (fonctionnelle PBE), les pseudopotentiels générés par défaut possèdent des points anguleux et de fortes variations pour des rayons proches du noyau. L'optimisation de paramètres, comme la charge partielle de cœur, permet d'atténuer les variations et de supprimer les points non dérivables. La figure E.2 compare les fonctions d'onde tout électron et les pseudo-fonctions d'onde. Les rayons des points de raccordement sont inférieurs au maximum des fonctions d'onde et les deux fonctions coïncident effectivement au-delà de la valeur r_c de 1.85 \AA pour le phosphore.

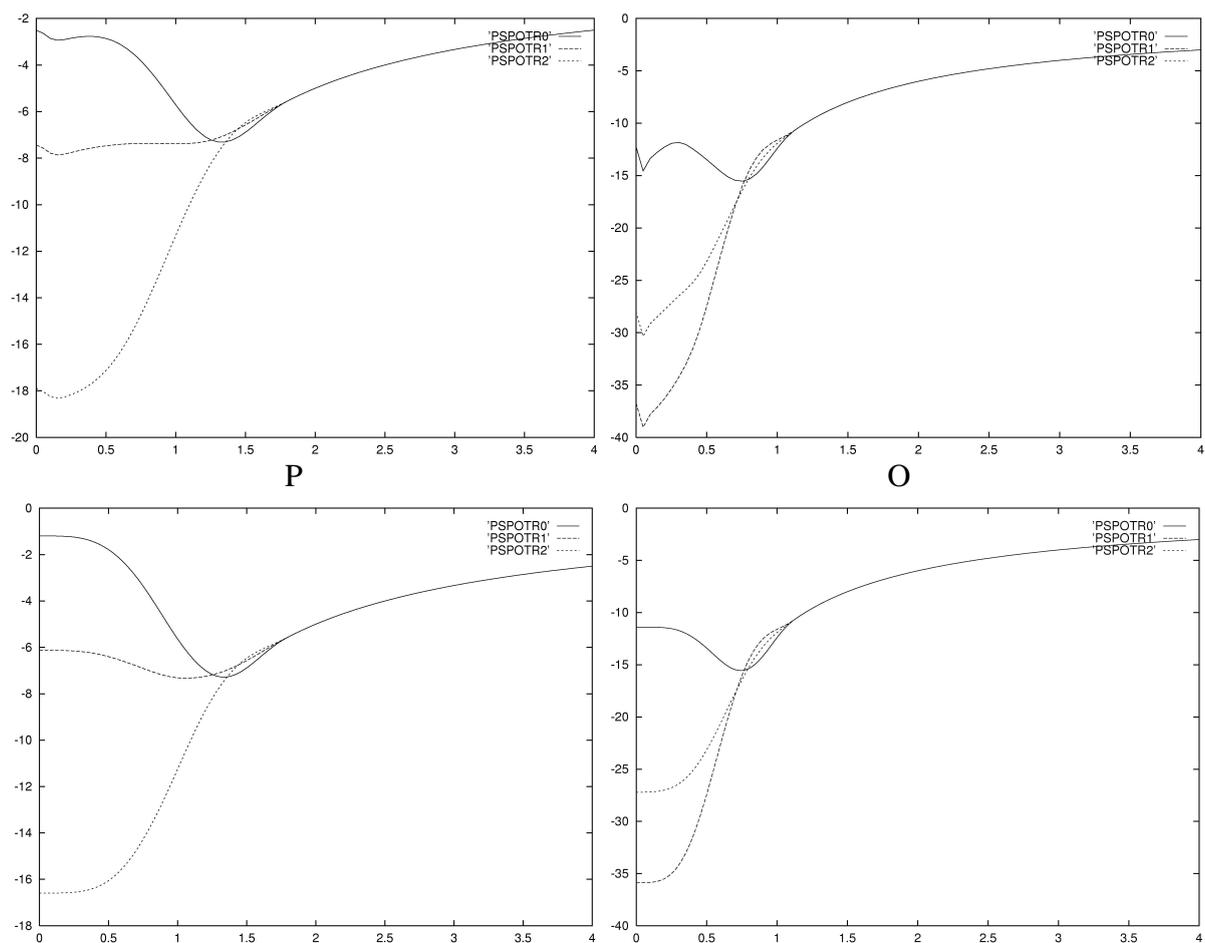


Figure E.1 : Pseudopotentiels du phosphore et de l'oxygène, la fonction par défaut est en haut, celle optimisée en bas, l'unité des abscisses est le Bohr, celle des ordonnées, le Hartree, (les courbes PSPOTR 0, 1 et 2 correspondent aux pseudopotentiels des niveaux s, p et d)

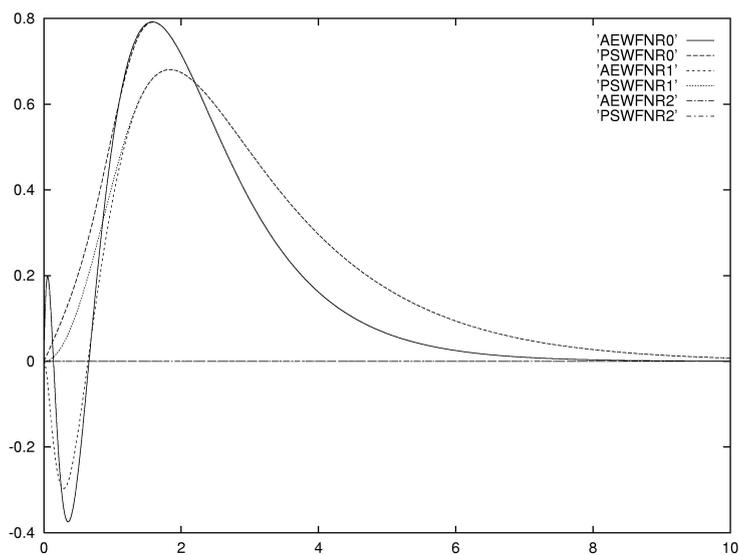


Figure E.2 : Comparaison pour l'atome de phosphore entre les fonctions d'onde tout électron (AEWF) et les pseudo-fonctions d'onde (PSWF) des orbitales 3s (0), 3p (1) et 3d (2)

Les principaux paramètres étudiés sont :

- l'occupation des orbitales d,
- la charge atomique,
- la charge partielle de cœur,
- l'effet relativiste.

L'amélioration apportée par l'optimisation des paramètres donnés ci-dessus permet d'adoucir fortement les variations du pseudopotentiel. Les effets relativistes (impliquant un calcul spin-polarisé) ont peu d'influence tant sur le pseudopotentiel que sur la géométrie de la structure. La charge partielle de cœur introduite dans le traitement de l'échange-corrélation améliore la transférabilité et la forme du pseudopotentiel [1]. L'ajout d'une charge et l'occupation non nulle des orbitales d affectent par contre la description géométrique. Le tableau E.1 donne l'évolution de grandeurs géométriques caractéristiques sur l' $\text{AlPO}_4\text{-34-CAL}$. L'annexe E.1 reproduit les fichiers d'entrée utilisés pour la génération des pseudopotentiels optimisés.

Tableau E.1 : Comparaison des grandeurs géométriques expérimentales de l' $\text{AlPO}_4\text{-34-CAL}$, optimisées par un code à base d'ondes planes (VASP) et par un code à base d'orbitales localisées (SIESTA)

Structure	V (\AA^3)	a=b=c (\AA)	a=β=? ($^\circ$)	Distance Al—O (\AA)	Distance P—O (\AA)	Angle (Al—O—P)
Expérimentale	825.7	9.414	94.61	1.737/1.764	1.514/1.541	150.0
optimisée avec VASP	842.5	9.442	94.65	1.737/1.747	1.530/1.539	146.5
optimisée avec SIESTA (pseudopotentiels par défaut)	864.9	9.558	94.41	1.766/1.780	1.564/1.576	145.5
optimisée avec SIESTA (pseudopotentiels optimisés*)	853.8	9.516	94.39	1.754/1.768	1.556/1.569	146.0

* - rayon de la charge partielle de cœur (en Bohr) : Al (2.5), P (2.0), O (1.0)

A l'aide de ce travail préliminaire, la comparaison entre les deux approches théoriques menées avec les codes VASP et SIESTA peut être poursuivie. La base étendue avec laquelle nous avons réalisé ces tests n'est cependant pas reprise dans la partie suivante pour des raisons de temps et de taille de calculs.

II. Comparison between plane waves and linear scaling localized basis for structural calculations of microporous molecular sieves *

* Cette partie reprend l'article suivant :

G. Poulet, P. Sautet, E. Artacho, Phys. Rev. B, in press

We present a comparison between two computational approaches based on DFT-GGA with plane waves and localized basis sets, using respectively VASP and SIESTA codes. The study is focused on the description of two crystalline microporous aluminophosphates: $\text{AlPO}_4\text{-34}$ and $\text{AlPO}_4\text{-18}$. After a necessary optimization of the localized basis set by a simplex method, the results obtained by the two approaches have the same quality but the localized basis set allows a decrease of computer time and memory respectively by a factor of 8 and 2, respectively. An order-N algorithm is then applied for the first time to this kind of material. The energy and geometry are again quite similar. This method opens the way to DFT studies on more complex structures.

II.1. INTRODUCTION

Since their discovery in 1982 by Flanigen and co-workers [2], crystalline microporous aluminophosphates, $\text{AlPO}_4\text{-n}$, have received considerable attention due to their properties similar to those of zeolites. Their structure, with pores of molecular dimension, makes them particularly interesting in adsorption and molecular sieving. Moreover, substituted networks (MeAPO and SAPO) are potentially interesting as heterogeneous catalysts for acidic or oxidation reactions [3,4].

However, the unit cell of these microporous aluminophosphates consisting of tridimensionnal network of AlO_4^- and PO_4^+ connected by shared oxygen atoms is of variable complexity. The numbers of non equivalent atoms can vary from ten to several hundreds with a mono-, bi- or tridimensionnal porosity and a unit cell volume from 900 \AA^3 for $\text{AlPO}_4\text{-34}$ [5] to 5000 \AA^3 for $\text{AlPO}_4\text{-52}$ [6]. The unit cell of these compounds have then a size halfway between molecules and macromolecules (polymers, biological systems) and they are really suited to the comparison between different calculation approaches in the domain of inorganic solids.

The codes which develop the one-electron wave function on a basis set of plane waves are very widely used for ab initio simulations (based on density functional theory) of

such materials: HSAPO-34 (VASP [7] and CETEP [8]), chabazite, ZSM-5 and ferrierite (CASTEP) [9], zeolites offretite [10], and sodalite [11] (CPMD). The success of these approaches is ensured by their numerical accuracy and their validity. A previous study of microporous aluminophosphate AlPO_4 -34 (CHA topology) with such a code has been performed with static and dynamic approaches [7,8,12]. The size of this unit cell allowed to validate the calculation against X-ray structures and to obtain new insights on their behavior at ambient temperature. However the same results are difficult to achieve for bigger unit cell with the present computer performance. These methods suffer from a severe drawback in that their computational cost generally increases rather quickly (n^3 or $n^2 \log(n)$ in the best cases) with the number of basis functions in the system (correlated with the number of atoms for a given size).

A popular emerging methodology to solve this size problem is to use (or return to) localized basis sets which allow to implement so-called order-N algorithms, in which the computer time and memory scale linearly with the simulated system size. Compared to the well tested plane waves, localized basis sets however have a limited completeness and hence introduce an additional approximation in the description of the one-electron wave function. They have been used with large success for molecules in the community of quantum chemistry. Their efficient application to solid state systems requires avoiding diffuse orbitals and a rather compact and limited set of orbitals is required for numerical efficiency. This sets some practical constraints in the basis set choice and might question the final accuracy. Some studies have been performed by such localized basis codes on compounds similar to aluminophosphates: chabazite and sodalite (CRYSTAL) [13], gallophosphate (SIESTA) [14], aluminum hydroxides (SIESTA) [15,16]. A comparison between plane waves and localized basis has already been proposed on aluminum hydroxide, and localized basis set gave an additional error in the simulated structure [15]. The purpose of the present paper is then to test this comparison in the case of aluminophosphate microporous material and to propose a method to improve the results obtain by localized basis set and linear scaling approach. We study here the cases of a material with a porous structure where the localized approach brings some advantages toward plane waves. For the localized basis set approach, a diagonalization or an order-N algorithm have been used. We will show that a crucial step for an accurate structure in this case is an adequate optimization of the localized basis set, in the spirit of molecular quantum chemistry, where the basis set exponents are optimized on atomic calculations. We will study more particularly the accuracy and the achievement of these different methods applied to the following molecular sieves: AlPO_4 -34 (with 36 atoms / unit cell) [5] and AlPO_4 -18 (with 144 atoms / unit cell) [17]. Figure E.3 describes the AlPO_4 -34 network. The AlPO_4 -18 presents a very similar microporous porosity

with an alternation of the channel orientation according to the z axis, and hence a larger unit cell.

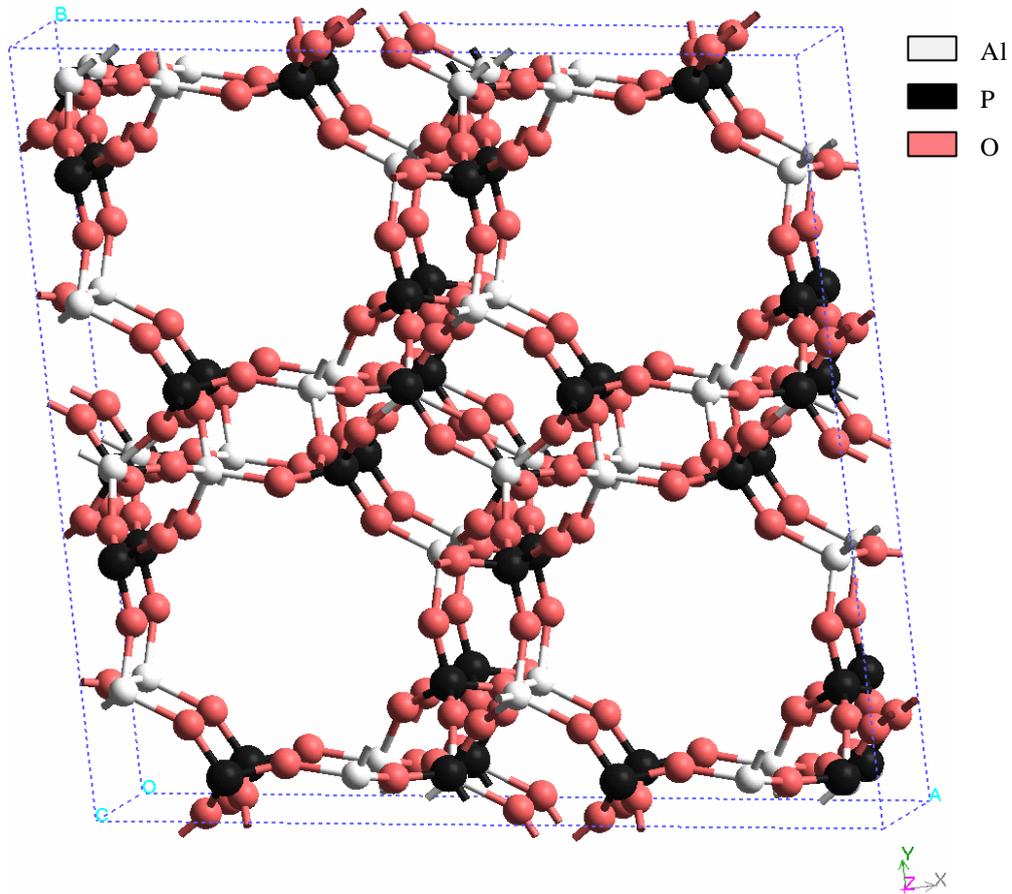


Figure E.3: Eight unit cells of the framework structure of dehydrated $\text{AlPO}_4\text{-34}$ showing the networks of AlO_4^- and PO_4^+ tetrahedral connected by shared oxygen atom and the tridimensional open eight-member ring channel.

We describe in section 2 technical aspects of the DFT calculations. In section 3, we present the results on the optimization of the localized basis set with the code SIESTA. A comparison of the two methods is then detailed with a diagonalization approach on the two aluminophosphates. Finally the order-N algorithm is tested on $\text{AlPO}_4\text{-18}$.

II.2. METHODS

In this paper, two codes are used. Each of them solves the Kohn-Sham equations of density functional theory for periodic systems. The density functional was parameterized in the local-density approximation (LDA) and corrected for non-locality in the generalized gradient approximation. We checked for all structures and for the two codes that these Γ -

point calculations are sufficiently precise to obtain converged structures. For example, the cell parameter of $\text{AlPO}_4\text{-34}$ only changes by 0.0005 \AA between a gamma-point calculation and a grid with 6 irreducible k points. Atomic positions as well as the cell's shape and volume are allowed to be optimized. No symmetry conditions were imposed during the relaxation and all the calculations are performed on IBM thin node power 3 SMP 375 MHz.

First, the total energy and structure of dehydrated $\text{AlPO}_4\text{-34}$ and $\text{AlPO}_4\text{-18}$ are determined using the Vienna ab initio simulation program (VASP) [18-22]. This code develops the one electron wave function on a basis set of plane waves. The exchange-correlation functional is the one proposed by Perdew and Zunger [23] and corrected for non-locality by the formulation of Perdew and Wang [24,25]. The projector augmented wave method was used, which is a frozen core method using the exact valence instead of pseudo-wave function in the classical pseudopotential framework [26,27]. A cut off of $E_c = 500 \text{ eV}$ is considered for the completeness and to reduce sufficiently the Pulay stress influence on the cell shape [28]. The FFT grid has a size of $70 \times 70 \times 70$ for $\text{AlPO}_4\text{-34}$ and $70 \times 70 \times 140$ for $\text{AlPO}_4\text{-18}$ and the projection operators for the pseudopotentials are evaluated in real space. The ionic relaxation is terminated with a change in the total free energy smaller than 10^{-4} eV . A conjugate gradient procedure is used to relax the ions into their optimum structure.

Second, the calculations are based on the DFT as implemented in the SIESTA package [29,30]. The exchange-correlation energy is calculated using the functional proposed by Perdew, Burke and Ernzerhof [31]. This choice is justified by the fact that this functional is a reformulation of that of Perdew and Wang and is known to give very similar results [32]. Trouiller-Martins norm-conserving pseudopotentials [33], with partial core corrections [1], are used. The core radii and the partial core correction radii are respectively 1.22 and 1.32 \AA for Al, 0.98 and 1.06 \AA for P, 0.61 and 0.53 \AA for O. A strictly localized basis set is used and the atomic reference configurations are $3s^23p^1$ for Al, $3s^23p^3$ for P and $2s^22p^4$ for O. Two methods are tackled. The Kohn-Sham equations are solved first by diagonalization of the Hamiltonian matrix [34]. The second approach is the Order-N method [35,36]. SIESTA calculates approximate Wannier functions and uses the modified functional proposed by Kim et al. [37]. The Fermi level parameter is in the energy gap (-0.4 eV). Tests on the localization radius for the localized Wannier functions are achieved for values between 5 and 7 \AA . Double- z basis functions, plus polarization, are used for each atom. Except in the section II.3.1, the shape of these basis functions is variationally optimized by a simplex method [38]. In addition to this usual optimal basis set, a more compact one was constructed by applying a "pressure" on the orbital radii and minimizing the "enthalpy" $H = E$

* Des tests de comparaison entre les fonctionnelles PBE et PW91 ont été menés sur l' $\text{AlPO}_4\text{-34}$: les écarts géométriques (paramètres de maille, angles et distances) sont inférieurs à 0.1% et les écarts sur les énergies de liaison des molécules d'eau inférieurs à 3 meV .

+ PV, where V is the sum of the orbital volumes [39]. The parameter P with dimensions of pressure was set to 0.7 GPa to obtain this more localized basis set. In section II.3.1, a comparison between the default basis set made of numerical atomic orbitals and the optimized ones is given for our compound [34,38]. According to the convergence criteria, each component of the forces acting on the ions must be lower than 0.01 eV/Å, while the stress tensor acting on the cell must exhibit components lower than 0.1 GPa.

Lazy Pulverix software [40] was used to simulate X-ray powder diffraction patterns of the two aluminophosphates. The validity of the simulation program was evaluated on the dehydrated $\text{AlPO}_4\text{-34}$ and $\text{AlPO}_4\text{-18}$, for which the simulated X-ray powder pattern was compared with the experimental ones. No significant differences were observed between the two patterns, thus implying that Lazy Pulverix is adapted to the study of our compounds.

II.3. RESULTS AND DISCUSSION

II.3.1. Optimized basis set

The SIESTA code uses Numerical pseudo-Atomic Orbitals (NAO's), which allow a large flexibility. The basis set developed by this program can be described by three terms: its size (number of orbitals per atom), its range (cut-off radii of orbitals) and its shape [38]. Preliminary tests showed us the necessity to have a double-z with polarization set for all atoms to correctly reproduce Al–O, P–O distances and (Al–O–P) angles. As far as the range is concerned, two groups of values are considered corresponding to the long and short basis sets. The default shape depends only on the cut-off radius, each atom being confined in an infinite potential at r_c . This scheme has the disadvantage of generating orbitals with a discontinuous derivative at r_c producing a kink for the wave function at r_c . That is why a soft confinement potential was proposed by Junquera and co-workers [38]:

$$V(r) = V_0 \frac{e^{-(r_c - r_i)/(r - r_i)}}{r_c - r}. \text{ The simplex method developed in references [38] and [39] can}$$

minimize the “enthalpy” in relaxing the four parameters V_0 , r_c , r_i and q (atomic charge).

Hence, the basis set optimizations have been performed on a bulk of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and on a H_3PO_4 molecule. Four basis sets will be used in this study. The first set called “long”, corresponds to the optimal cut-off radius of about 4.8 Å for the optimized basis set and to the same fixed values for the default shape of the confinement potential. The second set called “short” was obtained with an effective pressure on the orbital radius of 0.7 GPa, yielding

shorter cut-off radius of about 3.2 Å. The complete description of these bases obtained for Al, P and O is reported in Table E.2.

Table E.2: Description of the default (with confinement potential of Sankey) and optimized (with soft confinement potential) double- η plus polarization basis sets. The values of Al atoms have been calculated with a bulk of α -Al₂O₃ in rhombohedral cell and the ones of P and O atoms on H₃PO₄ molecule. The units are in Å for the radii and in Hartree for V₀.

a. Long basis set: P = 0 GPa, r_c ≈ 4.8 Å

	q (eV)	Orbital ns				Orbital np				Orbital 3d			
		r ₁	r ₂	V ₀	r _c	r ₁	r ₂	V ₀	r _c	r ₁	V ₀	r _c	
Al (n = 3)	Default	3.66	2.82			4.83	3.44			4.48			
	Optimized	0.70	3.10	2.53	38.4	2.54	3.95	3.26	5.1	2.19	4.03	22.0	1.50
P (n = 3)	Default	2.87	2.10			3.60	2.41			3.60			
	Optimized	2.05	4.75	3.35	26.5	2.24	3.14	2.88	90.7	2.08	3.42	300.0	2.70
O (n = 2)	Default	2.08	1.34			2.61	1.41			2.61			
	Optimized	-0.17	3.55	1.66	133.9	2.54	4.53	1.68	103.5	4.46	1.83	33.8	0.30

b. Short basis set: P = 0.7 GPa, r_c ≈ 3.2 Å

	q (eV)	Orbital ns				Orbital np				Orbital 3d			
		r ₁	r ₂	V ₀	r _c	r ₁	r ₂	V ₀	r _c	r ₁	V ₀	r _c	
Al (n = 3)	Default	2.58	2.55			3.23	2.89			3.23			
	Optimized	-0.62	2.18	1.40	115.2	1.48	1.91	1.49	89.5	1.67	1.89	96.2	1.11
P (n = 3)	Default	2.13	2.00			2.53	2.13			2.53			
	Optimized	1.88	2.06	0.99	124.9	1.76	2.46	1.69	93.6	2.31	2.20	93.2	1.32
O (n = 2)	Default	1.55	1.30			1.75	1.26			1.75			
	Optimized	-0.13	2.42	1.17	107.5	2.39	3.21	1.38	131.8	3.21	1.82	117.5	0.97

Table E.3: Results on dehydrated AlPO₄-34: comparison of the default and optimized basis set

a. long basis set

Structures	Memory (Mb)	t _{iteration} (s)	E _{relative} (eV)	V (Å ³)	d(Al—O) (Å)	d(P—O) (Å)	(Al-O-P) (°)
Experimental				825.7	1.737 / 1.764	1.514 / 1.541	147.5 / 150.9
Default basis set	185	360	16.630	865.1	1.776 / 1.788	1.566 / 1.580	142.5 / 145.9
Optimized basis set	213	644	0	843.6	1.754 / 1.762	1.547 / 1.556	141.7 / 150.0

b. short basis set

Structures	Memory (Mb)	t _{iteration} (s)	E _{relative} (eV)	V (Å ³)	d(Al—O) (Å)	d(P—O) (Å)	(Al-O-P) (°)
Experimental				825.7	1.737 / 1.764	1.514 / 1.541	147.5 / 150.9
Default basis set	87	129	35.232	812.8	1.708 / 1.718	1.544 / 1.550	142.9 / 150.6
Optimized basis set	92	139	0.822	853.1	1.738 / 1.753	1.544 / 1.554	145.9 / 152.8

The Table E.3 describes the result on the energy and geometry for AlPO₄-34. Let us first consider the long radius basis set, which is in principle the most accurate one. The basis set optimization is very efficient in improving the structural description. The error on the distances (P—O) decreases from 3.4 to 2.2 % and from 2.2 to 1 % for (Al—O) when one switches from default to optimized basis. Consequently, the error on the volume varies from 4.8 to 2.2 % for the long basis set. In compressing the bases, the problem is all the more important. If the errors compensate themselves for the environment of phosphorus atoms, the more contracted orbitals of oxygen atoms of the default base significantly disturb the

description of the (Al–O) distances, while the optimized short basis still gives very good agreement.

The energy of the optimized structure is all the more base-dependant as the cut-off radius is short ($\Delta E_{\text{base}} = 16.6$ eV for long basis set and $\Delta E'_{\text{base}} = 34.4$ eV for the short basis set). Thus, the basis set optimization is all the more necessary when a more compact basis is required. The short optimized basis set allows decreasing the CPU time by a factor 4, and required memory by a factor of 2. This shows the interest to continue the study with an optimized localized basis set and to compare it with a plane waves basis set. Therefore, in the continuation of the paper, the short optimized basis set is used.

II.3.2. Study of two dehydrated aluminophosphates: $\text{AlPO}_4\text{-34}$ and $\text{AlPO}_4\text{-18}$

In this first comparison, the diagonalization method is employed. The experimental geometry of these two aluminophosphates is known from Rietveld refinement of the Xray powder diffraction patterns, with incertitude due to the thermal effect. These structures are our starting point for all the complete relaxation. The Table E.4 gives the results obtained with the two codes VASP and SIESTA for the two compounds.

Table E.4: Comparison of the two methods: plane waves and localized basis sets

a. for $\text{AlPO}_4\text{-34}$			
Structure	Experimental	Optimized with VASP	Optimized with SIESTA
Memory (Mb)		220	92
$t_{\text{iteration}}$ (s)		1050	140
$a = b = c$ (Å)	9.414	9.442 (0.3 %)	9.519 (1.1 %)
$\alpha = \beta = \gamma$ (°)	94.613	94.648 (0.04 %)	94.761 (0.2 %)
V (Å ³)	825.7	842.5 (2.0 %)	853.1 (3.3 %)
Average quadratic difference (Å) (max)		0.033 (0.061)	0.064 (0.093)
b. for $\text{AlPO}_4\text{-18}$			
Structure	Experimental	Optimized with VASP	Optimized with SIESTA
Memory (Mb)		900	443
$t_{\text{iteration}}$ (s)		10700	1630
a (Å)	13.711	13.903 (1.4 %)	13.956 (1.8 %)
b (Å)	12.731	12.903 (1.4 %)	12.961 (1.8 %)
c (Å)	18.570	18.833 (1.4 %)	18.917 (1.9 %)
α (°)	90.00	90.00 (0.0 %)	90.00 (0.0 %)
β (°)	90.01	89.89 (0.1 %)	89.84 (0.2 %)
γ (°)	90.00	90.00 (0.0 %)	90.00 (0.0 %)
V (Å ³)	3241.5	3378.3 (4.2 %)	3421.9 (5.6 %)
Average quadratic difference (Å) (max)		0.053 (0.114)	0.058 (0.123)

The essential point is that the optimized geometry is in very good agreement with the experimental one whatever the method, even if SIESTA requires a preliminary work on the basis set as described above. The error on cell parameters is less than 2 % and the SIESTA result has a tendency to slightly increase these parameters (it is not clear whether these small differences between the two codes are related to the basis set, or to other differences such as the pseudopotentials or the exchange correlation functional). Tables E.5 and E.6 detail all the atomic positions of the experimental and optimized structures of respectively $\text{AlPO}_4\text{-34}$ and $\text{AlPO}_4\text{-18}$.

Table E.5: Atomic coordinates of experimental and calculated structures for dehydrated $\text{AlPO}_4\text{-34}$. The space group symmetry (delivered by the symmetry module within the *Cerius²* interface [41] for the relaxed structure with a tolerance set to 0.005 Å) is R3r.

	Experimental [4]			Optimized with VASP			Optimized with SIESTA		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Al	0.6688	0.1222	0.9013	0.6679	0.1245	0.8992	0.6655	0.1221	0.8949
P	0.8890	0.1203	0.6673	0.8914	0.1201	0.6674	0.8914	0.1209	0.6662
O1	0.2661	0.0138	0.7508	0.2667	0.0112	0.7512	0.2625	0.0083	0.7517
O2	0.1381	0.5102	0.8511	0.1398	0.5112	0.8515	0.1469	0.5107	0.8501
O3	0.7528	0.1090	0.7434	0.7564	0.1073	0.7449	0.7557	0.1041	0.7439
O4	0.9851	0.6813	0.9651	0.9848	0.6794	0.9687	0.9834	0.6721	0.9681

Table E.6: Atomic coordinates of experimental and calculated structures for dehydrated $\text{AlPO}_4\text{-18}$ (the cell parameters are given in the Table E.4.b). The space group symmetry (delivered by the symmetry module within the *Cerius²* interface [41] for the relaxed structure with a tolerance set to 0.05 Å) is C2/c.

	Experimental [4]			Optimized with VASP			Optimized with SIESTA / Diagonalization			Optimized with SIESTA / Order-N		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Al1	0.110	0.959	0.666	0.112	0.961	0.666	0.113	0.962	0.667	0.113	0.962	0.667
Al2	0.118	0.227	0.438	0.116	0.227	0.439	0.116	0.228	0.439	0.116	0.228	0.439
Al3	0.770	0.097	0.549	0.771	0.095	0.550	0.770	0.095	0.551	0.770	0.095	0.551
P1	0.227	0.095	0.554	0.229	0.097	0.554	0.229	0.096	0.553	0.229	0.096	0.553
P2	0.891	0.231	0.438	0.888	0.230	0.438	0.888	0.228	0.437	0.887	0.228	0.437
P3	0.883	0.970	0.664	0.884	0.966	0.666	0.884	0.966	0.665	0.884	0.966	0.665
O1	0.822	0.053	0.629	0.822	0.049	0.629	0.823	0.049	0.628	0.823	0.049	0.628
O2	0.858	0.167	0.502	0.855	0.171	0.505	0.854	0.167	0.503	0.854	0.168	0.504
O3*	0.003	0.259	0.446	0.995	0.259	0.445	-0.006	0.257	0.446	-0.006	0.257	0.445
O4	0.153	0.168	0.520	0.154	0.167	0.518	0.154	0.166	0.516	0.154	0.166	0.516
O5	0.182	0.046	0.620	0.184	0.050	0.621	0.183	0.049	0.620	0.183	0.050	0.620
O6	0.990	-0.002	0.656	0.991	0.996	0.658	0.992	-0.005	0.658	0.992	-0.005	0.658
O7	0.864	0.863	0.633	0.865	0.859	0.632	0.867	0.859	0.631	0.867	0.859	0.631
O8	0.668	0.170	0.570	0.669	0.169	0.571	0.671	0.172	0.571	0.671	0.171	0.571
O9	0.141	0.966	0.757	0.146	0.961	0.755	0.144	0.961	0.756	0.144	0.960	0.756
O10	0.184	0.341	0.425	0.183	0.339	0.424	0.183	0.339	0.425	0.183	0.339	0.425
O11	0.872	0.162	0.373	0.872	0.163	0.371	0.873	0.161	0.370	0.873	0.161	0.370
O12	0.738	0.988	0.498	0.738	0.990	0.497	0.738	0.990	0.498	0.738	0.991	0.498

* Oxygen atom suppressed in the calculation of the partial average quadratic difference.

Comparison with the experimental one was made by calculating the atomic displacement between the two structures. The average translation and rotation of the cell was first corrected. To compensate for changes in the unit cell volume, variations (Δx , Δy , Δz) of the crystallographic coordinates were calculated and combined in an atomic displacement using average cell parameters. The average quadratic difference is then the average of all atomic displacements. We can remark that even if this parameter increases from VASP to SIESTA calculations, this value stays in the margin of error due to the Debye-Waller factor, which is more than 0.13 Å for $\text{AlPO}_4\text{-34}$ and 0.09 Å for $\text{AlPO}_4\text{-18}$ in the isotropic approximation [5,17]. Only one value exceeds this margin of error. The experimental structure positions in fact an oxygen atom (noted O3 in Table E.7) with a Al–O distance of 1.635 Å, which is probably underestimated and responsible of this maximum difference. The partial average quadratic difference (given in Table E.4) is calculated without this oxygen atom and allows to remain in the margin of error. To confirm this good correlation, the Figure E.4 propose a mean to compare the experimental X-ray diffraction powder pattern with the ones issued from the two optimized structures for $\text{AlPO}_4\text{-34}$. The three patterns are perfectly correlated. The only significant difference is that peaks for the two calculated structures are slightly displaced toward small angle values because the cell parameters are somewhat overestimated. This is explained by the well-known tendency of DFT-GGA to slightly increase atomic distances and cell volume. Thus, the two optimized geometries are relatively similar.

The Table E.4 has shown us already the main advantages of SIESTA with a diagonalization method. The requirement for memory and computer time with the short localized basis set is divided respectively by two and eight towards calculations performed by VASP. These results are promising to test the order-N algorithm on the larger structure studied in this work: the dehydrated $\text{AlPO}_4\text{-18}$.

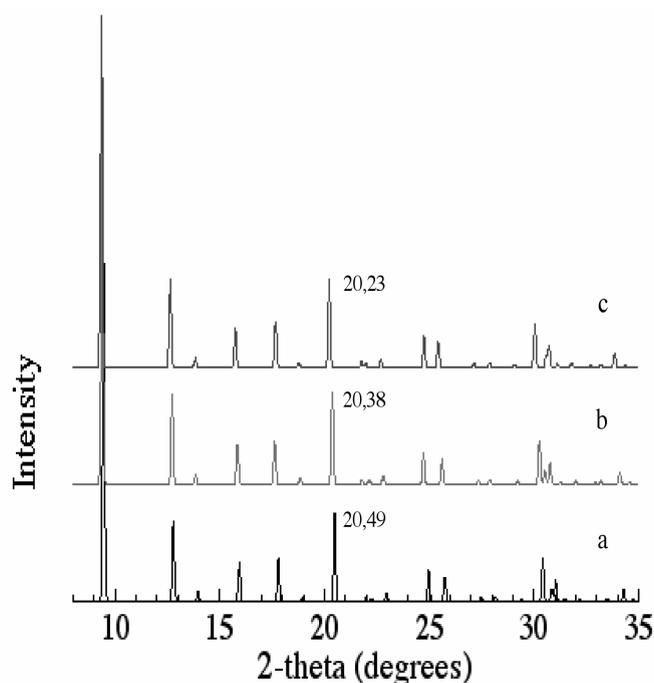


Figure E.4: Simulated X-ray powder diffraction patterns of experimental and two optimized dehydrated $\text{AlPO}_4\text{-34}$.

- a. Simulated X-ray powder diffraction pattern of the experimental structure (on the basis of coordinates and cell-parameters obtained by Rietveld refinement).
- b. Simulated X-ray powder diffraction pattern of the structure optimized with VASP.
- c. Simulated X-ray powder diffraction pattern of the structure optimized with SIESTA.

II.3.3. Order N

The efficiency of the order-N algorithm of Kim and Mauri [37] depends mainly on two parameters: the Fermi level and the localization radius for the wave functions of Wannier. A value of -0.4 eV allows the fastest convergence of the electronic structure determination. This value was determined as the most adequate one from a series of test calculations and is not the middle value of the electronic gap obtained from a diagonalization calculation (-2.8 eV), for which the procedure does not converge. No significant geometric differences are noted if the localization radius is increased from 5 to 7 Å (the energetic difference is 0.23 eV). Therefore the results given by the Table E.4 are calculated with the radius of 5 Å.

Two remarks can be formulated. First, the two structures obtained by the two methods issued from SIESTA calculations are almost identical (with an average quadratic difference of 0.003 Å). Then, the Table E.7 presents the computer times of the first geometric steps and the average for the other steps. Of course, only relative values are relevant. As expected, the first step for order-N, which requires the first localization of the Wannier function, is very time-consuming. But we must remember that the ultimate goal is for example the study of a long molecular dynamics run, where the influence of the first step will become negligible whatever

its time cost. The second point is that with the chosen basis set, AlPO_4 -18 is still a too small structure to cross the point where order N becomes advantageous versus diagonalization. It should be noted however that even in the diagonalization approach, an order-N procedure is used in SIESTA for the construction of the Hamiltonian matrix. This explains the efficiency of this approach and the difficulty to reach system size where the full order-N method becomes efficient. Nevertheless, our study demonstrates the accuracy of the local basis set approach, and of the additional approximations in the order-N procedure. Hopefully the study of even larger inorganic compounds will soon demonstrate the applicability of the full order-N calculation for this class of solids.

Table E.7: Approximated computer times of the geometric steps of the different methods for a complete relaxation of dehydrated AlPO_4 -18.

Computer Times (s)		First step	Average on the subsequent steps
VASP		40 000	10 700
SIESTA	Diagonalization	6 000	1630
	Order-N ($R_{\text{local}} = 7 \text{ \AA}$)	390 000	4080
	Order-N ($R_{\text{local}} = 5 \text{ \AA}$)	190 000	3580

II.4. CONCLUSION

The first outcome of that study is that using the default localized basis set in the SIESTA code can yield notable errors (4.8 % on the volume) in the calculated geometry for the selected class of inorganic solids. It can be expected that this might remain the case for a large range of systems. The optimization of the basis set with a soft confinement potential is hence necessary and very efficiently improves the structural results (error of 2.1% on the volume). The obtained structures are of comparable accuracy with that given from state of the art plane waves calculations. This optimization is all the more crucial and easy to run as the basis set is contracted. Such a compact basis, with a contraction of 30 % of the radii compared to the optimal one, is obtained at a small cost of total energy with no significant alteration of the calculated structure. It allows however to decrease CPU and memory requirements by a factor of 4 and 2 respectively.

Hence, if optimized and short basis set are used, localized basis set calculations with SIESTA appear as an accurate and powerful tool to study microporous molecular sieves, and other classes of porous inorganic compounds. The advantage against plane wave approaches is certainly helped in this case by the presence of large vacuum portion in the porous solid, which are treated at (almost) no cost by the localized orbital approach. It is hoped that order-N approach will open the possibility to study mesoporous compounds, such

as the popular MCM-41, which are large unit cell porous system with important applications in heterogeneous catalysis or separation processes [42].

III. Perspectives

L'utilisation du code SIESTA pour l'étude des aluminophosphates nécessite donc quelques étapes préliminaires. Un travail sur l'optimisation des pseudopotentiels et des bases doit précéder ici les tests habituels (la fonctionnelle d'échange-corrélation, la précision sur le nombre et l'étendue des orbitales de base, la grille de points k , les critères de convergence...). Les nouvelles versions de ce code à base d'orbitales localisées tendent à automatiser ce premier travail. Nous pouvons cependant insister sur la nécessité d'une optimisation de la base sur un système modèle afin de pouvoir obtenir des résultats structuraux similaires à ceux produits par une méthode d'ondes planes. Une approche avec des bases standards fournit une erreur trop importante.

Une fois ces éléments définis, la comparaison entre les deux approches théoriques est en faveur de SIESTA. Si les valeurs géométriques sont encore légèrement surestimées par rapport à VASP, les temps et les tailles de calculs sont très nettement en faveur du code espagnol. L'emploi d'une base localisée est à développer pour le traitement DFT de composés microporeux ou, à l'avenir, mésoporeux. En effet ces matériaux comportent une fraction importante de vide, ce qui les rend tout particulièrement adaptés aux méthodes à bases localisées. Mais la démarche utilisant l' $\text{AlPO}_4\text{-18}$ pour l'expérimentation d'algorithme d'ordre N doit être complétée. En effet, si le calcul reste précis et performant par rapport à un code à bases d'ondes planes, les critères de précision choisis limitent fortement le gain en temps et le nombre d'électrons considéré reste inférieur au nombre critique défini dans la partie B.

Cependant, nous présentons une méthode d'ordre N appliquée à un système hétéroatomique. Ceci ouvre la voie à des perspectives très prometteuses sur des études *ab initio* de cristaux à maille de large volume et sur l'étude des comportements d'aluminophosphates substitués ou de solides microporeux et mésoporeux possédant une impureté ou un site catalytique. Les algorithmes d'ordre N du code SIESTA ont déjà été testés sur des nanostructures d'or et de carbone et des acides nucléiques (ADN) [33] mais notre approche ouvre la voie à des études en catalyse hétérogène et à la modélisation de la diffusion en milieu confiné.

IV. Références

- [1] - S.G. Louie, S. Froyen, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 26, 1738 (1982).
- [2] - S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 1146 (1982).
- [3] - M.A. Zanjanchi, M.K. Rashidi, *Spectrochim. Acta, Part A* 55, 947 (1999).
- [4] - E.M. Flanigen, B.M. Lok, R.L. Patton, S.T. Wilson, *Stud. Sci. Catal.* 28, 103 (1986).
- [5] - M.M. Harding, B.M. Kariuki, *Acta. Crystallogr. C* 50, 852 (1994).
- [6] - N.K. McGuire, C.A. Bateman, C.S. Blackwell, S.T. Wilson, R.M. Kirchner, *Zeolites* 15, 460 (1995).
- [7] - Y. Jeanvoine, J.G. Ángyán, G. Kresse, J. Hafner, *J. Phys. Chem. B* 102, 5573 (1998).
- [8] - R. Shah, J.D. Gale, M.C. Payne, *Chem. Commun.*, 131 (1997).
- [9] - I. Stich, J.D. Gale, K. Terakura, M.C. Payne, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 3292 (1999).
- [10] - L. Campano, A. Selloni, J. Weber, A. Goursot, *J. Phys. Chem. B* 101, 9932 (1997).
- [11] - F. Filippone, F. Buda, S. Iarlori, G. Maretti, P. Porta, *J. Phys. Chem.* 99, 12883 (1995).
- [12] - G. Poulet, P. Sautet, A. Tuel, *J. Phys. Chem. B* 106, 8599 (2002).
- [13] - F. Pascale, P. Ugliengo, B. Civalleri, R. Orlando, P. d'Arco, R. Dovesi, *J. Chem. Phys.* 117, 5337 (2002).
- [14] - S. Girard, J.D. Gale, C. Mellot-Draznieks, G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 1040 (2002).
- [15] - J.D. Gale, A.L. Rohl, V. Milman, M.C. Warren, *J. Phys. Chem. B* 105, 10236 (2001).
- [16] - M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, H. Toulhoat, E. Artacho, *J. Phys. Chem. B* 106, 5155 (2002).
- [17] - A. Simmen, L.B. McCusker, C. Baerlocher, W.M. Meier, *Zeolites* 11, 654 (1991).
- [18] - G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47, 5858 (1993).
- [19] - G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 48, 13115 (1993).
- [20] - G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 49, 14251 (1994).
- [21] - G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6, 15 (1996).
- [22] - G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54, 11169 (1996).
- [23] - J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [24] - J.P. Perdew, in *Electronic Structure of Solids'91*, edited by P. Ziesche (Akademic Verlag, Berlin, 1991), 11.

- [25] - J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 54, 16533 (1996).
- [26] - G. Kresse, J. Joubert, *Phys. Rev. B* 59, 1758 (1999).
- [27] - P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50, 17958 (1994).
- [28] - M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* 64, 1045 (1992).
- [29] - D. Sanchez-Portal, P. Ordejon, E. Artacho, *Int. J. Quantum Chem.* 65, 453 (1997).
- [30] - J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 2745 (2002).
- [31] - J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [32] - M. Marlo, V. Milman, *Phys. Rev. B* 62, 2899 (2000).
- [33] - N. Trouiller, J.L. Martins, *Phys. Rev. B* 43, 1993 (1991).
- [34] - E. Artacho, D. Sanchez-Portal, P. Ordejon, A. Garcia, J.M. Soler, *Phys. Status Solidi b* 215, 809 (1999).
- [35] - P. Ordejon, D.A. Drabold, M.P. Grumbach, R.M. Martin, *Phys. Rev. B* 48, 14646 (1993).
- [36] - P. Ordejon, D.A. Drabold, M.P. Grumbach, R.M. Martin, *Phys. Rev. B* 51, 1456 (1995).
- [37] - J. Kim, F. Mauri, G. Galli, *Phys. Rev. B* 52, 1640 (1995).
- [38] - J. Junquera, O. Paz, D. Sanchez-Portal, E. Artacho, *Phys. Rev. B* 64, 235111 (2001).
- [39] - E. Anglada, J.M. Soler, J. Junquera, E. Artacho, *Phys. Rev. B* 66, 205101 (2002).
- [40] - K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthe, *J. Appl. Cryst.* 10, 73 (1977).
- [41] - *Cerius² User Guide*; Molecular Simulations, Inc.: San Diego (1996).
- [42] - R.C. Hayward, P. Alberius-Henning, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Micropor. Mesopor. Mater.* 44-45, 619 (2001).

CONCLUSION

L'ensemble de ce travail a porté sur l'étude de structures d'aluminophosphates et sur les phénomènes liés à l'hydratation de ces matériaux. Nous avons abordé principalement trois composés : l' AlPO_4 -34 (topologie CHA), l' AlPO_4 -36 (topologie ATS) et l' AlPO_4 -18 (topologie AEI). Pour chacun, nous avons confronté nos données expérimentales avec des calculs théoriques s'appuyant sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

L'étroite collaboration entre expérience et théorie a permis d'obtenir de nouvelles structures :

- la structure de la phase partiellement hydratée de l' AlPO_4 -34 (phase A),
- les deux structures de la phase déshydratée de l' AlPO_4 -36,
- une des structures de la phase hydratée de l' AlPO_4 -18.

La découverte de ces structures de plus en plus complexes a montré que les calculs ab initio et l'approche statique sont des outils performants pour la résolution complète d'une structure. En outre, nous avons proposé un mécanisme d'hydratation sans intermédiaire hydraté. Les données énergétiques ont complété dans ce cas celles expérimentales. Nous avons présenté l'intérêt d'appliquer une méthode DFT utilisant des bases localisées sur les aluminophosphates microporeux.

La dynamique moléculaire sur des matériaux hydratés a donné des éléments complémentaires concernant le comportement des molécules d'eau en milieu confiné. La petite taille des canaux de l' AlPO_4 -34 et de l' AlPO_4 -18 contraint presque toutes les molécules d'eau à être en contact direct avec la paroi par une liaison hydrogène ou une liaison $\text{Al}-\text{OH}_2$. Cette première et unique couche d'eau ressent fortement les effets de cage. L'eau est alors dans un état surfondu (faible densité, système organisé mais mobilité facilitée de certains éléments). Les canaux plus larges monodimensionnels de l' AlPO_4 -36 laissent supposer la formation d'une seconde couche plus proche de l'état liquide qui serait responsable de l'atténuation significative des intensités de diffraction des rayons X pour la phase hydratée.

Mais ces deux approches, statique et dynamique, peuvent aussi être combinées pour accéder à des données énergétiques à basse température et à des grandeurs géométriques moyennes. La phase A de l' AlPO_4 -34 est ainsi proposée sur la base d'une comparaison entre une étude énergétique et une étude de mobilité des molécules d'eau au sein de la structure.

Conformément aux études développées dans la littérature, la RMN a constitué une méthode expérimentale incontournable pour apporter quantité d'informations sur les

matériaux. La sensibilité de cette analyse sur l'environnement de chaque atome d'aluminium ou de phosphore a été précieuse pour débiter une approche théorique. La diffraction des rayons X a principalement été employée afin de comparer et de mesurer la différence entre les structures expérimentales et théoriques. Nous avons proposé un moyen d'associer l'approche dynamique et l'affinement de Rietveld, deux représentations pourtant à priori contradictoires. Nous avons néanmoins souligné l'approximation consistant à assimiler le spectre moyen sur toutes les structures explorées au spectre de la structure moyenne.

Une dernière approche théorique permettant d'extraire des grandeurs thermodynamiques a été menée sur nos structures. Des domaines de stabilité en ont été déduits pour chaque structure hydratée en fonction de la température.

Nous avons donc développé un lien entre une méthode expérimentale et une méthode théorique permettant de comprendre les phénomènes d'hydratation des aluminophosphates. Nous avons réalisé la synthèse de l' $\text{AlPO}_4\text{-18}$ avec un très bon taux de cristallinité. La démarche utilisant toutes les techniques expérimentales et théoriques abordées au cours de la thèse a ainsi été menée, nous permettant d'accéder à une prévision des structure pour l' $\text{AlPO}_4\text{-18}$ hydraté. Même si le modèle proposé ne peut pas être considéré comme une solution définitive du problème, les calculs sur cette structure complexe ont permis une avancée significative dans l'interprétation des données expérimentales.

L'approche théorique ne peut cependant pas prévoir seule la déformation de la phase hydratée. Une approche expérimentale est absolument nécessaire pour définir le nombre de molécules d'eau par maille, pour connaître la répartition des atomes d'aluminium selon l'environnement, la connectivité, la symétrie, ou encore les paramètres de maille...

Ce travail ouvre de nouvelles perspectives de recherches concernant les deux approches, théorique et expérimentale. Le développement des techniques expérimentales tant pour la RMN que pour la diffraction des rayons X laisse espérer des résolutions ab initio de structures sur nos matériaux dans un avenir proche. Ceci rendrait possible une association plus directe avec l'approche théorique. Cependant, l'accès à des grandeurs de diffusion par RMN du deutérium et par diffusion de neutrons pourra apporter des éléments complémentaires concernant l'état de l'eau dans les aluminophosphates. La confirmation des structures théoriques proposées pour l' $\text{AlPO}_4\text{-36}$ est attendue mais elle nécessite un travail de synthèse pour une optimisation de la cristallisation du matériau. Une approche théorique sur la base de dynamiques moléculaires peut aussi permettre de définir l'influence de la

température sur ce réseau ATS afin de comprendre la transition de phase observée. Les analyses de diffraction des rayons X sur l'AlPO₄-18 hydraté, et notamment sur la recherche des différentes structures composant très probablement la phase hydratée, devraient améliorer la connaissance de ces matériaux.

La description théorique de la structure AEI hydratée doit être complétée par une approche dynamique pour confirmer le comportement des molécules d'eau. La prise en compte des autres mailles et la détermination d'autres structures hydratées amèneront une meilleure description du spectre de diffraction des rayons X.

Bien sûr, l'élargissement à d'autres structures peut être mené. Il se fera d'autant plus rapidement que l'approche d'ordre N sera confirmée sur les matériaux hydratés. Ces phases pourront alors être traitées par des dynamiques moléculaires d'ordre N. Ceci permettra de reproduire leur comportement physico-chimique sur une large gamme de température. De plus, les réactivités en présence d'eau des aluminophosphates purs ou substitués peuvent être singulièrement modifiées. Ainsi, Le développement des applications de ces catalyseurs tirera profit de la compréhension et de la prévision de la déformation de la structure provoquée par l'adsorption d'eau.

ANNEXES

Annexe B.1 : Exemple de fichier d'entrée du code VASP

```
SYSTEM = alpo18oo 2eme chance stat

Electronic minimization
PREC = HIGH
GGA = 91
ALGO = FAST
LREAL = A
EDIFF = 1.0E-5
Ionic relaxation
EDIFFG = 1.0E-4
NSW = 100
IBRION = 2
POTIM = 0.5
ISIF = 2
ISYM = 0

DOS related values
ISMEAR = 0 ; SIGMA=0.1
```

Annexe B.2: Exemple de fichier d'entrée du code SIESTA

```

# alpo18 GP Aout 2002
SystemName          alpo18
SystemLabel         alpo18

NumberOfAtoms       144
NumberOfSpecies     3

WriteCoorStep
WriteForces
WriteCoorXmol
WriteMDXmol
WriteMullikenPop    1
WriteCoorCerius

%block ChemicalSpeciesLabel
  1 13 Al
  2 15 P
  3  8 O
%endblock ChemicalSpeciesLabel

PAO.BasisSize       DZP
PAO.EnergyShift     200 meV
%block PAO.Basis
Al   3      -.62152
n=3  0  2  E   115.20442   2.80354
      4.11876   2.65330
      1.00000   1.00000
n=3  1  2  E    89.44502   3.16449
      3.60758   2.82456
      1.00000   1.00000
n=3  2  1  E    96.22039   2.09715
      3.57758
      1.00000
P    3      1.88088
n=3  0  2  E   124.93391   3.32103
      3.89888   1.88417
      1.00000   1.00000
n=3  1  2  E    93.58949   4.35195
      4.64827   3.20314
      1.00000   1.00000
n=3  2  1  E    93.20088   2.49763
      4.16177
      1.00000
O    3      -.12949
n=2  0  2  E   107.45387   4.52455
      4.56979   2.20577
      1.00000   1.00000
n=2  1  2  E   131.85442   6.06068
      6.06102   2.60964
      1.00000   1.00000
n=3  2  1  E   117.52693   1.82914
      3.43986
      1.00000
%endblock PAO.Basis

LatticeConstant     1.0   Ang   # Lattice constant alat

```

```

%block LatticeParameters
  13.7110 12.7310 18.5700  90.000  90.010  90.000
%endblock LatticeParameters

XC.Authors          PBE
XC.Functional       GGA
MeshCutoff          150.0 Ry      # Mesh cutoff. real space mesh

# SCF options
MaxSCFIterations    100          # Maximum number of SCF iter
DM.NumberPulay      3            # One Pulay every 5 iter
DM.MixingWeight     0.25         # New DM amount for next SCF cycle
DM.Tolerance        1.d-3        # Tolerance in maximum difference
DM.UseSaveDM        # to use continuation files

SolutionMethod      diagon        # OrderN or Diagon
ElectronicTemperature 100 K      # Temp. for Fermi smearing

MD.TypeOfRun        CG            # Type of dynamics:
MD.NumCGsteps       100           # Number of CG steps for
MD.MaxCGDispl       0.1 Ang       # Maximum atomic displacement
MD.MaxForceTol      0.01 eV/Ang   # Tolerance in the maximum
MD.VariableCell
MD.MaxStressTol     0.1 GPa
MD.UseSaveXV
MD.UseSaveCG
%block kgrid_Monkhorst_Pack
# 3 0 0 0
# 0 3 0 0
# 0 0 3 0
%endblock kgrid_Monkhorst_Pack

# Atomic coordinates
AtomicCoordinatesFormat Fractional
AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies < alp018_xyz.fdf

# Output options
SaveRho
SaveDeltaRho
SaveElectrostaticPotential
WriteDenchar

# Denchar input
2D.CoorUnits        Ang
2D.DensityUnits      Ele/Ang**3
2D.NumberPointsX    81
2D.NumberPointsY    81
2D.MinX              -1.5 Ang
2D.MaxX              2.5 Ang
2D.MinY              -1.5 Ang
2D.MaxY              2.5 Ang
2D.PlaneGeneration  ThreePoints
%block 2D.Coor3Points
  0.00  0.00  0.00
  0.25  0.25  0.25
  0.50  0.50  0.00
%endblock 2D.Coor3Points

```

Annexe C.1: Atomic coordinates and structure parameters of experimental and calculated structures for dehydrated $\text{AlPO}_4\text{-34}$

Space group: R-3r (n°148)

Symmetry operators: x, y, z ; -x, -y, -z ; z, x, y ; -z, -x, -y ; y, z, x ; -y, -z, -x

Parameters:

Tuel et al. [1]		Calculated	
a = b = c	$\alpha = \beta = \gamma$	a = b = c	$\alpha = \beta = \gamma$
9.414	94.61	9.442	94.65

Positions:

	Tuel et al. [1]			Calculated			Atomic displacement (Å)
	x	y	z	x	y	z	
Al1	0.09871	0.33118	0.87779	0.10052	0.33326	0.87711	0.0264
Al2	0.87779	0.09871	0.33118	0.87711	0.10052	0.33326	0.0264
Al3	0.33118	0.87779	0.09871	0.33326	0.87711	0.10052	0.0264
Al4	0.90129	0.66882	0.12221	0.89948	0.66674	0.12289	0.0264
Al5	0.12221	0.90129	0.66882	0.12289	0.89948	0.66674	0.0264
Al6	0.66882	0.12221	0.90129	0.66674	0.12289	0.89948	0.0264
P7	0.33267	0.11096	0.87973	0.33350	0.11115	0.87866	0.0134
P8	0.87973	0.33267	0.11096	0.87866	0.33350	0.11115	0.0134
P9	0.11096	0.87973	0.33267	0.11115	0.87866	0.33350	0.0134
P10	0.66733	0.88904	0.12027	0.66650	0.88885	0.12134	0.0134
P11	0.12027	0.66733	0.88904	0.12134	0.66650	0.88885	0.0134
P12	0.88904	0.12027	0.66733	0.88885	0.12134	0.66650	0.0134
O13	0.24911	0.73385	0.98620	0.25149	0.73358	0.98681	0.0231
O14	0.98620	0.24911	0.73385	0.98681	0.25149	0.73358	0.0231
O15	0.73385	0.98620	0.24911	0.73358	0.98681	0.25149	0.0231
O16	0.75089	0.26615	0.01380	0.74851	0.26642	0.01319	0.0231
O17	0.01380	0.75089	0.26615	0.01319	0.74851	0.26642	0.0231
O18	0.26615	0.01380	0.75089	0.26642	0.01319	0.74851	0.0231
O19	0.14890	0.86190	0.48977	0.15276	0.85701	0.48975	0.0609
O20	0.48977	0.14890	0.86190	0.48975	0.15276	0.85701	0.0609
O21	0.86190	0.48977	0.14890	0.85701	0.48975	0.15276	0.0609
O22	0.85110	0.13810	0.51023	0.84724	0.14299	0.51025	0.0609
O23	0.51023	0.85110	0.13810	0.51025	0.84724	0.14299	0.0609
O24	0.13810	0.51023	0.85110	0.14299	0.51025	0.84724	0.0609
O25	0.25660	0.24722	0.89099	0.25584	0.24683	0.89415	0.0316
O26	0.89099	0.25660	0.24722	0.89415	0.25584	0.24683	0.0316
O27	0.24722	0.89099	0.25660	0.24683	0.89415	0.25584	0.0316
O28	0.74340	0.75278	0.10901	0.74416	0.75317	0.10585	0.0316
O29	0.10901	0.74340	0.75278	0.10585	0.74416	0.75317	0.0316
O30	0.75278	0.10901	0.74340	0.75317	0.10585	0.74416	0.0316
O31	0.03487	0.01487	0.31872	0.03395	0.01538	0.32343	0.0458
O32	0.31872	0.03487	0.01487	0.32343	0.03395	0.01538	0.0458
O33	0.01487	0.31872	0.03487	0.01538	0.32343	0.03395	0.0458
O34	0.96513	0.98513	0.68128	0.96605	0.98462	0.67657	0.0458
O35	0.68128	0.96513	0.98513	0.67657	0.96605	0.98462	0.0458
O36	0.98513	0.68128	0.96513	0.98462	0.67657	0.96605	0.0458

Annexe C.2: Atomic coordinates and structure parameters of experimental and calculated structures for fully hydrated $\text{AlPO}_4\text{-34}$ Space group: P1 ($n^\circ 1$)

Parameters:

Structures	a	b	c	α	β	γ
Tuel et al. [1]	9.0259	9.3378	9.5083	95.077	104.08	96.590
0_{final}	9.1851	9.4640	9.5281	94.511	102.89	95.751
8 _{final}	9.1385	9.3793	9.4301	94.586	102.86	96.114
11 _{final}	8.9746	9.3413	9.4160	95.423	103.17	95.660
17 _{final}	9.0784	9.4043	9.4685	94.778	102.24	95.655

Positions:

	Tuel et al. [1]			Calculated (0 _{final})			Atomic displacement (Å)
	X	y	z	x	y	z	
Al1	0.3006	0.0898	0.8794	0.2798	0.0789	0.8955	0.2206
Al2	0.9025	0.3295	0.0992	0.8751	0.3205	0.0896	0.1393
Al3	0.1740	0.8690	0.3770	0.1530	0.8565	0.3678	0.0899
Al4	0.6850	0.8813	0.0800	0.6584	0.8581	0.0773	0.1813
Al5	0.1054	0.6673	0.8917	0.0891	0.6510	0.8896	0.0822
Al6	0.8342	0.1317	0.6174	0.8128	0.1161	0.6100	0.1004
P7	0.3591	0.8857	0.1227	0.3459	0.8598	0.1176	0.1614
P8	0.1044	0.3331	0.8781	0.0778	0.3231	0.8602	0.1665
P9	0.9479	0.1040	0.3142	0.9082	0.0789	0.3046	0.2709
P10	0.6508	0.1237	0.8735	0.6264	0.1122	0.8705	0.1155
P11	0.9227	0.6546	0.1326	0.9097	0.6436	0.1315	0.0339
P12	0.0455	0.8806	0.6532	0.0355	0.8745	0.6597	0.0901
O13	0.1986	0.9796	0.7196	0.1858	0.9689	0.7357	0.1896
O14	0.2623	0.7581	0.0185	0.2494	0.7435	0.0028	0.1242
O15	0.9879	0.2468	0.7511	0.9628	0.2428	0.7343	0.1659
O16	0.7262	0.2588	0.9778	0.7020	0.2526	0.9710	0.1141
O17	0.8008	0.0077	0.2246	0.7510	0.9943	0.2358	0.3985
O18	0.0508	0.7200	0.2602	0.0489	0.7007	0.2463	0.1820
O19	0.3516	0.0451	0.0209	0.3646	0.0018	0.0503	0.2529
O20	0.2507	0.2659	0.8925	0.2282	0.2559	0.8905	0.1006
O21	0.0581	0.3354	0.0203	0.0211	0.3344	0.9998	0.2667
O22	0.9715	0.2518	0.2591	0.9241	0.2191	0.2317	0.3817
O23	0.0850	0.0230	0.3054	0.0368	0.9953	0.2784	0.3667
O24	0.3098	0.9040	0.2647	0.2859	0.8817	0.2506	0.1676
O25	0.7065	0.9982	0.9534	0.6762	0.9831	0.9492	0.1695
O26	0.7775	0.7270	0.1168	0.7838	0.7350	0.1320	0.2384
O27	0.9721	0.6524	0.9938	0.9418	0.6353	0.9769	0.1894
O28	0.0389	0.7443	0.7319	0.0262	0.7347	0.7342	0.0575
O29	0.9113	0.9634	0.6680	0.8995	0.9514	0.6828	0.1776
O30	0.6992	0.1125	0.7320	0.6801	0.1097	0.7310	0.0950
O31	0.4785	0.1113	0.8410	0.4564	0.1183	0.8397	0.1829
O32	0.5276	0.8636	0.1577	0.5062	0.8142	0.1628	0.4009
O33	0.8743	0.4998	0.1578	0.8532	0.4904	0.1578	0.0958
O34	0.1409	0.4915	0.8493	0.1214	0.4785	0.8241	0.2023
O35	0.0386	0.8371	0.4929	0.0337	0.8390	0.5024	0.1438
O36	0.9419	0.1388	0.4755	0.9157	0.1231	0.4643	0.1394
O37	0.2874	0.7255	0.4878	0.2740	0.7199	0.4725	0.1178
O38	0.3439	0.9846	0.5400	0.2990	0.0025	0.4996	0.5062
O39	0.6599	0.9883	0.4875	0.6516	0.9852	0.4739	0.1237
O40	0.7477	0.3163	0.5524	0.7034	0.2796	0.5385	0.3588
O41	0.0669	0.0175	0.9669	0.0769	0.0209	0.9758	0.2141
O42	0.5483	0.7554	0.9052	0.5533	0.7235	0.9084	0.2829
O43	0.6768	0.7093	0.6253	0.6852	0.7204	0.6703	0.4624
O44	0.0979	0.4750	0.5006	0.1638	0.4494	0.5308	0.7372
O45	0.4760	0.4922	0.0062	0.4976	0.4545	0.9756	0.5265
O46	0.4335	0.5516	0.2877	0.5212	0.6494	0.3928	1.4196
O47	0.4629	0.2409	0.3029	0.5425	0.3797	0.2965	1.5270
O48	0.3446	0.3237	0.5362	0.3796	0.2726	0.4783	0.8458

Annexe D.1 : Positions atomiques de l'AlPO₄-18 hydratée
(maille de 144 atomes)

Paramètres :

$$a = 9.251 \text{ \AA}; b = 9.362 \text{ \AA}, c = 18.428 \text{ \AA},$$

$$\alpha = 90.89^\circ; \beta = 96.35^\circ; \gamma = 90.87^\circ)$$

Positions :

	x	y	z		x	y	z
Al ₁	0.1020	0.9316	0.1590	Al ₇	0.8406	0.0896	0.8123
Al ₂	0.8774	0.6783	0.9133	Al ₈	0.0805	0.3304	0.0652
Al ₃	0.6023	0.1965	0.0139	Al ₉	0.3504	0.8118	0.9636
Al ₄	0.8373	0.1452	0.3102	Al ₁₀	0.0938	0.8758	0.6626
Al ₅	0.6545	0.8760	0.5286	Al ₁₁	0.2849	0.1430	0.4399
Al ₆	0.1379	0.6574	0.4449	Al ₁₂	0.7952	0.3570	0.5277
P ₁₃	0.1210	0.6606	0.0529	P ₁₉	0.8368	0.3497	0.9241
P ₁₄	0.6461	0.9314	0.9141	P ₂₀	0.3153	0.0840	0.0696
P ₁₅	0.8724	0.1607	0.1410	P ₂₁	0.0801	0.8510	0.8309
P ₁₆	0.6195	0.1188	0.4245	P ₂₂	0.3144	0.8975	0.5457
P ₁₇	0.9142	0.6676	0.5656	P ₂₃	0.0145	0.3472	0.4095
P ₁₈	0.0739	0.9221	0.3333	P ₂₄	0.8513	0.0953	0.6424
O ₂₅	0.7514	0.2114	0.0861	O ₄₉	0.2024	0.8350	0.8907
O ₂₆	0.6851	0.0269	0.9817	O ₅₀	0.2745	0.9751	0.0077
O ₂₇	0.7291	0.7896	0.9206	O ₅₁	0.2382	0.2321	0.0535
O ₂₈	0.9841	0.6761	0.9977	O ₅₂	0.9681	0.3364	0.9832
O ₂₉	0.1088	0.7637	0.1175	O ₅₃	0.8698	0.2511	0.8600
O ₃₀	0.9379	0.0140	0.1224	O ₅₄	0.0014	0.9952	0.8356
O ₃₁	0.0005	0.2728	0.1430	O ₅₅	0.9650	0.7284	0.8357
O ₃₂	0.4808	0.1134	0.0799	O ₅₆	0.4787	0.9078	0.9032
O ₃₃	0.0987	0.9046	0.2514	O ₅₇	0.7999	0.1184	0.7199
O ₃₄	0.8268	0.5018	0.8933	O ₅₈	0.1267	0.5095	0.0880
O ₃₅	0.6858	0.0051	0.8424	O ₅₉	0.2613	0.0296	0.1423
O ₃₆	0.6925	0.3138	0.9519	O ₆₀	0.2590	0.6787	0.0159
O ₃₇	0.0744	0.7759	0.3679	O ₆₁	0.8509	0.2388	0.6049
O ₃₈	0.0038	0.7219	0.5063	O ₆₂	0.9239	0.2873	0.4671
O ₃₉	0.7555	0.7191	0.5509	O ₆₃	0.1714	0.2953	0.4224
O ₄₀	0.6983	0.9844	0.4546	O ₆₄	0.2543	0.0410	0.5193
O ₄₁	0.6749	0.1545	0.3502	O ₆₅	0.2488	0.8627	0.6175
O ₄₂	0.9153	0.9808	0.3346	O ₆₆	0.0115	0.0415	0.6539
O ₄₃	0.1836	0.0305	0.3695	O ₆₇	0.7519	0.9826	0.6023
O ₄₄	0.0100	0.5117	0.4080	O ₆₈	0.9147	0.5038	0.5733
O ₄₅	0.8105	0.1530	0.2150	O ₆₉	0.1466	0.8423	0.7568
O ₄₆	0.4829	0.8971	0.5662	O ₇₀	0.4550	0.0899	0.4107
O ₄₇	0.9788	0.7292	0.6416	O ₇₁	0.9489	0.2959	0.3312
O ₄₈	0.2823	0.7817	0.4860	O ₇₂	0.6457	0.2421	0.4811
O ₇₃	0.5572	0.6616	0.1536	O ₈₅	0.3879	0.2803	0.5143
O ₇₄	0.5087	0.3799	0.0444	O ₈₆	0.3751	0.3879	0.8465
O ₇₅	0.6929	0.7787	0.3380	O ₈₇	0.6444	0.4161	0.5927
O ₇₆	0.3883	0.3582	0.3264	O ₈₈	0.2297	0.5239	0.5193
O ₇₇	0.4514	0.8272	0.2473	O ₈₉	0.3590	0.2481	0.6570
O ₇₈	0.8064	0.6090	0.2402	O ₉₀	0.1297	0.3061	0.7905
O ₇₉	0.1418	0.4955	0.2467	O ₉₁	0.4407	0.1855	0.9370
O ₈₀	0.2829	0.5973	0.3775	O ₉₂	0.4416	0.0095	0.7431
O ₈₁	0.5888	0.3986	0.2206	O ₉₃	0.4261	0.6433	0.9110
O ₈₂	0.5138	0.8018	0.0374	O ₉₄	0.9404	0.4688	0.7234
O ₈₃	0.5518	0.7413	0.4512	O ₉₅	0.4670	0.6159	0.6223
O ₈₄	0.7278	0.4965	0.4489	O ₉₆	0.4281	0.7074	0.7611
H ₉₇	0.5075	0.7237	0.1892	H ₁₂₁	0.3793	0.2574	0.5670
H ₉₈	0.5383	0.5604	0.1646	H ₁₂₂	0.4951	0.2834	0.5084
H ₉₉	0.5166	0.4607	0.0122	H ₁₂₃	0.2712	0.3583	0.8206

H ₁₀₀	0.4048	0.3598	0.0481	H ₁₂₄	0.4384	0.3986	0.8080
H ₁₀₁	0.7378	0.7072	0.3068	H ₁₂₅	0.5852	0.5032	0.6014
H ₁₀₂	0.7703	0.8513	0.3515	H ₁₂₆	0.6813	0.3800	0.6403
H ₁₀₃	0.4746	0.3605	0.2996	H ₁₂₇	0.3043	0.5638	0.5571
H ₁₀₄	0.3067	0.3753	0.2890	H ₁₂₈	0.2668	0.4298	0.5049
H ₁₀₅	0.4206	0.9229	0.2336	H ₁₂₉	0.2547	0.2446	0.6612
H ₁₀₆	0.5379	0.8357	0.2842	H ₁₃₀	0.3966	0.1606	0.6815
H ₁₀₇	0.7476	0.6494	0.1974	H ₁₃₁	0.0744	0.2728	0.8293
H ₁₀₈	0.9094	0.6306	0.2383	H ₁₃₂	0.0598	0.3750	0.7622
H ₁₀₉	0.1374	0.5062	0.1937	H ₁₃₃	0.4208	0.0890	0.9156
H ₁₁₀	0.0652	0.4263	0.2552	H ₁₃₄	0.4226	0.2626	0.8987
H ₁₁₁	0.2343	0.6058	0.3274	H ₁₃₅	0.5316	0.0239	0.7768
H ₁₁₂	0.3352	0.5045	0.3741	H ₁₃₆	0.3639	0.0067	0.7749
H ₁₁₃	0.6856	0.4425	0.2351	H ₁₃₇	0.3814	0.5483	0.8958
H ₁₁₄	0.6070	0.3143	0.1913	H ₁₃₈	0.4586	0.6779	0.8649
H ₁₁₅	0.5687	0.8900	0.0510	H ₁₃₉	0.9402	0.4742	0.6696
H ₁₁₆	0.5225	0.7355	0.0817	H ₁₄₀	0.9447	0.5676	0.7412
H ₁₁₇	0.4439	0.7430	0.4451	H ₁₄₁	0.4886	0.7144	0.6076
H ₁₁₈	0.5921	0.7549	0.4031	H ₁₄₂	0.4514	0.6284	0.6748
H ₁₁₉	0.8146	0.5316	0.4271	H ₁₄₃	0.4561	0.8073	0.7510
H ₁₂₀	0.6717	0.5808	0.4611	H ₁₄₄	0.3223	0.7171	0.7606

O_{25/72} : atomes d'oxygène de réseau ; O_{73/96} : atomes d'oxygène des molécules d'eau

Annexe E.1 : Fichiers d'entrée des pseudopotentiels des atomes Al, P et O

Al

```
%define OLD_CC
  pe      Aluminium
        tm2
n=Al  c=pb
      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0
      3      4
      3      0      2.00      0.00
      3      1      1.00      0.00
      3      2      0.00      0.00
      4      3      0.00      0.00
      2.30      2.30      2.30      2.30      1.00      2.5

123456789012345678901234567890123456789012345678901234567890
```

P

```
%define OLD_CC
  pe      Phosphorus
        tm2
n=P  c=pb
     0.0      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0
     3      4
     3      0      2.00      0.00
     3      1      3.00      0.00
     3      2      0.00      0.00
     4      3      0.00      0.00
     1.85      1.85      1.85      1.85      1.00      2.0

123456789012345678901234567890123456789012345678901234567890
```

O

```
%define OLD_CC
  pe      Oxygen
        tm2
n=O  c=pb
     0.0      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0
     1      4
     2      0      2.00      0.00
     2      1      4.00      0.00
     3      2      0.00      0.00
     4      3      0.00      0.00
     1.15      1.15      1.15      1.15      1.00      1.0

123456789012345678901234567890123456789012345678901234567890
```

Résumé

Les aluminophosphates microporeux $\text{AlPO}_4\text{-}n$ possèdent un large potentiel d'applications en tant que catalyseurs et adsorbants, et présentent une affinité très particulière avec l'eau. L'hydratation de ces composés à structure zéolithique provoque généralement une modification réversible de leur structure, ce qui entraîne une altération de leurs propriétés. Ici, l'utilisation conjointe de résultats expérimentaux (RMN de l'aluminium et du phosphore, diffraction des rayons X, analyse thermique, spectroscopie infrarouge) et de calculs théoriques basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) amène une meilleure compréhension des interactions entre molécules d'eau et $\text{AlPO}_4\text{-}n$.

L'étude d'une structure modèle, l' $\text{AlPO}_4\text{-}34$, apporte des informations sur le comportement de l'eau dans les pores. Elle permet également de présenter les mécanismes d'hydratation et de déshydratation et de proposer une phase partiellement hydratée, en accord avec des résultats expérimentaux. Une synergie est proposée entre la diffraction et une approche par dynamique moléculaire. Une description des domaines de stabilité des phases hydratées est aussi développée.

A l'aide de cette approche théorique, de nouvelles structures sont ensuite étudiées. Tout d'abord, grâce à la diffraction des rayons X et des calculs DFT, la maille complète de l' $\text{AlPO}_4\text{-}36$ calciné déshydraté est décrite. Ensuite, une étude expérimentale détaillée est complétée par une approche théorique statique et dynamique pour proposer des éléments de réponses sur la phase hydratée de l' $\text{AlPO}_4\text{-}18$.

Afin de généraliser l'étude à des mailles plus complexes et des temps de calcul plus courts, une comparaison des méthodes théoriques avec des bases d'ondes planes ou des bases d'orbitales localisées est effectuée. Ce comparatif fournit, après optimisation de la base, des résultats structuraux similaires entre les deux méthodes. Enfin, une approche d'ordre N est mise en oeuvre avec succès sur les structures microporeuses étudiées.

Mots clés : aluminophosphates, hydratation, DFT, RMN, diffraction RX, chimie théorique, Ordre N.

Title

Effects of rehydration on the structures of aluminophosphates:
a combined experimental and theoretical study

Abstract

Microporous aluminophosphates $\text{AlPO}_4\text{-}n$ have drawn considerable attention due to their potential to act as heterogeneous catalysts and molecular sieves. Hydration of these compounds usually modifies the coordination of framework aluminium species and causes a reversible structure deformation. Here, A simultaneous use of experimental tools and theoretical approach based on the Density Functional Theory (DFT) brings a better knowledge of the interactions between water molecule and $\text{AlPO}_4\text{-}n$ frameworks.

Information on the behaviour of water in the pores has been obtained from the study of a model compound, $\text{AlPO}_4\text{-}34$. A dehydration / rehydration mechanisms has been proposed as well as a partially hydrated phase, in agreement with solid-state NMR and X-ray diffraction results. A synergy is proposed between diffraction and molecular dynamics. A description of the stability domains of the hydrated phases is also developed.

New structures are then studied with the same theoretical approach. First, we have described the unit cell of dehydrated $\text{AlPO}_4\text{-}36$ by combining X-ray diffraction data and DFT calculations. Then, a complete experimental study (Infrared spectroscopy, X-ray diffraction, thermal analysis, NMR) has been supplemented by a static and dynamic theoretical approach to get information on calcined rehydrated $\text{AlPO}_4\text{-}18$ phase.

To enlarge the possibilities of DFT studies to more complex structures with shorter computer time, a comparison of structural data obtained by plane waves and localised basis has been performed. Finally, a linear scaling approach has been successfully applied to study the energy and the geometry of two crystalline aluminophosphates: $\text{AlPO}_4\text{-}34$ and $\text{AlPO}_4\text{-}18$.

Key-words: aluminophosphates, hydration, DFT, NMR, X-ray diffraction, theoretical chemistry, linear scaling.

