



HAL
open science

Etude des interactions de molécules hôtes dans des zéolithes synthétiques par diffraction des rayons X à haute résolution

Emmanuel Aubert

► **To cite this version:**

Emmanuel Aubert. Etude des interactions de molécules hôtes dans des zéolithes synthétiques par diffraction des rayons X à haute résolution. Matière Condensée [cond-mat]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2003. Français. NNT : 2003NAN10167 . tel-01746841v2

HAL Id: tel-01746841

<https://theses.hal.science/tel-01746841v2>

Submitted on 17 Apr 2007

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.

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire de Cristallographie et Modélisation des Matériaux Minéraux et Biologiques, UMR CNRS 7036, Faculté des Sciences & Techniques, Université Henri Poincaré, Nancy-I.

Je tiens à remercier M. Claude Lecomte, Professeur, et Mlle Florence Porcher, Maître de Conférences, pour avoir co-encadré mon travail de doctorat. Mes remerciements vont également à M. Yves Dusausoy, Professeur, pour avoir co-dirigé mon DEA au laboratoire et à M. Mohamed Souhassou, Maître de Conférences, pour son implication dans le développement des travaux présentés ici. Je tiens à les remercier tous pour le partage de leurs expériences.

Je remercie vivement MM. Daniel Vercauteren et Pierre Becker, Professeurs, qui ont accepté de juger mon travail de thèse.

J'exprime également ma gratitude à M. Bertrand Berche, Professeur, qui a bien voulu participer à mon jury. Mes remerciements vont également à Mme. Pascale Launois, Chargée de Recherche, pour la collaboration que nous avons commencée sur le tamis moléculaire de type AFI et qui a accepté de participer à mon jury.

Je tiens à remercier M. Dr. Václav Petříček (Institut de Physique, Académie des Sciences de la République Tchèque, Prague) pour la collaboration que nous avons eue concernant la modélisation de la silicalite-1 et celle commencée sur le tamis moléculaire de type AFI. Mes remerciements vont également à MM. Niels Hansen (LCM³B) et Nour-Eddine Ghermani (Ecole Centrale Paris et Faculté de Pharmacie, Châtenay-Malabry), Professeurs, pour les discussions fructueuses que nous avons eues. Je remercie M. Michel François, Professeur (Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, U.H.P.) pour la collaboration que nous avons eue sur la détermination et l'analyse des comportements thermogravimétriques et calorimétriques de divers composés. Je tiens également à souligner les précieux conseils, concernant les synthèses hydrothermales notamment, formulés par MM. Joël Patarin, Directeur de Recherche, Jean-Louis Paillaud, Chargé de Recherche, Mme Angélique Simon-Masseron, Maître de Conférences (Laboratoire de Matériaux Minéraux, Mulhouse), et Mme. Dr. Özlem Weiß (Max Planck Institut für Kohlenforschung, Mülheim, Allemagne).

Je suis reconnaissant envers Mmes Jacqueline Palin et Anne Clausse-Gulia, MM. Jacques Reymann, Jean-Paul Dècle, Jean-Luc Vasseur et Cyril Palin pour leurs aides précieuses dans le but de mener à bien ce travail.

NOTES LIMINAIRES

Les analyses par microscopie électronique ont été effectuées par Alain Kohler (microscopie électronique à balayage) et Frédéric Diot (microsonde) au service commun "Analyses par sondes électroniques" de l'Université H. Poincaré, Nancy-I.

Unités

Potentiel électrostatique

$$1 \text{ e } \text{Å}^{-1} = 14,4 \text{ V}$$

Energie électrostatique

$$1 \text{ e}^2 \text{ Å}^{-1} = 1389,4 \text{ kJ mole}^{-1}$$

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	7
I) Synthèses, modifications et caractérisations des échantillons	
Introduction	11
I.1) Synthèses hydrothermales	12
I.1.1) Généralités	12
I.1.2) Tamis moléculaire de type MFI	13
I.1.3) Tamis moléculaire de type AFI (AlPO ₄ -5)	23
I.1.4) Tamis moléculaire AlPO ₄ -15	29
I.2) Caractérisations électroniques	31
I.2.1) Principes	31
I.2.2) Résultats	33
Conclusions	36
I.3) Calorimétrie différentielle à balayage et analyse thermogravimétrique : principes	37
I.3.1) Principes	37
I.3.2) Données collectées	38
I.3.3) Influence des conditions expérimentales	39
I.4) Calcination et dopage des cristaux	41
I.4.1) Calcinations	41
I.4.2) Dopage des cristaux	46
Conclusions	49
CHAPITRE II	51
II) Méthodologie : Facteur de structure, densité de charge, potentiel et énergie électrostatiques d'interaction	
II.1) Evaluation des facteurs de structure, affinements et topologie de la densité électronique	55
II.1.1) Facteur de structure	55
II.1.2) Estimation des facteurs de structure	57
II.1.3) Affinements	63
II.1.4) Topologie de la densité électronique	69

II.2) Détermination des propriétés électrostatiques : calculs de potentiel et énergie électrostatiques	73
Introduction	73
II.2.1) Méthodologie pour l'évaluation des interactions électrostatiques	75
Conclusions	88

CHAPITRE III 89

III) Etude d'un matériau modèle : le tamis moléculaire $\text{AlPO}_4\text{-15}$ ($\text{NH}_4\text{Al}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Propriétés électroniques

Introduction	93
III.1) Expérience de diffraction des rayons X sur monocristal et traitement des données	94
III.1.1) Expérience de diffraction des rayons X sur monocristal	94
III.1.2) Traitement des données de diffraction collectées à 115K	95
III.2) Résolution, description de la structure et affinement multipolaire	99
III.2.1) Structure tridimensionnelle	99
III.2.2) Modèle atomique multipolaire	100
III.2.3) Stratégie d'affinement	102
III.2.4) Qualité des affinements	104
Conclusions	108
III.3) Résultats: analyse de la densité de charge	109
III.3.1) Structure cristalline	109
III.3.2) Densité de déformation	112
III.3.3) Analyse de la topologie de la densité électronique	118
III.3.4) Charges atomiques et moléculaires	125
III.3.5) Liaisons hydrogène et interactions intermoléculaires	128
Conclusions	134

CHAPITRE IV 137

IV) Propriétés électrostatiques du tamis moléculaire $\text{AlPO}_4\text{-15}$

Introduction	141
IV.1) Détermination expérimentale des énergies d'adsorption par calorimétrie différentielle à balayage	142
IV.1.1) Conditions expérimentales	142
IV.1.2) Résultats	143

IV.2) Propriétés électrostatiques issues de l'expérience de diffraction des rayons X à haute résolution	149
IV.2.1) Modèle de charges ponctuelles	149
IV.2.2) Modèle de densité de charge	162
IV.2.3) Comparaison des diverses méthodes de calcul des énergies d'interaction électrostatiques	169
IV.3) Discussion générale sur la détermination des propriétés électrostatiques de $\text{AlPO}_4\text{-15}$	173
Conclusions	176
CHAPITRE V	177
V) Etude des tamis moléculaires de type MFI et AFI	
Introduction	181
V.1) Localisation du contre anion fluorure et modélisation du cation tétrapropylammonium dans le tamis moléculaire de type MFI synthétisé en milieu fluorure	182
Introduction	182
V.1.1) Etude bibliographique	183
V.1.2) Conditions expérimentales de l'expérience de diffraction sur monocristal	188
V.1.3) Affinements et modélisation de la structure	190
V.1.4) Résultats	195
Conclusions	208
V.2) Etude du tamis moléculaire de type MFI calciné	209
Introduction	209
V.2.1) Expérience de diffraction sur monocristal	209
V.2.2) Affinements de la structure	214
V.2.3) Résultats	215
Conclusions	221
V.3) Etudes préliminaires des tamis moléculaires de type MFI et AFI dopés	222
V.3.1) Al-ZSM-5 dopée à la p-nitroaniline : pNA@MFI	222
V.3.2) Tamis moléculaire de type AFI ($\text{AlPO}_4\text{-5}$) : brut de synthèse, nanotubes de carbone et sélénium	229
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	233
ANNEXES	243
BIBLIOGRAPHIE	257

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les tamis moléculaires cristallins sont des solides caractérisés par l'existence de canaux et cavités pouvant accueillir des entités hôtes telles que des ions, des molécules organiques, des nano objets... Les zéolithes font partie de ces composés et sont définies comme des tectoaluminosilicates poreux, dont la charpente est formée par l'enchaînement tridimensionnel de tétraèdres TO_4 reliés entre eux par leurs sommets ($T=Si, Al$). Ainsi, ~130 types de charpentes sont répertoriés et des composés adoptant de nouvelles topologies sont régulièrement découverts; ces divers types diffèrent par la taille des canaux et cavités formés, par la dimensionnalité des canaux (unidimensionnels, bidimensionnels avec ou sans intersection entre les canaux...). La substitution d'un atome de silicium de la charpente zéolithique par un atome d'aluminium introduit une charge négative qui doit alors être compensée par un cation (cation compensateur de charge) résidant à l'intérieur des canaux de la zéolithe. Des structures cristallines poreuses existent également pour les aluminophosphates qui possèdent alors une charpente électriquement neutre mais polaire. Les tamis moléculaires cristallins incluent également des composés présentant des atomes en coordination autre que tétraédrique.

Grâce à leurs caractéristiques structurales (canaux et cavités) et électroniques (charpente chargée), les tamis moléculaires sont utilisés dans de nombreux procédés physico-chimiques : échange cationique, séparation moléculaire, catalyse, et plus récemment, comme constituants de matériaux composites. Par exemple, les propriétés catalytiques sélectives du tamis moléculaire de type de charpente MFI font que ce matériau est utilisé pour la conversion du méthanol en essence. Un second exemple est l'adsorption de *p*-nitroaniline dans les tamis moléculaires de type MFI et AFI. Cette molécule organique polaire forme à l'état natif des cristaux centrosymétriques ne présentant pas de propriétés de doublage de fréquence (génération d'un faisceau de fréquence 2ν à partir d'un faisceau de fréquence ν). Lorsque cette molécule est adsorbée dans les canaux des tamis moléculaires de type MFI ou AFI (les matériaux composites formés seront notés $pNA@MFI$ et $pNA@AFI$), l'empilement de ces molécules est non centrosymétrique et un rendement de génération de seconde harmonique est observé. Le point commun à l'ensemble de ces applications est l'interaction entre les entités 'invitées' (ion, molécule, nano objet) et la charpente du tamis moléculaire. L'étude de ces interactions est donc de première importance pour pouvoir comprendre puis développer les propriétés remarquables de ces composés.

Dans ce travail, nous présenterons des analyses structurales précises (qui reflètent les interactions entre atomes) issues d'expériences de diffraction des rayons X sur monocristal, ainsi qu'une analyse de la densité de charge expérimentale. Cette dernière permet d'évaluer les interactions au sein du matériau et donne accès à des grandeurs physiques telles que le potentiel électrostatique. Les interactions seront également mises en évidence et évaluées à travers des analyses thermogravimétriques et calorimétriques des matériaux. Les composés étudiés seront les tamis moléculaires $\text{AlPO}_4\text{-15}$ et ceux de type MFI et AFI, un des objectifs étant d'établir et de valider des protocoles de dopage qui seront testés sur le composé pNA@MFI .

- Dans un premier Chapitre, nous exposerons les protocoles de synthèse, de calcination et dopage des échantillons nécessaires pour des études par diffraction des rayons X sur monocristal.
- Le Chapitre II présentera les méthodologies employées et développées pour permettre une évaluation des potentiel et énergie électrostatiques d'interaction dans les tamis moléculaires *via* la modélisation de la densité de charge expérimentale.
- Le Chapitre III exposera les résultats expérimentaux de diffraction des rayons X sur monocristal à haute résolution obtenus sur le tamis moléculaire $\text{AlPO}_4\text{-15}$ et la description précise de la densité de charge de ce composé. Une analyse de la topologie de la densité électronique sera utilisée pour caractériser les interactions au sein de ce matériau.
- Cette description précise de la densité de charge permettra d'évaluer au Chapitre IV les énergies d'interaction des molécules d'eau et des ions hydroxyle et ammonium occlus dans $\text{AlPO}_4\text{-15}$. Ces énergies seront également reliées au comportement thermogravimétrique déterminé expérimentalement ainsi qu'aux enthalpies de désorption mesurées par calorimétrie différentielle à balayage.

- Le Chapitre V présentera les caractéristiques structurales déterminées sur le tamis moléculaire de type MFI, brut de synthèse et calciné. Dans un paragraphe final on abordera les résultats préliminaires des études des matériaux composites *p*-nitroaniline@MFI et nanotubes de carbone et sélénium@AFI.
- Nous terminerons cette étude par un bilan et par des propositions de perspectives.

CHAPITRE I

Synthèses, modifications et caractérisations des échantillons

I) Synthèses, modifications et caractérisations des échantillons

Introduction	11
I.1) Synthèses hydrothermales	12
I.1.1) Généralités	12
I.1.2) Tamis moléculaire de type MFI	13
<i>I.1.2.1) Synthèses en milieu fluorure</i>	<i>14</i>
I.1.2.1.a) Synthèses de type "Guth"	14
I.1.2.1.b) Synthèses de type "Shimizu"	15
<i>I.1.2.2) Synthèses en milieu alcalin : Al-ZSM-5</i>	<i>17</i>
I.1.2.2.a) Synthèses de type "Lermer"	17
<i>I.1.2.3) Synthèses en milieu alcalin : silicalite-1</i>	<i>19</i>
I.1.2.3.a) Synthèse de type "Shao"	20
I.1.2.3.b) Synthèse de type "Koegler"	21
I.1.2.3.c) Synthèse de type "Koegler modifiée"	22
<i>Conclusions</i>	<i>23</i>
I.1.3) Tamis moléculaire de type AFI (AlPO₄-5)	23
<i>I.1.3.1) Synthèse de type "Robson"</i>	<i>24</i>
<i>I.1.3.2) Synthèses de type "Weiß"</i>	<i>24</i>
<i>I.1.3.3) Synthèses de type "Li"</i>	<i>28</i>
<i>Conclusions</i>	<i>28</i>
I.1.4) Tamis moléculaire AlPO₄-15	29
<i>Conclusions</i>	<i>30</i>
I.2) Caractérisations électroniques	31
I.2.1) Principes	31
<i>I.2.1.1) Microscope électronique à balayage (MEB)</i>	<i>32</i>
<i>I.2.1.2) Microsonde</i>	<i>32</i>

I.2.2) Résultats	33
<i>I.2.2.1) Tamis moléculaire de type MFI</i>	33
I.2.2.1.a) Synthèse de type "Guth" et "Shimizu"	33
I.2.2.1.b) Synthèse de type "Lermer"	34
<i>I.2.2.2) Tamis moléculaire de type AFI</i>	35
<i>I.2.2.3) Tamis moléculaire $AlPO_4-15$</i>	35
Conclusions	36
I.3) Calorimétrie différentielle à balayage et analyse thermogravimétrique :	
principes.	37
I.3.1) Principes	37
I.3.2) Données collectées	38
I.3.3) Influence des conditions expérimentales	39
I.4) Calcination et dopage des cristaux	41
I.4.1) Calcinations	41
<i>I.4.1.1) Etude bibliographique</i>	41
<i>I.4.1.2) Expériences de thermogravimétrie et calorimétrie</i>	42
I.4.2) Dopage des cristaux	46
Conclusions	49

I) Synthèses, modifications et caractérisations des échantillons

Introduction

Le but de cette étude étant la caractérisation de systèmes tamis moléculaires / molécules hôtes par diffraction des rayons X à haute résolution sur monocristal, de sévères contraintes sont imposées sur les caractéristiques des échantillons que l'on doit synthétiser :

- La taille du cristal : sur un générateur de rayons X conventionnel de laboratoire elle doit être au moins de l'ordre de 100 à 150 microns dans les trois directions de l'espace pour ce type de matériau et d'étude.
- La qualité cristalline : l'échantillon doit être monocristallin, sans macle ni épitaxie, avec le minimum de désordre. La présence d'un désordre de substitution chimique par exemple va induire autour du site occupé partiellement des distances de liaison moyennes, des distorsions (les deux atomes en moyenne sur le site n'ont pas le même rayon de liaison), des facteurs de déplacements atomiques moyens, avec comme effet de rendre physiquement insignifiants les petits détails de la densité électronique que l'on cherche à mettre en évidence (charges atomiques, effets de covalence).
- Taille de pore : elle doit être compatible avec l'adsorption de petites molécules du type des dérivés aromatiques.

Parmi l'ensemble des tamis moléculaires cristallins, seul un nombre limité satisfait les conditions requises; la zéolithe de type MFI et l'aluminophosphate de type AFI en sont des exemples (Coker & Jansen, 1998; Robson, 2001).

Généralement, les procédures de synthèse de ces deux tamis moléculaires impliquent l'utilisation de molécules organiques (*Template / Structure Directing Agent* (SDA)) qui se retrouvent occluses dans le matériau à l'issue de la cristallisation. Cette incorporation rend nécessaire une calcination pour produire un solide apte à adsorber les molécules désirées.

I.1) Synthèses hydrothermales

I.1.1) Généralités

Les synthèses que nous avons entreprises sont de type hydrothermal à moyenne température ($< 200\text{ °C}$), en phase aqueuse et sous pression autogène. Elle sont effectuées dans des réacteurs en acier inoxydable (résistance à la pression), garnis d'une chemise en Téflon[®] assurant une résistance à l'agression des réactifs chimiques (Figure 1). Ils ont été conçus et réalisés au laboratoire à l'occasion de cette étude par MM. J. Reymann et C. Palin, d'après des plans communiqués par Dr. J. Patarin, Dr. J-L Paillaud et Dr. A. Simon-Masseron (Laboratoire de Matériaux Minéraux, UPRES A 7016, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse). Par construction, ces réacteurs ont une température maximale d'utilisation de 250 °C . Ils ont une capacité d'environ 130 ml et ne doivent être remplis au maximum qu'aux $3/4$ afin d'éviter toute surpression due à la dilatation de la solution (Robson, 2001). Les quantités de réactifs sont calculées pour occuper un volume de 90 ml.



Figure 1 : Photographie du corps du réacteur en acier et de sa chemise en Téflon[®]. Les dimensions internes du réacteur sont $h=55\text{mm}$ et $\varnothing=55\text{mm}$.

Après remplissage, les réacteurs sont fermés hermétiquement et placés dans un four préchauffé à la température finale de réaction. Les durées de synthèse s'étendent de quelques heures à plus de 3 mois. En raison de l'opacité des réacteurs il n'est pas possible de suivre

l'état d'avancement des cristallisations : il arrive que l'on arrête la réaction trop tôt auquel cas un gel est encore présent, ou trop tard auquel cas on peut être face à des phénomènes de cristallisations secondaires (production de phases denses, d'une seconde population de cristaux plus petits).

Les réacteurs sont ensuite sortis du four et refroidis sous un filet d'eau froide (pendant 15 min environ) puis les produits de cristallisation sont récupérés par décantation, filtration et lavés abondamment à l'eau distillée. Lorsqu'un gel épais est encore présent, celui-ci est dilué à l'eau distillée pour faciliter la récupération des produits. Ceux-ci sont finalement séchés pendant 12 à 24 heures dans une étuve chauffée à approximativement 80 °C.

Les chemises en Téflon[®] sont nettoyées et trempées 24 heures dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique (40%, pour analyses, Riedel-deHaën) puis rincées abondamment et baignées 24 heures dans de l'eau distillée. Cette procédure a pour but d'éliminer toute contamination de la surface de la chemise de Téflon[®], susceptible par exemple de favoriser une nucléation trop importante entraînant la croissance de cristaux de taille réduite au cours de synthèses ultérieures. Les chemises en Téflon[®] se déforment à haute température, elles doivent être réajustées à chaque utilisation.

I.1.2) Tamis moléculaire de type MFI

Une littérature extensive existe sur les conditions de synthèse de la zéolithe de type MFI mais peu d'articles détaillent la cristallisation de monocristaux de volume important.

D'une manière générale, les conditions de cristallisation de la zéolithe MFI employées dans cette étude peuvent se résumer par :

- La composition du mélange réactionnel :

Les synthèses sont réalisées en milieu aqueux exclusivement (des méthodes en milieu non aqueux ou à partir de poudres existent mais sont beaucoup moins développées (Kuperman *et al.*, 1993; Althoff *et al.*, 1995)). La source de silicium est un dioxyde de silicium pulvérulent (SiO₂ Extra Pure, Merck; contenant 15% d'eau) ou un verre de silice. Les synthèses font intervenir un agent solubilisant de la silice (Sol.=F⁻, OH⁻), un agent *Template* (Temp.) (le tétrapropylammonium sous forme hydroxide (TPAOH Fluka, 20% dans l'eau, technique) ou bromure (TPABr

Fluka, purum 98%)), occasionnellement un second additif organique (A) et une source d'aluminium.

a SiO₂ , b H₂O , c Sol., d Temp. , e A , f Al

- La température de réaction : elle est fixée à 180 °C.
- La durée de réaction.

Nous allons dans ce qui suit passer en revue les diverses méthodes de synthèse entreprises dans le cadre de cette étude. D'autres protocoles ont été testés sans succès et ne seront pas développés.

1.1.2.1) Synthèses en milieu fluorure

1.1.2.1.a) Synthèses de type "Guth"

Les synthèses de zéolithes de type MFI en milieu fluorure proposées par Guth *et al.* permettent la cristallisation de silicalite-1 sans incorporation d'hétéro-éléments dans la structure (Guth *et al.*, 1986; synthèse référence ACF 184). La solubilité de la silice est assurée par la présence de l'ion fluorure introduit sous forme d'hydrogénodifluorure d'ammonium (NH₄HF₂), le pH du gel formé étant de l'ordre de 5. Les conditions expérimentales utilisées sont proches de celles publiées. Tout d'abord, TPABr et NH₄HF₂ sont dissous dans l'eau sous agitation. La silice est alors ajoutée doucement et régulièrement en pluie fine à la spatule : au fur et à mesure, un gel blanc translucide et peu liquide se forme. La composition initiale du gel de synthèse ramenée à 1 mole de SiO₂ est :

1,00 SiO₂ : 0,12 NH₄HF₂ : 0,14 TPABr : 38,8 H₂O.

Les réacteurs sont placés à 180 °C pendant 20 jours.

Les produits obtenus sont des cristaux ayant tous le même habitus, prismatique à base carrée complété par deux pyramides, dont les dimensions sont de l'ordre de 400µm×150µm×150µm. La plupart des spécimens apparaissent sous forme de cristaux isolés, d'autres sont associés. Observés sous binoculaire polarisante (Figure 2), ils présentent une figure en sablier de forme complexe (la teinte de polarisation ne varie pas de façon monotone au sein de secteurs du sablier).

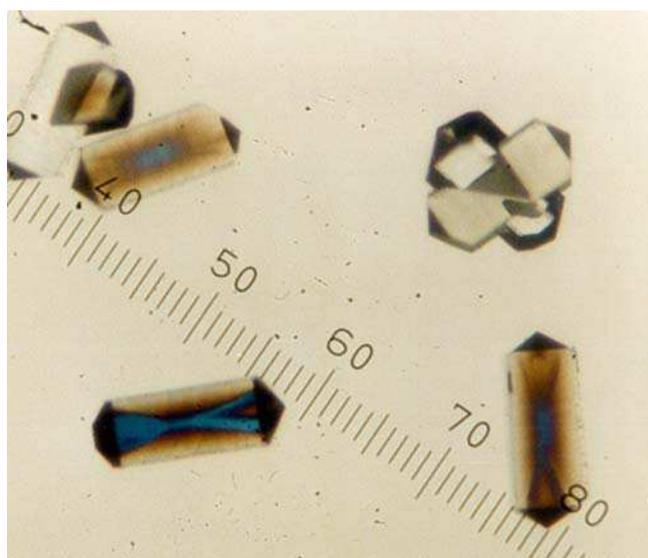


Figure 2 : Photographie de cristaux de silicalite-1 prise sous binoculaire polarisant (polariseur et analyseur décroisés). Les cristaux isolés ont une taille de $400\mu\text{m} \times 150\mu\text{m} \times 150\mu\text{m}$.

I.1.2.1.b) Synthèses de type "Shimizu"

L'utilisation récente de tube de verre de silice comme unique source de silicium a permis à Shimizu & Hamada (Shimizu & Hamada, 1999, 2000) de faire croître des cristaux millimétriques de silicalite-1 (MFI purement siliceux), reportés comme étant monocristallins. Les conditions expérimentales que nous avons reproduites sont résumées dans le Tableau 1. Un tube de verre de silice est plongé dans une solution aqueuse de TPAOH et d'acide fluorhydrique qui est ensuite chauffée à $180\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tableau 1 : Synthèses de type "Shimizu" : compositions molaires

Référence	SiO ₂	TPAOH	HF	H ₂ O	Durée (jours)
M040	1,00	0,85	0,96	123	30
M046	1,00	1,18	1,28	115	60
M060	1,00	1,16	1,27	114	95

La composition des tubes de silice utilisés est supposée être SiO₂ (J-L Vasseur, Atelier Verrerie, Faculté des Sciences, U.H.P. Nancy 1).

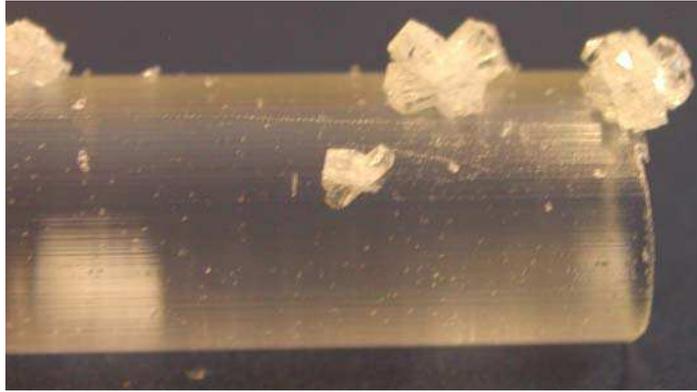


Figure 3 : Cristaux de silicalite-1 accrochés sur un tube de verre de silice (le diamètre du tube est de 10 mm).

Comme mentionné dans l'étude originale de Shimizu & Hamada (Shimizu & Hamada, 1999), après 30 jours de réaction on observe la présence de quelques cristaux de taille millimétrique accrochés sur le tube de silice (Figure 3) ou reposant sur le fond du réacteur, sous forme d'agglomérats ou de spécimens isolés. La taille des cristaux obtenus est sensiblement inférieure à celle reportée par Shimizu & Hamada, mais augmente avec la durée de cristallisation pour atteindre après trois mois $1,5 \times 1,5 \times 4,0 \text{ mm}^3$ (M060). L'habitus des cristaux formés ressemble à celui obtenu lors des synthèses selon la méthode de Guth *et al.* (Guth *et al.*, 1986) et on observe la même figure de sablier sous microscope polarisant. Ces cristaux sont obtenus en nombre très limité par rapport aux autres protocoles de synthèse testés. L'utilisation d'un tube de silice comme source de silicium permet d'obtenir des conditions pour lesquelles la surface où les éléments chimiques sont disponibles pour la croissance des cristaux est faible (en comparaison aux synthèses employant un gel). Cette condition implique qu'un faible nombre de germes est formé, ce qui résulte en la croissance de spécimens de taille importante (Shimizu & Hamada, 1999).

Une étude décrite au chapitre V montrera qu'en fait les cristaux obtenus par le procédé de Guth *et al.* sont maclés. Puisque les spécimens produits par la méthode utilisant un tube de silice présentent le même habitus et la même figure en sablier dans la partie prismatique que ceux de type "Guth", nous en avons déduit que eux aussi sont maclés. La forme de cette figure en sablier peut laisser penser que les pyramides aux deux extrémités d'un cristal (Figure 3) sont composées d'un unique individu qui peut être utilisé en diffraction des rayons X sur monocristal. Les cristaux obtenus étant très volumineux, l'extraction d'une de ces pyramides est envisageable. Pour récupérer les deux pyramides, un cristal est tout d'abord coupé en deux dans le sens transverse à l'aide d'une scie à fil diamanté (Mr. David Bonina, Laboratoire de

Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie, UMR 7584, Institut National Polytechnique de Lorraine et Université H. Poincaré). Les deux parties ainsi obtenues sont ensuite orientées perpendiculairement à un support et placées dans de la gomme laque (Prolabo) facilement éliminable. L'échantillon obtenu est ensuite immergé dans de la résine époxy pour assurer une résistance mécanique lors des opérations de polissage servant à extraire la pyramide (Figure 4). Cette dernière est récupérée en dissolvant la gomme laque dans de l'acétone. Une expérience de diffraction des rayons X révélera qu'en fait cette pyramide est également maclée. Cette méthode demandant beaucoup de préparation sur l'échantillon n'a pas été explorée plus en détail.

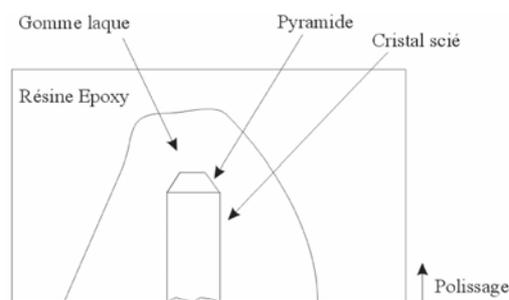


Figure 4 : Récupération d'une pyramide sur un cristal de silicalite-1.

En conclusion, les synthèses en milieu fluorure ne nous ont pas permis d'obtenir les monocristaux requis (macle) : d'autres voies de synthèse (milieu basique) ont alors été explorées.

I.1.2.2) Synthèses en milieu alcalin : Al-ZSM-5

Dans le cas des synthèses en milieu alcalin, la solubilité de la silice est assurée par le pH élevé de la solution et la majorité des synthèses publiées utilisent un hétéroélément tel l'aluminium en addition au silicium.

I.1.2.2.a) Synthèses de type "Lermer"

Les monocristaux de Al-ZSM-5 étudiés par Koningsveld *et al.* contiennent un peu d'aluminium (MFI avec Si/Al=300; Koningsveld *et al.*, 1987a). Ils sont préparés selon le protocole de Lermer *et al.* (Lermer *et al.*, 1985) qui est décrit ci-dessous, la composition molaire recommandée étant :



pour une durée de chauffage de 10 jours à 187 °C.

Dans une solution I contenant la moitié de l'eau distillée et de l'hydroxyde de sodium on ajoute l'oxyde de silicium à chaud (50 °C environ) et sous agitation. Un gel liquide et blanc se forme puis disparaît lors de l'addition de TPABr pour faire place à une solution claire, légèrement jaunâtre. Cette solution est agitée et chauffée pendant 30 min, un verre de montre recouvrant le bécher pour éviter une évaporation trop importante. Au cours du temps, une séparation de phase se produit avec apparition d'une phase gélatineuse blanche surmontée par une solution limpide. Finalement, une solution visqueuse, translucide et légèrement jaunâtre se forme. Parallèlement à cette opération, la source d'aluminium est dispersée sous agitation dans la seconde moitié de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (solution II). A l'issue des 30 minutes de chauffage de la solution I, la solution II est rapidement versée dans la solution I sous vive agitation : un gel blanchâtre est produit. Après quelques minutes d'homogénéisation sur agitateur magnétique, le gel est transféré dans un réacteur puis chauffé à 180 °C.

Une quinzaine de synthèses de ce type a été réalisée, les compositions de celles qui ont donné des résultats significatifs sont reportées dans le Tableau 2. Il faut noter que ces synthèses sont peu reproductibles en ce qui concerne la taille et la morphologie des produits obtenus. Trois sources d'aluminium ont été testées : un aluminat de sodium (NaAlO_2 , Strem Chemica, 99,9% Al, ~8% H_2O), de l'isopropylate d'aluminium ($[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$, 98+%, Aldrich) et de l'aluminium nitrate-9-hydrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, très pur, Riedel-de Haën). Toutes trois ont permis d'obtenir des cristaux de bonne qualité optique, aux faces bien développées et ne montrant pas trop de défauts sous binoculaire.

Tableau 2 : Synthèses de type "Lermer" : compositions molaires

	SiO_2	Al	NaOH	TPABr	H_2O	Durée (jours)
M034	1,00	0,08 NaAlO_2	3,48	3,47	165	17
M055	1,00	0,08 $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$	3,49	3,47	167	11
M0110	1,00	0,08 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	3,53	3,53	162	12

Pour les synthèses ayant réussies, à l'ouverture des réacteurs le gel a totalement disparu pour laisser place à une solution liquide. Une phase dense agglomérée forme un film épais au fond de la chemise de Téflon[®] et des cristaux isolés sont collés sur son flanc; les produits doivent donc être détachés délicatement du Téflon[®]. En général, on observe la présence de sphères d'un diamètre variant de 10 μm à 150 μm , des agrégats cristallins probablement formés de cristaux de ZSM-5 (d'après leur morphologie) et de rares cristaux isolés (Voir Figure 5). Ces derniers ont un habitus différent de celui observé pour la synthèse de type "Guth" avec une

base rectangulaire et non carrée. Pour la plupart des spécimens on observe clairement une pyramide pénétrant au moins une face. Les rares spécimens ne possédant pas ce défaut présentent cependant une figure en sablier et une extinction roulante lorsqu'ils sont examinés sous microscope polarisant. Les teintes des zones du sablier orientées à 90° l'une de l'autre sont légèrement différentes deux à deux (Figure 5 (b)). L'influence de la source d'aluminium est assez difficile à cerner à cause du manque de reproductibilité des conditions de synthèse. Pour les trois synthèses reportées dans le Tableau 2, les tailles de ces spécimens à la morphologie bien développée sont équivalentes et sont distribuées jusqu'à des valeurs atteignant approximativement $130\mu\text{m}\times 200\mu\text{m}\times 220\mu\text{m}$. Ces cristaux rares (Figure 5) sont légèrement plus nombreux à l'issue des synthèses utilisant l'isopropylate et le nitrate d'aluminium.

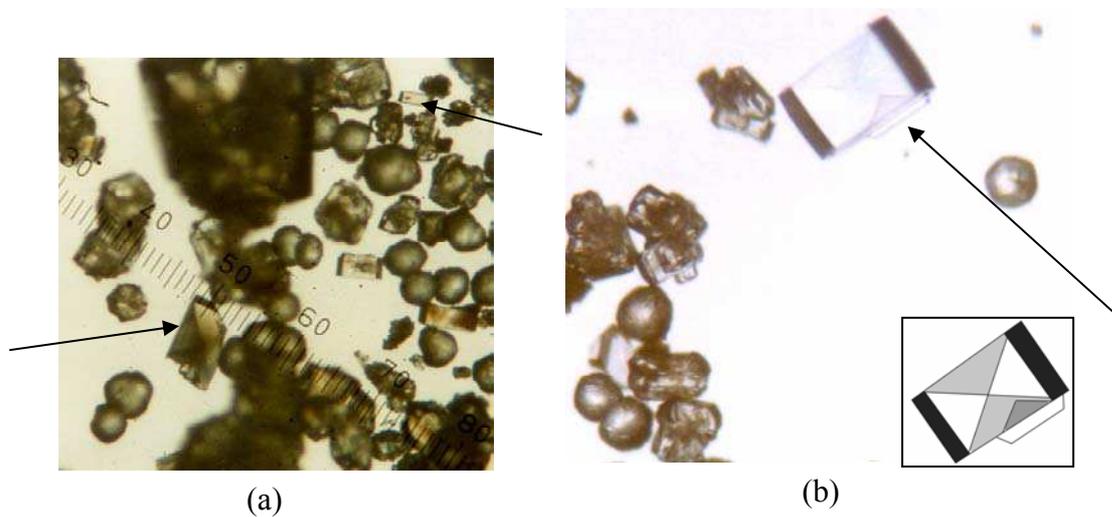


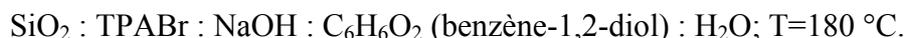
Figure 5 : Photographies des produits obtenus à l'issue de synthèse de type "Lermer". (a) On distingue des cristaux en formes de pyramide et de prisme à base rectangulaire (flèches), noyés dans une population de sphères et d'agrégats polycristallins (M034). (b) On observe une pyramide pénétrant un second cristal ainsi que la figure en sablier (M055). Schéma du cristal en cartouche.

1.1.2.3) Synthèses en milieu alcalin : silicalite-1

La synthèse de silicalite-1 est préférable à celle d'un matériau présentant un désordre chimique substitutionnel mais est moins répandue que la cristallisation de ZSM-5.

I.1.2.3.a) Synthèse de type "Shao"

Shao *et al.* (Shao *et al.*, 1999, 2000) ont proposé un protocole permettant l'obtention de monocristaux de silicalite-1 de taille importante dans le système



Le protocole expérimental type est le suivant :

A l'eau distillée sont ajoutés successivement et sous agitation l'hydroxyde de sodium, le benzène-1,2-diol et la silice par petites quantités. Au fur et à mesure de cette addition, un gel très dense se forme empêchant un mélange correct avec un agitateur magnétique. Le TPABr est ajouté en petites quantités régulières. La pâte obtenue (marron vert très foncée) est homogénéisée à l'aide d'une spatule et transférée dans un réacteur. A l'ouverture (durée de réaction : 9 à 11 jours, 28 jours pour M015), une solution liquide et verte très foncée remplace le gel très dense et des cristaux non agglomérés reposent au fond de la chemise en Téflon[®]. Ces derniers sont lavés à l'éthanol puis à l'eau distillée.

Pour chaque synthèse, les cristaux obtenus présentent dans la grande majorité le même habitus et ont des tailles très similaires. Les compositions molaires (ramenées à 1 mole de SiO₂) des synthèses pour lesquelles des cristaux ont été obtenus sont reportées dans le Tableau 3, où le paramètre principal que nous avons fait varier est la quantité de benzène-1,2-diol dans le gel.

Tableau 3 : Synthèses selon le protocole de Shao *et al.* : effet de la concentration en benzène-1,2-diol sur les caractéristiques des cristaux obtenus

Réf.	SiO ₂	TPABr	C ₆ H ₆ O ₂	NaOH	H ₂ O	Taille (μm ³)	Résultats
M020	1,00	0,20	0,39	0,49	30,6	35×35×10	*
M023	1,00	0,20	0,48	0,49	30,7	70×50×35	*
M017	1,00	0,20	0,58	0,48	30,6	210×50×50	**
M031	1,00	0,20	0,64	0,49	30,2	190×40×40	**
M028	1,00	0,20	0,69	0,49	30,1	140×30×30	**
M015	1,00	0,23	1,15	0,58	36,1	60×7×7	**

* : Cristaux maclés présentant clairement des angles rentrants.

** : La majorité des cristaux apparaissent constitués d'un unique individu présentant cependant de très petites protubérances.

Comme reporté dans le protocole original (Shao *et al.*, 2000), lorsque la quantité de benzène-1,2-diol est augmentée dans le gel initial la taille des cristaux augmente, passe par un maximum puis diminue. Pour les concentrations les plus faibles (M020 et M023), les spécimens obtenus sont clairement maclés (morphologie présentant des angles rentrants); ils

ont un rapport d'aspect (longueur divisée par épaisseur) faible. Ceux produits avec un rapport $C_6H_6O_2/SiO_2$ voisin de 0,6 - 0,7 ont une taille et un rapport d'aspect plus important. L'examen de leur habitus ne montre pas de macle mais de petites protubérances sont présentes sur les faces (Figure 6) et une figure en sablier est observée sous microscope polarisant, comme dans le cas des cristaux issus des synthèses de type "Guth".

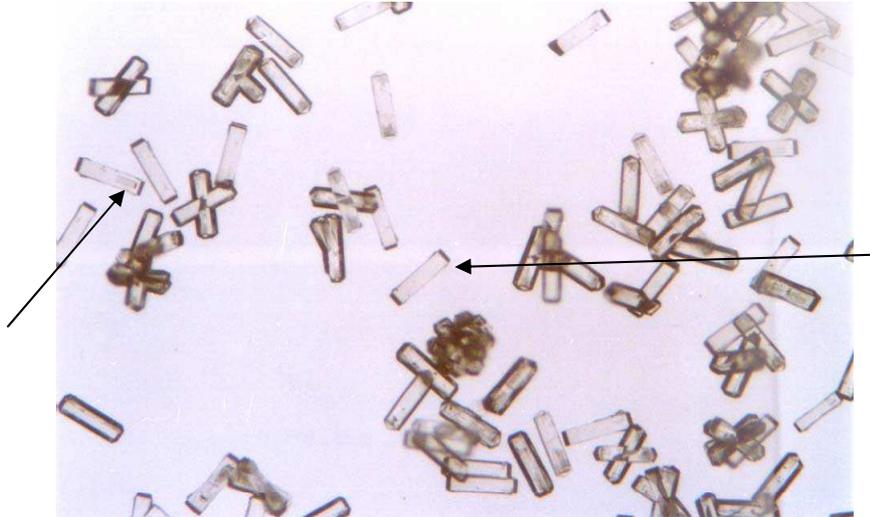
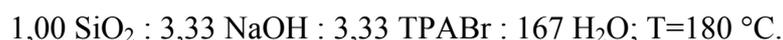


Figure 6 : Cristaux de type "Shao". Synthèse référence M017. Les spécimens présentés ont une taille de $210 \times 50 \times 50 \mu m^3$. Les flèches indiquent les protubérances observées.

Une étude par diffraction des rayons X sur monocristal d'un spécimen apparemment monocristallin ayant montré que celui-ci était maclé, il a été conclu que l'ensemble des cristaux synthétisés avec cette méthode l'était également. Ce protocole a donc été abandonné.

I.1.2.3.b) Synthèse de type "Koegler"

Les monocristaux utilisés par Koningsveld & Koegler (Koningsveld & Koegler, 1997) pour préparer des échantillons dopés à la *p*-nitroaniline ont été synthétisés d'après le protocole modifié de Lermer *et al.* (Lermer *et al.*, 1985), sans adjonction d'aluminium (Koegler *et al.*, 1997). La composition molaire proposée est :



Toutes les tentatives de reproduction à l'identique de ces conditions de synthèse n'ont donné que des phases très divisées, composées principalement de particules très petites ($<1 \mu m$) sans aucun cristal de type MFI identifiable.

I.1.2.3.c) Synthèse de type "Koepler modifiée"

En remplaçant mole à mole l'hydroxyde de sodium par de l'hydroxyde de potassium dans les synthèses de type "Koepler", nous avons pu obtenir des cristaux de silicalite-1. Le protocole expérimental est similaire à celui de Lerner *et al.* décrit précédemment mais seule la solution I est préparée en utilisant la totalité de l'eau distillée et de l'hydroxyde de potassium. Comme précédemment, on observe après l'addition de TPABr l'apparition puis la disparition d'une phase gélatineuse blanche. A l'ouverture du réacteur, les cristaux forment un film au fond de la chemise en Téflon[®] alors que des cristaux isolés sont accrochés au flanc de la chemise.

Comme dans le cas des synthèses de type "Lerner", les spécimens obtenus montrent une figure en sablier et une extinction roulante lorsqu'ils sont observés au microscope polarisant. Cependant, les cristaux de bonne qualité optique sont beaucoup plus nombreux dans le cas des synthèses de type "Koepler modifiée", et deux populations peuvent être observées : la première avec des rapports d'aspect importants (taille typique des cristaux $100\mu\text{m}\times 150\mu\text{m}\times 240\mu\text{m}$) et la seconde avec des spécimens plus trapus ($180\mu\text{m}\times 250\mu\text{m}\times 320\mu\text{m}$) présentant des faces arrondies aux extrémités du prisme parallélépipédique central (Figure 7).

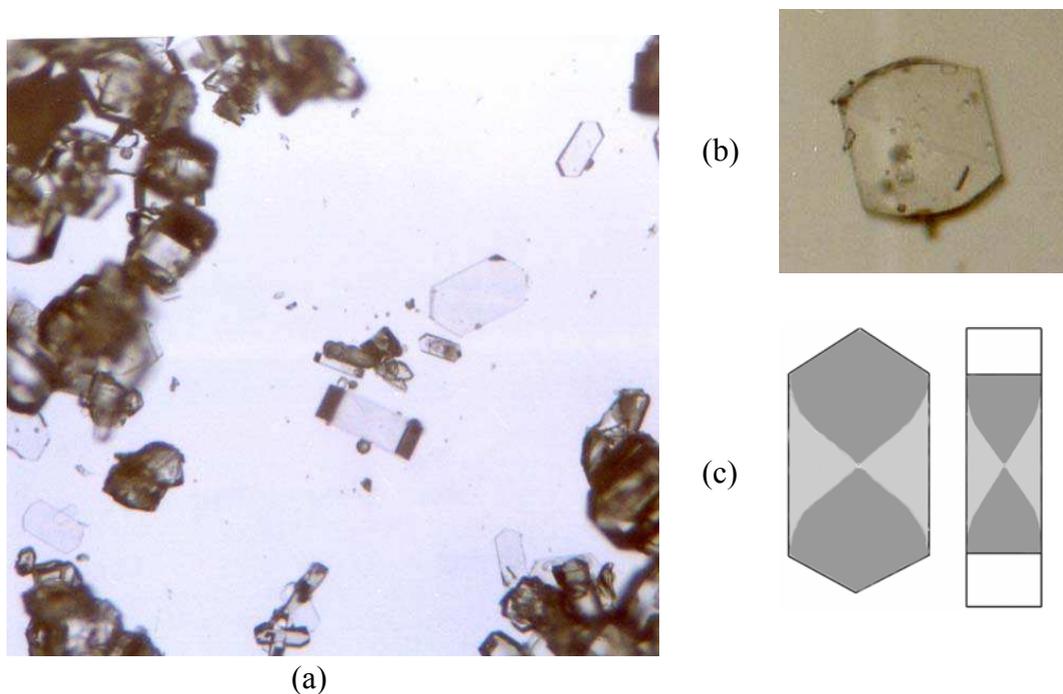


Figure 7 : Cristaux issus de synthèses de type "Koepler modifiée". (a) Les deux spécimens au centre de la photographie ont des dimensions égales à $100\mu\text{m}\times 150\mu\text{m}\times 280\mu\text{m}$. (b) Spécimen présentant des faces arrondies ($340\mu\text{m}\times 320\mu\text{m}$). (c) Schéma de la figure en sablier observée sur les cristaux de type "Lerner" et "Koepler modifiée".

Conclusions

Les protocoles de synthèse du tamis moléculaire de type MFI testés ont conduit aux résultats suivants :

- Les synthèses de silicalite-1 de type "Guth" (Guth *et al.*, 1986) en milieu fluorure produisent en grande quantité des cristaux de taille convenable. L'étude d'un spécimen par diffraction des rayons X, reportée au chapitre V, montrera que ces cristaux sont maclés. Néanmoins, cette étude permettra de préciser la structure de ce composé.
- Les synthèses de ZSM-5, basées sur la méthode de Lerner *et al.* (Lerner *et al.*, 1985) et incorporant de l'aluminium sont reproduites avec succès. Les habitus des spécimens formés sont différents de ceux obtenus en milieu fluorure et les quantités obtenues sont très faibles. Une étude par diffraction des rayons X montrera que nous avons obtenu des monocristaux qui seront utilisés pour l'étude d'un système *p*-nitroaniline@MFI.
- Les essais de cristallisation de la silicalite-1 en milieu hydroxyde de sodium de type "Koegler" ont échoués.
- Le remplacement du sodium par du potassium dans la méthode de Koegler *et al.* a permis d'obtenir des spécimens d'habitus similaire à la ZSM-5 de Lerner *et al.*. Cette méthode à l'avantage par rapport à celle de type Lerner de produire des échantillons purs (pas d'aluminium), de plus grande taille et en quantité plus importante.

I.1.3) Tamis moléculaire de type AFI (AlPO₄-5)

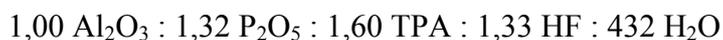
Le deuxième tamis moléculaire étudié est l'aluminophosphate de type AFI. Divers protocoles dédiés à la production de monocristaux de grande taille sont publiés, les plus gros spécimens étant obtenus avec l'adjonction au gel de synthèse d'éléments autres que P et Al (Cr, Mg par exemple) (Radaev *et al.*, 1996; Rakoczy *et al.*, 1999). Nous nous sommes concentrés sur l'obtention d'AlPO₄-5 pur (et accessoirement SiAlPO₄-5) dans le but de minimiser les désordres chimiques dans la structure.

I.1.3.1) Synthèse de type "Robson"

Les conditions de cristallisation de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ telles que publiées dans l'Atlas "Verified Syntheses of Zeolitic Materials" de l'*International Zeolite Association* (Caro & Gernus, 2001) et que nous avons reproduites sont reportées ci-dessous.

- Solution A : 3,25g d'acide phosphorique (85%, normapur, Prolabo) sont dilués sous agitation dans 5,99g d'eau distillée. A cette solution, 2,49g de tripropylamine (TPA, $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$, purum >98%, Fluka) sont ajoutés goutte à goutte puis 4,44g d'isopropylate d'aluminium ($[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$, 98+%, Aldrich) y sont dispersés par petites quantités, la solution étant préalablement refroidie à 0 °C à l'aide d'un bain de glace fondante. Finalement, la solution obtenue est agitée à température ambiante pendant 2 heures, un verre de montre recouvrant le bécher pour éviter une évaporation trop importante.
- Solution B : 0,71g d'acide fluorhydrique (40%, pour analyses, Riedel-deHaën) sont dilués dans 75,88g d'eau distillée.

Les deux solutions sont ensuite combinées et agitées pendant 2 heures. La composition molaire du gel final est (ramenée à 1 mole de Al_2O_3) :



La cristallisation s'effectue à 180 °C et en ~20 heures.

A l'issue de la cristallisation, le gel initial a fait place à une solution limpide et des cristaux prismatiques à base hexagonale sont observés. Ils sont caractérisés par une taille assez petite ($150\mu\text{m} \times 20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$) et la plupart sont polycristallins : ce type de synthèse n'a donc pas été développé.

I.1.3.2) Synthèses de type "Weiß"

Une quarantaine de synthèses a été effectuée d'après le protocole de Weiß *et al.* (Weiß *et al.*, 2000). Les synthèses se sont révélées peu reproductibles, des conditions expérimentales apparemment identiques donnant des résultats différents (présence de gel et/ou de cristaux ou non à l'ouverture des réacteurs). Seules les conditions avec lesquelles nous avons pu obtenir des cristaux d'AFI pouvant être étudiés par diffraction des rayons X sur monocristal au laboratoire sont reportées ci-dessous.

Ce protocole nécessite au préalable la préparation d'un précipité d'hydroxyde d'aluminium selon la procédure publiée par Schunk *et al.* (Schunk *et al.*, 1996) :

Une masse de 6,71g de sulfate d'aluminium hexadécahydrate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, purum >98%, Fluka) est dispersée dans 250ml d'eau distillée. Sous vive agitation, 5ml d'ammoniaque (32%, RectaPur, Prolabo) préalablement refroidis à 0°C dans de la glace fondante sont rapidement ajoutés à la solution précédente : un gel blanc se forme. Le précipité formé est récupéré par centrifugation (5500 tours par minutes pendant 10 minutes), puis dispersé dans 250ml d'une solution de lavage contenant 0,33g de polyéthylène glycol diméthyléther 1000 (PEG1000, purum, Fluka) pour 1000ml d'eau distillée. Le précipité est de nouveau séparé par centrifugation et l'opération de lavage est répétée 3 fois. Finalement, le précipité est dispersé dans la solution de lavage de façon à avoir une concentration finale de l'ordre de 2% en poids en Al_2O_3 . Ce gel est conservé dans des flacons en polypropylène et au cours du temps une conversion en hydrargillite s'opère (Demuth *et al.*, 1995). Un vieillissement long de ce gel favorise la cristallisation ultérieure de spécimens d'AFI de bonne qualité (Weiß, communication personnelle).

La préparation du gel de synthèse est la suivante :

- Solution A : dans un bécher maintenu dans de la glace fondante (0°C), l'acide orthophosphorique (H_3PO_4 , 85%, normapur, Prolabo) et la tripropylamine (TPA $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$, purum >98%, Fluka) sont ajoutés successivement sous agitation à l'eau distillée.
- Solution B : le gel d'aluminium préalablement produit (solution à 2% en poids en Al_2O_3) est combiné à l'éthanol (puriss >99,8%, Fluka) et si nécessaire la silice (SiO_2 Extra Pure, Merck; contenant 15% d'eau) est ajoutée (pour la cristallisation de $\text{SiAlPO}_4\text{-5}$). Cette solution est homogénéisée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 15 minutes. L'éthanol permet d'augmenter la solubilité de la TPA et ainsi d'améliorer la qualité cristalline des produits obtenus (Weiß *et al.*, 2000).

La solution A est alors ajoutée goutte à goutte dans la solution B sous agitation sur une durée de 10 minutes. La solution finale est agitée pendant 10 minutes avant d'être transférée dans un réacteur. Les compositions molaires (ramenées à 1 mole de Al_2O_3) des synthèses ayant donné des résultats significatifs sont reportées dans le Tableau 4. Les températures et les durées de cristallisation sont respectivement 180°C et 3 jours. Pour les 3 synthèses reportées dans le Tableau 4, les sources d'aluminium sont différentes :

- M033 : telle que décrite ci-dessus.
- M043 : lors de la préparation du gel d'aluminium, les précipités sont séparés des solutions par filtration et non par centrifugation.
- M061 : le gel d'aluminium est préparé juste avant d'effectuer la synthèse en hydrolysant la quantité requise d'isopropylate d'aluminium ($[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$, 98+%, Aldrich) dans la quantité d'eau distillée nécessaire à la formation d'une solution à 2% en poids en Al_2O_3 .

Tableau 4 : Synthèses de type "Weiß" : compositions molaires

Réf.	Al_2O_3	P_2O_5	TPA	H_2O	EtOH	SiO_2	Vieillessement " $\text{Al}(\text{OH})_3$ " (jours)	Taille (μm^3)
M033	1,00	1,03	1,78	746	59,7	0	46	570×60×60
M061	1,00	1,02	1,78	746	55,1	0	0	400×80×80
M043	1,00	1,04	1,80	744	59,7	0,13	76	300×80×80

Résultats

Ces trois synthèses produisent des cristaux ayant l'habitus attendu *i. e.* prismatique à base hexagonale :

- La référence M033 est caractérisée par la présence de cristaux en forme de prismes hexagonaux très allongés $570\mu\text{m}\times 60\mu\text{m}\times 60\mu\text{m}$ (diamètre maximal), présentant peu de défauts, clairs optiquement et ayant une extinction homogène sous microscope polarisant. Ces cristaux n'ont pas un diamètre constant, mais celui-ci varie de $60\mu\text{m}$ au centre à $50\mu\text{m}$ aux extrémités. Ces mêmes cristaux existent également sous forme polycristalline et une phase composée de petites ($\sim 20\mu\text{m}$) pyramides à base hexagonale est présente (Figure 8).

- La synthèse M061 qui diffère de M033 par une méthode plus simple de préparation de la source d'aluminium résulte aussi en des cristaux prismatiques à base hexagonale ($400\mu\text{m}\times 80\mu\text{m}\times 80\mu\text{m}$) mais ceux-ci sont très majoritairement polycristallins et présentent de nombreux défauts en surface (optiquement non clairs).

- La référence M043 dans laquelle la source d'aluminium est similaire à celle employée pour M033 mais où on incorpore une petite quantité de silicium produit des spécimens monocristallins de la même qualité que M033 mais avec un rapport d'aspect plus petit ($300\mu\text{m}\times 80\mu\text{m}\times 80\mu\text{m}$).

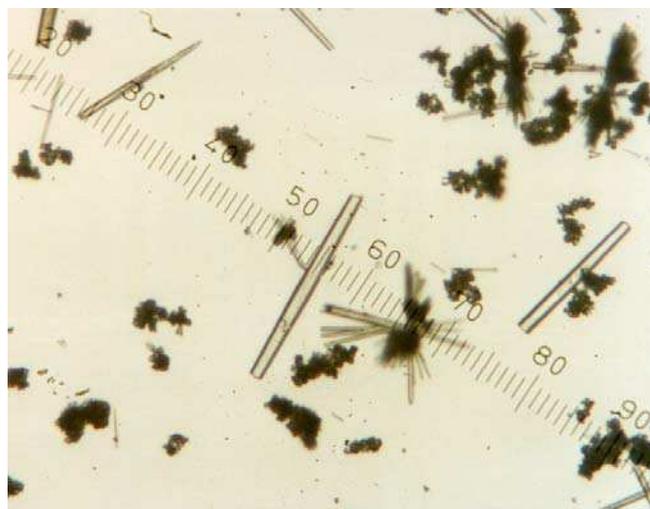


Figure 8 : Produits obtenus à l'issue de la synthèse M033. Le prisme hexagonal central à un diamètre $25\mu\text{m}$ et une longueur de $300\mu\text{m}$ ($14\mu\text{m}$ / division).

Les divers essais de synthèses d'AFI d'après le protocole Weiß *et al.* (Weiß *et al.*, 2000) nous ont permis d'obtenir des cristaux prismatiques à base hexagonale présentant sous microscope peu de défauts (M033, M043). L'incorporation de silicium dans le gel de synthèse permet d'obtenir des cristaux de diamètre plus élevé en accord avec les études de Demuth *et al.* (Demuth *et al.*, 1995) (le diamètre maximal est de l'ordre de $80\mu\text{m}$ contre $60\mu\text{m}$ pour l'aluminophosphate pur).

Il est à noter que le protocole original (Weiß *et al.*, 2000) recommande des durées de cristallisation aussi courtes que 20 heures à $180\text{ }^\circ\text{C}$. Les divers essais que nous avons menés en utilisant des durées de réaction similaires n'ont pas abouti à l'obtention des cristaux désirés (une grande quantité de gel est présente à l'ouverture). Il semble (Ö. Weiß, communication personnelle) que l'état de surface des chemises de Téfon[®] joue un rôle crucial pour la

cristallisation de spécimens de taille importante, favorisée par un vieillissement de ces chemises.

1.1.3.3) Synthèses de type "Li"

Li *et al.* (Li *et al.*, 2001) ont récemment proposé des conditions expérimentales permettant d'obtenir des cristaux de tamis moléculaire AFI de grand diamètre sans adjonction de silicium. La composition du gel proposée est :



Ces auteurs ne proposant pas de protocole expérimental, une modification de celui de Weiß *et al.* a été utilisée :

- Tout d'abord, l'isopropylate d'aluminium est hydrolysé dans 1/4 du volume d'eau distillée total, sous agitation pendant 24 heures (solution A).
- Aux 3/4 d'eau distillée restants, l'acide phosphorique puis l'acide fluorhydrique sont ajoutés et la solution formée est refroidie à 0 °C dans un bain de glace fondante. La tripropylamine (TPA) est enfin ajoutée goutte à goutte à la pipette (solution B).

La solution B est alors ajoutée sous agitation en 10 minutes et goutte à goutte à la solution A. Le gel obtenu est alors agité 15 minutes.

Après 8 heures de chauffage à 180 °C, le gel n'a pas disparu mais contient quelques très rares cristaux de forme prismatique à base hexagonale. Ces spécimens sont optiquement clairs et sont caractérisés par un diamètre très important en comparaison aux autres synthèses ($\varnothing=150 \mu\text{m}$, $L=400\mu\text{m}$).

Conclusions

Au total, une cinquantaine d'essais de cristallisation du tamis moléculaire $\text{AlPO}_4\text{-5}$ a été tentée en utilisant divers protocoles. Les protocoles de type "Weiß" (Weiß *et al.*, 2000) et "Li" (Li *et al.*, 2001) nous ont permis d'obtenir des cristaux de taille devant permettre une étude par diffraction des rayons X sur générateur conventionnel. L'adjonction d'une petite quantité de silicium permet d'augmenter légèrement le diamètre des prismes hexagonaux.

I.1.4) Tamis moléculaire AlPO₄-15

Des monocristaux de AlPO₄-15 de taille importante ont été obtenus accidentellement lors de synthèses de type "Weiß" dans lesquelles la préparation de la source d'aluminium ainsi que la concentration en aluminium dans le gel de synthèse étaient différentes du protocole original.

L'hydroxyde d'aluminium a été préparé en dispersant 6,72g de sulfate d'aluminium hexadécahydrate (Al₂(SO₄)₃.16H₂O, purum >98%, Fluka) dans 100ml d'eau distillée et en ajoutant à cette solution 25ml d'ammoniaque (NH₃, 32%, RectaPur, Prolabo). Le gel formé est ensuite filtré (membranes Whatman 0,2µm Nylon) et lavé avec la solution d'ammoniaque. Ce gel contenant une quantité inconnue de NH₄OH est ensuite utilisé comme source d'aluminium dans une synthèse de type "Weiß" (paragraphe I.1.3.2). La composition du gel initial est (ramenée à 2 moles de Al₂O₃) :



La cristallisation s'est effectuée à 180 °C pendant 4 jours.

A l'ouverture, tout le gel initial avait réagi pour laisser la place à une solution limpide et à des cristaux présentant tous le même habitus. Les plus gros spécimens (300µm×200µm×200µm) présentent des défauts en surface et sont polycristallins. D'autres plus petits (180µm×130µm×130µm) sont optiquement clairs et monocristallins.

La synthèse de AlPO₄-15 a été optimisée pour tenter de produire de très gros cristaux nécessaires à une étude par diffraction des neutrons sur monocristal. Le protocole consiste en :

- préparation du même gel d'aluminium que précédemment,
- dispersion de ce gel dans 70,45g d'eau distillée,
- ajout de 1,29g d'acide orthophosphorique sous agitation.

La solution finale est agitée pendant 10 minutes. La cristallisation est obtenue en 4 jours à 180 °C.

La taille maximale des cristaux obtenus est de l'ordre de 600µm×400µm×400µm, la plupart des spécimens présentent de légers défauts en surface.

Conclusions

Des cristaux qui seront identifiés ultérieurement comme ayant la structure du tamis moléculaire $\text{AlPO}_4\text{-15}$ ont été obtenus avec des tailles et une qualité cristalline compatibles avec une étude par diffraction des rayons X sur monocristal et sur générateur conventionnel de laboratoire. Les tailles maximales des spécimens obtenus lors des optimisations des synthèses sont insuffisantes pour une utilisation en diffraction des neutrons sur monocristal. Une étude précise de ce composé sera menée, en considérant celui-ci comme un matériau modèle du fait de la très bonne qualité des cristaux synthétisés et des caractéristiques structurales (tétraèdres / octaèdres) similaires à celles rencontrées dans les tamis moléculaires communément utilisés dans les procédés physico-chimiques.

I.2) Caractérisations électroniques

Les divers échantillons synthétisés ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage et microsonde au service commun de microanalyse de l'Université H. Poincaré, Nancy 1.

I.2.1) Principes

Lorsqu'un faisceau d'électrons (dits primaires) frappe la surface d'un matériau de nombreux processus ont lieu. Dans le cas de la microscopie électronique à balayage et la microsonde, les plus importants sont (Chomel & Rocher, 1989) :

- Emission d'électrons rétrodiffusés.

Ce sont des électrons primaires du faisceau incident qui ont subi des diffusions de telle manière à être renvoyés vers la surface d'entrée en dehors du matériau. Ces électrons ont une énergie légèrement inférieure à celle des électrons primaires et sondent une épaisseur de l'échantillon de l'ordre de 1 à 2 microns. L'augmentation de la rétrodiffusion avec le numéro atomique est à la base de l'analyse par contraste chimique.

- Emission d'électrons secondaires.

Ils sont créés lors de l'ionisation des atomes du matériau par les électrons primaires. Ces électrons secondaires ont des énergies faibles (par convention $< 50\text{eV}$) : il en résulte qu'ils ne peuvent provenir que d'une zone très proche de la surface sondée ($< 20\text{nm}$). L'émission de ces électrons secondaires est très sensible à la topographie du matériau et est à la base de l'observation de la morphologie des spécimens étudiés.

- Emission de rayons X.

Elle résulte de l'accélération subie par les électrons (rayonnement de freinage - fond continu) et de la désexcitation des atomes dont un électron de coeur a été éjecté par un électron incident. Ce dernier processus est caractéristique de la nature chimique de l'atome qui se désexcite, l'émission se faisant sous forme de raies traduisant des sauts discrets d'énergie au sein de l'atome. L'analyse de ces émissions permet d'identifier et de quantifier les éléments présents dans le matériau.

- Création d'un courant dans le matériau.

L'échantillon soumis au faisceau d'électrons primaires doit être relié à la terre pour éviter une accumulation des charges électriques.

1.2.1.1) Microscope électronique à balayage (MEB)

Dans le cas du microscope électronique à balayage, le faisceau électronique est balayé sur la surface à analyser et les signaux (électrons secondaires, rétrodiffusés et rayons X) enregistrés, permettant de produire une cartographie de la topographie et de la composition chimique avec un grandissement important. La tension accélératrice employée pour notre étude est égale à 10kV.

Les échantillons à observer sont collés sur des supports à l'aide d'un adhésif et sont recouverts d'une fine couche de carbone ($\sim 20\text{\AA}$) assurant l'écoulement des charges électriques.

1.2.1.2) Microsonde

La microsonde est une version de microscope électronique dédiée à l'analyse chimique, permettant une analyse plus quantitative des éléments. L'appareil utilisé est la SX50 CAMECA, sous une tension de 15 kV et un courant de 10 nA.

Les échantillons sont dispersés dans une résine et la pastille obtenue est polie de telle manière à ce que les cristaux affleurent à la surface. Une pâte diamantée est utilisée comme agent abrasif pour éviter la contamination des spécimens à analyser. Comme dans le cas du MEB, la pastille est recouverte d'une fine couche conductrice de carbone.

Dans les conditions utilisées, seuls les éléments plus lourds que le fluor peuvent être dosés. Les teneurs théoriques en éléments légers (H, C, N, O) sont utilisées pour les corrections à appliquer aux données mesurées. On observe la formation de cloques sur la couche de carbone lors de l'exposition au faisceau électronique, probablement créées par la désorption des produits organiques et de l'eau contenus dans les échantillons poreux. De plus, l'exposition au faisceau d'électrons induit dans les matériaux poreux une migration des cations, source d'erreurs pour le dosage des éléments chimiques.

I.2.2) Résultats

I.2.2.1) Tamis moléculaire de type MFI

I.2.2.1.a) Synthèses de types "Guth" et "Shimizu"

La Figure 9 illustre la morphologie typique des cristaux obtenus par la méthode de type "Guth" en milieu fluorure. Elle présente les formes $\{100\}$, $\{010\}$, $\{h0l\}$ et $\{0kl\}$ avec une jonction complexe entre les faces (100) et (010).

L'analyse chimique couplée au MEB ne détecte pas la présence d'aluminium ni de fluor. Plus sensible et quantitative, l'analyse chimique par microsonde met en évidence la présence du fluor mais ni celle d'aluminium ni celle de brome. La quantité d'aluminium est inférieure à la limite de détection (0,03% en poids) : le rapport atomique Si/Al est donc au moins 1300. La composition évaluée par la moyenne de 3 points de mesure est :



les éléments plus légers que l'oxygène n'étant pas dosés.

La teneur en oxygène est déterminée par stoechiométrie.

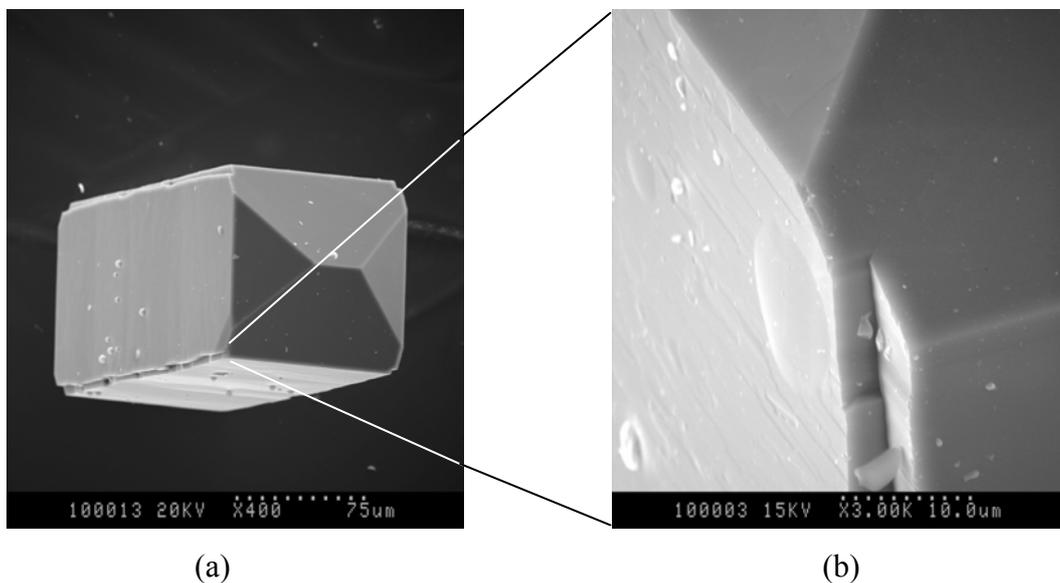


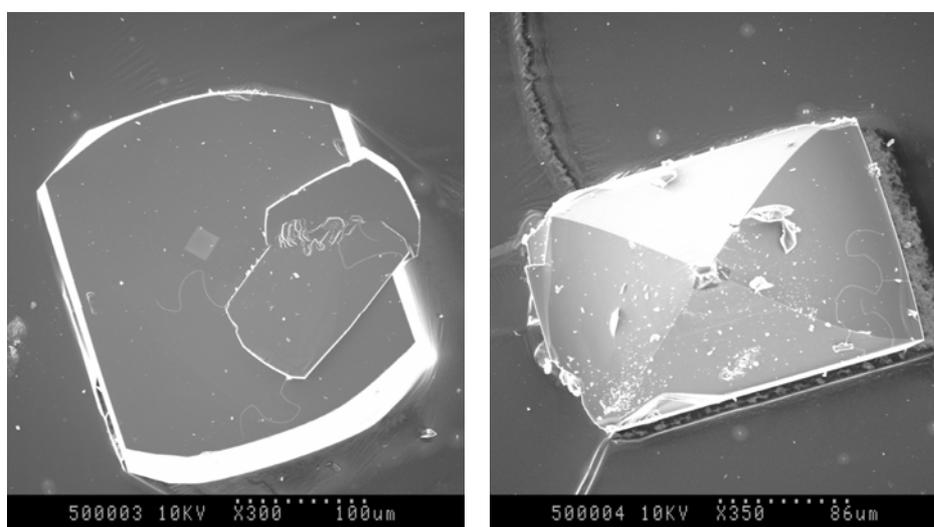
Figure 9 : Images de microscopie électronique à balayage de cristaux de silicalite-1 synthétisés en milieu fluorure d'après le protocole de Guth *et al.*. (a) Vue d'ensemble d'un spécimen. (b) Agrandissement sur la jonction complexe entre une face (100) et (010).

Les cristaux synthétisés par cette méthode sont donc purement siliceux, sans incorporation décelable d'aluminium.

Les spécimens obtenus par le protocole de Shimizu & Hamada utilisant un tube de silice ne contiennent pas de quantités détectables d'aluminium ni de sodium. Leur composition est similaire à celle déterminée sur les cristaux de type "Guth" aux incertitudes de mesure près.

I.2.2.1.b) Synthèse de type "Lermer"

Les images de microscopie électronique à balayage (Figure 10) montrent que les cristaux ont un habitus différent de ceux obtenus avec le protocole de Guth *et al.* : on observe des spécimens parallélépipédiques (Figure 10 (a)) et pyramidaux (Figure 10 (b)).

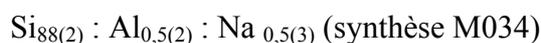


(a)

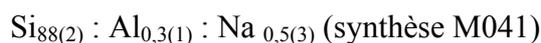
(b)

Figure 10 : Images de microscopie électronique à balayage de cristaux de Al-ZSM-5 synthétisés d'après le protocole de Lermer *et al.* (Réf. M034). (a) Cristal parallélépipédique. (b) Cristal pyramidal.

L'analyse chimique par microsonde donne la composition atomique suivante (moyenne de 4 points de mesure sur le même cristal) :



Une mesure sur un cristal issu d'une synthèse reproduisant les mêmes conditions donne :



Il faut noter que l'aluminium et le sodium sont détectés à des concentrations à la limite du seuil de confiance. Les distributions de leurs concentrations ont des amplitudes de l'ordre de 3 à 6 fois les erreurs estimées sur chaque mesure.

La formation des cloques dans la couche conductrice de carbone ainsi que la grande porosité des échantillons induisent des incertitudes sur les dosages effectués et les analyses données ci-dessus ne doivent pas être sur-interprétées. De ces mesures nous en concluons que le taux d'aluminium (et de sodium) incorporé dans les cristaux est faible, et est estimé à $\text{Si/Al} \sim 180$ ($\text{Si/Na} \sim 180$) pour les spécimens issus de la synthèse M034.

1.2.2.2) Tamis moléculaire de type AFI

La Figure 11 (a) montre une image de microscopie électronique à balayage des produits issus de la synthèse référence M033 ($\text{AlPO}_4\text{-5}$). On distingue les prismes hexagonaux très allongés ainsi que les petites pyramides à base hexagonale. Le rapport atomique Al/P déterminé sur un prisme hexagonal par une mesure à la microsonde électronique est 1,00(6).

L'analyse chimique sur des cristaux issus de la synthèse M043 (ajout de silicium dans le gel de synthèse) met en évidence l'incorporation du silicium dans le matériau avec une teneur mesurée supérieure à 25 fois le seuil de détection à 95% de confiance. Les rapports atomiques sont :

$$\text{Al/P}=1,07(9) \quad \text{Al/Si}=22(7) \quad \text{P/Si}=20(6)$$

Le silicium est donc clairement présent dans ces cristaux mais il n'est pas possible de dire si cet élément intervient en substitution du phosphore ou de l'aluminium ($\text{Al}/(\text{P}+\text{Si})=1,0(1)$, $(\text{Al}+\text{Si})/\text{P}=1,1(1)$).

1.2.2.3) Tamis moléculaire $\text{AlPO}_4\text{-15}$

Une image de microscopie électronique à balayage de cristaux d' $\text{AlPO}_4\text{-15}$ est reproduite sur la Figure 11 (b). Le rapport atomique Al/P déterminé par microsonde est égal à 1,11(8).

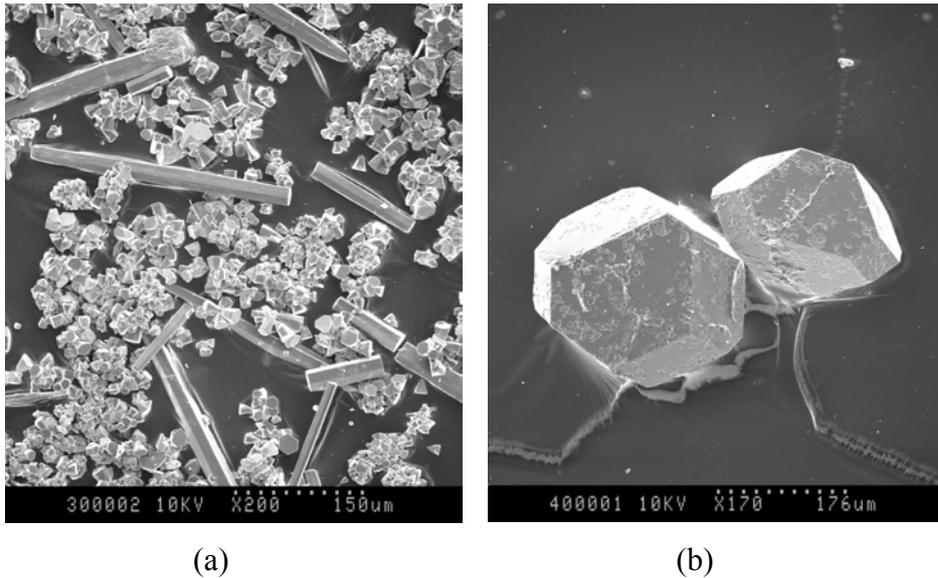


Figure 11 : Clichés de microscopie électronique à balayage.
 (a) Prismes hexagonaux $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (AFI). (b) $\text{AlPO}_4\text{-15}$

Conclusions

Malgré un manque de reproductibilité des protocoles de synthèse publiés, des cristaux de taille et de qualité cristalline raisonnables pour envisager *a priori* des études par diffraction des rayons X haute résolution sur monocristal ont été obtenus par synthèse hydrothermale pour les tamis moléculaires MFI, AFI et $\text{AlPO}_4\text{-15}$:

- Al-ZSM-5 (MFI) avec Si/Al~180 (synthèse de type "Lermer").
- Silicalite-1 (MFI) en milieu fluorure (pas d'aluminium détecté) mais mise en évidence de l'incorporation du fluor dans les cristaux (synthèse de type "Guth").
- Silicalite-1 (MFI) en milieu alcalin (synthèse de type "Kogler modifiée").
- $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et $\text{SiAlPO}_4\text{-5}$ (synthèses de type "Weiß" et "Li").
- $\text{AlPO}_4\text{-15}$ (synthèse de type "Weiß modifiée").

I.3) Calorimétrie différentielle à balayage et analyse thermogravimétrique : principes.

I.3.1) Principes

La Figure 12 représente le schéma de principe de l'appareil utilisé pour déterminer les comportements calorimétriques et gravimétriques en fonction de la température des divers composés étudiés.

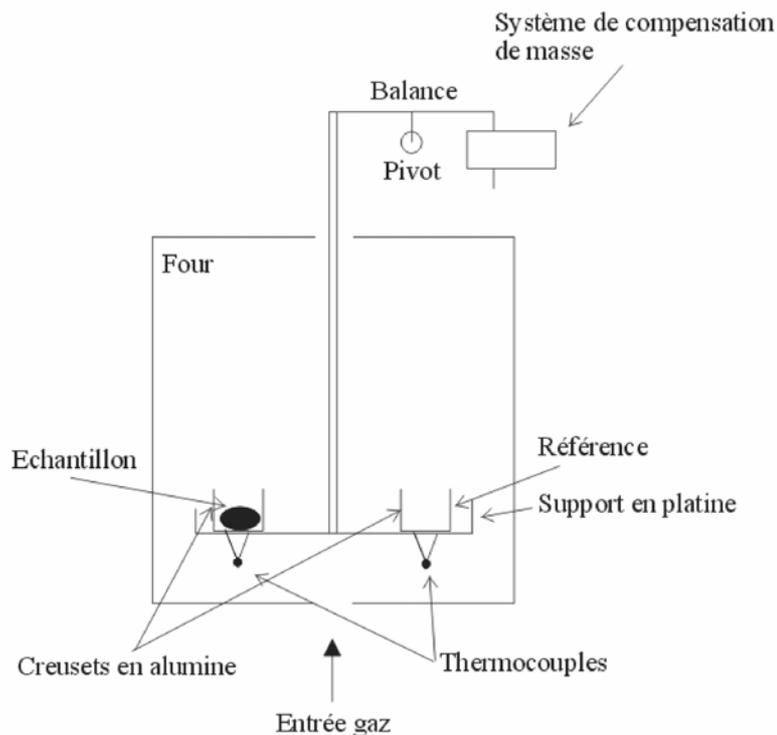


Figure 12 : Schéma de principe d'un appareil de calorimétrie différentielle à balayage couplé à une analyse thermogravimétrique.

La calorimétrie différentielle à balayage (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) consiste à soumettre un échantillon à des variations progressives de température et à enregistrer les transferts de chaleur nécessaires vers cet échantillon pour maintenir une température égale à la consigne imposée. L'échantillon placé dans un creuset (en alumine dans cette étude) ainsi qu'une référence (creuset vide) sont placés dans un four. Leurs températures sont mesurées à l'aide de thermocouples. Lors de l'évolution de la température imposée, l'échantillon peut subir des transformations (déshydratation, transition de phase, ...) endo ou exo thermiques : le porte échantillon permet soit d'amener, soit de prélever de la chaleur de

l'échantillon pour le maintenir à la température imposée (déterminée à la référence) (Blažek, 1973). Le porte échantillon est suspendu à un bras d'une balance très précise, permettant de mesurer la masse de l'échantillon en fonction de la température (analyse thermogravimétrique). Une circulation de gaz peut être imposée pour éliminer les composés volatils se dégageant de l'échantillon et imposer une atmosphère donnée. Les grandeurs mesurées sont donc la masse de l'échantillon, sa dérivée en fonction du temps, la température du four et le flux de chaleur vers l'échantillon.

I.3.2) Données collectées

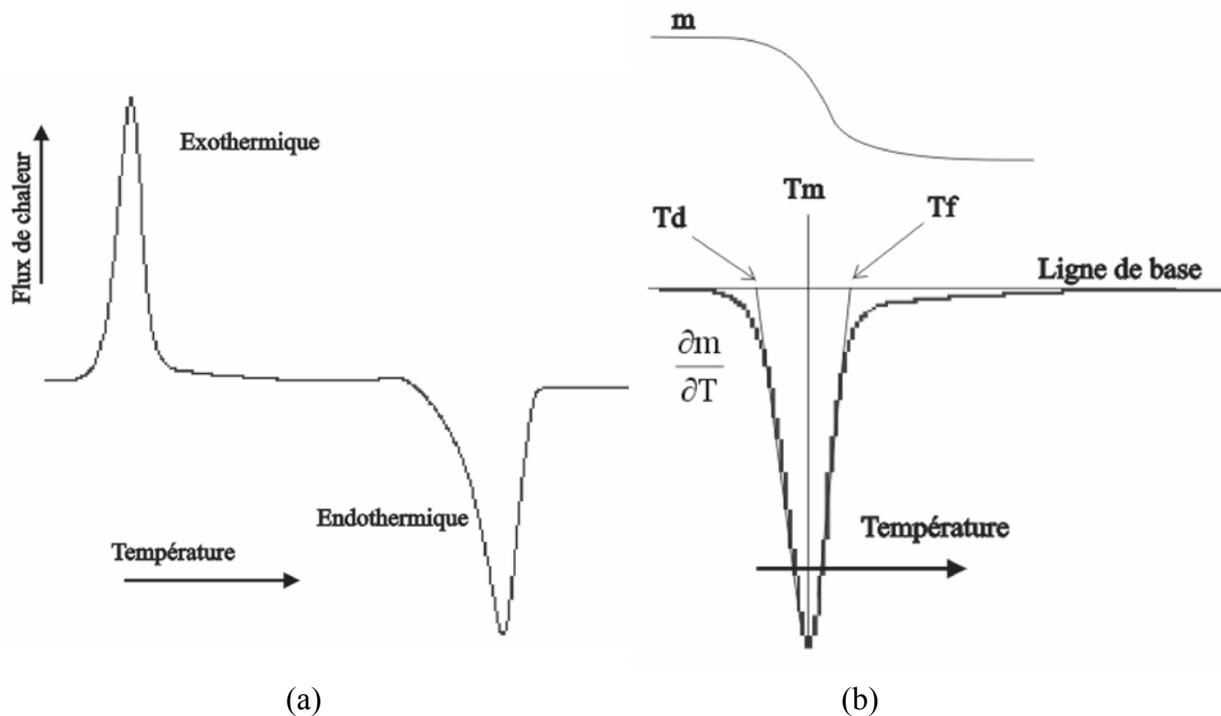


Figure 13 : (a) Exemple de courbe DSC. (b) Exemple de courbe de perte de masse (m). Les températures de début, de maxima, de fin de perte de masse sont déterminées sur le graphe de la dérivée de la masse en fonction de la température.

La Figure 13 montre un exemple de courbes DSC du flux de chaleur et de la perte de masse en fonction de la température. Les processus exothermiques (on doit refroidir l'échantillon ou chauffer la référence pour maintenir une température constante) sont par convention représentés au dessus de la ligne de base (ligne horizontale); les processus endothermiques sont représentés au dessous de la ligne de base. La détermination des températures caractéristiques des phénomènes thermiques rencontrés n'est pas unique.

Un pic sur le graphe de la dérivée de la masse de l'échantillon en fonction de la température peut être décrit par plusieurs températures caractéristiques :

- Températures de première (dernière) perte de masse visible (non représentée sur la Figure 13).
- Températures de début (T_d) et de fin (T_f) de perte de masse, obtenues à l'intersection de la tangente au pic de la dérivée de la perte de masse avec la ligne de base.
- Température du maximum de perte de masse (T_m).

L'enthalpie de réaction peut être obtenue en intégrant l'aire sous le pic du graphe "flux de chaleur" en fonction de la température.

I.3.3) Influence des conditions expérimentales

Les conditions expérimentales influent sur le comportement du matériau étudié (Keattch, 1969). Par exemple, il est généralement observé qu'un taux de chauffage élevé induit des transitions à plus haute température et que les largeurs des transitions sont plus élevées qu'avec un taux de chauffage plus faible. De même, l'utilisation d'une rampe de température douce peut permettre de dissocier deux processus successifs (avec apparition d'un palier de masse constante entre les deux) là où une vitesse de chauffe trop importante ne montrerait qu'une seule étape de perte de masse. D'autres paramètres ont aussi des influences pouvant être notables :

- L'atmosphère (réaction du gaz avec l'échantillon, par exemple oxydation).
- Forme du creuset (il peut retenir une poche de gaz au dessus de l'échantillon qui est en train de dégazer et ainsi modifier l'équilibre thermodynamique).
- La quantité de matériau : si elle est trop élevée, des gradients de température peuvent exister au sein de l'échantillon et fausser les résultats.

- Taille des grains pour un échantillon solide : la diffusion des composés volatils peut être ralentie si le matériau est sous forme de gros grains.

Pour s'affranchir de ces effets indésirables, les échantillons étudiés sont préalablement réduits en poudre. Un taux de chauffage faible est utilisé, mais celui-ci doit être suffisant pour que le signal de flux de chaleur soit supérieur au bruit de fond. La masse de matériau est, quant à elle, fonction de la sensibilité de la balance et de la perte de masse attendue.

L'ensemble des expériences de calorimétrie et d'analyse thermogravimétrique ont été réalisées en collaboration avec le Pr. Michel François au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (Université H. Poincaré, Nancy-I).

I.4) Calcination et dopage des cristaux

A l'issue des synthèses hydrothermales décrites dans le paragraphe I.1, les molécules organiques utilisées comme "*template*" (tétrapropyl ammonium et tripropylamine pour les tamis moléculaires MFI et AFI respectivement) se retrouvent occluses dans les cavités de ces matériaux poreux. De plus, une certaine quantité d'eau peut également être présente dans les canaux. Pour pouvoir adsorber d'autres molécules organiques il est donc nécessaire de calciner au préalable les cristaux obtenus (pour éliminer les molécules "*template*"), tout en laissant la charpente inorganique intacte et en conservant une qualité cristalline suffisante.

Ces modifications sont effectuées sur le tamis moléculaire MFI avec comme objectif de produire un matériau composite *p*-nitroaniline@MFI.

I.4.1) Calcinations

I.4.1.1) Etude bibliographique

La décomposition des molécules "*template*" dans des échantillons variés de tamis moléculaire de type MFI a été étudiée par diverses techniques (analyses thermiques, spectroscopies de masse, infra-rouge, RMN ...):

- Bilger *et al.* (Bilger *et al.*, 1991) ont étudié la calcination d'échantillons de MFI synthétisés dans diverses conditions (différentes molécules "*template*", milieu fluorure ou hydroxyde, substitution du silicium par Al, B, Fe, Ga) par analyse thermique sous flux de gaz rare (Ar / He). Les températures de fin de décomposition des molécules "*template*" dépendent du type de matériau et s'étalent approximativement entre 500 °C et 600 °C.

- Cette dépendance de la température maximale de calcination nécessaire à l'élimination des molécules "*template*" est aussi mise en évidence dans les études de Geus *et al.* (Geus *et al.*, 1994, 1995). Cependant, avec les conditions expérimentales employées (calcination sous air 80%N₂ 20%O₂, vitesse de chauffage de 1 °C/min), des températures maximales de l'ordre de 400 °C sont suffisantes pour des échantillons synthétisés en milieu hydroxyde (synthèse de

type "Lermer") et fluorure. Des résultats similaires sont obtenus même en absence d'oxygène dans l'atmosphère de calcination.

- Les cristaux utilisés par Koningsveld & Koegler (Koningsveld & Koegler, 1997) pour l'étude du complexe *p*-nitroaniline@MFI par diffraction des rayons X ont été synthétisés d'après le protocole de Lermer *et al.* et sont calcinés 10 heures à 550 °C. Pour l'étude du composite *p*-xylène@MFI (Koningsveld *et al.*, 1989), le même protocole de synthèse est utilisé mais les cristaux (Si/Al~300) sont tout d'abord calcinés à 538 °C, subissent un échange cationique dans une solution de chlorure d'ammonium (NH₄Cl) et une seconde calcination à 538 °C (Koningsveld *et al.*, 1987b). Cette procédure permet de substituer le sodium présent dans la structure par un atome d'hydrogène (compensation de la charge négative créée par la substitution d'un silicium par un aluminium) (Na-ZSM-5 → H-ZSM-5).

- Pour l'étude du complexe *p*-nitroaniline@MFI par RMN du solide (Fyfe & Brouwer, 2000), les échantillons (synthétisés en milieu basique) très siliceux et cristallins sont préparés par calcination, échange cationique par NH₄HF₂ et traitement par vapeur à 800 °C.

1.4.1.2) Expériences de thermogravimétrie et calorimétrie

Devant la diversité des conditions de calcination répertoriées dans la littérature, nous avons effectué une mesure de calorimétrie différentielle à balayage sur un échantillon issu d'une synthèse de type "Koegler modifiée" (réf. M0116). Préalablement à cette expérience, l'échantillon est réduit en poudre dont la pureté a été vérifiée par diffraction des rayons X sur poudre. L'ensemble des pics de Bragg observés est attribuable au tamis moléculaire MFI. Les conditions expérimentales de l'expérience de calorimétrie / perte de masse sont (calorimètre Setaram TGA92) :

- Masse initiale de l'échantillon $m_i=67(1)$ mg.
- Vitesse de chauffage : 1 °C/min.
- Flux d'un mélange 80% N₂ 20% O₂ sous ~1 bar.

La Figure 14 représente la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température, ainsi que le signal enthalpique. La trace de ce signal enthalpique montre que la transformation subie est de nature exothermique. La perte de masse entre la température

ambiante initiale et la température maximale (614 °C) est $\Delta m = -7,304(2)$ mg (l'incertitude sur la perte de masse est déterminée par l'amplitude des oscillations de la courbe correspondante). Cette perte de masse est initiée vers 300 °C et connaît une brusque variation aux alentours de 360 - 370 °C. L'échantillon subit ensuite une perte de masse plus lente jusqu'à environ 500 °C pour atteindre une masse stable à 550 - 600 °C.

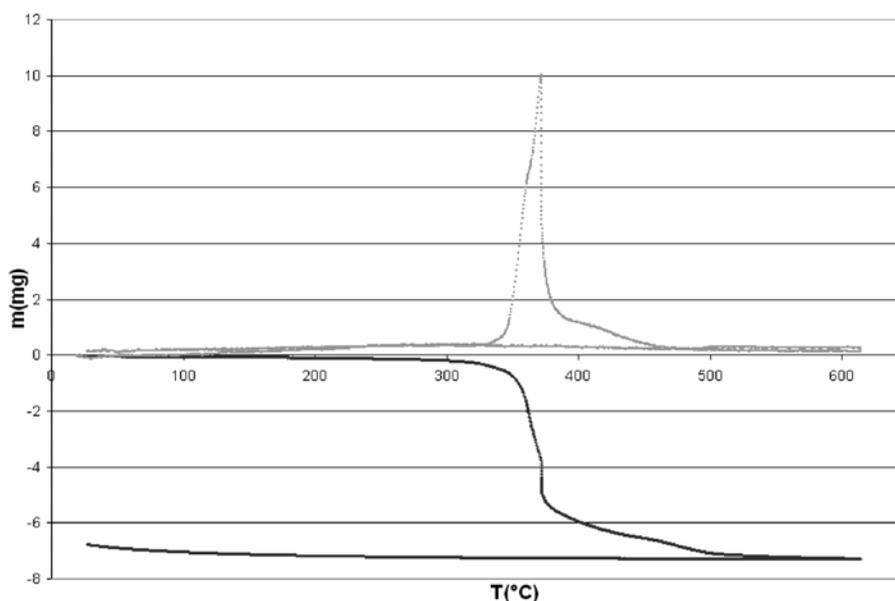
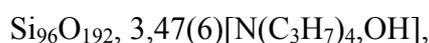


Figure 14 : Calorimétrie différentielle à balayage sur une poudre de silicalite de type "Koegler" modifiée (réf. M0116). Tracé inférieur : perte de masse m (mg) en fonction de la température T (°C). Tracé supérieur : flux de chaleur (unité arbitraire).

En supposant que cette perte de masse totale est due à la décomposition du cation tétrapropylammonium et que le composé est de la silicalite-1 pure, la composition initiale par maille est alors :



déviant significativement de la composition idéale $\text{Si}_{96}\text{O}_{192}, 4[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4, \text{OH}]$. Il doit cependant être noté que nous ne disposons pas d'analyse chimique sur les produits issus de cette synthèse ou sur les matériaux calcinés.

Au refroidissement on note que l'échantillon gagne légèrement mais significativement en masse ($\Delta m \sim 0,5$ mg), ce qui représente la contribution de $\sim 2,7$ molécules d'eau par maille de silicalite-1 calcinée.

Le comportement thermique que nous observons est différent de celui reporté par Geus & Bekkum (Geus & Bekkum, 1995) bien que les échantillons soient synthétisés d'après des protocoles très similaires (type "Lermer" / type "Koegler modifiée") et que les conditions de

calcination soient également identiques : dans cette dernière étude la perte de masse s'effectue principalement avant 350 °C et est faible entre 350 et 390 °C (négligeable pour les températures supérieures). Comme indiqué par Geus & Bekkum, l'origine des échantillons étudiés semble modifier de façon très significative les comportements à la calcination; cependant, le lien entre comportement thermique et origine des échantillons n'est pas établi.

Pour comparaison, les pertes de masse subies par des échantillons de silicalite-1 provenant de conditions de synthèses différentes ont été déterminées. Une certaine masse de cristaux non broyés est placée dans une coupelle en céramique et soumise sous air ambiant au programme de température précédent. Les masses finales sont mesurées après le retour à température ambiante et peuvent donc inclure la prise de poids observée précédemment lors du refroidissement de l'échantillon. Pour contrôle, une coupelle vide est soumise au même programme de température et montre une variation de masse inférieure à 0,1mg.

A l'issue de la calcination, les deux poudres de type "Shao" et "Koegler modifiée" sont blanches, seules de très rares particules noires correspondantes à de gros agglomérats de cristaux étant présentes dans la seconde. Au contraire, la poudre de type "Guth" est de couleur gris clair. Observés sous binoculaire, les cristaux de type "Shao" et "Koegler modifiée" sont transparents alors que ceux de type "Guth" présentent des zones opaques. Ces derniers sont aussi caractérisés par l'apparition de fissures principalement parallèles à l'axe d'allongement des habitus, les fissures étant moins prononcées et directionnelles dans le cas des "Koegler modifiée", et très rares pour les "Shao" (l'apparition de ces fissures peut être aussi liée à la taille différente des cristaux des différentes synthèses, les plus gros se fissurant plus (Geus & Bekkum, 1995)).

Les résultats sont donnés dans le Tableau 5, les compositions étant déterminées en supposant que le matériau obtenu après calcination est de la silicalite-1 pure.

Tableau 5 : Pertes de masse de divers échantillons de silicalite-1

Type de synthèse	Masse initiale (g)	Perte de masse (g)	Composition *	Taux **
"Koegler modifiée"	0,1616(1)	0,0133(1)	Si ₉₆ O ₁₉₂ , 2,54(2)TPAOH	64%
"Guth"	0,9903(1)	0,1161(1)	Si ₉₆ O ₁₉₂ , 3,730(4)TPAF	93%
"Shao"	0,7934(1)	0,0834(1)	Si ₉₆ O ₁₉₂ , 3,332(5)TPAOH	83%

* Erreur estimée à partir de la variation de masse de la coupelle de contrôle.
** Taux d'occupation du TPA en supposant une calcination complète.

Pour minimiser la quantité de résidus organiques dans les cristaux de MFI de type "Koegler modifiée" (et par extension de type "Lermer") il semble donc qu'il soit nécessaire de calciner sous air jusqu'à une température de 550 °C. La procédure de calcination suivante est alors adoptée :

Sous binoculaire, les cristaux sélectionnés sont placés dans des coupelles en céramique et soumis sous air au programme de température suivant (Figure 15) :

- Montée rapide (4 heures) de la température ambiante à 80 °C,
- Montée plus lente (100 heures) de 80 °C à 600°C (5,2 K heure⁻¹),
- Palier de 6 heures à 600 °C,
- Retour à la température ambiante en 100 heures (5,8 K heure⁻¹).

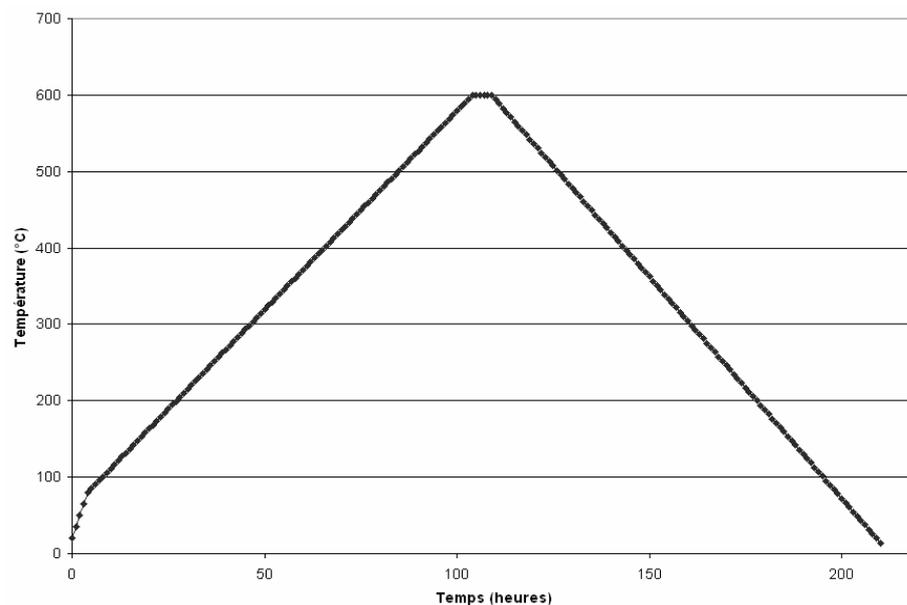


Figure 15 : Programme de température pour la calcination des cristaux du tamis moléculaire MFI.

A l'issue de ce traitement thermique, les cristaux de MFI synthétisés en milieu alcalin (type "Lermer" et "Koegler modifiée") restent translucides, incolores et sont légèrement fissurés; la figure en forme de sablier qui est observée sur les cristaux avant calcination l'est également à l'issue de ce traitement et des inhomogénéités de leurs teintes de polarisation en lumière polarisée / analysée est notée. Les spécimens obtenus en milieu fluorure sont opacifiés et clairement fendus, voire même fragmentés. Ces observations ainsi que l'emploi d'une haute température (600 °C) mènent à penser que les cristaux de type "Lermer" et

"Koeqler modifiée" sont calcinés correctement, *i. e.* que les canaux sont vides et que l'on a conservé *a priori* une cristallinité suffisante. Il faut noter que l'étape d'échange cationique des ions alcalins par H^+ (Koningsveld *et al.*, 1987b) n'a pas été réalisée pour des raisons de simplification de protocole. Bien que nous ne disposons pas d'analyse chimique sur les échantillons calcinés (dosage du carbone, sodium et potassium par exemple), la calcination complète du tamis moléculaire MFI sera mise en évidence par diffraction des rayons X dans une étude décrite dans le chapitre V.

I.4.2) Dopage des cristaux

Pour doper par la *p*-nitroaniline des cristaux préalablement calcinés, un prototype de dispositif de dopage a été réalisé par J-L Vasseur (Atelier Verrerie, Faculté des Sciences, Nancy 1). Diverses contraintes sont imposées :

- Les cristaux doivent pouvoir être calcinés / activés dans le dispositif.
- Le dopage par la *p*-nitroaniline doit se faire sous pression réduite d'azote et sous chauffage (150°C). Des essais préalables ont montré que ce composé organique se décompose à l'air lorsqu'il est chauffé (à la pression atmosphérique, le point de fusion vaut 146-149 °C, le point éclair 213 °C).
- Pour assurer une stabilité optimale du cristal, celui-ci une fois dopé ne doit pas être exposé longtemps à l'atmosphère. Il est donc enfermé dans son capillaire pendant le processus de dopage et la mesure par diffraction.

Le protocole expérimental suivi est :

- La *p*-nitroaniline (Fluka, puriss, p.a. >99%) préalablement réduite en poudre fine est introduite dans une ampoule qui est ensuite scellée sous pression réduite d'air. Cette ampoule est terminée à une extrémité par une "queue de cochon" fragile permettant de libérer le dopant ultérieurement.
- Un cristal préalablement calciné selon la procédure décrite au paragraphe I.4.1 est sélectionné sous binoculaire. Il est alors introduit et coincé à l'intérieur d'un capillaire de silice.

- Ce capillaire et l'ampoule scellée sont montés sur le dispositif de dopage (Figure 16). Ce prototype réalisé en silice est constitué d'un tube vertical relié à une extrémité au capillaire contenant le cristal et à l'autre à un dispositif de pompage sous vide secondaire. Ce tube est connecté à un second tube horizontal contenant d'un coté l'ampoule scellée et de l'autre un béliet muni d'un aimant.
- Le dispositif ainsi assemblé est connecté à une pompe à vide secondaire (pompe à membrane et turbomoléculaire) et le capillaire est placé dans un four. Avec l'objectif d'éliminer toute trace d'eau, le vide est initialement effectué à température ambiante pendant 2 jours puis le cristal est chauffé selon le programme ci-dessous :
 - 20 °C à 80 °C en 4 heures,
 - 80 °C à 250 °C en 16 heures,
 - Palier à 250 °C pendant 5 heures,
 - 250 °C à 80 °C en 16 heures,
 - 80 °C à 20 °C en 4 heures.

A l'issue de ce programme la pression mesurée est $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ mbar.

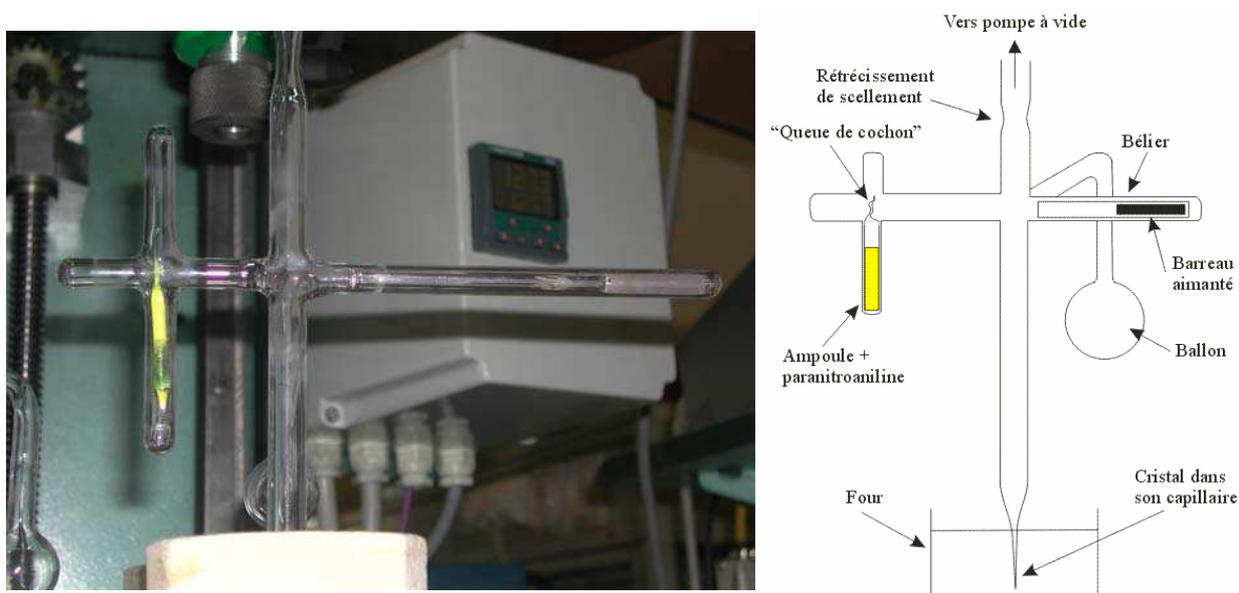


Figure 16 : Prototype de dopage relié au dispositif de pompage sous vide (en haut). L'ampoule contenant la *p*-nitroaniline est jaune et le capillaire plonge dans un four (en bas).

- Le dispositif de dopage est alors scellé au niveau du raccord à la pompe secondaire. L'ampoule contenant la *p*-nitroaniline est ensuite cassée au niveau de la queue de cochon à l'aide du bélier actionné par un aimant extérieur et le système est placé dans une étuve chauffée à 80 °C. La température est alors progressivement augmentée jusqu'à 150 °C, température maintenue pendant 22 jours. Le dispositif est alors ramené à température ambiante et le capillaire contenant le cristal est séparé du reste du prototype au microchalumeau. A cause de l'inflammabilité de la *p*-nitroaniline et des très hautes températures nécessaires à la soudure de la silice, le dispositif est muni d'un ballon de sécurité qui est plongé dans un Dewar d'azote liquide pour piéger les vapeurs résiduelles lors des scelllements.

Le cristal obtenu est dans son capillaire de silice, et sous pression réduite. Ce dispositif ne permet de doper que 2 monocristaux par expérience et nécessite de nombreuses interventions (soudures sur la silice). Plus versatile, un second dispositif est en cours de réalisation, permettant d'effectuer des dopages sur des poudres tout en étant facilement réutilisable en s'affranchissant des étapes de scellement.

Conclusions

Les expériences de synthèses hydrothermales, de calcination et de dopage nous ont permis d'élaborer divers échantillons de tailles suffisantes pour la diffraction des rayons X sur monocristal :

- Des spécimens de la zéolithe silicalite-1 (MFI purement siliceuse) ont été obtenus en milieu fluorure. L'étude d'un cristal "brut de synthèse" par diffraction est reportée au Chapitre V. Ces échantillons incorporent du fluor et présentent une figure en sablier lorsqu'ils sont observés en lumière polarisée et analysée. Ils se fissurent fortement lors de la calcination et sont donc inutilisables pour les expériences de dopage.
- Des cristaux de Al-ZSM-5 et silicalite-1 (MFI) ont également été cristallisés en milieu hydroxyde. Dans le cas des Al-ZSM-5 la teneur d'aluminium dans le matériau est faible (Si/Al~180 réf.M034). Ces cristaux présentent une morphologie et une figure en sablier différentes de ceux obtenus en milieu fluorure et sont peu dégradés par le procédé de calcination. Une expérience de dopage a été réalisée sur des cristaux de Al-ZSM-5 et sera discutée au Chapitre V.
- La cristallisation accidentelle du tamis moléculaire $\text{AlPO}_4\text{-15}$ nous a amené à nous intéresser à ce composé. Bien que n'ayant, à notre connaissance, aucune application dans quelque procédé que ce soit, son étude en tant que matériau modèle peut aider la modélisation future de tamis moléculaires plus 'intéressants' (AFI par exemple). Les Chapitres III et IV décrivent l'expérience de diffraction haute résolution effectuée ainsi que l'analyse de la densité de charge et des propriétés électrostatiques que nous avons déterminées sur ce composé.
- Des échantillons du tamis moléculaire AFI ont également été obtenus : quelques rares spécimens de taille importante ($\varnothing \sim 150\mu\text{m}$ $L \sim 400\mu\text{m}$) et de plus nombreux cristaux de plus petite taille ($\varnothing \sim 60\mu\text{m}$).

CHAPITRE III

**Méthodologie : Facteur de structure,
densité de charge, potentiel et énergie
électrostatiques d'interaction**

II) Méthodologie : Facteur de structure, densité de charge, potentiel et énergie électrostatiques d'interaction

II.1) Evaluation des facteurs de structure, affinements et topologie de la densité électronique	55
II.1.1) Facteur de structure	55
II.1.2) Estimation des facteurs de structure	57
<i>II.1.2.1) Corrections des intensités</i>	<i>58</i>
<i>II.1.2.2) Moyenne des intensités observées et corrigées</i>	<i>59</i>
<i>II.1.2.3) Réestimation des intensités observées : statistique Bayésienne.</i>	<i>61</i>
II.1.3) Affinements	63
<i>II.1.3.1) Finalités</i>	<i>63</i>
<i>II.1.3.2) Le modèle multipolaire de Hansen & Coppens (Hansen & Coppens, 1978)</i>	<i>64</i>
II.1.3.2.a) Affinement multipolaire	65
II.1.3.2.b) Affinement Kappa (Coppens <i>et al.</i> , 1979)	66
<i>II.1.3.3) Densités résiduelle et de déformations</i>	<i>68</i>
<i>Conclusions</i>	<i>69</i>
II.1.4) Topologie de la densité électronique	69
<i>II.1.4.1) Introduction et matrice Hessienne</i>	<i>69</i>
<i>II.1.4.2) Laplacien de la densité électronique</i>	<i>70</i>
<i>II.1.4.3) Ellipticité de la densité électronique</i>	<i>71</i>
<i>II.1.4.4) Propriétés atomiques</i>	<i>71</i>
<i>II.1.4.5) Caractérisation des interactions</i>	<i>72</i>
<i>Conclusions</i>	<i>72</i>

II.2) Détermination des propriétés électrostatiques : calculs de potentiel et énergie électrostatiques	73
Introduction	73
II.2.1) Méthodologie pour l'évaluation des interactions électrostatiques	75
<i>II.2.1.1) Généralités</i>	<i>76</i>
II.2.1.1.a) Coefficients de Fourier du potentiel électrostatique	76
II.2.1.1.b) Potentiel moyen	78
<i>II.2.1.2) Modèle de charges ponctuelles</i>	<i>79</i>
<i>II.2.1.3) Modèle de densité de charge continue</i>	<i>81</i>
II.2.1.3.a) Généralités	81
II.2.1.3.b) Méthode de Stewart	83
II.2.1.3.c) Energies d'interactions électrostatiques	85
Conclusions	88

II) Méthodologie : Facteur de structure, densité de charge, potentiel et énergie électrostatiques d'interaction

II.1) Evaluation des facteurs de structure, affinements et topologie de la densité électronique

II.1.1) Facteur de structure

Le facteur de structure d'un cristal est défini comme :

$$F(\vec{H}) = \sum_{k=1}^N f_k(\vec{H}) \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_k) \quad (1)$$

où N est le nombre d'atomes dans la maille cristalline, \vec{H} un vecteur du réseau réciproque et $f_k(\vec{H})$ est le facteur de diffusion de l'atome k placé en \vec{r}_k . Dans le cas général c'est une quantité complexe que l'on peut exprimer sous la forme :

$$F(\vec{H}) = |F(\vec{H})| \exp(i\varphi(\vec{H})),$$

où $|F(\vec{H})|$ est le module et $\varphi(\vec{H})$ la phase du facteur de structure.

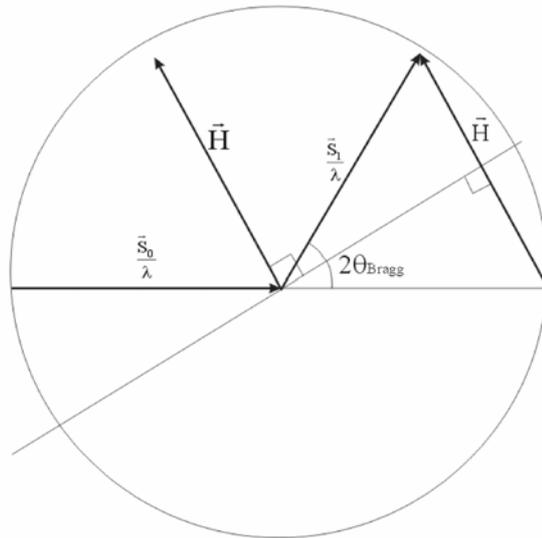


Figure 1 : Construction d'Ewald. Les directions des faisceaux incident (\vec{S}_0), diffracté (\vec{S}_1) et le vecteur du réseau réciproque correspondant ($\vec{H} = \frac{\vec{S}_1 - \vec{S}_0}{\lambda}$, $\frac{|\vec{H}|}{2} = \sin \theta / \lambda$) sont indiqués.

Dans le cadre de la théorie cinématique de la diffraction, l'intensité diffractée par le noeud \vec{H} du réseau réciproque est $I(\vec{H}) \propto |F(\vec{H})|^2$ (Figure 1).

Le facteur de diffusion atomique d'un atome k est la transformée de Fourier de la densité électronique $\rho_e^k(\vec{r})$ de cet atome :

$$f_k(\vec{H}) = \int \rho_e^k(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (2)$$

Ainsi, la densité électronique totale (contribution de l'ensemble des atomes) est la transformée de Fourier inverse des facteurs de structure et est une quantité positive par convention :

$$\rho_e(\vec{r}) = \frac{1}{V_{\text{maille}}} \sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) \quad (3).$$

La densité de charge totale (incluant les contributions des noyaux de charge Z_k placés en \vec{R}_k) est alors :

$$\rho_t(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N Z_k \delta(\vec{R}_k - \vec{r}) - \rho_e(\vec{r}) \quad (4)$$

où δ est la fonction delta de Kronecker.

A titre d'exemple, la dépendance des facteurs de diffusion de Al, Al^{3+} et leur différence en fonction de la résolution ($\sin\theta/\lambda$) sont reportées sur la Figure 2. Les principales caractéristiques de ces fonctions sont :

- A l'origine ($\vec{H} = 0$), les facteurs de diffusion valent le nombre d'électrons de l'atome (ion) considéré.
- Les facteurs de diffusion décroissent lorsque $\sin\theta/\lambda$ augmente.
- La différence entre les facteurs de diffusion de Al atomique et ionique est maximale au voisinage de l'origine et tend très rapidement vers zéro lorsque la résolution augmente. Cette observation met en évidence le fait que l'information sur la valence des atomes est restreinte à la basse résolution et non pas répartie de manière uniforme sur l'ensemble de l'espace réciproque.

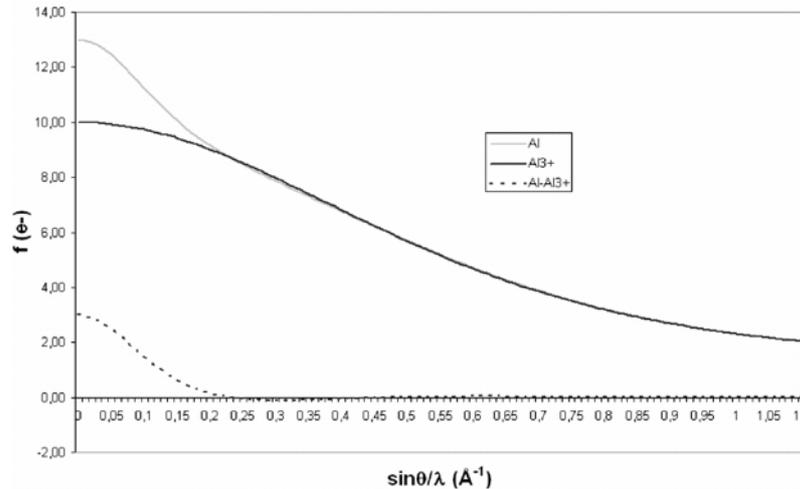


Figure 2 : Facteurs de diffusion de Al et Al^{3+} et leur différence en fonction de la résolution (Brown *et al.*, 1995).

La connaissance des facteurs de structure (en module et phase) permet donc de déterminer la structure d'un matériau via la reconstruction de sa densité de charge (en supposant que les maxima de cette dernière traduisent les positions des atomes dans la maille). Cependant, une expérience classique de diffraction des rayons X donne accès uniquement aux intensités diffractées desquelles on peut extraire les modules d'un certain nombre de facteurs de structure, leur phase quant à elle restant expérimentalement indéterminée.

II.1.2) Estimation des facteurs de structure

L'expérience de diffraction des rayons X sur monocristal fournit un ensemble d'intensités diffractées associées au passage d'un noeud du réseau réciproque à travers la sphère d'Ewald. Ces intensités doivent être corrigées d'un certain nombre de phénomènes pour permettre l'obtention de la valeur la plus précise possible des modules des facteurs de structure correspondants.

La procédure utilisée peut être schématisée comme suit :

- Intégration des données de diffraction, *i.e.* indexations des réflexions et extraction des intensités diffractées.
- Correction de ces intensités.
- Moyenne des données dans le groupe ponctuel du cristal.
- Résolution de la structure et affinement.

II.1.2.1) Corrections des intensités

- *Correction de Lorentz* : chaque noeud du réseau réciproque traverse la sphère d'Ewald avec une vitesse différente; ceux traversant avec la vitesse la plus faible sont associés à une intensité diffractée plus importante (toutes choses égales par ailleurs). Cette correction dépend de la géométrie du dispositif expérimental utilisé.
- *Correction de polarisation* : un faisceau diffracté est partiellement polarisé même si le faisceau incident est totalement non polarisé. Ce facteur de polarisation est aussi fonction de la géométrie du dispositif expérimental.

Ces deux corrections sont incluses lors du processus d'intégration des données.

- *Correction d'absorption* : suivant la forme du cristal étudié, les faisceaux incident et diffractés pour deux réflexions données parcourent dans le cristal des distances différentes. De ce fait, même si par symétrie ponctuelle par exemple, ces deux réflexions doivent avoir la même intensité celles-ci peuvent en réalité différer. Le facteur de transmission, *i.e.* le rapport entre l'intensité transmise I à travers un matériau d'épaisseur x et de coefficient d'absorption linéaire μ et l'intensité incidente I_0 , est donné par la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\mu x)$$

μ ne dépend que de la densité et de la nature chimique des éléments qui composent le cristal (indépendant de sa structure).

Diverses méthodes existent pour corriger du phénomène d'absorption, elles sont basées par exemple sur :

- La mesure d'un grand nombre de réflexions équivalentes mesurées avec des orientations différentes du cristal permet de déterminer une surface de transmission pour le cristal étudié (Blessing, 1995).
- L'indexation des faces du cristal et la mesure de leur extension spatiale (Coppens *et al.*, 1965; DeTitta, 1985).

- *Correction du phénomène d'extinction* : le phénomène d'extinction résulte de l'écart au modèle de cristal mosaïque idéalement imparfait représenté comme un ensemble de blocs parfaits légèrement désorientés les uns par rapport aux autres. On peut distinguer deux cas (Becker & Coppens, 1975; Blessing & Lecomte, 1991 et références incluses) :
 - Extinction primaire : elle résulte de l'interférence destructive de faisceaux diffractés sur des plans réticulaires successifs (théorie dynamique de la diffraction). Elle est importante dans le cas d'échantillons présentant une cristallinité remarquable (par exemple le silicium).
 - Extinction secondaire : elle traduit la diminution de l'intensité du faisceau incident arrivant sur un bloc du cristal mosaïque du fait de la diffraction sur un bloc précédent, les blocs diffractant le faisceau incident de manière non cohérente. Ce phénomène peut être dominé par l'orientation des blocs constituant le cristal mosaïque (Type I) ou par leur taille (Type II).

Le phénomène d'extinction est corrigé au cours des affinements en définissant un facteur de correction y tel que (avec k le facteur d'échelle) :

$$|F_{\text{obs}}(\vec{H})|^2 = \frac{1}{k^2} \cdot y \cdot |F_{\text{calc}}(\vec{H})|^2 \quad (5).$$

II.1.2.2) Moyenne des intensités observées et corrigées

Après application de ces diverses corrections, on dispose d'un ensemble de réflexions (identifiées par leurs indices de Miller) avec pour chacune une estimation de l'intensité diffractée et de son incertitude. Ces données sont moyennées dans le groupe ponctuel du cristal dans le but notamment de :

- Vérifier ou déterminer ce groupe ponctuel et le groupe d'espace (extinctions systématiques, équivalence des réflexions par des opérations de symétrie).
- Mettre à la même échelle les intensités collectées avec des conditions expérimentales différentes (temps d'exposition différents, utilisation de plusieurs cristaux, variation de l'intensité du faisceau incident...)

- Obtenir une valeur plus précise des intensités observées I_i et de leur variance $\sigma^2(I_i)$ en éliminant les réflexions discordantes, en appliquant des schémas de pondération qui donnent par exemple des poids faibles aux intensités se démarquant de la moyenne.

Le programme Sortav (Blessing, 1989, 1997) a été utilisé pour moyenner les données collectées sur le tamis moléculaire AlPO₄-15 (Chapitre III). Quelques caractéristiques de ce programme sont exposées ci-dessous.

La valeur moyenne d'un ensemble de N réflexions équivalentes I_i est définie par

$$\langle I \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N w_i I_i}{\sum_{i=1}^N w_i},$$

où w_i est un poids permettant de sous pondérer les réflexions discordantes. Sont aussi définis pour chaque réflexion unique (*i.e.* la résultante de la moyenne des réflexions équivalentes) l'ESD (Estimated Standard Deviation) et le RMSD (Root Mean square Standard Deviation) :

$$\text{ESD} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N w_i \sigma^2(I_i)}{\sum_{i=1}^N w_i}}, \quad \text{RMSD} = \sqrt{\frac{N \sum_{i=1}^N w_i (I_i - \langle I \rangle)^2}{(N-1) \sum_{i=1}^N w_i}}$$

Plusieurs schémas de pondération sont implémentés dans le programme Sortav (Blessing, 1997). Celui utilisé pour la réduction des données de l'AlPO₄-15 est :

$$w_i = \left\{ 1 - \min \left[1, \left(\frac{Z}{Z_{\max}} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad (Z_{\max} = 4), \text{ avec } Z = \frac{I_i - \text{Médiane}(I_i)}{\text{Sigma}} \text{ et}$$

$$\text{Sigma} = \text{Max} \left\{ \text{Mediane}[\sigma(I_i)], \sqrt{\frac{N}{N-1}} \text{Mediane}(|I_i - \text{Mediane}(I_i)|) \right\} \text{ (poids Robuste/Résistant).}$$

L'incertitude sur la valeur de la réflexion unique est estimée par

$$\sigma(\langle I \rangle) = \text{Max} \{ \text{ESD}, q(I, \sin \theta / \lambda) \times \text{ESD}, \text{RMSD} \}$$

où $q(I, \sin \theta / \lambda)$ représente une fonction quadratique ajustée sur les valeurs du rapport

$$q = \frac{\text{RMSD}}{\text{ESD}} \text{ en fonction de } I \text{ et } \sin \theta / \lambda.$$

Pour juger de la qualité des données, on définit les facteurs de consistance interne suivants :

$$R_1 = \frac{\sum_{\bar{H}} \sqrt{\frac{N}{N-1}} \sum_i^N |I_i - \langle I \rangle|}{\sum_{\bar{H}} \sum_i^N |I_i|}, \quad R_2 = \sqrt{\frac{\sum_{\bar{H}} \frac{N}{N-1} \sum_i^N (I_i - \langle I \rangle)^2}{\sum_{\bar{H}} \sum_i^N I_i^2}},$$

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{\bar{H}} \frac{N}{N-1} \sum_i^N w_i \left(\frac{I_i - \langle I \rangle}{\sigma(I_i)} \right)^2}{\sum_{\bar{H}} \sum_i^N w_i \left(\frac{I_i}{\sigma(I_i)} \right)^2}}.$$

II.1.2.3) Réestimation des intensités observées : statistique Bayésienne

La moyenne des intensités diffractées effectuée ci-dessus produit un ensemble de réflexions uniques dont certaines intensités peuvent être très faibles voire négatives, ce qui pose le problème de l'évaluation du module du facteur de structure correspondant ($I_{\text{obs.}} = |F_{\text{obs.}}|^2$). Dans le but de résoudre ce problème, les intensités observées sont réestimées en utilisant la statistique Bayésienne (Blessing, 1989; French & Wilson, 1978) :

La valeur moyenne attendue pour l'intensité 'vraie' est :

$$E_B(I) = \int_0^{\infty} I \times p_c(I | I_{\text{obs.}}) dI \quad (6)$$

et sa variance :

$$\sigma_B^2(I) = \int_0^{\infty} \{I - E(I)\}^2 \times p_c(I | I_{\text{obs.}}) dI \quad (7)$$

où $p_c(I | I_{\text{obs.}})$ est la fonction de densité de probabilité conditionnelle d'avoir pour l'intensité 'vraie' la valeur I sachant que l'observation est $I_{\text{obs.}}$.

Le théorème de Bayes permet de réécrire cette fonction (Posterior) comme :

$$p_c(I | I_{\text{obs.}}) \propto p_c(I_{\text{obs.}} | I, \sigma) \times p_M(I) \quad (8)$$

- $p_c(I_{\text{obs.}} | I, \sigma)$ est la fonction de probabilité d'avoir comme mesure $I_{\text{obs.}}$ sachant que l'intensité vraie est I (et sa variance σ^2) (Vraisemblance). On suppose alors que les intensités suivent une loi normale :

$$p_c(I_{\text{obs.}} | I, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(I_{\text{obs.}} - I)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (9)$$

- $p_M(I)$ représente la distribution décrivant la croyance que l'on peut avoir dans l'intensité I avant d'en faire une mesure (Prior). En supposant que les atomes sont répartis de manière aléatoire dans l'unité asymétrique, la distribution de Wilson peut être utilisée (Wilson, 1949; Viterbo, 1992) :

➤ Structure non centrosymétrique :

$$p_M(I) = \frac{1}{\langle I \rangle} \exp\left(-\frac{I}{\langle I \rangle}\right) \text{ si } I \geq 0 \quad (10a)$$

$$p_M(I) = 0 \text{ si } I < 0$$

➤ Structure centrosymétrique :

$$p_M(I) = \frac{1}{\sqrt{2\pi I \langle I \rangle}} \exp\left(-\frac{I}{2 \langle I \rangle}\right) \text{ si } I \geq 0 \quad (10b)$$

$$p_M(I) = 0 \text{ si } I < 0$$

Ici, $\langle I \rangle$ est la moyenne de l'intensité d'une réflexion sous l'hypothèse d'une distribution aléatoire des atomes ($\langle I \rangle = \sum_{j=1}^N f_j^2(\vec{H})$).

En combinant ces distributions, on montre que :

➤ Structure non centrosymétrique :

$$p_c(I | I_{\text{obs.}}) \propto \exp\left(-\frac{1}{2} \left\{ \frac{I}{\sigma} - \left[\frac{I_{\text{obs.}}}{\sigma} - \sigma / \langle I \rangle \right] \right\}^2\right) \text{ si } I \geq 0 \quad (11a)$$

$$p_c(I | I_{\text{obs.}}) = 0 \text{ si } I < 0$$

➤ Structure centrosymétrique :

$$p_c(I | I_{\text{obs.}}) \propto \frac{1}{\sqrt{I}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left\{ \frac{I}{\sigma} - \left[\frac{I_{\text{obs.}}}{\sigma} - \sigma / (2 \langle I \rangle) \right] \right\}^2\right) \text{ si } I \geq 0 \quad (11b)$$

$$p_c(I | I_{\text{obs.}}) = 0 \text{ si } I < 0$$

Les intégrales de la valeur moyenne attendue pour l'intensité 'vraie' $E(I)$ et sa variance $\sigma^2(I)$ sont tabulées en fonction de $I_{\text{obs.}}/\sigma - \sigma/(n \times \langle I \rangle)$ ($n=1$ si non centrosymétrique, $n=2$ si centrosymétrique). La variance des intensités observées $\sigma^2(I_{\text{obs.}})$ est utilisée comme estimation de la variance de la distribution $p_c(I_{\text{obs.}} | I, \sigma)$ et $\langle I \rangle$ est évaluée en moyennant les réflexions par gamme de résolution. Cette réestimation des intensités est effectuée avec le programme Bayes (Blessing, 1989). En fait, elle n'affecte sensiblement que les intensités négatives ou faibles.

II.1.3) Affinements

II.1.3.1) Finalités

Une expérience classique de diffraction des rayons X ne permet pas, seule, de déterminer en général la structure atomique d'un matériau car la phase des facteurs de structure est inconnue. De plus, les intensités observées sont entachées d'erreurs ce qui peut alors poser des problèmes lors de la reconstruction de la densité électronique par transformée de Fourier. Dans le but de contourner ces difficultés, la détermination d'une structure se fait en affinant un modèle atomique contre les données expérimentales de diffraction.

Un affinement structural revient alors à minimiser les écarts entre des quantités observées et les quantités correspondantes calculées à partir du modèle. Ces quantités peuvent être les modules des facteurs de structure (ou leur carrés) mais aussi des critères stéréochimiques tels que distances et angles de liaisons.

Dans la méthode des moindres carrés portant sur les modules des facteurs de structure, la fonction minimisée est :

$$\chi^2 = \sum_{\vec{H}} w(\vec{H}) \left(|F_{\text{obs}}(\vec{H})| - |kF_{\text{calc}}(\vec{H})| \right)^2$$

Les facteurs d'accord non pondéré

$$R = \left(\sum_{\vec{H}} \left| |F_{\text{obs}}(\vec{H})| - |kF_{\text{calc}}(\vec{H})| \right| \right) / \left(\sum_{\vec{H}} |F_{\text{obs}}(\vec{H})| \right),$$

et pondéré

$$R_w = \left(\left(\sum_{\vec{H}} w(\vec{H}) \left(|F_{\text{obs}}(\vec{H})| - |kF_{\text{calc}}(\vec{H})| \right)^2 \right) / \left(\sum_{\vec{H}} w(\vec{H}) |F_{\text{obs}}(\vec{H})|^2 \right) \right)^{1/2},$$

le "Goodness of Fit"

$$\text{Gof} = \left(\left(\sum_{\vec{H}} w(\vec{H}) \left(|F_{\text{obs}}(\vec{H})| - |kF_{\text{calc}}(\vec{H})| \right)^2 \right) / (m - n) \right)^{1/2}$$

permettent de juger de la convergence de l'affinement et de sa qualité (R et Rw les plus faibles et Gof proche de 1).

Dans ces expressions, $w(\vec{H})$ représente un poids et est usuellement pris égal à $w(\vec{H}) = 1/\sigma^2(F_{\text{obs}}(\vec{H}))$. Le facteur d'échelle k permet de mettre les modules des facteurs de structure observés et calculés à la même échelle; m est le nombre de réflexions et n le nombre de variables utilisées dans l'affinement.

II.1.3.2) Le modèle multipolaire de Hansen & Coppens (Hansen & Coppens, 1978)

La densité électronique totale dans l'unité asymétrique est décrite comme la superposition des contributions de pseudoatomes. Lors d'un affinement conventionnel, les atomes au repos sont modélisés par des fonctions à symétrie sphérique reproduisant la densité des atomes libres (n'interagissant pas entre eux). Cette densité statique est ensuite convoluée à une fonction décrivant les déplacements atomiques (Willis & Prior, 1975) pour former la densité dynamique :

$$\rho_{\text{dyn.}} = \rho_{\text{stat.}} * P(\vec{u}) \quad (12)$$

Dans l'hypothèse harmonique anisotrope, cette fonction de probabilité est de la forme (Coppens, 1993) :

$$P(\vec{u}) = \frac{|U^{-1}|^{1/2}}{(2\pi)^{3/2}} \exp\left\{-\frac{1}{2} \mathbf{u}^t U^{-1} \mathbf{u}\right\}$$

Le facteur de structure dynamique prend alors la forme :

$$F(\vec{H}) = \sum_{k=1}^N f_k(\vec{H}) \times T_k(\vec{H}) \times \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_k) \quad (13),$$

où $T_k(\vec{H}) = \exp(-2\pi^2 \sum_{i,j} h_i h_j a_i^* a_j^* U_k^{ij})$ est le facteur de Debye-Waller et U_k^{ij} l'élément ij du tenseur de déplacement atomique de l'atome k.

II.1.3.2.a) Affinement multipolaire

L'utilisation de données de diffraction de bonne qualité et à haute résolution peut mettre en évidence des lacunes de ce modèle atomique simple dues à l'asphéricité des atomes engagés dans des liaisons chimiques. Cette déviation se traduit par exemple dans le formalisme de Hansen & Coppens en modifiant la description de la densité électronique statique d'un pseudo atome qui est alors décrite par (Hansen & Coppens, 1978) :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_c(r) + P_v \kappa^3 \rho_v(\kappa r) + \sum_{l=0}^{l_{\max}} \kappa^{l+3} R_l(\kappa' r) \sum_{m=0}^l P_{lmp} y_{lmp}(\theta, \phi) \quad (14).$$

Ainsi, on suppose que la densité de coeur $\rho_c(r)$ d'un atome n'est pas modifiée par l'interaction de celui-ci avec son environnement. La densité de valence est quant à elle décomposée en deux termes :

- une valence à symétrie sphérique $\rho_{v,s} = P_v \kappa^3 \rho_v(\kappa r)$, dont on peut modifier l'extension spatiale (dilatation / contraction : paramètre κ) et le nombre d'électrons associé (paramètre P_v). Cette première amélioration du modèle par rapport à celui d'atomes libres permet de différencier anions (chargés négativement et étendus) et cations (chargés positivement et contractés).

- une valence asphérique (le dernier terme de l'équation (14)), permet de modéliser la répartition non sphérique de la densité, due par exemple à la redistribution des électrons dans une liaison covalente. L'anisotropie est générée par la superposition de fonctions multipolaires (y_{lmp} : harmoniques sphériques réelles) dont les populations (P_{lmp} , $p = \pm$) et

l'extension (κ' , $R_l(r) = \frac{\xi^{n_l+3}}{(n_l+2)!} r^{n_l} e^{-\xi r}$ sont des fonctions radiales de type Slater) sont

ajustables. L'ordre de développement de ces fonctions multipolaires est fini et dépend des atomes (et de leurs environnements), du type d'interaction, de la qualité des données. Le premier ordre (non monopolaire) est représenté par des dipôles ($l = 1$, trois fonctions orientées selon les trois directions de l'espace); suivent les quadripôles ($l = 2$, 5 fonctions), octupôles ($l = 3$, 7 fonctions), hexadécapôles ($l = 4$, 9 fonctions) (Voir la Figure 3). En se limitant au niveau hexadécapolaire, un total de 24 fonctions multipolaires peuvent être utilisées pour décrire la déformation de la valence d'un atome libre. Pour chaque atome, il est nécessaire de

définir un repère local permettant d'orienter ces fonctions angulaires. Le choix de l'orientation est guidé par plusieurs motivations :

- L'amélioration de la stabilité d'un affinement : convenablement orientés, seuls un petit nombre de multipôles peuvent être nécessaires pour décrire la déformation d'un atome, diminuant ainsi le nombre de paramètres à affiner et les corrélations entre eux. Par exemple, un atome de phosphore en coordination tétraédrique sera associé à un repère local dont les axes seront dirigés vers les faces du cube dans lequel le tétraèdre d'atome d'oxygène qui le coordine est inscrit (Figure 3 octupôle $2xyz$ et Figure 4 Chapitre III).

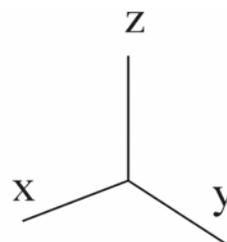
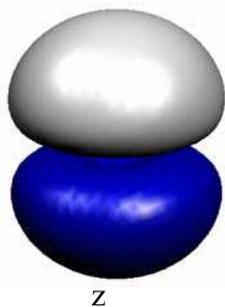
- Rendre possible la comparaison des densités de déformations de divers atomes en analysant les populations des harmoniques sphériques (P_{imp}). L'observation d'une certaine invariance des déformations pour un type d'atome (nature chimique et environnement) a permis l'établissement d'une banque de données de paramètres multipolaires (Pichon-Pesme *et al.*, 1995) qui peuvent servir grâce à leur transférabilité à modéliser des déformations dans des structures complexes telles les protéines (Jelsch *et al.*, 2000).

II.1.3.2.b) Affinement Kappa (Coppens *et al.*, 1979)

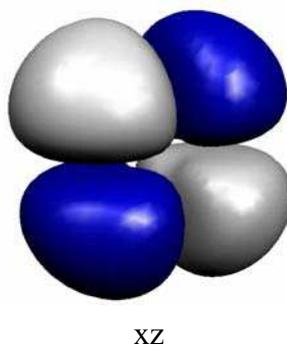
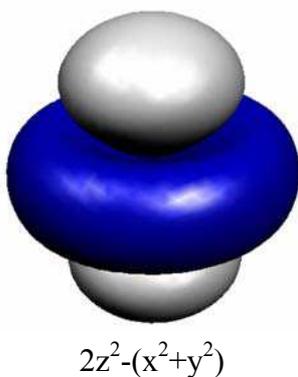
A l'issue de l'affinement multipolaire, une estimation des charges atomiques peut être faite en affinant les paramètres de population de valence et de contraction / dilatation des atomes. Les positions atomiques sont fixées aux valeurs de l'affinement multipolaire alors que les populations des harmoniques sphériques sont fixées à zéro.

Les affinements multipolaires et Kappa ont été réalisés à l'aide du logiciel MoPro (Guillot *et al.*, 2001).

Dipôle



Quadripôles



Octupôles

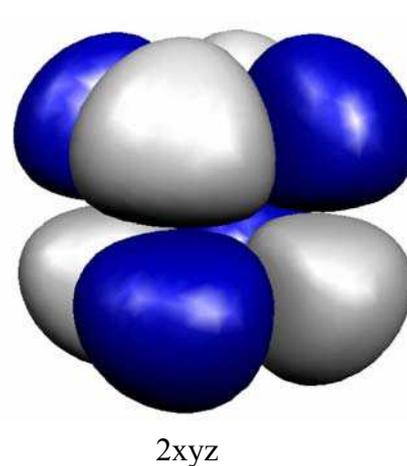
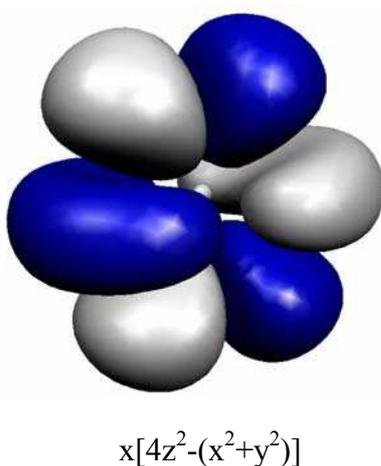
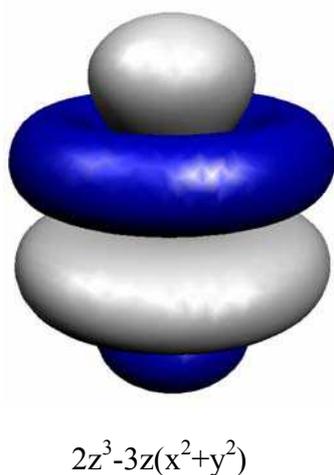


Figure 3 : Représentation de la dépendance angulaire de fonctions multipolaires sous forme de surfaces de densité électronique constante (lobes de densité positive en gris clair, négative en gris foncé). L'expression de cette dépendance est indiquée dans un repère cartésien (Coppens, 1993).

II.1.3.3) Densités résiduelle et de déformations

Pour juger de la qualité des affinements et caractériser le modèle utilisé, diverses quantités sont définies :

- *Densité résiduelle* : elle représente la différence entre la densité 'observée' et celle du modèle. Les phases calculées à partir du modèle sont utilisées pour reconstruire la densité observée. Des cartes de densité résiduelle peuvent mettre en évidence les lacunes du modèle utilisé.

$$\Delta\rho_{\text{rés}}(\vec{r}) = \frac{1}{V_{\text{maille}}} \sum_{\vec{H}} \left(\frac{1}{k} |F_{\text{obs}}(\vec{H})| - |F_{\text{calc}}(\vec{H})| \right) \times \exp(i\varphi_{\text{calc}}(\vec{H})) \times \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) \quad (15)$$

- *Densité de déformation expérimentale* : c'est la différence entre la densité 'observée' et celle calculée à partir d'un modèle d'atomes libres (sphériques). Les modules des facteurs de structure observés sont associés aux phases calculées avec le meilleur modèle (modèle multipolaire). Des cartes de densité de déformation expérimentale montrent la déformation de la valence des atomes observée par rapport au modèle d'atomes libres.

$$\Delta\rho_{\text{exp}}(\vec{r}) = \frac{1}{V_{\text{maille}}} \sum_{\vec{H}} \left(\frac{1}{k} |F_{\text{obs}}(\vec{H})| \exp(i\varphi_{\text{mult}}) - |F_{\text{sph}}(\vec{H})| \exp(i\varphi_{\text{sph}}) \right) \times \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) \quad (16)$$

- *Densité de déformation dynamique modèle* : c'est la différence entre la densité du modèle multipolaire et celle du modèle d'atomes libres. Elle met en évidence la déformation modélisée.

$$\Delta\rho_{\text{dyn mod}}(\vec{r}) = \frac{1}{V_{\text{maille}}} \sum_{\vec{H}} \left(|F_{\text{mult}}(\vec{H})| \exp(i\varphi_{\text{mult}}) - |F_{\text{sph}}(\vec{H})| \exp(i\varphi_{\text{sph}}) \right) \times \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) \quad (17)$$

- *Densité de déformation statique* : comme pour la densité de déformation dynamique modèle, c'est la différence entre la densité du modèle multipolaire et celle du modèle d'atomes libres. Cependant, cette quantité est calculée dans l'espace direct et contrairement aux trois grandeurs définies précédemment elle correspond aux densités statiques (l'effet des déplacements atomiques est déconvolué des densités).

$$\Delta\rho_{\text{stat}}(\vec{r}) = P_v \kappa^3 \rho_v(\kappa r) + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \kappa^{l^3} R_l(\kappa' r) \sum_{m=0}^l P_{\text{imp}} Y_{\text{imp}}(\theta, \phi) - N\rho_v(r) \quad (18)$$

Conclusions

Le modèle structural comprend les paramètres suivants qui peuvent être affinés :

- Facteur d'échelle.
- Paramètre d'extinction (dans l'hypothèse isotrope).

Pour chaque atome de l'unité asymétrique en position générale :

- 1 facteur d'occupation.
- 3 coordonnées fractionnaires.
- 6 paramètres de déplacement atomique (dans l'hypothèse harmonique anisotrope).
- 1 paramètre de population de valence.
- 24 paramètres de déformation pour un développement au niveau hexadécapolaire (3 dipôles, 5 quadripôles, 7 octupôles et 9 hexadécapôles).
- 2 paramètres de contraction / dilatation κ/κ' .

Le grand nombre de paramètres à affiner pour un modèle d'atomes multipolaire rend nécessaire la mesure d'un grand nombre de réflexions inéquivalentes (usuellement, un rapport

$\frac{\text{nb. observations}}{\text{nb. paramètres}} > 10$). La collecte de réflexions à haute résolution permet

aussi de décorréler les paramètres décrivant la déformation de la densité de valence et les déplacements atomiques, deux phénomènes qui résultent en pratique en une déformation de la densité électronique par rapport à un modèle d'atomes sphériques.

II.1.4) Topologie de la densité électronique

II.1.4.1) Introduction et matrice Hessienne

L'analyse de la topologie de la densité de charge permet de caractériser les interactions entre atomes (Bader, 1990). Elle consiste notamment à déterminer les points où le gradient de la densité électronique s'annule ($\vec{\nabla}\rho(\vec{r}_{cp}) = \vec{0}$), points dénommés "Point Critique" (CP "Critical Point"), et à y évaluer les valeurs de la densité électronique et de ses dérivées secondes. La matrice Hessienne a pour éléments

$$H_{i,j} = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_i \partial x_j} \quad (x_i = x, y, z)$$

et ses valeurs propres sont notées λ_i ($i = 1,2,3$) avec comme convention $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$.

Dépendamment des valeurs de ces dernières quantités, on distingue quatre types de points critiques de rang $\omega = 3$ (où les trois dérivées secondes de la densité sont non nulles), représentés par la notation (ω, σ) où σ est la signature et est la somme algébrique des signes des valeurs propres λ_i :

- $(3,-3)$: au point critique, les 3 valeurs propres de la matrice Hessienne sont négatives, la densité électronique est donc localement maximale en ce point. Ces points marquent par exemple les positions des atomes.

- $(3,-1)$: 2 valeurs propres sont négatives et la troisième positive. Il s'ensuit que la densité est maximale dans un plan et minimale le long d'une droite perpendiculaire à ce plan. Ces points critiques sont rencontrés par exemple entre deux atomes liés par une liaison chimique et sont alors dénommés "Points Critiques de Liaison" (BCP "Bond Critical Point"). Les distances entre le point critique et les atomes numérotés 1 et 2 sont notées $d_{1,2}$.

- $(3,+1)$: 2 valeurs propres sont positives et la troisième négative : la densité électronique est donc minimale dans un plan et maximale le long d'une droite perpendiculaire à ce plan. Ces points critiques sont observés par exemple au centre d'un anneau d'atomes et sont dénommés "Points Critiques de Cycle".

- $(3,+3)$: les 3 valeurs propres sont positives, la densité électronique est localement minimale. Ces points se rencontrent par exemple au centre d'une cage et sont dénommés "Point Critiques de Cage".

II.1.4.2) Laplacien de la densité électronique

Une quantité importante dans l'analyse de la topologie de la densité électronique est le Laplacien qui est la somme des trois valeurs propres de la matrice Hessienne :

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^3 \lambda_i \quad (19).$$

La valeur du Laplacien en un point indique si la densité est localement concentrée ($\Delta\rho(\vec{r}) < 0$) ou diluée ($\Delta\rho(\vec{r}) > 0$) par rapport au voisinage de ce point.

II.1.4.3) Ellipticité de la densité électronique

L'ellipticité est définie par :

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (20)$$

($\lambda_{1,2}$ sont les courbures dans le plan perpendiculaire à la liaison) et caractérise la symétrie de la densité électronique au point critique de liaison :

- ε faible traduit une densité électronique au point critique de symétrie cylindrique (0,0 pour la liaison C-C dans l'éthane (Bader, 1990)), alors que
- ε élevée traduit une symétrie elliptique, comme rencontrée par exemple dans des liaisons aromatiques ayant un caractère π marqué (0,23 pour les liaisons C-C dans le benzène (Bader, 1990)).

II.1.4.4) Propriétés atomiques

L'analyse de la topologie de la densité électronique permet aussi de partitionner l'espace en atomes : un bassin atomique est défini comme la portion d'espace incluant une position d'un noyau atomique et est limitée par une surface S telle qu'en tout point de celle-ci

$$\vec{\nabla}\rho(\vec{r})\cdot\vec{n} = 0$$

où \vec{n} est un vecteur localement perpendiculaire à S. Les propriétés atomiques sont alors définies par intégration sur le bassin atomique correspondant Ω :

- $V_\Omega = \int_\Omega d\vec{r}$ est le volume du bassin atomique.
- $N_\Omega = \int_\Omega \rho(\vec{r})d\vec{r}$ est le nombre d'électrons et $Z_\Omega - N_\Omega$ est la charge nette de l'atome Ω .
- $\vec{D}_\Omega = \int_\Omega \vec{r}\cdot\rho(\vec{r})d\vec{r}$ est le moment dipolaire du bassin atomique Ω .
- ...

Ces charges et moments atomiques peuvent être utilisés pour évaluer les propriétés électrostatiques du matériau étudié.

II.1.4.5) Caractérisation des interactions

Les propriétés de la densité électronique à un point critique de liaison (3,-1) révèlent la nature de l'interaction entre les deux atomes impliqués. On peut distinguer deux grands types d'interactions : les interactions à couches partagées (*shared-shell*) et à couches fermées (*closed-shell*).

- *Interactions à couches partagées* : elles sont généralement caractérisées au point critique de liaison par un Laplacien très négatif, une densité électronique et un rapport $\frac{|\lambda_1|}{\lambda_3}$ élevés traduisant une concentration de la densité électronique dans la zone interatomique dans le plan perpendiculaire à la direction de la liaison. Les zones de Laplacien négatif s'étendent d'une façon continue en englobant les deux atomes impliqués dans la liaison. Ces interactions sont caractérisées comme covalentes ou polaires.
- *Interactions à couches fermées* : elles sont généralement caractérisées au point critique de liaison par un Laplacien positif, une densité électronique et un rapport $\frac{|\lambda_1|}{\lambda_3}$ faibles traduisant une déplétion de la densité électronique dans la zone interatomique. De plus, les zones de Laplacien négatifs sont concentrées sur chacun de ces deux atomes et sont disjointes : la densité électronique est concentrée sur les deux atomes impliqués dans la liaison et non pas mise en commun, contrairement aux interactions à couche partagée. Ces propriétés sont celles d'interactions à caractère ionique.

Conclusions

L'analyse de la topologie de la densité de charge permet de caractériser les interactions interatomiques et a l'avantage de ne pas dépendre de l'état de référence utilisé pour les affinements, au contraire des cartes de déformation. Cette analyse permet de comparer tant des densités électroniques issues d'un affinement effectué sur des données de diffraction que celles issues de calculs théoriques et de les comparer. L'analyse de la topologie de la densité de charge a été réalisée à l'aide du programme NewProp (Souhassou & Blessing, 1999; Souhassou, 2002).

II.2) Détermination des propriétés électrostatiques : calculs de potentiel et énergie électrostatiques

Introduction

La caractérisation et la quantification des interactions au sein d'un matériau sont des étapes importantes pour comprendre ses propriétés et pouvoir envisager de nouvelles fonctionnalités ("material design"). Naturellement, l'étude des caractéristiques de la densité électronique (déformation, topologie) renseigne sur ces interactions, mais l'étude des propriétés électrostatiques apporte une complémentarité et peut amener à une quantification de ces interactions (Lecomte *et al.*, 2003).

La décomposition de l'énergie potentielle d'un système en diverses contributions dépend de la nature des entités en interaction et des méthodes employées pour évaluer ces interactions. D'une manière générale, l'énergie d'interaction entre deux entités (atomes, molécules) peut être décrite par (Gilli, 1992) :

$$U = E_{\text{elec.}} + E_{\text{rep.}} + E_{\text{disp.}} \quad (21),$$

$E_{\text{elec.}}$ l'énergie électrostatique dérivée de la loi de Coulomb.

$E_{\text{rep.}}$ est un terme de répulsion lié au principe d'exclusion de Pauli et est modélisé avec une dépendance en $\frac{1}{r^{12}}$ ou $\exp(-r)$ par exemple.

$E_{\text{disp.}}$ représente les contributions des forces de dispersion (forces de London, interaction dipôle instantané / dipôle induit), a une dépendance en $\frac{1}{r^6}$ et est fonction des polarisabilités.

L'importance relative des ces différents termes dépend de la nature des entités impliquées. La contribution de l'énergie électrostatique est nettement majoritaire dans les composés ioniques (~90% de l'énergie de réseau) et les cristaux de molécules polaires. Cependant, elle ne représente qu'une faible proportion de l'énergie de réseau totale dans le cas de molécules peu polaires mais polarisables (~20% dans le cas du benzène, m-dinitrobenzène) (Coppens, 1997). Dans le cas du système (tamis moléculaire / molécule hôte) $\text{AlPO}_4\text{-15} / \text{H}_2\text{O}$ l'interaction électrostatique est attendue être le terme dominant de l'énergie d'interaction totale (pour des distances interatomiques suffisamment importantes).

Le terme électrostatique peut être obtenu de la connaissance de la densité de charge du système étudié. Cette interaction à longue portée détermine par exemple le chemin d'approche de deux molécules en interaction, d'où l'importance de l'évaluation de cette contribution. A plus courte portée, les interactions de nature quantique s'intensifient.

Selon les systèmes (cristaux ou molécules isolées) et leur nature (ionique / moléculaire), diverses approches ont été envisagées pour caractériser et quantifier ces interactions.

- Les énergies de réseau de composés ioniques tels NaCl et NaF calculées en supposant un modèle de charges ponctuelles ± 1 différent de quelques pourcents (2%) des valeurs déterminées expérimentalement. L'interaction électrostatique est évaluée par une sommation d'Ewald et un terme d'énergie de répulsion de type Born (B/r^n) contribue pour environ 10 à 15% de l'énergie de réseau totale (Scordari, 1992; Coppens, 1997).

- Des énergies d'interaction entre molécules sont calculées à partir d'un modèle comportant un terme d'interaction électrostatique auquel sont adjoints des termes de répulsion et dispersion sous la forme de potentiels atomiques paramétrés à partir de calculs théoriques (Spackman, 1986a, b). Le terme d'énergie électrostatique est évalué en combinant les moments de la densité électronique décomposée en pseudo atomes (développement de type Buckingham (Buckingham, 1978)). La densité électronique de chaque molécule peut être déterminée à partir de calculs théoriques sur des molécules isolées : le modèle permet alors dans une certaine mesure de retrouver les configurations géométriques de systèmes impliquant des liaisons hydrogène (Spackman, 1986b, 1987), mais ne prend pas en compte la réorganisation de la densité électronique du fait des interactions intermoléculaires dans le cristal. Cette même méthode est aussi appliquée en utilisant des densités obtenues par diffraction des rayons X haute résolution sur un cristal donné. Dans ce cas, les densités de charge moléculaires prennent intrinsèquement en compte l'interaction entre molécules du cristal étudié par diffraction des rayons X. Ce type d'analyse a permis par exemple d'évaluer l'énergie de réseau de cristaux d'urée (-66 (24) kJ mol^{-1}), dont la valeur est comparable à celle déduite de l'enthalpie de sublimation (-93 (6) kJ mol^{-1}) (Spackman *et al.*, 1988; Coppens, 1997). De même, l'énergie de réseau de la *p*-nitroaniline calculée à partir des données de diffraction ($-96,5$ (114) kJ mol^{-1}) est également comparable avec la valeur déterminée expérimentalement ($98 - 109$ kJ mol^{-1}) (Abramov *et al.*, 2000).

Plus récemment, les moments atomiques issus de la décomposition de la densité totale en bassins atomiques de Bader ont été utilisés pour évaluer des énergies d'interaction sur des systèmes étudiés par calculs théoriques (Popelier *et al.*, 2001) ou par diffraction de rayons X (Li *et al.*, 2002).

- A la place de la combinaison de moments atomiques, l'évaluation des différents termes d'interaction peut aussi être effectuée par intégration numérique directe des intégrales d'interaction. Cette méthode est utilisée par exemple dans le cas de densités de charge de molécules isolées issues de calculs théoriques (Gavezzotti, 2002, 2003). Pour ce faire, les densités de charge de deux molécules en interaction sont déterminées sur une grille fine (pas de 0,1 - 0,2 Å). L'énergie électrostatique est obtenue en intégrant sur cette grille le produit de la densité de charge d'une des deux molécules par le potentiel électrostatique généré par la deuxième molécule. A l'énergie de dispersion est ajoutée une énergie de répulsion déterminée à partir du recouvrement des densités électroniques des deux molécules (produit des densités électroniques des deux molécules au même point). Un terme additionnel de polarisation qui est fonction d'une polarisabilité locale et du champ électrique en ce point permet d'utiliser comme support de calculs les densités de charges de molécules isolées. Appliquée à des cristaux moléculaires, cette méthode permet d'en retrouver les enthalpies de sublimation.

Les méthodes employées dans notre étude du tamis moléculaire AlPO₄-15 sont exposées dans le paragraphe suivant. Seul le terme d'énergie d'interaction électrostatique est évalué. Les autres termes (dispersion, répulsion) ne sont pas nécessairement négligeables, mais contribuent relativement peu à l'énergie totale (10 -15 % dans NaCl et NaF).

II.2.1) Méthodologie pour l'évaluation des interactions électrostatiques

Soit une distribution de charge $\rho(\vec{r})$. Le potentiel électrostatique créé au point \vec{r} est :

$$V(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (22),$$

l'intégrale étant étendue à tout l'espace.

La connaissance de cette densité de charge dans l'espace direct ou réciproque permet de calculer le potentiel électrostatique correspondant et ses dérivées (champ électrique, gradient du champ...) (Stewart, 1977, 1979, 1982).

Le potentiel électrostatique peut être évalué de diverses manières, notamment :

- en utilisant des charges ponctuelles centrées sur les atomes. Cette description simple est naturellement utilisée dans la modélisation des matériaux à caractère fortement ionique ou dans le cas de systèmes complexes (protéines).
- en utilisant la densité totale, issue d'un affinement multipolaire sur des données de diffraction X ou de calculs théoriques.

Ces deux types de calculs ont été réalisés sur l'AlPO₄-15 à partir :

- de distributions discrètes de charges (charges Kappa issues d'un affinement Kappa (Coppens *et al.*, 1979) ou charges topologiques issues de l'analyse topologique de la densité électronique modélisée (Bader, 1990)).
- de la distribution continue de charge $\rho_t(\vec{r})$, obtenue à l'issue de l'affinement du modèle multipolaire à partir des données expérimentales de diffraction.

Les méthodologies de calcul correspondantes sont exposées ci-dessous.

II.2.1.1) Généralités

II.2.1.1.a) Coefficients de Fourier du potentiel électrostatique

Dans le cas d'une distribution de charge périodique, le potentiel électrostatique peut être évalué, soit dans l'espace direct, soit dans le réseau réciproque par une sommation des facteurs de structure correspondants. Soit $\rho_t(\vec{r})$ une telle distribution, où l'indice t indique que les contributions des noyaux et des électrons sont prises en compte :

$$\rho_t(\vec{r}) = \sum_i^{\text{Nat.}} Z_i \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) - \rho_{\text{élec.}}(\vec{r}) \quad (23).$$

La distribution de charge $\rho_t(\vec{r})$ et le potentiel électrostatique $V(\vec{r})$ étant périodiques, on peut les écrire sous forme de séries de Fourier :

$$\rho_t(\vec{r}) = \frac{1}{V_{\text{maille}}} \sum_{\vec{H}} F_t(\vec{H}) \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) \quad \text{avec} \quad F_t(\vec{H}) = \int_{\text{maille}} \rho_t(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (24)$$

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{V_{\text{maille}}} \sum_{\vec{H}} \varphi(\vec{H}) \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) \quad \text{avec} \quad \varphi(\vec{H}) = \int_{\text{maille}} V(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (25),$$

où $F_t(\vec{H})$ sont les facteurs de structure totaux (incluant les contributions des électrons et des noyaux) et \vec{H} les vecteurs du réseau réciproque.

Le potentiel électrostatique et la densité de charge totale sont reliés par l'équation de Poisson (en unités atomiques) :

$$\nabla^2 V(\vec{r}) = -4\pi \rho_t(\vec{r}) \quad (26).$$

En différenciant deux fois l'expression du potentiel il vient :

$$\nabla_{\vec{r}}^2 V(\vec{r}) = \frac{1}{V_{\text{maille}}} \sum_{\vec{H}} \varphi(\vec{H}) (-2\pi i \vec{H})^2 \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) \quad (27).$$

En identifiant cette dernière relation à l'expression de la densité de charge on obtient pour \vec{H} non nul l'expression du coefficient de Fourier du potentiel électrostatique (Bertaut, 1952 et 1978; Stewart, 1979) :

$$\varphi(\vec{H}) = \frac{1}{\pi} \frac{F_t(\vec{H})}{H^2} \quad (28).$$

Comparé à la densité électronique, le potentiel électrostatique est plus sensible aux facteurs de structure à basse résolution (pondération en $\frac{1}{H^2}$). Il est moins affecté par la troncature en résolution (les jeux de facteurs de structure expérimentaux sont nécessairement limités en résolution) et par les effets des déplacements atomiques, mais est plus sensible aux problèmes tels que l'extinction par exemple (les réflexions fortes à basse résolution étant les plus touchées par ce phénomène).

II.2.1.1.b) Potentiel moyen

Le terme en $\vec{H} = \vec{0}$ contribue au potentiel par un terme constant, le potentiel moyen du matériau (V_0) :

$$\frac{1}{V_{\text{maille}}} \phi(\vec{H} = \vec{0}) = \frac{1}{V_{\text{maille}}} \int_{\text{maille}} V(\vec{r}) d\vec{r} \quad (29),$$

qui est d'une importance capitale si l'on s'intéresse aux énergies d'entités chargées au sein d'un solide. Sa détermination est toujours sujette à discussion (Becker & Coppens, 1990; Sommer-Larsen *et al.*, 1990; O'Keeffe & Spence, 1994), notamment à cause de la difficulté de concilier l'extension infinie du cristal considéré et le choix d'origine du potentiel électrostatique tel que ce dernier soit nul à l'infini.

- Dans l'hypothèse d'une cristallite de taille finie composée par une unité de base (maille) électriquement neutre et centrosymétrique (sans moment dipolaire), le potentiel moyen est donné par (Sommer-Larsen *et al.*, 1990) :

$$V_0 = -\frac{2\pi}{3V_{\text{maille}}} \int_{\text{maille}} r^2 \rho_t(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{V_{\text{maille}}} \int_{\text{cristallite}} \frac{1}{2} \sum_{i,j} Q_{ij} \left(\frac{x_i x_j}{r^5} \right) d\vec{r} \quad (30),$$

où $Q_{ij} = \int_{\text{maille}} d^3x (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) \rho_t(\vec{r})$ sont les éléments du tenseur quadripolaire (de trace nulle)

de l'unité de base. L'expression obtenue par Spackman & Stewart (Spackman & Stewart, 1981; Stewart, 1982) dans le cas d'un cristal infini fait également intervenir le tenseur quadripolaire, et l'expression du potentiel moyen se réduit à :

$$V_0 = -\frac{2\pi}{3V_{\text{maille}}} \int_{\text{maille}} r^2 \rho_t(r) d\vec{r} \quad (31)$$

dans le cas d'une maille ayant un tenseur quadripolaire nul. Cette même expression est obtenue par Becker & Coppens (Becker & Coppens, 1990) dans le cas d'un cristal infini et O'Keeffe & Spence (O'Keeffe & Spence, 1994) dans le cas d'une cristallite de taille finie.

Un solide cristallin peut être construit comme la répétition périodique de différentes mailles. Différents choix d'unité de base impliquent des descriptions spatiales différentes du matériau (les surfaces des cristallites formées ne sont pas équivalentes) et conduisent à des potentiels moyens différant d'une constante dans le cas d'unités de base neutres, sans moment dipolaire et avec des tenseurs quadripolaires sans trace nuls (Harris, 1975; O'Keeffe & Spence, 1994). Un choix judicieux de l'unité de base permet d'obtenir un potentiel moyen nul, cependant ce choix n'est pas trivial (Spackman & Stewart, 1981). Cette dépendance du potentiel moyen

avec le choix de la forme de l'unité de base composant la cristallite sera discutée dans le Chapitre IV.

- Le terme en $\vec{H} = \vec{0}$ de la série de Fourier du potentiel électrostatique correspondant à une distribution périodique d'atomes libres peut être obtenu à partir des facteurs de diffusion atomique pour la diffraction des électrons pris à l'origine $f_i(\vec{H} = 0)$ (Cowley, 1992) :

$$\frac{1}{V_{\text{maille}}} \varphi(\vec{H}) = \frac{k}{V_{\text{maille}}} \sum_{i=1}^{\text{Nat.}} f_i(\vec{H}) \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_i) \quad (32)$$

(en volts si V_{maille} en \AA^3 , $f_i(\vec{H})$ en \AA et $k = 47,87801$),

$$\text{soit } \frac{1}{V_{\text{maille}}} \varphi(\vec{0}) = \frac{k}{V_{\text{maille}}} \sum_{i=1}^{\text{Nat.}} f_i(\vec{0}).$$

Par exemple, sa valeur pour l' AlPO_4 -15 est $0,80 \text{ e \AA}^{-1}$.

- Le potentiel moyen d'un cristal peut être évalué expérimentalement au moyen de techniques de faisceau électronique. Généralement, les valeurs ainsi obtenues sont sensiblement inférieures à celles calculées pour des distributions d'atomes libres correspondants (Spence, 1993; Gajdardziska-Josifovska *et al.*, 1993; Saldin & Spence, 1994), soulignant que le potentiel moyen est une grandeur très sensible à la distribution de la densité de valence et par conséquent aux interactions interatomiques (Spence & Zuo, 1992).

II.2.1.2) Modèle de charges ponctuelles

Le potentiel électrostatique au point \vec{r} est évalué selon la procédure développée par Kuntzinger & Ghermani (Kuntzinger & Ghermani, 1999) par une sommation dans l'espace direct des contributions d'un ensemble de charges ponctuelles Q_{ij} placées en \vec{r}_{ij} par rapport à une origine O :

$$V(\vec{r}) = \sum_i^M \sum_j^N \frac{Q_{ij}}{|\vec{r} - \vec{r}_{ij}|} \quad (33)$$

Pour ce faire, on considère une unité de répétition (u.r.) (par exemple la maille cristallographique) qui, reproduite périodiquement, reconstruit le cristal. Autour d'une u.r. initiale composée de N charges Q_{ij} , on construit L couches concentriques obtenues par des

translations de réseau de cette u.r. (Figure 4), formant ainsi une cristallite composée de $M=(2 \times L+1)^3$ u.r.. Lorsque le point d'évaluation \vec{r} du potentiel se trouve sur la position d'une charge, la contribution de cette dernière au potentiel n'est pas prise en compte. Le nombre de couches utilisées doit être assez grand pour assurer la convergence des calculs. Le choix de l'unité de répétition n'est pas unique, mais celle-ci doit être neutre et sans moment dipolaire pour des raisons de convergence.

Les valeurs de potentiel dérivées de la formule (33) dépendent de ce choix : pour éliminer cette dépendance on soustrait alors une valeur constante, le potentiel moyen d'un cristal infini (V_0) évalué par (Becker & Coppens, 1990)

$$V_0 = -\frac{2\pi}{3V_{u.r.}} \sum_{j=1}^N Q_j r_j^2 \quad (34),$$

la sommation portant sur les N charges de l'u.r., de volume $V_{u.r.}$. Ces potentiels aux sites atomiques sont les potentiels de Madelung, à partir desquels il est possible d'estimer les énergies d'interaction électrostatique.

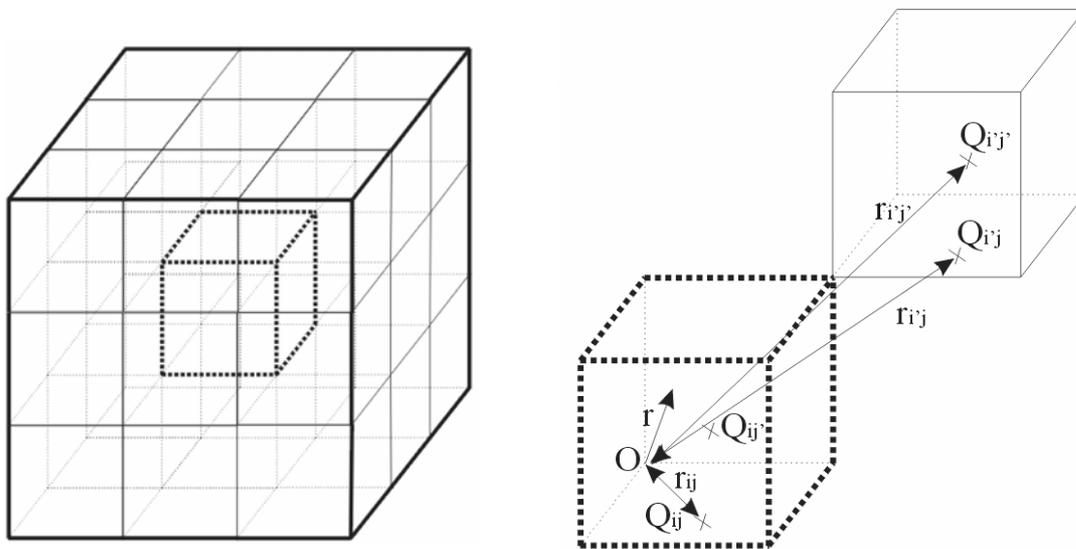


Figure 4 : Unité de répétition centrale enfermée dans un ensemble de $3 \times 3 \times 3$ unités de répétitions et illustration de la notation employée.

Pour une charge Q, soumise à un potentiel $V(Q)$, cette énergie E est définie par

$$E = Q.V(Q) \quad (35).$$

Similairement, l'énergie électrostatique d'interaction $E_{A/B}$ entre une entité moléculaire A définie par un ensemble de charges Q_n^A (par exemple une molécule hôte) et une seconde

entité B définie par les charges Q_m^B (par exemple la charpente d'une zéolithe) générant aux sites des charges Q_n^A un potentiel $V^B(Q_m^B)$ sera donnée par :

$$E_{A/B} = \sum_n Q_n^A \cdot V_n^B(Q_m^B)$$

Dans le cas de l'AlPO₄-15, les charges expérimentales Q_n^A et Q_m^B utilisées seront celles issues d'un affinement Kappa ou de l'intégration de la densité électronique totale sur les bassins atomiques.

II.2.1.3) Modèle de densité de charge continue

II.2.1.3.a) Généralités

Dans le cas d'un affinement multipolaire basé sur le formalisme de Hansen & Coppens, la densité électronique totale est décomposée en contributions de pseudo atomes centrés en \vec{R} (Figure 5), décrites par :

$$\rho_{\text{pseudo at.}}(\vec{r}) = \rho_c(r) + P_v \kappa^3 \rho_v(\kappa r) + \sum_{l=0}^{l_{\max}} \kappa^{l3} R_l(\kappa' r) \sum_{m=0}^l P_{\text{imp}} y_{\text{imp}}(\theta, \phi).$$

Cette densité génère en un point \vec{r} un potentiel qui est décomposé de façon similaire en parties de coeur, de valence sphérique et de valence asphérique (déformation) (Ghermani *et al.*, 1993) :

$$V_{\text{pseudo at.}}(\vec{r}) = V_c(r) + V_v(r) + \Delta V(\vec{r}) \quad (36)$$

Le terme de coeur contient la contribution du noyau et des électrons de coeur :

$$V_c = \frac{Z}{|\vec{r} - \vec{R}|} - \int \frac{\rho_c(r')}{|\vec{r} - \vec{R} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (37).$$

La contribution de la valence sphérique s'écrit :

$$V_v(r) = - \int \frac{P_v \kappa^3 \rho_v(\kappa' r')}{|\vec{r} - \vec{R} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (38),$$

et celle de la valence asphérique :

$$\Delta V(\vec{r}) = - \sum_{l,m} \kappa^{l3} P_{\text{imp}} \int \frac{R_l(\kappa' r') y_{\text{imp}}(\theta, \phi)}{|\vec{r} - \vec{R} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (39).$$

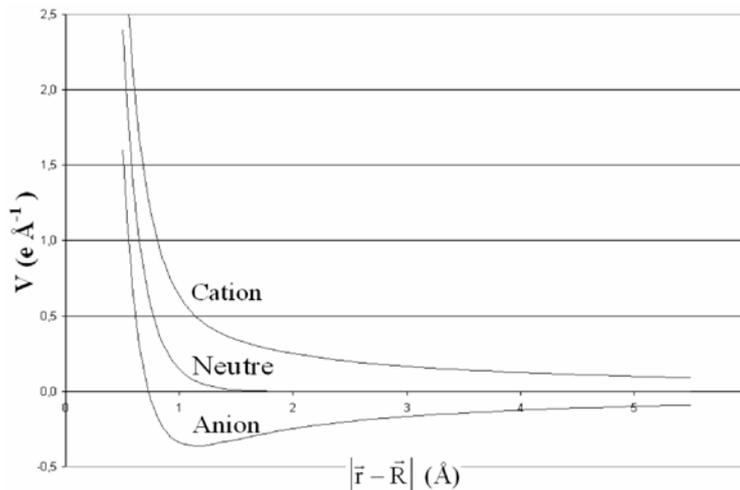
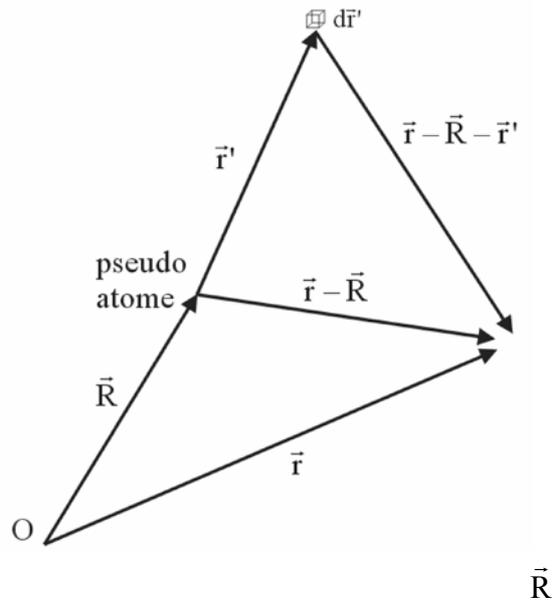


Figure 6 : Dépendances radiales des potentiels électrostatiques générés à partir de distributions de charges sphériques. Les cas d'un cation, d'un atome neutre et d'un anion sont représentés en fonction de la distance au noyau (Bouhaida, 1993).

Le potentiel total sera alors la somme des contributions de tous les pseudo atomes.

Cependant, des problèmes de convergence limitent l'utilisation de cette méthode aux cas de molécules isolées : la Figure 6 montre les dépendances en fonction de la distance au noyau des potentiels électrostatiques d'un cation, d'un atome neutre et d'un anion ayant des distributions de charge sphériques. Dans le cas des atomes neutres, le potentiel devient rapidement négligeable en s'éloignant du noyau, contrairement à ce qui est obtenu pour les cations et anions. Pour ces derniers, la dépendance du potentiel en fonction de la distance au noyau est très similaire pour les grandes distances à celle d'une charge ponctuelle placée au noyau, en vertu du théorème de Gauss.

II.2.1.3.b) Méthode de Stewart

Si on s'intéresse aux propriétés du cristal (solide infini) et non plus à celles d'une molécule isolée, la contribution de nombreux pseudo atomes doit être prise en compte puisque les interactions électrostatiques sont à longue portée pour des pseudo atomes chargés (Figure 6). Pour cette raison, l'évaluation du potentiel électrostatique généré par un grand nombre d'atomes en utilisant la méthode exposée précédemment est très coûteuse en temps de calcul. Pour contourner ce problème, on peut calculer le potentiel électrostatique total d'une distribution de charge périodique en le décomposant en contributions d'atomes neutres et d'entités chargées calculées respectivement dans l'espace direct et le réseau réciproque (méthode de Stewart *et al.* : Stewart, 1979, 1982; Spackman & Stewart, 1981) :

$$V(\vec{r}) = V_{IAM}(\vec{r}) + \Delta V(\vec{r}) - V_0 \quad (40),$$

où V_0 est le potentiel moyen de la distribution $V_{IAM}(\vec{r})$, de telle manière à ce que la moyenne de $V(\vec{r})$ soit nulle.

En effet, le potentiel électrostatique d'un cristal infini étant périodique, on peut l'écrire sous forme d'une série de Fourier :

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{V_{maille}} \sum_{\vec{H}} \varphi(\vec{H}) \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) \quad (41)$$

Cette série peut être réécrite en faisant intervenir une référence donnée :

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{V_{maille}} \sum_{\vec{H}} (\varphi(\vec{H}) - \varphi_{ref}(\vec{H})) \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) + \frac{1}{V_{maille}} \sum_{\vec{H}} \varphi_{ref}(\vec{H}) \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) \quad (42).$$

En séparant les termes pour lesquels $\vec{H} = \vec{0}$ il vient :

$$V(\vec{r}) = V_{ref}(\vec{r}) + \Delta V(\vec{r}) + \frac{1}{V_{maille}} (\varphi(\vec{0}) - \varphi_{ref}(\vec{0})) \quad (43) \text{ où}$$

$$\Delta V(\vec{r}) = \frac{1}{V_{maille}} \sum_{\vec{H} \neq \vec{0}} (\varphi(\vec{H}) - \varphi_{ref}(\vec{H})) \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) \text{ et } V_{ref}(\vec{r}) = \frac{1}{V_{maille}} \sum_{\vec{H}} \varphi_{ref}(\vec{H}) \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}).$$

$$\frac{1}{V_{maille}} \varphi(\vec{0}) = \frac{1}{V_{maille}} \int_{maille} V(\vec{r}) d\vec{r} \text{ est le potentiel moyen associé à la distribution } V(\vec{r}).$$

Cette décomposition permet de lever les problèmes de convergence en choisissant comme référence le modèle d'atomes libres (IAM) :

$$V(\vec{r}) = V_{IAM}(\vec{r}) + \Delta V(\vec{r}) - CST \quad (44),$$

où CST est un terme constant lié au choix d'origine des potentiels.

- Le terme $V_{IAM}(\vec{r}) = \int \frac{\rho_{IAM}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$ est la contribution de la partie IAM de la densité de charge totale statique et inclut l'effet dû aux noyaux. La convergence de ce calcul étant rapide dans l'espace direct (Figure 6), le potentiel est calculé au sein d'une unité de répétition (la maille cristallographique dans cette étude) entourée d'une unique couche d'u.r..
- La contribution de la densité de déformation est quant à elle évaluée dans l'espace réciproque par l'intermédiaire d'une série de Fourier :

$$\Delta V(\vec{r}) = \frac{-1}{\pi V_{maille}} \sum_{\vec{H} \neq 0} \frac{F_{multi}(\vec{H}) - F_{IAM}(\vec{H})}{H^2} e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}},$$

dans laquelle F_{multi} sont les facteurs de structure de la densité électronique statique obtenus en fin d'affinement multipolaire et F_{IAM} sont les facteurs de structure correspondant au modèle IAM utilisé dans $V_{IAM}(\vec{r})$ (F_{multi} et F_{IAM} ne contiennent pas la contribution des noyaux car celle-ci est incorporée dans $V_{IAM}(\vec{r})$). Pour le calcul de cette série de Fourier, on génère tous les facteurs de structure jusqu'à une résolution limite, y compris ceux qui n'ont pas été utilisés dans l'affinement multipolaire. Cette contribution au potentiel est périodique car construite par l'utilisation d'une série de Fourier, au contraire de la partie IAM. Les Figures 7 (a) et (b) montrent un exemple de potentiel de déformation calculé par cette méthode (plan de la liaison hydrogène O10-H2 ... O11), ainsi que la densité de déformation correspondante.

Ces figures illustrent la relation entre la densité de charge et le potentiel de déformation : comme attendu, les zones déficientes (enrichies) en électrons sont caractérisées par un potentiel positif (négatif). Les variations du potentiel de déformation sont beaucoup plus "douces" que celles de la densité de déformation : les polarisations électroniques dans la liaison O10-H2 et celle proche de O11 clairement visibles sur la densité sont remplacées par des zones étendues pour le potentiel, traduisant le fait que le potentiel électrostatique est une propriété moins locale que la densité de charge.

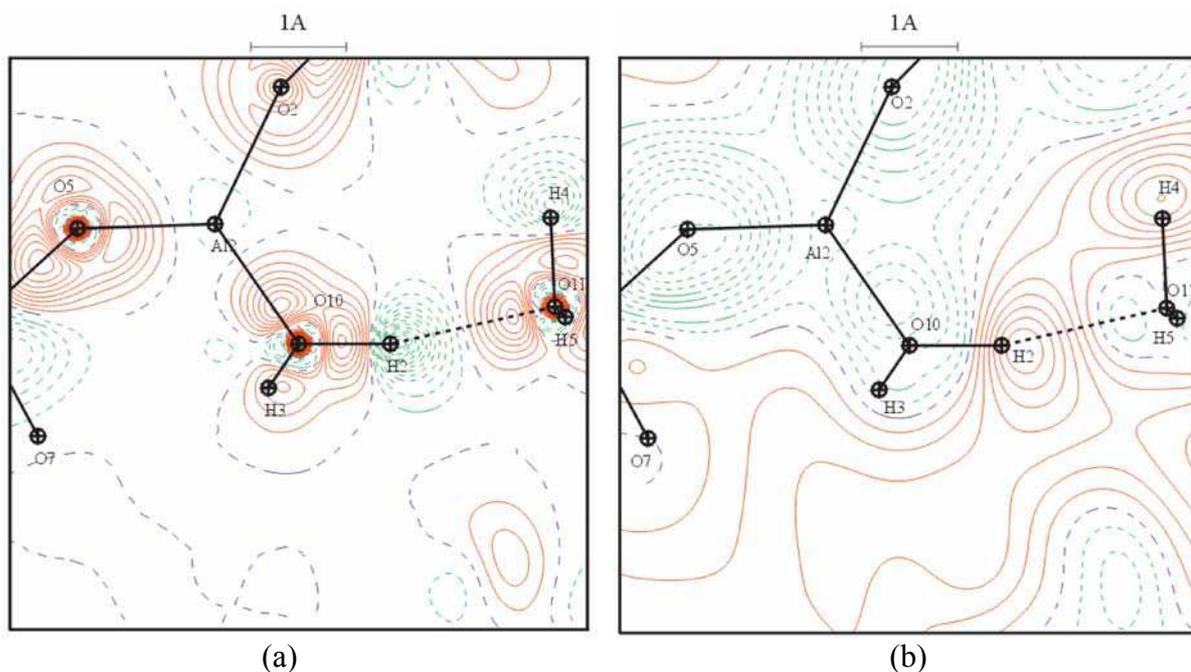


Figure 7 : Plan O10-H2 ... O11. (a) Carte de densité de déformation statique; isocontours de 0,05 e \AA^{-3} . (b) Carte de potentiel de déformation calculé dans le réseau réciproque; isocontours de 0,05 e \AA^{-1} . Cotes des atomes (\AA) : Al2 (1,19), O2 (0,26), O5 (0,05), H3 (-0,76), H4 (-0,18). Contours positifs en traits continus, zéro et négatifs en pointillés.

Cette méthode pose le problème de la connaissance du potentiel moyen d'une distribution $V(\vec{r})$. Il s'ensuit, par construction, que la valeur moyenne de ce potentiel calculée dans la maille cristallographique est celle correspondant à la distribution de charge IAM (la valeur moyenne du potentiel de déformation $\Delta V(\vec{r})$ étant nulle).

II.2.1.3.c) Energies d'interactions électrostatiques

L'énergie d'interaction électrostatique d'une entité A ayant au point \vec{r} une densité de charge $\rho^A(\vec{r})$ avec une entité B générant en \vec{r} un potentiel $V^B(\vec{r})$ est :

$$E_{A/B} = \int_V \rho^A(\vec{r}) V^B(\vec{r}) d\vec{r} \quad (45).$$

Dans le cadre de cette étude, nous considérerons le cas de molécules (ou groupes d'atomes) A occluses dans un matériau poreux infini (périodique) B. La densité $\rho^A(\vec{r})$ sera construite en utilisant la densité totale des pseudo atomes constituant A déterminée à partir de l'affinement multipolaire. Le potentiel $V^B(\vec{r})$ ressenti par A est évalué en soustrayant au potentiel total calculé par la méthode de Stewart la contribution de A. L'énergie d'interaction est alors déterminée en évaluant numériquement l'intégrale (45).

Pour ce faire, on définit autour de la molécule considérée une boîte cubique de volume V (Figure 8). La densité de A et le potentiel créé par B sont alors échantillonnés sur un ensemble de points répartis régulièrement dans cette boîte : ces quantités sont ensuite multipliées point à point :

$$E = p^3 \sum_{i,j,k} \rho_{ijk}^A V_{ijk}^B \quad (46),$$

où p est le pas utilisé (p^3 est le volume élémentaire). En parallèle, on évalue d'une manière similaire le nombre d'électrons dans la boîte ($N = p^3 \sum_{i,j,k} \rho_{ijk}^A$) qui sert de critère de convergence pour l'intégration numérique, ainsi que la valeur moyenne du potentiel ($\frac{1}{V_{\text{maille maille}}} \int V(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{p^3}{V_{\text{maille}}} \sum_{i,j,k} V_{ijk}$). La valeur du pas p et la taille de la boîte résultent d'un compromis entre temps de calcul, convergence et précision. Un pas de $0,015 \text{ \AA}$ et une boîte de 5 \AA de côté ont été finalement utilisés, ce qui correspond à un temps de calculs de l'ordre de plusieurs jours sur une station de travail Alpha (les potentiels et densités sont ainsi échantillonnés en $\approx 37 \cdot 10^6$ pixels répartis dans un volume de 125 \AA^3).

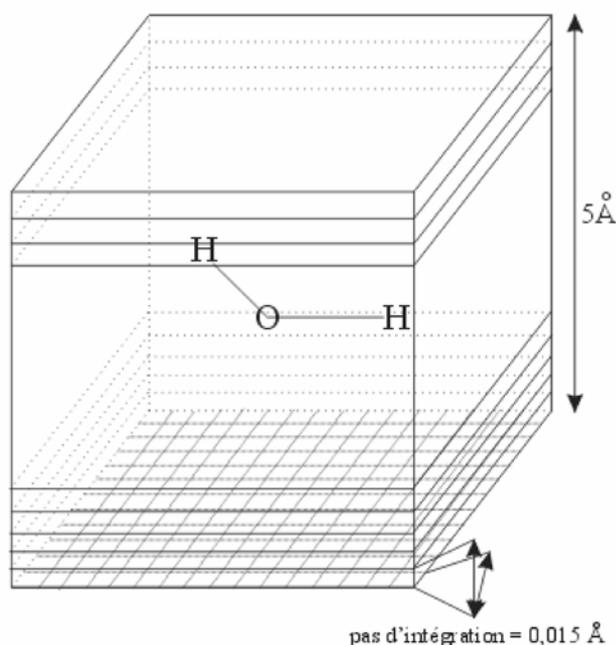


Figure 8 : Boîte d'intégration de 5 \AA de coté autour d'une molécule d'eau centrale.

Les calculs de potentiels à partir des charges ponctuelles ou de la densité électronique sont effectués à l'aide du programme Electros (Ghermani *et al.*, 1992). Les potentiels de déformation périodiques sont calculés avec le programme Jimmy (Hansen, 1996). Les densités électroniques sont calculées avec le programme Sally (Hansen, 1996).

Lors du calcul de l'énergie d'interaction entre une entité A et une entité B se pose le problème de la partition de la densité électronique entre A et B. Bien que le formalisme de Hansen & Coppens ne donne pas de réel sens physique aux densités individuelles des pseudo atomes, si ce n'est que la somme de toutes les contributions donne la densité totale dans le cristal (la décomposition de cette densité totale n'est pas unique), la définition de la densité moléculaire comme somme des contributions des pseudo atomes adoptée dans les calculs précédemment décrits a le mérite d'être simple à mettre en oeuvre. Il existe d'autres méthodes permettant de partager la densité totale en contributions atomiques, telles la partition de Hirshfeld (Hirshfeld, 1977) et l'analyse topologique développée dans le cadre de la théorie des Atomes dans les Molécules (Bader, 1990). Malheureusement, la mise en oeuvre de cette dernière méthode est assez lourde (détermination des bassins atomiques et calcul du potentiel électrostatique généré par ces bassins).

Conclusions

Le formalisme multipolaire de Hansen & Coppens sera utilisé pour modéliser finement la densité de charge du tamis moléculaire AlPO₄-15 avec comme but de caractériser les interactions dans ce matériau poreux. Les charges ponctuelles issues de l'affinement Kappa, celles obtenues à l'issue de l'analyse de la topologie de la densité de charge ainsi que la densité de charge $\rho(\vec{r})$ seront utilisées pour déterminer les propriétés électrostatiques de ce matériau. Les résultats obtenus seront exposés aux chapitres III et IV.

CHAPITRE III

Etude d'un matériau modèle :
le tamis moléculaire $\text{AlPO}_4\text{-15}$
 $(\text{NH}_4\text{Al}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$.
Propriétés électroniques

III) Etude d'un matériau modèle : le tamis moléculaire $\text{AlPO}_4\text{-15}$ ($\text{NH}_4\text{Al}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$).

Propriétés électroniques

Introduction	93
III.1) Expérience de diffraction des rayons X sur monocristal et traitement des données	94
III.1.1) Expérience de diffraction des rayons X sur monocristal	94
III.1.2) Traitement des données de diffraction collectées à 115K	95
III.2) Résolution, description de la structure et affinement multipolaire	99
III.2.1) Structure tridimensionnelle	99
III.2.2) Modèle atomique multipolaire	100
III.2.3) Stratégie d'affinement	102
III.2.4) Qualité des affinements	104
III.2.4.1) <i>Facteurs d'accord</i>	104
III.2.4.2) <i>Paramètres du modèle et cartes résiduelles</i>	105
III.2.4.3) <i>Déplacements atomiques</i>	107
Conclusions	108

III.3) Résultats: analyse de la densité de charge	109
III.3.1) Structure cristalline	109
<i>III.3.1.1) Coordination des atomes de phosphore et d'aluminium</i>	<i>110</i>
<i>III.3.1.2) Contacts H...O</i>	<i>111</i>
III.3.2) Densité de déformation	112
<i>III.3.2.1) Plans P-O-Al</i>	<i>113</i>
<i>III.3.2.2) Plans Al-O-Al</i>	<i>115</i>
<i>III.3.2.3) Atomes d'oxygène et contacts H ... O</i>	<i>116</i>
III.3.3) Analyse de la topologie de la densité électronique	118
<i>III.3.3.1) Modèle multipolaire</i>	<i>118</i>
III.3.3.1.a) Liaisons O,N-H	120
III.3.3.1.b) Liaisons P-O	121
III.3.3.1.c) Liaisons Al-O	122
<i>III.3.3.2) Modèle du procrystal</i>	<i>123</i>
III.3.4) Charges atomiques et moléculaires	125
<i>III.3.4.1) Charges atomiques</i>	<i>125</i>
<i>III.3.4.2) Charges moléculaires</i>	<i>128</i>
III.3.5) Liaisons hydrogène et interactions intermoléculaires	128
<i>III.3.5.1) Caractéristiques géométriques</i>	<i>128</i>
<i>III.3.5.2) Caractéristiques topologiques</i>	<i>131</i>
Conclusions	134

III) Etude d'un matériau modèle : le tamis moléculaire $\text{AlPO}_4\text{-15}$ ($\text{NH}_4\text{Al}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$).

Propriétés électroniques

Introduction

L'analyse de la densité de charge expérimentale sur les tamis moléculaires est souvent très délicate (voire impossible) du fait de la médiocre qualité cristalline de ce type de matériaux (taille réduite des monocristaux, désordres ...). La très bonne qualité et la taille élevée (200 μm) des spécimens d' $\text{AlPO}_4\text{-15}$ obtenus lors de synthèses initialement destinées à la production d' $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (AFI) permettent une étude précise par diffraction des rayons X à haute résolution, ce matériau présentant des caractéristiques structurales (tétraèdres PO_4 , NH_4^+ , H_2O) typiques des tamis moléculaires.

III.1) Expérience de diffraction des rayons X sur monocristal et traitement des données

Ce paragraphe s'intéresse aux précautions expérimentales et corrections diverses nécessaires à l'obtention de facteurs de structure précis pour $\text{AlPO}_4\text{-15}$.

III.1.1) Expérience de diffraction des rayons X sur monocristal

La démarche expérimentale a été la suivante :

- *Sélection du monocristal sous binoculaire*

Les cristaux sélectionnés sont caractérisés par une forme convexe et apparaissent optiquement clairs.

Le volume optimal du spécimen résulte d'un compromis entre son pouvoir diffractant et l'absorption des rayons X, phénomène qui impose une limite à la taille du cristal au delà de laquelle l'intensité diffractée diminue lorsque le volume augmente. Cette limite est de l'ordre de $(3/\mu)^3$ où μ est le coefficient d'absorption linéaire du composé étudié. Dans le cas de $\text{AlPO}_4\text{-15}$, $3/\mu \sim 4\text{mm}$. Cependant, la taille du cristal ne doit pas excéder la section homogène du faisceau de rayons X dans lequel l'échantillon baigne et ne doit pas donner lieu à une absorption trop importante ni anisotrope des rayons X, afin d'en permettre une correction la plus efficace possible. Le collimateur utilisé a un diamètre $\varnothing=350\mu\text{m}$.

Sur l'ensemble des échantillons testés, les plus gros ont été rejetés car ils présentaient des dédoublements de taches de diffraction. Le cristal finalement retenu à une taille de $0,14 \times 0,17 \times 0,22 \text{ mm}^3$ et est parfaitement translucide et incolore.

- *Expérience de diffraction*

L'expérience a été effectuée sur le diffractomètre Nonius Kappa CCD du laboratoire. La longueur d'onde est celle de la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda=0,7107\text{\AA}$). Tout d'abord, une collecte rapide à température ambiante a permis de résoudre et d'identifier la structure, décrite pour la première fois en 1984 par Pluth *et al.* (Pluth *et al.*, 1984) et Parise (Parise, 1984). L'emploi d'une basse

température est nécessaire pour diminuer l'agitation thermique et favoriser sa déconvolution de la densité de valence lors de l'affinement multipolaire. La canne cryogénique Oxford Cryosystem utilisée fonctionne à l'azote liquide et a été calibrée à 148 K en observant la transition de phase d'un monocristal d'ADP (*Ammonium Dihydrogen Phosphate*; phase basse température $P2_12_12_1$, phase haute température $I\bar{4}2d$). Pendant la collecte à basse température (6 jours), les fluctuations de la température avaient une amplitude de l'ordre de quelques dixièmes de degrés.

La stratégie de collecte des données est la suivante :

- Mesure rapide à basse résolution pour éviter de saturer le détecteur avec les réflexions fortes (temps d'exposition 20 sec/°).
- Mesure avec un temps d'exposition plus long (80 sec/°) à haute résolution (l'intensité diffractée tend à décroître lorsque la résolution augmente).
- Collecte d'un grand nombre de réflexions équivalentes dans le but d'avoir une estimation précise des facteurs de structure mais aussi de leurs incertitudes.

Ainsi, 1944 images ont été collectées, indexées et intégrées avec la suite de programmes HKL2000 (Otwinowski *et al.*, 2000). Les paramètres de maille ont été affinés sur l'ensemble des réflexions mesurées. Les conditions d'extinction du groupe d'espace $P2_1/n$ sont nettement vérifiées.

III.1.2) Traitement des données de diffraction collectées à 115K

Les corrections de Lorentz et polarisation sont incluses dans le logiciel d'intégration (Chapitre II). Le phénomène d'absorption a été corrigé en utilisant une intégration Gaussienne basée sur la morphologie du cristal (coefficient d'absorption $\mu=0,76 \text{ mm}^{-1}$, Tableau 1 et Figure 1, programme Absorb (DeTitta, 1985)).

Indices de Miller des faces	Distance au point origine (mm)
1 1 0	0,10
1 -1 0	0,06
-1 1 0	0,08
-1 -1 0	0,07
0 1 1	0,09
0 1 -1	0,09
0 -1 1	0,09
0 -1 -1	0,07
1 0 1	0,06
1 0 -1	0,07
-1 0 1	0,09
-1 0 -1	0,06

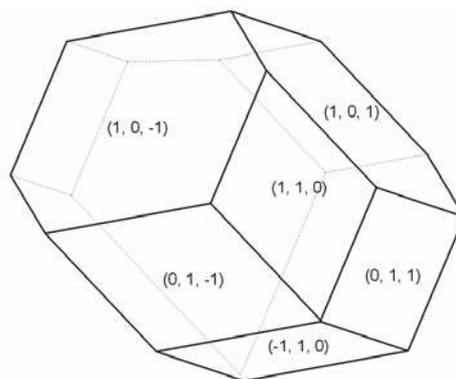


Figure 1 : Morphologie du cristal étudié

Les intensités corrigées de l'absorption ont ensuite été moyennées avec le programme Sortav (Blessing, 1989). Après réjection et moyenne, les 145 662 réflexions intégrées se réduisent à 8561 réflexions uniques avec une redondance moyenne de 17 et une complétude de 97,4% (389 réflexions ont été rejetées sur la base de leurs intensités). Entre 0 et $1,0 \text{ \AA}^{-1}$, seules les 5 réflexions à plus bas angle de Bragg qui ont été interceptées par le puits n'ont pas pu être mesurées. Comme communément observé, les facteurs d'accord cristallographique R_2 et R_w augmentent avec la résolution, ce qui traduit une détérioration de la qualité des données à haut angle (Tableau 2). Cette observation est à relier au fait que le rapport signal sur bruit diminue avec la résolution, malgré l'utilisation d'un temps d'exposition plus long à grand angle; de plus, la redondance diminue avec la résolution : les facteurs de structure à haute résolution et leurs déviations standards sont moins bien déterminés que ceux à bas angle. Les facteurs d'accord à basse résolution sont particulièrement faibles (0,025 à 0,030) bien que la redondance soit très importante (26 à 48).

Tableau 2 : Statistique des données collectées

Gamme de résolution (\AA^{-1})	Nb. total de réflexions	Nb. de réflexions uniques	Redondance	R_2	R_w	$\langle I/\sigma(I) \rangle$	Fraction des réflexions $I/\sigma(I) > 3$	
0,00 $\langle \sin\theta/\lambda \rangle$	0,39	20518	432	48	0,025	0,030	16,9	0,92
0,39	0,50	20263	447	45	0,025	0,034	14,2	0,89
0,50	0,57	14735	440	34	0,029	0,038	12,5	0,82
0,57	0,63	11016	424	26	0,030	0,040	12,2	0,81
0,63	0,67	10176	440	23	0,035	0,045	10,9	0,78
0,67	0,72	9465	458	21	0,037	0,049	10,4	0,77
0,72	0,76	7509	439	17	0,042	0,057	9,9	0,77
0,76	0,79	6096	430	14	0,042	0,058	9,7	0,75
0,79	0,82	5763	440	13	0,044	0,063	8,8	0,73
0,82	0,85	5467	442	12	0,045	0,065	8,4	0,69
0,85	0,88	5338	444	12	0,046	0,071	7,4	0,67
0,88	0,90	4974	439	11	0,057	0,077	6,6	0,63
0,90	0,93	4428	412	11	0,068	0,087	6,3	0,63
0,93	0,95	4598	465	10	0,064	0,089	6,1	0,62
0,95	0,97	4249	447	10	0,075	0,092	5,9	0,59
0,97	0,99	3749	410	9	0,089	0,113	5,0	0,55
0,99	1,01	3404	471	7	0,093	0,110	5,4	0,58
1,01	1,03	1675	336	5	0,107	0,118	4,8	0,55
1,03	1,05	837	267	3	0,120	0,125	4,6	0,53
1,05	1,07	568	180	3	0,087	0,119	4,4	0,48
Toutes les données	145662	8561	17	0,027	0,049	8,7	0,69	

Au final, les intensités corrigées $I(hkl)$ sont obtenues en réestimant les intensités négatives ou faibles ainsi que leurs déviations standard en utilisant le programme Bayes (Blessing, 1989) (164 réflexions affectées). Les premiers essais d'affinements multipolaires ont conduit à des valeurs de "*Goodness of Fit*" proches de 0,25. Les écarts types des intensités diffractées ont alors été réévalués en les divisant par $\sqrt{N-1}$ où $N (>1)$ est le nombre de réflexions équivalentes moyennées pour obtenir la réflexion unique considérée (Chapitre II; Blessing, 1997).

Le Tableau 3 résume les principales caractéristiques de l'expérience de diffraction des rayons X à haute résolution sur monocristal.

Tableau 3 : Expérience de diffraction des rayons X sur un monocristal de $\text{AlPO}_4\text{-15}$

Formule chimique	$\text{NH}_4\text{Al}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Masse moléculaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	314,98
Groupe d'espace	$P2_1/n$
a (Å)	9,556(1)
b (Å)	9,563(1)
c (Å)	9,615(1)
β (°)	103,58(1)
V (Å ³)	854,1(3)
Z	4
Masse volumique calculée ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	2,45
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1}) Mo($K\alpha$)	0,76
Dimension du cristal (mm^3)	0,14×0,17×0,22 (Tableau 1)
Collecte des données	
Diffractomètre	Nonius Kappa CCD
Diamètre du collimateur (μm)	350
Distance cristal – détecteur (mm)	40
Méthode de mesure	Phi et Omega scans
Amplitude d'oscillation par image (°)	2,0 et 2,5
Temps d'exposition ($\text{sec}/^\circ$)	20 et 80
Température (K)	115
Longueur d'onde (Å)	0,7107
$(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	1,07
Indices de Miller h,k,l min /max	-19→h→19, -20→k→20, -20→l→19
Traitement des données de diffraction	
Intégration	HKL2000 (Otwinowski <i>et al.</i> , 2000)
Correction d'absorption	Intégration Gaussienne (DeTitta, 1985)
Facteurs de transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0,89 / 0,93
Tri et Moyenne	DREADD (Blessing, 1989)
R_{int} ($R_1; R_2; R_w$)	0,029; 0,027; 0,049

III.2) Résolution, description de la structure et affinement multipolaire

La structure à basse température a été résolue par méthodes directes avec le programme Nrcvax (Gabe *et al.*, 1989). Les atomes d'hydrogène ont été localisés sans ambiguïté sur les cartes de synthèse Fourier différence.

III.2.1) Structure tridimensionnelle

La structure tridimensionnelle de $\text{AlPO}_4\text{-15}$ peut être décrite comme un empilement de couches parallèles aux plans (10-1) liés entre eux par les atomes d'oxygène O2 ($\text{P1-O2-Al2}=157,12(1)^\circ$) (Figure 2).

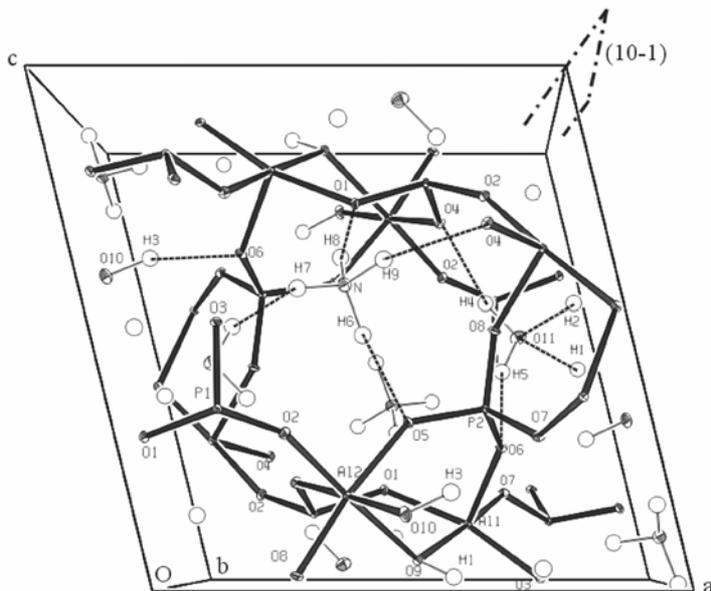


Figure 2 : Vue Ortep (Johnson, 1976) de la maille monoclinique. Les ellipsoïdes de déplacement atomique sont tracés à 50% de probabilité. Les liaisons hydrogène avec $d(\text{H} \dots \text{A}) < 2,08 \text{ \AA}$ sont tracés en traits pointillés.

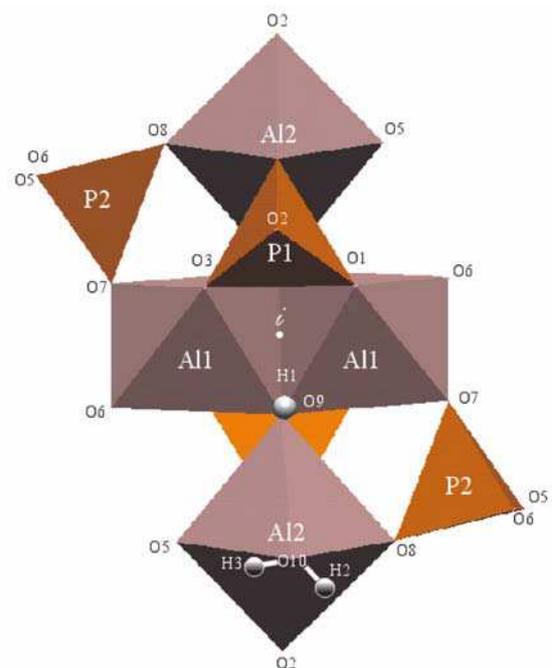


Figure 3 : Représentation sous forme polyédrique de l'entité (4 P + 4 Al). Le centre d'inversion est noté *i*.

Ces couches sont composées d'entités constituées de 4 tétraèdres PO_4 et de 4 octaèdres AlO_6 centrées sur les centres de symétrie situés en $0,0,1/2$ (*i* sur la Figure 3). Deux octaèdres Al1O_6 reliés par le centre de symétrie partagent une arête dont les sommets sont deux groupes hydroxyle O9H1 . Ces derniers font également partie de la sphère de coordination des octaèdres Al2O_6 qui sont aussi connectés à quatre tétraèdres PO_4 via O2, O4 (P1) et O5, O8

(P2) et finalement à l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau O10H2H3 (notée dans la suite w10). L'octaèdre Al1O₆ est lui aussi connecté à quatre tétraèdres PO₄ *via* O1, O3 (P1) et O6, O7 (P2). Deux systèmes de canaux de faibles diamètres sont ainsi formés : le premier, parallèle à la direction [001] et de section égale à 4,4 Å × 5,3 Å contient la molécule d'eau w10. Son intersection avec le second (parallèle à [010], de section égale à 3,5 Å × 4,7 Å) abrite une deuxième molécule d'eau (O11H4H5 (w11)) et un cation ammonium NH₄⁺.

L'unité asymétrique comporte 25 atomes en positions générales :

- 2 atomes de phosphore en coordination tétraédrique.
- 2 atomes d'aluminium en coordination octaédrique.
- 11 atomes d'oxygène : 8 atomes d'oxygène pontants O_{P-O-Al}, 2 appartenant aux 2 molécules d'eau w10 et w11 et celui d'un groupe hydroxyle.
- 1 atome d'azote.
- 9 atomes d'hydrogène (molécules d'eau, groupe hydroxyle et ammonium).

III.2.2) Modèle atomique multipolaire

La méthodologie employée est décrite dans le Chapitre II et utilise le formalisme d'atomes multipolaires de Hansen & Coppens (Hansen & Coppens, 1978).

Les facteurs de diffusion de cœur et de valence sont calculés à partir des fonctions d'onde des atomes libres (Clementi & Roetti, 1974); dans le cas des atomes d'hydrogène, le facteur de diffusion de l'atome contracté a été utilisé (Stewart *et al.*, 1965). Les paramètres n_1 , ξ des fonctions radiales des harmoniques sphériques ont été choisis d'après les résultats d'analyses de densité de charge antérieures (Souhassou *et al.*, 1995; Pérès, 1997; Kuntzinger & Ghermani, 1999) (Tableau 4). Les repères locaux définissant l'orientation des fonctions angulaires ont été choisis en respectant la symétrie approchée de chacun des sites atomiques afin d'assurer une stabilité optimale des affinements multipolaires. Ainsi, l'atome de phosphore, qui est placé au centre d'un tétraèdre d'atomes d'oxygène, aura ses axes x,y,z normaux aux faces du cube correspondant afin de peupler principalement l'octupôle xyz et ainsi d'éviter de calculer un grand nombre d'harmoniques. De plus, ce choix permet d'avoir une base commune de décomposition de la densité électronique et de pouvoir regrouper et comparer facilement les valeurs des populations des harmoniques de divers composés (base

de données des paramètres multipolaires développée dans le cas des acides aminés et petits peptides (Pichon-Pesme *et al.*, 1995)). La Figure 4 illustre l'ensemble des repères locaux utilisés. Pour la même raison de stabilité des affinements, seuls 9 ensembles de paramètres de contraction / dilatation κ, κ' correspondant aux 9 types chimiques seront affinés ci-dessous à l'étape 4 (P, Al, O_{P-O-Al} pontants, O_{OH}, O_{H2O}, N, H_{OH}, H_{H2O}, H_{NH4}).

Tableau 4 : Paramètres des fonctions radiales

Type d'atome	ζ (bohr ⁻¹)	$n_{l=1}$	$n_{l=2}$	$n_{l=3}$	$n_{l=4}$
P	3,50	6	6	7	7
Al	2,72	4	4	4	4
O	4,50	2	2	3	/
N	3,80	2	2	3	/
H	2,28	1	/	/	/

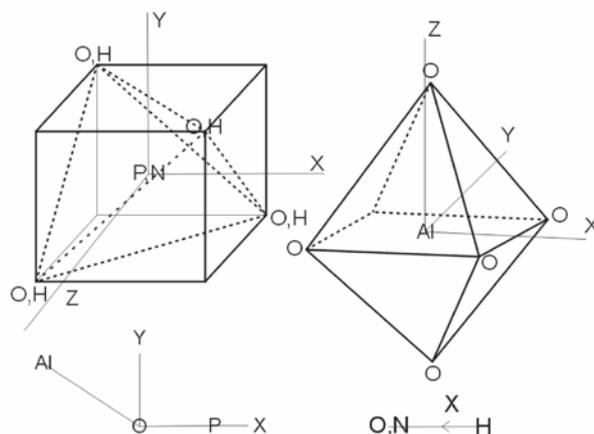


Figure 4 : Repères locaux

Pour les atomes de phosphore et d'aluminium, les harmoniques sphériques ont été étendues jusqu'aux hexadécapôles ($l=4$); les développements ont été limités aux niveaux octupolaire pour les atomes d'oxygène et d'azote, et dipolaire pour les atomes d'hydrogène. Ces choix d'ordres maximaux sont conformes aux études précédentes (Souhassou *et al.*, 1995; Pérès, 1997; Kuntzinger & Ghermani, 1999). L'utilisation de quadripôles pour les atomes d'hydrogène n'est pas justifiée du fait de la description isotrope de leurs déplacements atomiques (absence de données de diffraction des neutrons).

Les affinements ont été effectués à l'aide du programme MoPro (Guillot *et al.*, 2001) sans coupure en I/σ sur les facteurs de structure; la neutralité électrique a été imposée à l'ensemble de l'unité asymétrique. Dans le but de calculer un facteur résiduel R_{free} (Brünger, 1992), 10% des réflexions sélectionnées de manière aléatoire n'ont pas été utilisées dans les procédures d'affinements.

III.2.3) Stratégie d'affinement

La stratégie suivante a été utilisée dans le but de diminuer les corrélations entre les paramètres du modèle. Des affinements préalables ont montré que les intensités diffractées mesurées à une résolution supérieure à $0,95 \text{ \AA}^{-1}$ sont entachées d'erreurs très importantes (des résidus importants apparaissent à proximité des atomes si ces réflexions sont utilisées dans les affinements, Figure 5). Ces données sont donc exclues de la procédure décrite ci-dessous.

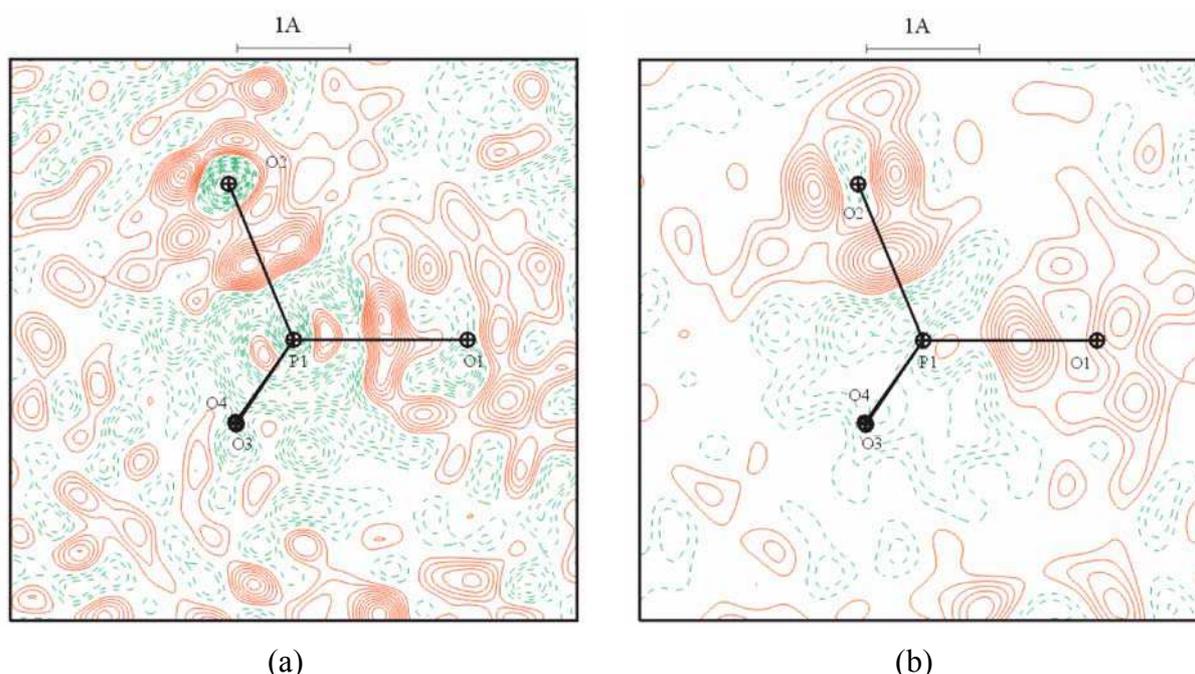


Figure 5 : Cartes résiduelles à la fin de l'affinement du modèle d'atomes indépendants. (a) $\sin\theta/\lambda < 1,07 \text{ \AA}^{-1}$. (b) $\sin\theta/\lambda < 0,95 \text{ \AA}^{-1}$. Isocontours de $0,05 \text{ e \AA}^{-3}$, positifs en traits continus, négatifs en traits discontinus, zéro non tracé.

- Etape 1 : Modèle d'atomes indépendants : affinement d'un facteur d'échelle, des coordonnées fractionnaires (x,y,z) et des paramètres de déplacements atomiques harmoniques anisotropes de tous les atomes exceptés ceux d'hydrogène. Pour ces derniers, les déplacements atomiques modélisés sont isotropes et restreints à $1,2(\pm 0,1)$ fois les déplacements équivalents des atomes lourds auxquels ils sont liés ($U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 \pm 0,1 \times U_{\text{eq}}(\text{O}, \text{N})$).

- Etape 2 : Affinement haut angle ($0,80 < \sin\theta/\lambda < 0,95 \text{ \AA}^{-1}$) du facteur d'échelle, des positions atomiques et les paramètres de déplacements atomiques anisotropes des atomes (exceptés ceux d'hydrogène).

▪ Etape 3 : Affinement des paramètres des atomes d'hydrogène (x,y,z,U_{iso}) avec toutes les données; les positions de ces atomes sont ensuite ajustées à leurs distances moyennes déterminées par diffraction des neutrons sur des composés comportant des groupements similaires :

- Groupement hydroxyle : $d(O-H)=1,00 \text{ \AA}$ (Allen *et al.*, 1987).
- Molécule d'eau : $d(O-H)=0,96 \text{ \AA}$ (Ferraris & Franchini-Angela, 1972).
- Cation ammonium : $d(N-H)=1,003 \text{ \AA}$ (Pérès *et al.*, 1997).

▪ Etape 4 : Ajustement des paramètres d'extinction secondaire de type 1 (distribution Lorentzienne de la mosaïcité) (Becker & Coppens, 1975) et de déformation ($P_v, P_{lm}, \kappa, \kappa'$), ainsi que de positions et déplacements atomiques. De façon à assurer un facteur d'échelle cohérent entre la basse et la haute résolution, la gamme de résolution a finalement été restreinte à $(\sin\theta/\lambda)_{max}=0,90 \text{ \AA}^{-1}$ car, comme le montre la Figure 6, les facteurs de structure observés sont systématiquement sous-estimés à grand angle. Les restraints sur les déplacements atomiques isotropes des atomes d'hydrogène ont pu être levées avec succès à la fin de l'affinement, ces paramètres augmentant légèrement pour se stabiliser aux valeurs finales reportées dans le Tableau AIII.1 de l'Annexe ($8.10^{-3} \text{ \AA}^2 < U_{iso} < 15.10^{-3} \text{ \AA}^2$); les écarts par rapport aux consignes sont de l'ordre de 3 à 6 σ (avec $\sigma=0,1 \times U_{\text{éq}}(O,N)$), les atomes d'hydrogène de même nature ayant des déplacements similaires. L'ensemble des paramètres issus de cette Etape 4 constitue la meilleure description du matériau, et est par la suite référencé comme étant le modèle d'atomes multipolaires.

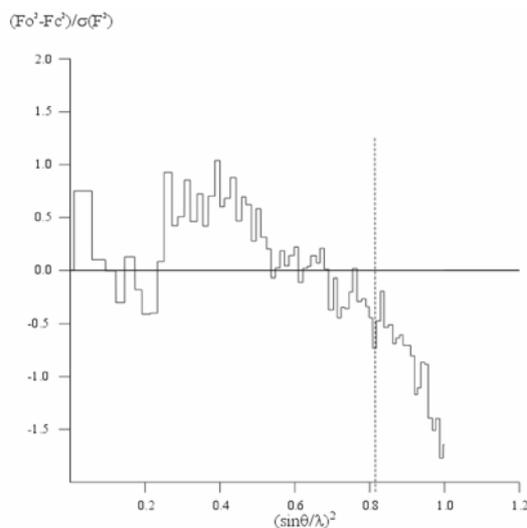


Figure 6 : $(|F_{obs}|^2 - |F_{calc}|^2) / \sigma(|F_{obs}|^2)$ en fonction de $(\sin\theta/\lambda)^2$. La ligne verticale matérialise la limite de résolution utilisée ($0,90 \text{ \AA}^{-1}$) pour l'Etape 4 (affinement multipolaire).

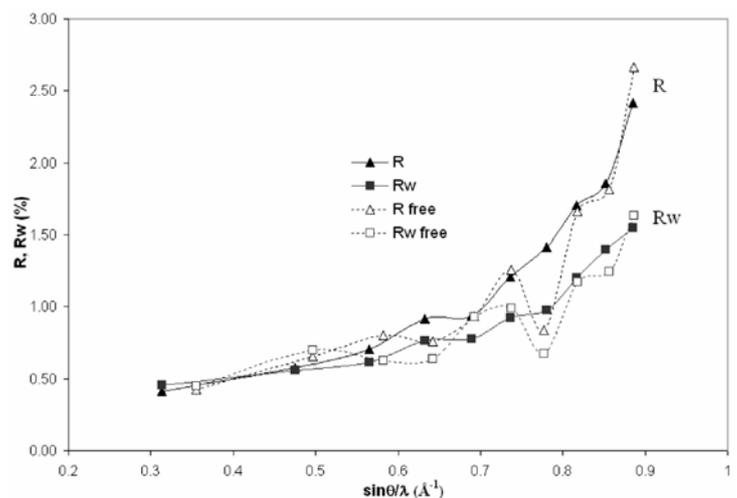


Figure 7 : Indices résiduels à la fin de l'affinement multipolaire (Etape 4) en fonction de la résolution.

- Etape 5 : Affinement Kappa (Coppens *et al.*, 1979) : seuls les paramètres P_v et K sont affinés en partant d'un modèle où les atomes sont placés aux positions déterminées à la fin de l'Etape 4 et où les populations (P_{lm}) des harmoniques sphériques sont fixées à zéro. Les valeurs des paramètres P_v donnent une estimation de la charge q portée par les atomes ($q=N_v-P_v$).

III.2.4) Qualité des affinements

III.2.4.1) Facteurs d'accord

Les facteurs résiduels correspondant aux différentes étapes sont rassemblés dans le Tableau 5. L'amélioration notable apportée par l'utilisation d'un modèle multipolaire prenant en compte la densité de déformation est visible tant sur les facteurs résiduels classiques (Etape 1 $R_w=0,0230$; Etape 4 $R_w=0,0071$) que "free" (Etape 1 $R_{wfree}=0,0235$; Etape 4 $R_{wfree}=0,0073$) calculés sur la même gamme de résolution. Les facteurs résiduels de l'Etape 4 sont particulièrement bas ($R=0,0102$, $R_w=0,0066$) et identiques à ceux calculés sur les 10 % de réflexions exclues des affinements ($R_{free}=0,0103$, $R_{wfree}=0,0067$). L'évolution de ces facteurs résiduels en fonction de la résolution est représentée sur la Figure 7 : R et R_{free} , R_w et R_{wfree} augmentent avec la résolution mais les facteurs d'accord pondérés sont moins dépendants de $\sin\theta/\lambda$ que R et R_{free} (qui atteignent 2,5% à $0,9 \text{ \AA}^{-1}$). Les "Goodness of Fit" classique et "free" suivent des tendances parallèles, diminuant de $\approx 2,25$ à basse résolution pour tendre vers 1,25 à grand angle (tendance aussi visible sur la Figure 6). Ces tendances pourraient traduire :

- Une détérioration de la qualité des données lorsque la résolution augmente.
- Un ajustement non optimal des paramètres du modèle à basse résolution, ce qu'indiquent des différences élevées entre facteurs de structure observés et calculés. Il faut noter toutefois que les facteurs R et R_w sont tout deux très faibles à basse résolution.
- Une sous-estimation des variances des modules des facteurs de structure observés à basse résolution.

Tableau 5 : Facteurs d'accord aux différentes étapes de la stratégie d'affinement

Etape	Gamme de résolution	R	R _w	Gof	No. variables	No. observations
1	sinθ/λ < 0,95 Å ⁻¹	0,0186	0,0230	5,15	181	5553
		0,0171	0,0235	5,12		577
	^a 0,80 Å ⁻¹ < sinθ/λ < 0,95 Å ⁻¹	0,0249	0,0173	1,54	0	2231
		0,0238	0,0173	1,68		233
2	0,80 Å ⁻¹ < sinθ/λ < 0,95 Å ⁻¹	0,0210	0,0133	1,22	145	2231
		0,0191	0,0125	1,21		233
3	sinθ/λ < 0,95 Å ⁻¹	0,0198	0,0266	5,85	37	5553
		0,0182	0,0229	5,00		577
4	sinθ/λ < 0,90 Å ⁻¹	0,0102	0,0066	1,65	510	4725
		0,0103	0,0067	1,58		494
	^a sinθ/λ < 0,95 Å ⁻¹	0,0122	0,0071	1,57	0	5553
		0,0119	0,0073	1,60		577
	^a sinθ/λ < 0,90 Å ⁻¹ et I/σ > 3	0,0082	0,0065	1,59	0	4373
		0,0082	0,0066	1,59		462
5	sinθ/λ < 0,90 Å ⁻¹	0,0153	0,0163	3,88	35	4725
		0,0146	0,0160	3,73		494

^a Calcul des facteurs R sans affinement des variables.

Première ligne : facteurs d'accord à la fin des affinements.

Seconde ligne : facteurs d'accord "free".

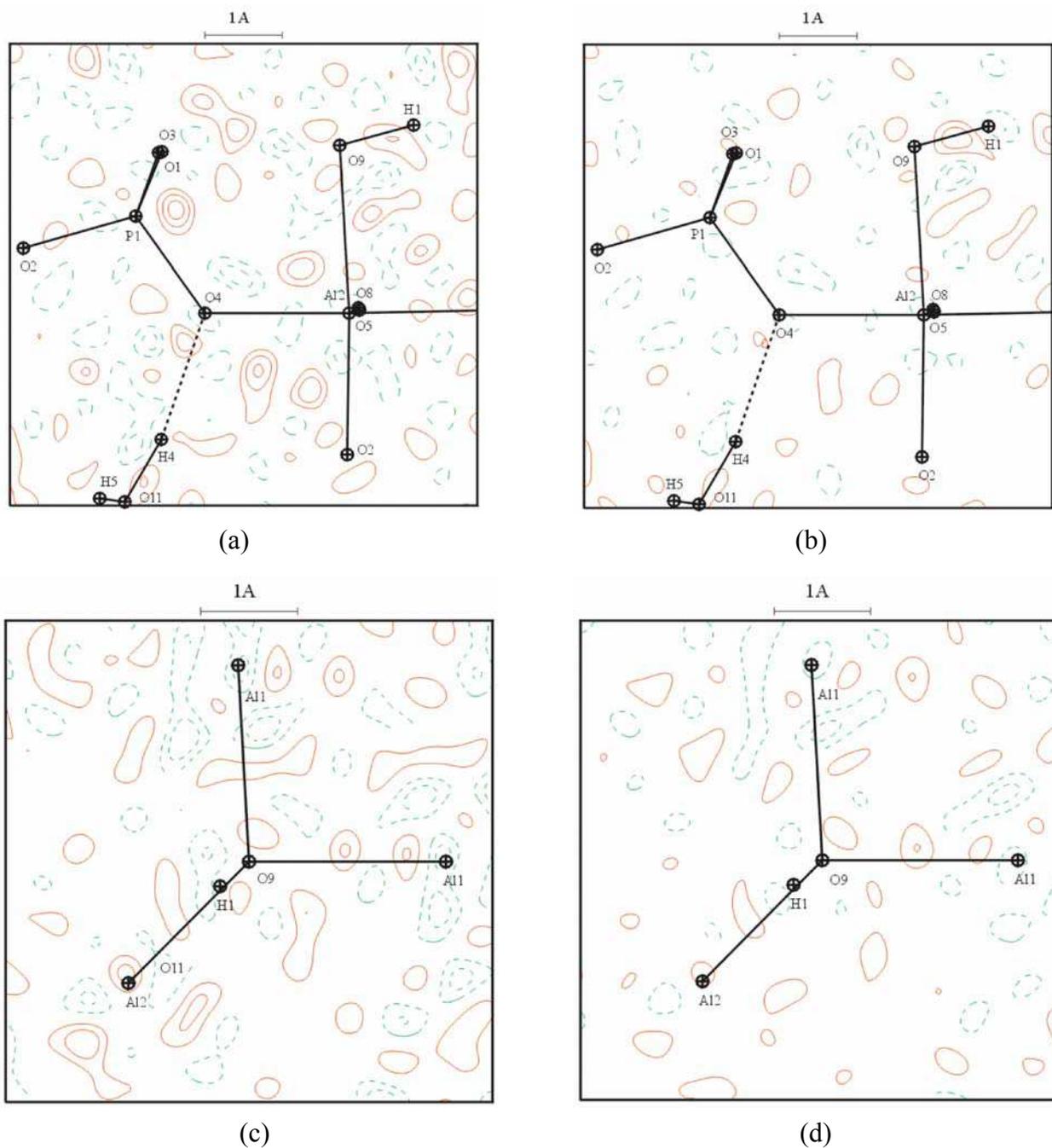
III.2.4.2) Paramètres du modèle et cartes résiduelles

A la fin de l'Etape 4, le paramètre d'extinction est égal à 8,7(5) 10² (37,7 secondes) : 116 réflexions sont légèrement affectées (correction maximale : 5% pour les réflexions -231 et 200). Les variations maximales en fin d'affinement concernent les paramètres de déformation des atomes d'oxygène des molécules d'eau : (Δ/σ)[κ'O] < 0,09 et (Δ/σ)[P₃₃₊O10] < 0,06. Les extrema de la densité résiduelle valent alors ±0,15 à ±0,20 e Å⁻³, distribués de manière aléatoire dans l'unité asymétrique (Figure 8 (a) (c)). En n'utilisant que les réflexions avec I/σ > 3 la hauteur des pics résiduels est réduite à ±0,10 e Å⁻³ (Figure 8 (b)

(d)). L'erreur moyenne maximale $\sigma(\rho) = \frac{\sqrt{\sum_{\vec{H}} (\Delta F(\vec{H}))^2}}{V_{maille}}$ vaut 0,04 e Å⁻³ (I/σ > 0).

La positivité de la densité électronique totale a été vérifiée en échantillonnant l'unité asymétrique avec un pas de 0,04 Å : bien qu'aucune contrainte de positivité n'ait été imposée, la densité totale minimale n'est que de -1.5 10⁻³ e Å⁻³, valeur nettement inférieure à σ(ρ).

Cette zone de densité électronique négative se situe environ à 1 Å derrière l'atome H1 dans la direction O9→H1 du groupe hydroxyle.



Les fonctions radiales centrées sur l'atome O9 du groupement hydroxyle sont particulièrement étendues ($\kappa'\zeta=2,00(5)$ bohr⁻¹) par rapport aux autres atomes d'oxygène ($3,2 \pm 0,1$ bohr⁻¹). Cependant les cartes résiduelles autour de O9 (Figure 8) ne montrent pas de résidus significatifs, à part éventuellement dans la zone de la liaison O9-H1. Cette différence d'extension spatiale est à relier aux différences de distances de liaison entre les oxygènes pontants et O9 (Tableau 6, paragraphe III.3.1).

III.2.4.3) Déplacements atomiques

Les valeurs des paramètres de déplacements atomiques sont reportées dans les Tableaux AIII.1 et AIII.2 de l'Annexe. Les atomes de même nature chimique ont des déplacements atomiques équivalents (Fischer & Tillmanns, 1988) très similaires (P : $0,0028(\pm 1)$ Å², Al : $0,0032(\pm 1)$ Å², O_{P-O-Al} : $0,0045(\pm 4)$ Å²). Les atomes de phosphore et d'aluminium ont des déplacements atomiques plus faibles et plus isotropes que les atomes d'oxygène pontants, en accord avec la haute symétrie approchée de leurs sites et leurs nombres atomiques plus élevés. Comparativement, les atomes d'oxygène des molécules d'eau ont des déplacements atomiques encore plus importants, O11 ($U_{\text{eq}}=0,00893(4)$ Å²) étant plus affecté que O10 ($U_{\text{eq}}=0,00683(4)$ Å²) lié à Al2. Pour chaque couple d'atomes impliqués dans une liaison (excepté les atomes d'hydrogène), un test de liaison rigide (Hirshfeld, 1976) donne des différences de déplacements quadratiques moyens le long des vecteurs interatomiques inférieurs à 3.10^{-4} Å², excepté pour les liaisons impliquant le groupe hydroxyle O9H1 (Al1,2-O9 : 15.10^{-4} Å²) et la liaison Al2-O2 (13.10^{-4} Å²). Ces écarts s'expliquent d'une part par les distances Al-O9 particulièrement longues et par la différence de masse molaire entre Al et O, et d'autre part par le fait que O2 présente l'angle de rotule (P1-O2-Al2) le plus important (Tableau 6, paragraphe III.3.1).

Les déplacements atomiques équivalents issus de l'expérience menée à température ambiante (293K) sont sensiblement proportionnels à ceux obtenus précédemment (115K), le coefficient de proportionnalité étant voisin du rapport des températures ($293/115=2,5$; $U_{\text{eq}}[293]/U_{\text{eq}}[115]$: P, Al, O11=2,5; O, N=2,1 - 2,3). Ceci est en accord avec la loi de Debye qui prévoit à haute température une dépendance linéaire des déplacements quadratiques moyens atomiques en fonction de la température (Willis & Prior, 1975).

Les faibles valeurs des déplacements atomiques à la température de 115K et leurs dépendances en fonction de la température indiquent que ces déplacements sont de nature

thermique et qu'un désordre statique, s'il existe, est très limité. Ces observations sont en faveur d'une bonne modélisation de la densité électronique de déformation.

Conclusions

L'ensemble de ces observations reflète la très bonne qualité des données collectées et de l'ajustement des paramètres du modèle utilisé et de sa pertinence. Les comportements en fonction de la résolution des facteurs d'accord et du "*Goodness of Fit*" traduisent plus une détérioration de la qualité des données à haute résolution et une sous-estimation des écarts types des modules des facteurs de structure à basse résolution qu'une incomplétude du modèle utilisé. Il faut noter que les paramètres décrivant les atomes d'hydrogène ne sont pas issus d'un affinement à partir de données de diffraction de neutron et que par conséquent ils ne sont probablement pas optimaux.

Les coordonnées fractionnaires, les paramètres de déplacement atomique et de déformation en fin d'affinement multipolaire (Etape 4) sont reportés dans les Tableaux AIII.1 à AIII.4 de l'Annexe.

III.3) Résultats: analyse de la densité de charge

III.3.1) Structure cristalline

Les distances et angles de liaison obtenus à la fin de l'affinement multipolaire (Etape 4) sont reportés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Distances interatomiques et angles de liaisons

Distances interatomiques (Å)							
P1-O1	1,5410(2)	P2-O5	1,5326(2)	A11-O1	1,8721(3)	A12-O2	1,8485(2)
P1-O2	1,5101(2)	P2-O6	1,5461(2)	A11-O3	1,8716(3)	A12-O4	1,8590(2)
P1-O3	1,5498(2)	P2-O7	1,5293(2)	A11-O6	1,8567(2)	A12-O5	1,8330(2)
P1-O4	1,5433(2)	P2-O8	1,5204(2)	A11-O7	1,8342(2)	A12-O8	1,8254(2)
				A11-O9	2,0300(3)	A12-O9	2,1886(3)
<P1-O>	1,54(±2) *	<P2-O>	1,53(±1)	A11-O9	2,0479(3)	A12-O10	1,9415(3)
				<A11-O _P >	1,86(±2)	<A12-O _P >	1,84(±2)
				<A11-O _H >	2,039(±9)	<A12-O _H >	2,1(±1)
				<A11-O>	1,9(±1)	<A12-O>	1,9(±2)
O9-H1	0,987(5)	O10-H2	0,959(5)	O11-H4	0,957(4)	N-H6	0,999(4)
		O10-H3	0,958(4)	O11-H5	0,953(4)	N-H7	0,999(4)
						N-H8	0,998(4)
						N-H9	0,998(4)
Angles de liaison (°)							
O1-P1-O2	112,36(1)	O5-P2-O6	109,22(1)	O1-A11-O7	91,20(1)	O9-A11-O9	86,85(1)
O1-P1-O3	109,53(1)	O5-P2-O7	111,34(1)	O1-A11-O9	84,92(1)	O3-A11-O9	84,52(1)
O1-P1-O4	109,19(1)	O5-P2-O8	107,60(1)	O1-A11-O3	166,58(1)	O7-A11-O6	87,02(1)
O2-P1-O3	108,10(1)	O6-P2-O7	108,05(1)	O1-A11-O9	85,29(1)	O6-A11-O3	93,54(1)
O2-P1-O4	109,09(1)	O6-P2-O8	109,14(1)	O7-A11-O9	176,02(1)	O6-A11-O1	96,82(1)
O3-P1-O4	108,50(1)	O7-P2-O8	111,47(1)	O7-A11-O3	97,86(1)	O6-A11-O9	94,32(1)
				O7-A11-O9	91,94(1)	O6-A11-O9	177,66(1)
<O-P1-O>	109(±2)	<O-P2-O>	109(±2)	O9-A11-O3	85,81(1)		
				<O-A11-O>	90(±7)		
				<O-A11-O>	173(±6)		
A11-O9-A11	93,15(1)	H6-N-H7	108,7(3)	O4-A12-O9	86,86(1)	O2-A12-O8	93,52(1)
A11-O9-A12	124,63(1)	H6-N-H8	110,4(4)	O4-A12-O10	178,32(1)	O5-A12-O2	90,03(1)
A12-O9-A11	123,19(1)	H6-N-H9	106,3(3)	O4-A12-O2	89,26(1)	O5-A12-O4	93,74(1)
A11-O9-H1	107,6(3)	H7-N-H8	114,1(3)	O4-A12-O8	94,20(1)	O5-A12-O10	87,40(1)
A12-O9-H1	102,2(3)	H7-N-H9	112,5(3)	O9-A12-O10	91,98(1)	O8-A12-O5	171,34(1)
H1-O9-A11	104,2(2)	H8-N-H9	104,5(3)	O9-A12-O2	174,81(1)	O5-A12-O9	86,79(1)
				O9-A12-O8	90,20(1)	O10-A12-O8	84,59(1)
<X-O9-X'>	109(±16)	<H-N-H>	109(±5)	O10-A12-O2	91,97(1)		
				<O-A12-O>	90(±5)		
				<O-A12-O>	175(±3)		
A12-O10-H2	116,7(3)			P1-O1-A11	126,33(1)	P1-O2-A12	157,12(1)
A12-O10-H3	131,6(2)			P1-O3-A11	126,34(1)	P1-O4-A12	125,24(1)
H2-O10-H3	109,2(4)			P2-O5-A12	140,35(1)	P2-O6-A11	133,18(1)
H4-O11-H5	107,6(3)			P2-O7-A11	134,80(1)	P2-O8-A12	146,64(1)

* Valeur moyenne et demi amplitude de variation entre parenthèses.

III.3.1.1) Coordination des atomes de phosphore et d'aluminium

Les tétraèdres PO_4 sont réguliers ($\langle \text{P-O} \rangle = 1,54 (\pm 2) \text{ \AA}$, $\langle \text{O-P-O} \rangle = 109 (\pm 2)^\circ$). Les octaèdres AlO_6 présentent des distances de liaisons Al-O très disparates (de 1,82 à 2,19 \AA) et des angles déviant de leur valeurs idéales ($\pm 7^\circ$), s'expliquant par les natures différentes des atomes d'oxygène : l'ensemble des distances de liaison Al-O_{P-O-Al} est assez homogène ($\pm 0,02 \text{ \AA}$) tandis que les liaisons Al-O longues sont associées aux atomes d'oxygène de la molécule d'eau w10 ou du groupement hydroxyle O9H1.

Les distances P-O sont corrélées aux angles Al-O-P : plus ces angles sont ouverts, plus la distance P-O est petite. (Figure 9). La même observation est faite avec les distances Al-O, bien que O2 semble se démarquer significativement de la tendance générale. Il faut noter que O2 est engagé dans la liaison P-O la plus courte. Ces tendances sont similaires à celles observées par Hill & Gibbs (Hill & Gibbs, 1979) sur des silicates, aluminates et phosphates.

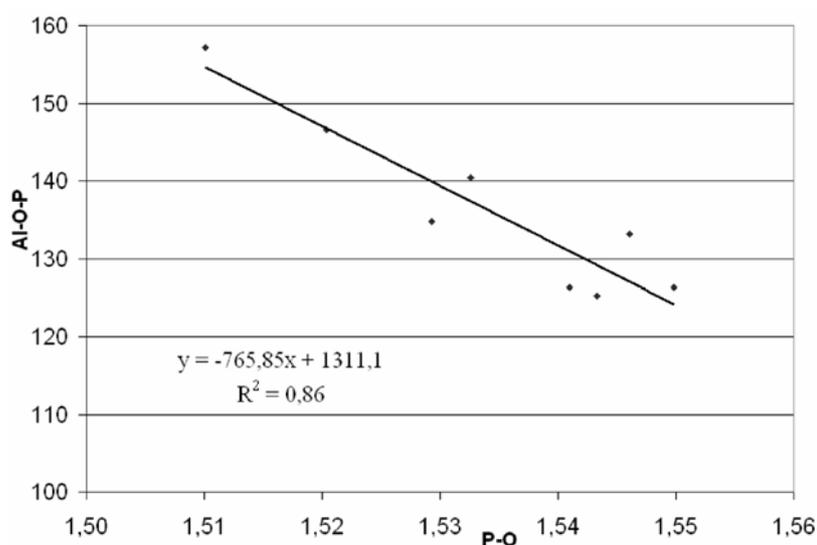


Figure 9 : Angles Al-O-P ($^\circ$) en fonction des distances P-O (\AA). La droite de régression linéaire est superposée au nuage de points. $\sigma(\text{P-O}) = 0,0002 \text{ \AA}$, $\sigma(\text{Al-O-P}) = 0,01^\circ$.

Les distributions de distances aux atomes d'oxygène en fonction de la nature de ces derniers sont également observées dans d'autres structures. Le Tableau 7 résume des caractéristiques structurales de composés isotypiques avec $\text{AlPO}_4\text{-15}$ (possédant la même charpente tridimensionnelle dans laquelle le cation en coordination octaédrique Al^{3+} et / ou le

cation compensateur de charge NH_4^+ sont remplacés par d'autres entités (Al, Fe, Ga (notées M), et K, Rb respectivement) ([1] à [4])) et d'autres phosphates ([5] à [7]).

Il est à noter que les distances P-O les plus courtes (longues) dans AlPO_4 -15 sont aussi les plus courtes (longues) dans les structures isotypiques [1] à [3], notamment P1-O2 ([1] : 1,518 Å; [2] : 1,512 Å; [3] : 1,515 Å; [4] : 1,510 Å).

Pour chaque structure, les distances M-O_P (où O_P sont les atomes d'oxygène pontants M-O-P) sont très peu dispersées ($\pm 0,03$ Å). Dans les structures isotypiques les distances M-O_H sont très nettement supérieures aux distances M-O_P et les distances M-O_{H₂O} sont intermédiaires ([1] à [4]).

La distinction en fonction de la nature des atomes d'oxygène n'est pas mise en évidence dans les structures de type Variscite et Metavariscite. En effet, dans ces composés deux molécules d'eau en position *cis* sont liées à un même atome d'aluminium (ou de gallium) : leurs atomes d'oxygène présentent pourtant des distances au cation central significativement différentes, la plus courte ne se distinguant pas des distances interatomiques M-O_P.

Tableau 7 : Structures apparentées à AlPO_4 -15

No.	Structures isotypiques (M=Al, Fe, Ga)		* M-O _P (Å)	M-O _H (Å)
[1]	Dick & Zeiske, 1997	$\text{K}[\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$	1,94-1,98	2,10-2,17
[2]	Loiseau & Férey, 1994	$\text{NH}_4[\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$	1,90-1,94	2,01-2,16
[3]	Beitone <i>et al.</i> , 2002	$\text{Rb}[\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$	1,91-1,94	2,02-2,16
[4]	Cette étude	$\text{NH}_4[\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$	1,83-1,87	2,03-2,19
Variscite (<i>Pbca</i>)				
[5]	Knierp <i>et al.</i> , 1977	$\text{AlPO}_4.2\text{H}_2\text{O}$	1,86-1,90	1,91-1,96
[6]	Loiseau <i>et al.</i> , 1998	$\text{GaPO}_4.2\text{H}_2\text{O}$	1,92-1,97	1,97-2,04
Metavariscite (<i>P2₁/n</i>)				
[7]	Knierp & Mootz, 1973	$\text{AlPO}_4.2\text{H}_2\text{O}$	1,86-1,89	1,89-1,95

* M=Fe, Ga, Al; O_P : oxygène pontant M-O-P.

III.3.1.2) Contacts H ... O

Les contacts H ... O, au nombre de 23 pour une distance maximale de dénombrement de 2,7 Å (Tableau 8), se répartissent en deux classes : 9 contacts ont des distances H ... O comprises entre 1,76 et 2,08 Å et sont associés à des angles O ... H-X (X=O,N) supérieurs à 152 °; les 14 contacts restants ont une distance H ... O supérieure à 2,38 Å et ont des angles H ... O-X inférieurs à 123 °. Il est à noter également qu'il existe des contacts courts entre les atomes d'hydrogène des deux molécules d'eau: $d(\text{H}_2 \dots \text{H}_5)=2,07$ Å; $d(\text{H}_2 \dots \text{H}_5)=2,14$ Å). Ces contacts géométriques seront caractérisés ultérieurement à l'aide de l'analyse de la topologie de la densité électronique totale.

Tableau 8 : Liste des 23 contacts D-H .. A avec une distance H .. A < 2,7 Å

Atome O	Contact D-H .. A	H .. A (Å)	D .. A	D-H .. A (°)
O1	N-H8 .. O1	1,815(4)	2,7950(4)	166,2(3)
	O9-H1 .. O1	2,386(4)	2,6588(3)	94,9(4)
O2	N-H6 .. O2	2,488(4)	3,0216(4)	113,0(3)
	O11-H4 .. O2	2,488(5)	3,0437(4)	116,9(3)
	N-H7 .. O2	2,659(4)	3,0216(4)	101,6(4)
O3	N-H7 .. O3	1,883(4)	2,8564(4)	163,9(3)
	O9-H1 .. O3	2,428(5)	2,6586(4)	92,4(4)
O4	O11-H4 .. O4	1,882(4)	2,8147(4)	164,2(4)
	N-H9 .. O4	2,005(4)	2,9298(4)	152,9(3)
O5	N-H6 .. O5	1,869(4)	2,8615(4)	172,1(4)
O6	O10-H3 .. O6	1,901(4)	2,8230(4)	160,7(3)
	O11-H5 .. O6	2,071(4)	2,9816(4)	159,5(3)
O7	O10-H3 .. O7	2,485(4)	3,1074(4)	122,6(3)
	N-H8 .. O7	2,565(4)	3,1635(4)	118,3(3)
	O11-H5 .. O7	2,664(4)	3,2499(4)	120,3(4)
O8	O10-H2 .. O8	2,481(5)	2,5364(3)	82,2(4)
	N-H6 .. O8	2,654(4)	3,1481(4)	110,7(4)
	O11-H5 .. O8	2,626(4)	3,0930(4)	110,7(4)
O10	O10-H2 .. O10	2,601(4)	3,1050(4)	113,1(4)
	O9-H1 .. O10	2,651(5)	2,9754(4)	99,4(4)
	O11-H5 .. O10	2,684(4)	2,8511(4)	90,2(4)
O11	O10-H2 .. O11	1,758(5)	2,7013(4)	167,2(4)
	O9-H1 .. O11	2,037(5)	3,0190(4)	172,9(4)

III.3.2) Densité de déformation

La densité de déformation (Chapitre II) est couramment utilisée pour mettre en évidence la redistribution de la densité électronique due aux interactions entre atomes. Dans la majorité des cas (des contre exemples sont reportés dans Dunitz & Seiler, 1983; Spackman & Maslen, 1985), une interaction covalente (liaison C-C) est caractérisée par une déformation positive au centre de la liaison, ce maximum étant déplacé vers l'atome le plus électronégatif dans le cas d'une liaison hétéro atomique (Tsirelson *et al.*, 1990).

III.3.2.1) Plans P-O-Al

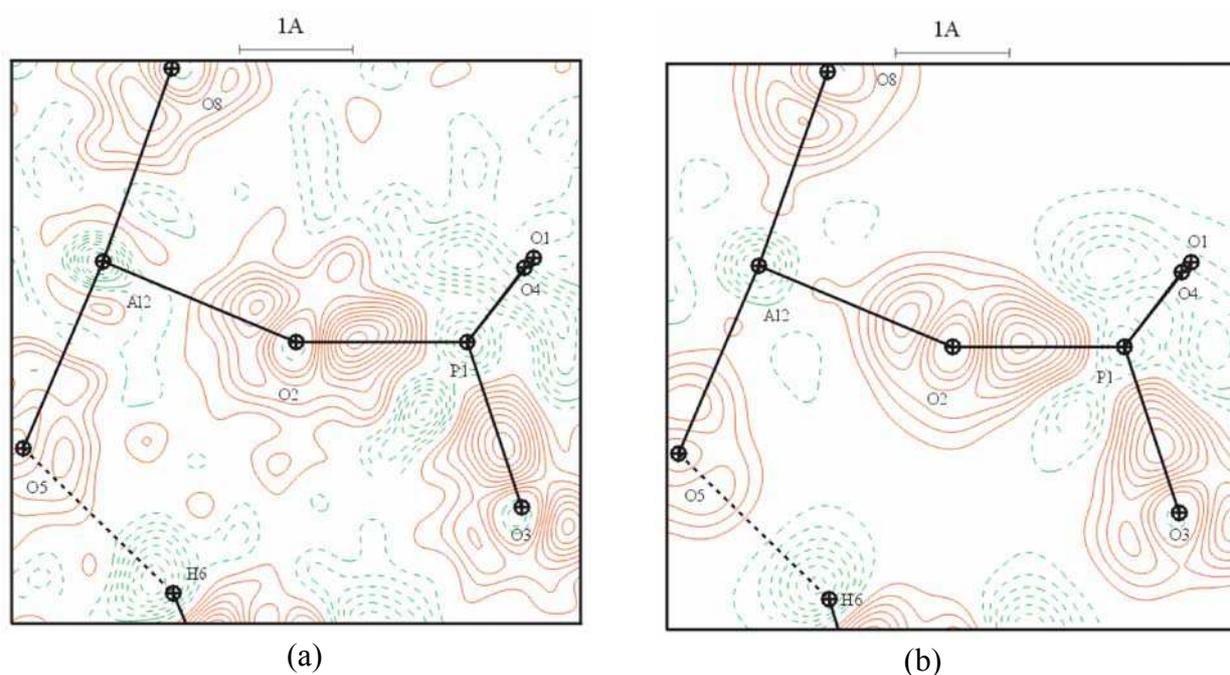


Figure 10 : Plan Al2-O2-P1. (a) Carte de déformation dynamique expérimentale ($I/\sigma > 0$, $\sin\theta/\lambda < 0,90 \text{ \AA}^{-1}$). (b) Carte de déformation dynamique modèle. Cotes des atomes (Å) : O3 : -0,02; O8 : -0,04; H6 : 0,02; O5 : 0,29. Contours identiques à ceux de la Figure 5.

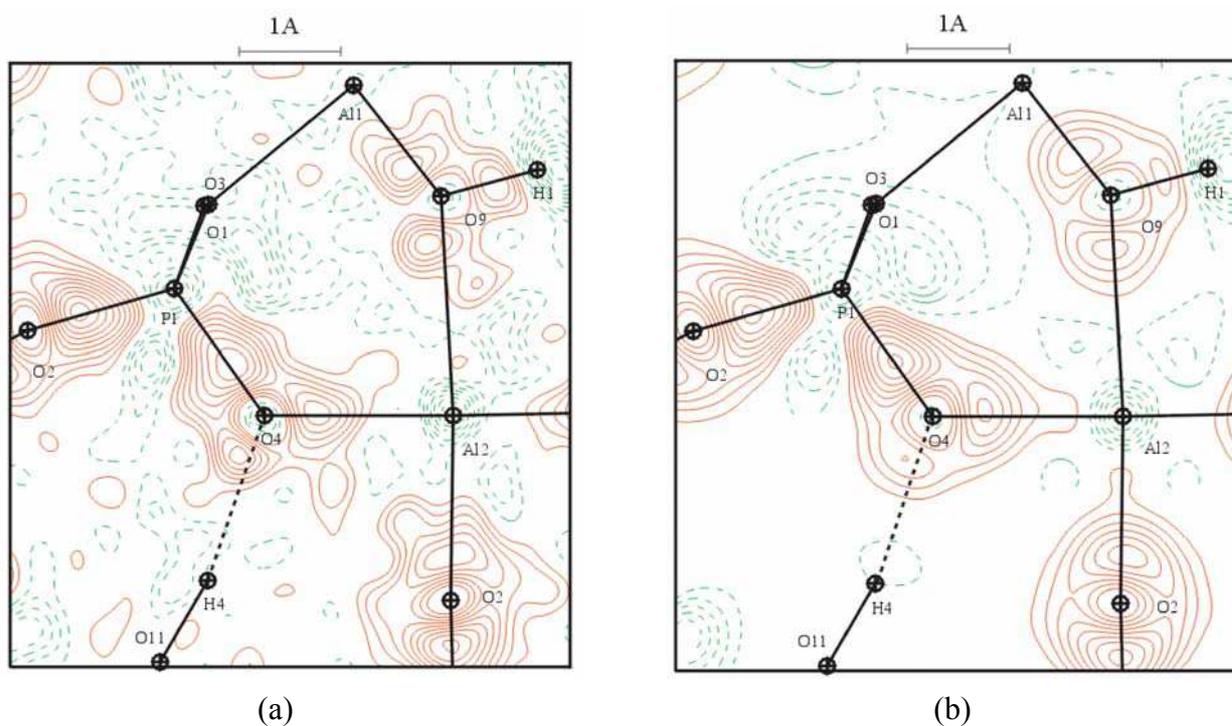


Figure 11 : Plan P1-O4-Al2. (a) Carte de déformation dynamique expérimentale ($I/\sigma > 0$, $\sin\theta/\lambda < 0,90 \text{ \AA}^{-1}$). (b) Carte de déformation dynamique modèle. Cotes des atomes (Å) : O9, H1, O2 < 0,10; H4 : 0,71; Al1 : -1,45. Contours identiques à ceux de la Figure 5.

Les huit plans P-O-Al présentent des densités de déformation dynamique modèle très similaires ($\pm 0,05 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$) dans les zones des liaisons P-O et Al-O ($0,45 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ et $0,30 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ respectivement, Figures 10 et 11 (b)). Les densités de déformation statiques correspondantes (non représentées) sont très similaires, les pics de déformation étant légèrement supérieurs de $\sim 0,05 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ au maximum. Ces caractéristiques sont également clairement visibles sur les cartes de déformation dynamique expérimentale (Figures 10 et 11 (a)). Comme cela a été observé dans des études précédentes (Tsirelson *et al.*, 1990), les pics de déformation sont plus proches des atomes d'oxygène dans les liaisons Al-O que dans les liaisons P-O, en accord avec un schéma classique où la liaison Al-O est plus ionique que la liaison P-O.

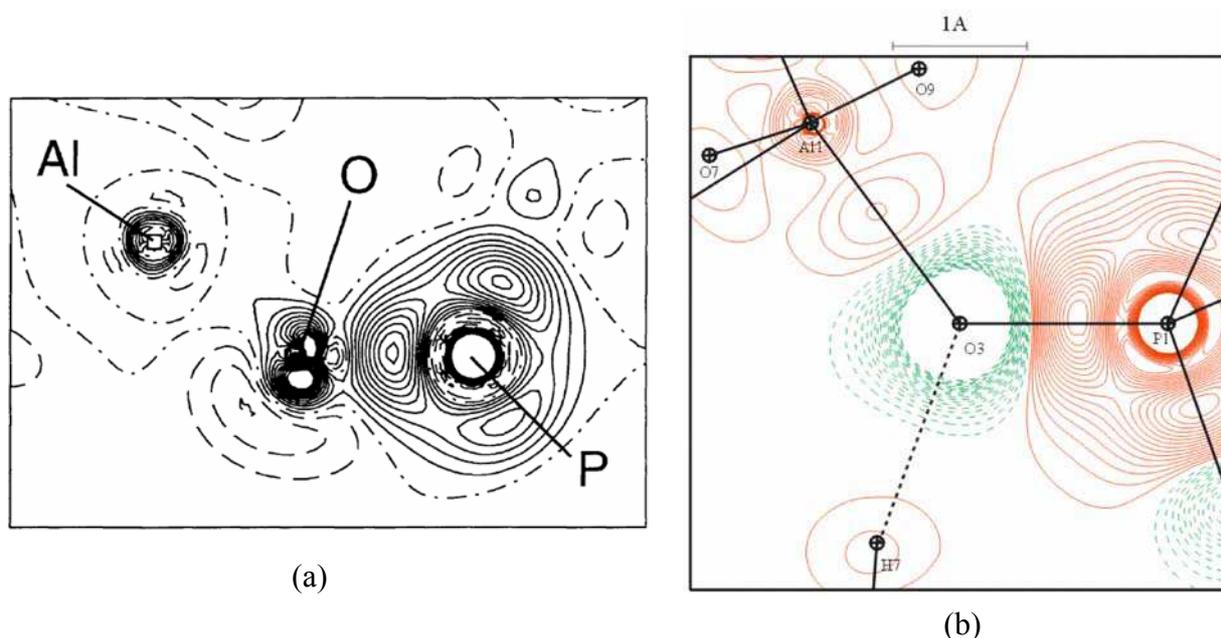


Figure 12 : Différences entre densités totales et superpositions d'ions formels. (a) berlinite (Corà *et al.*, 2001). Contours non spécifiés. (b) AlPO₄-15, plan Al1-O3-P1 (cette étude : résultat de l'affinement multipolaire). Contours identiques à ceux de la Figure 5.

Ces caractéristiques de la densité de déformation sont aussi observées par exemple dans la berlinite (Schwarzenbach & Thong, 1979; Porcher *et al.*, 2003). Dans leur étude par calculs théoriques de ce dernier composé, Corà *et al.* (Corà *et al.*, 2001) ont calculé une carte de déformation (Figure 12 (a)) dans laquelle l'état de référence soustrait à la densité totale est construit par la superposition de densités d'ions formels : la densité de déformation dans la liaison Al-O est négligeable et celle dans la liaison P-O très importante, ce qui conduit Corà *et al.* à conclure que les liaisons Al-O et P-O sont respectivement de nature ionique et covalente. Afin de déterminer si cette observation est due à l'état de référence choisi, nous avons calculé pour AlPO₄-15 une carte de déformation statique (Figure 12, (b)) pour laquelle l'état de

référence est une superposition d'ions formels isolés ($P_v(P,Al)=0$, $P_v(O)=8$) qui approxime la référence utilisée par Corà *et al.* : la différence de déformation dans les liaisons Al-O et P-O est exacerbée par rapport au cas où la référence est composée d'atomes indépendants (Figures 10 et 11 (b)) mais une densité de déformation faible subsiste dans la liaison Al-O. Il faut noter dans la comparaison des résultats de Corà *et al.* et de notre étude que les atomes d'aluminium ont des coordinations différentes (tétraédrique et octaédrique respectivement) ce qui résulte en des distances de liaison différentes (1,73 Å et 1,85 Å respectivement), influençant la nature de celles-ci.

Le choix de l'état de référence des cartes de déformation est donc important pour la discussion de la nature des interactions interatomiques, les atomes indépendants donnant des caractères entre Al-O et P-O plus similaires que ce qui est suggéré par l'utilisation d'ions formels.

III.3.2.2) Plans Al-O-Al

L'environnement local du groupe hydroxyle est représenté sur la Figure 13. Les deux plans inéquivalents Al1-O9-Al2 présentent des déformations statiques très similaires ($0,25 \text{ e } \text{Å}^{-3}$) quelles que soient les distances Al-O (2,03 à 2,19 Å) (Figure 14).

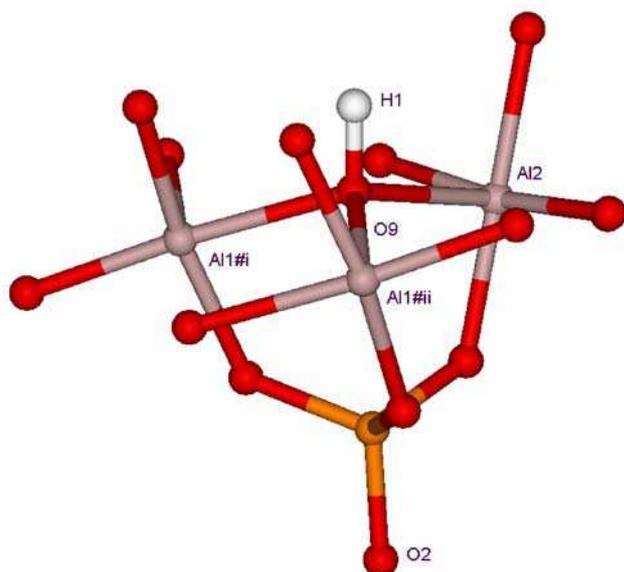


Figure 13 : Environnement local du groupe hydroxyle O9H1. Les distances interatomiques sont (Å) : O9-Al1#i = 2,03; O9-Al1#ii = 2,05; O9-Al2 = 2,19.

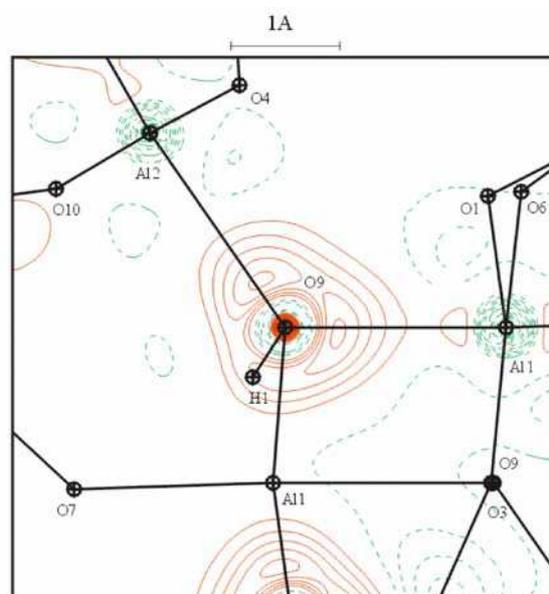


Figure 14 : Carte de déformation statique dans le plan Al2-O9-Al1. Contours identiques à ceux de la Figure 5.

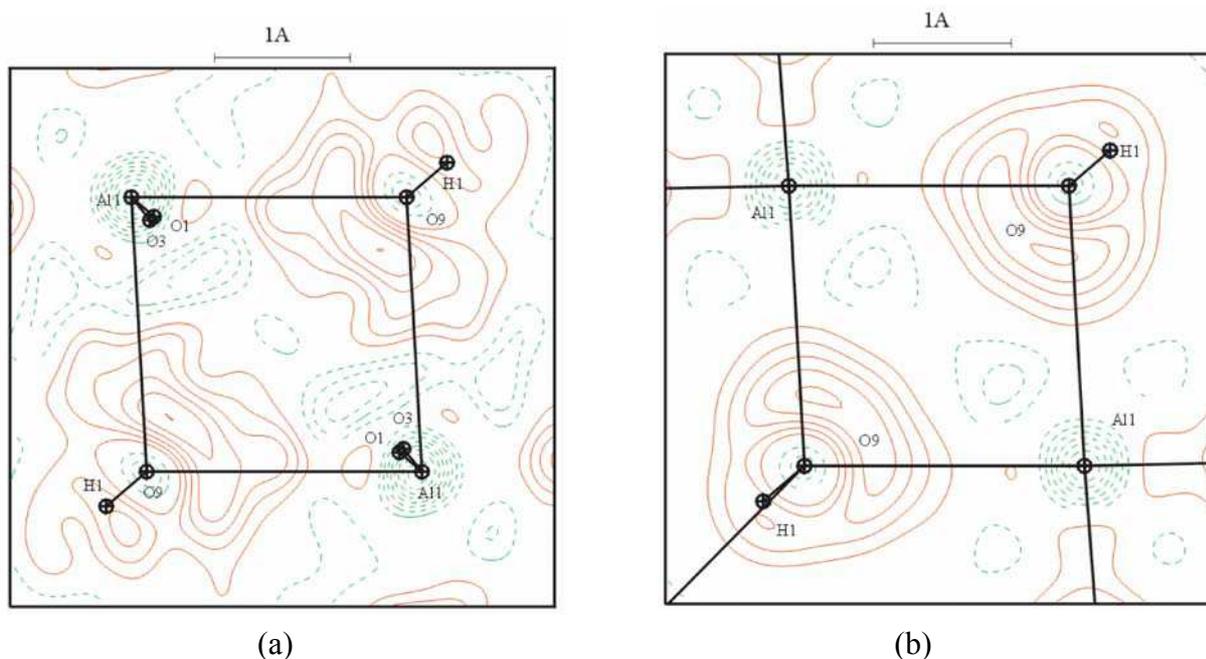


Figure 15 : Plan A11-O9-A11. (a) Carte de déformation dynamique expérimentale ($I/\sigma > 0$, $\sin\theta/\lambda < 0,90 \text{ \AA}^{-1}$). (b) Carte de déformation dynamique modèle. Contours identiques à ceux de la Figure 5.

Contrairement à ces plans, ni la carte de déformation expérimentale ni celle de déformation dynamique modèle ne présentent de maxima distincts dans les liaisons Al-O du plan A11-O9-A11 (Figure 15). La forme diffuse en "banane" observée dans ce plan est similaire à celle reportée dans l'étude du spodumène α où un atome d'oxygène a un angle de rotule fermé (Al-O-Al = 101°) (Kuntzinger, 1999). Cette caractéristique est à relier au fait que l'angle A11-O9-A11 est très fermé (93°) en comparaison aux angles A11-O9-A12 (125° et 123°).

III.3.2.3) Atomes d'oxygène et contacts H ... O

Les densités de déformation autour des atomes d'oxygène dépendent fortement de l'environnement de ces atomes. Les contacts les plus courts (Tableau 8) s'accompagnent d'une polarisation de la densité de valence des atomes d'oxygène en direction des atomes d'hydrogène comme le montrent par exemple les Figures 10 et 11 (H4 est proche voisin de O4 ($d(\text{O4} \dots \text{H4}) = 1,88 \text{ \AA}$) et H4 et H6 sont premiers voisins de O2 ($d(\text{O2} \dots \text{H4}, 6) = 2,49 \text{ \AA}$). Les paires libres des atomes d'oxygène, qui sont clairement résolues pour les angles de rotule P-O-Al inférieurs à 135° et pour les atomes engagés dans des contacts courts avec des atomes d'hydrogène (O1, O3, O4, O5, O6, O11), sont beaucoup plus diffuses lorsque l'angle de rotule est plus large (O2, O8) et / ou que les contacts avec les atomes d'hydrogène sont plus longs (O7).

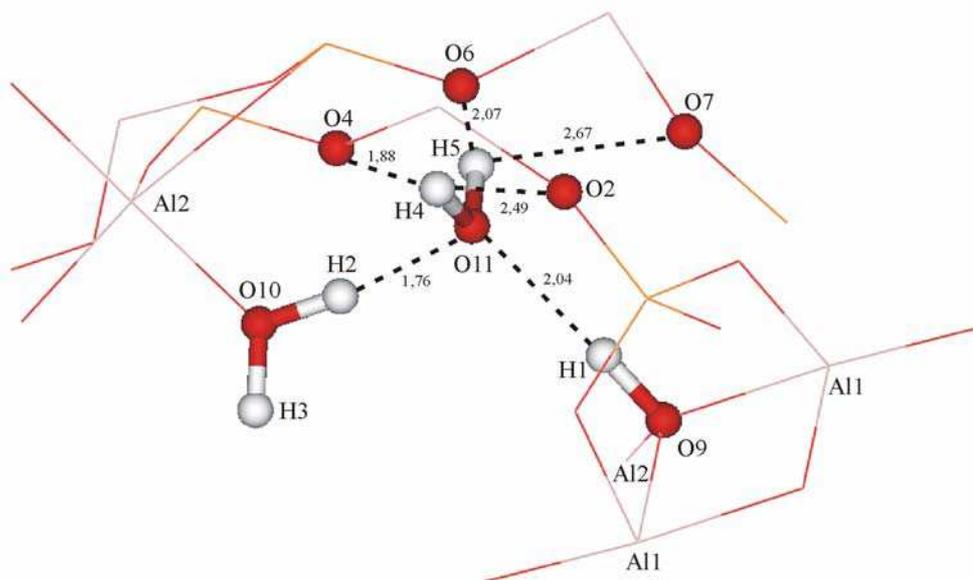


Figure 16 : Environnement local des molécules d'eau w_{11} et w_{10} . Les contacts H ... O impliquant w_{11} sont indiqués (traits pointillés, distances interatomiques en Å).

Ainsi, la déformation autour de l'atome O11 qui est à la fois impliqué avec H2 dans le plus court contact ($d(\text{O11} \dots \text{H2}) = 1,76 \text{ \AA}$) et avec H1 ($d(\text{O11} \dots \text{H1}) = 2,04 \text{ \AA}$) (Figure 16) est fortement marquée (Figure 17 (a)). *A contrario*, l'atome O10 présente un unique lobe de déformation positive clairement dirigé vers Al2 auquel il est lié (Figure 17 (b)).

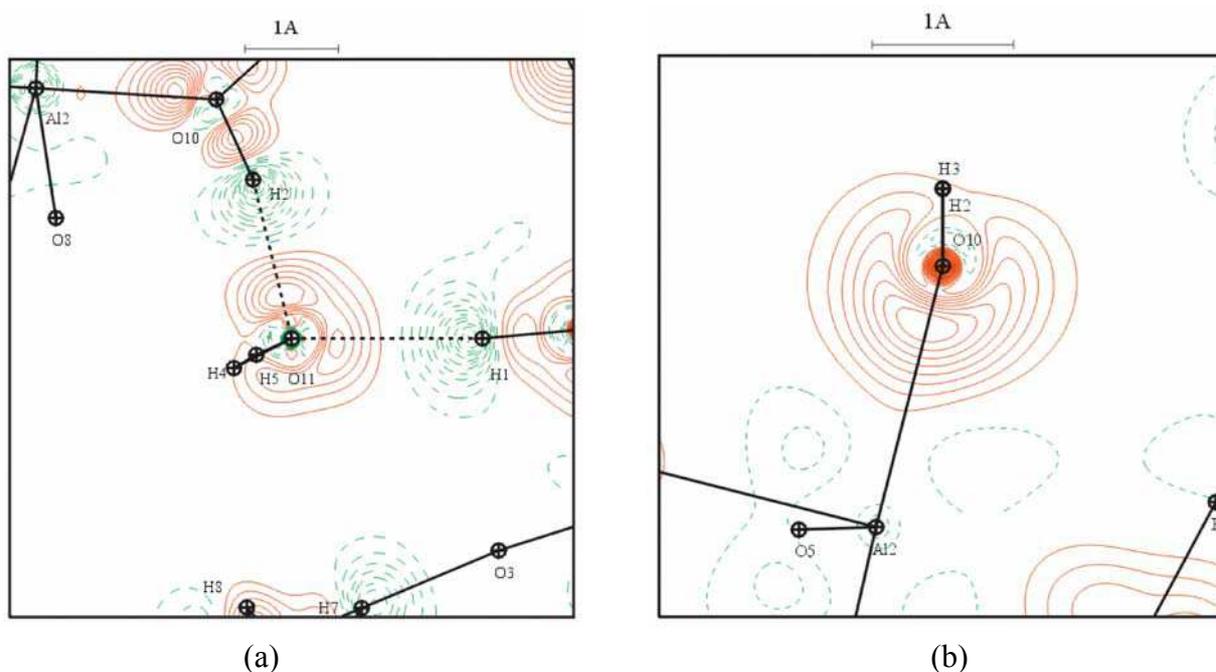


Figure 17 : Cartes de déformation statique. (a) Plan H2 .. O11 .. H1. (b) Plan bissecteur de l'angle H2-O10-H3. Al2 est 0,26 Å en dehors de ce plan. Contours identiques à ceux la Figure 5.

III.3.3) Analyse de la topologie de la densité électronique

La théorie des Atomes dans les Molécules ('AIM' *Atoms in Molecules*) (Bader, 1990) a été utilisée pour caractériser les interactions entre atomes dans $\text{AlPO}_4\text{-15}$. Cette analyse de la topologie de la densité électronique a été effectuée sur la densité issue du modèle multipolaire mais aussi pour le procrystal, modèle ayant moins de sens physique puisque construit par la superposition des atomes libres sphériques placés aux positions obtenues à l'issue de l'affinement multipolaire. La méthodologie ainsi que la signification des diverses notations sont données dans le Chapitre II. Les erreurs sur les propriétés topologiques ne sont pas calculées, mais sont évaluées à 0,01 Å pour les positions des points critiques, 0,01 e Å⁻³ pour la densité électronique aux points critiques et 10% de leurs valeurs pour les courbures et le Laplacien.

III.3.3.1) Modèle multipolaire

Les caractéristiques des points critiques de liaison (3,-1) (BCP *Bond Critical Point*) sont reportées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Caractéristiques des points critiques de liaison (3,-1) issues du modèle multipolaire

Atomes 1-2	d ₁ (Å)	d ₂ (Å)	d(1-2) (Å)	$\nabla^2\rho(r_{cp})$ (e Å ⁻³)	$\rho(r_{cp})$ (e Å ⁻³)	ε	λ_3 (e Å ⁻⁵)	λ_2 (e Å ⁻⁵)	λ_1 (e Å ⁻⁵)	$(\lambda_1+\lambda_2)/2$ (e Å ⁻⁵)	$ \lambda_1+\lambda_2 /$ $(2\times\lambda_3)$
P1-O1	0,64	0,91	1,5410(2)	6,4	1,55	0,06	29,7	-11,3	-12,0	-11,7	0,39
P1-O2	0,63	0,88	1,5101(2)	8,4	1,67	0,05	33,3	-12,2	-12,8	-12,5	0,38
P1-O3	0,64	0,91	1,5498(2)	4,6	1,55	0,06	27,4	-11,1	-11,1	-11,1	0,41
P1-O4	0,64	0,91	1,5433(2)	3,4	1,61	0,04	27,7	-11,9	-12,4	-12,2	0,44
P2-O5	0,63	0,90	1,5326(2)	6,8	1,59	0,04	30,6	-11,6	-12,1	-11,9	0,39
P2-O6	0,64	0,91	1,5461(2)	5,0	1,57	0,03	28,7	-11,7	-12,0	-11,9	0,41
P2-O7	0,63	0,90	1,5293(2)	6,2	1,62	0,05	30,0	-11,7	-12,2	-12,0	0,40
P2-O8	0,63	0,89	1,5204(2)	8,2	1,63	0,06	32,8	-12,0	-12,7	-12,4	0,38
A11-O1	0,80	1,07	1,8721(3)	5,9	0,53	0,05	13,1	-3,6	-3,7	-3,7	0,28
A11-O3	0,80	1,07	1,8716(3)	6,8	0,50	0,03	13,7	-3,4	-3,5	-3,5	0,25
A11-O6	0,80	1,06	1,8567(2)	6,7	0,53	0,14	14,1	-3,5	-4,0	-3,8	0,27
A11-O7	0,80	1,06	1,8342(2)	7,0	0,56	0,09	14,9	-3,8	-4,1	-4,0	0,27
A11-O9	0,86	1,17	2,0300(3)	2,8	0,38	0,08	7,3	-2,1	-2,3	-2,2	0,30
A11-O9	0,86	1,19	2,0479(3)	3,5	0,34	0,16	7,5	-1,8	-2,1	-2,0	0,26
A12-O2	0,79	1,06	1,8485(2)	7,5	0,52	0,10	14,4	-3,3	-3,6	-3,5	0,24
A12-O4	0,80	1,06	1,8590(2)	6,0	0,55	0,07	13,6	-3,7	-3,9	-3,8	0,28
A12-O5	0,79	1,05	1,8330(2)	7,7	0,55	0,02	15,3	-3,8	-3,9	-3,9	0,25
A12-O8	0,79	1,04	1,8254(2)	7,9	0,55	0,05	15,5	-3,7	-3,9	-3,8	0,24
A12-O9	0,91	1,28	2,1886(3)	1,8	0,25	0,13	4,3	-1,2	-1,3	-1,3	0,29
A12-O10	0,82	1,12	1,9415(3)	5,4	0,42	0,10	10,8	-2,6	-2,9	-2,8	0,25
H1-O9	0,23	0,75	0,987(5)	-25,7	2,03	0,00	31,9	-28,8	-28,8	-28,8	0,90
H2-O10	0,19	0,77	0,959(5)	-37,0	2,08	0,03	31,8	-33,9	-34,9	-34,4	1,08
H3-O10	0,20	0,76	0,958(4)	-36,2	2,13	0,03	31,6	-33,4	-34,3	-33,8	1,07
H4-O11	0,20	0,76	0,957(4)	-35,0	2,10	0,03	32,1	-33,1	-34,0	-33,6	1,05
H5-O11	0,20	0,76	0,953(4)	-33,9	2,12	0,02	33,5	-33,3	-34,0	-33,7	1,01
H6-N	0,23	0,77	0,999(4)	-26,0	1,96	0,02	25,7	-25,5	-26,0	-25,9	1,01
H7-N	0,25	0,75	0,999(4)	-26,1	2,00	0,01	24,7	-25,3	-25,4	-25,4	1,03
H8-N	0,23	0,76	0,998(4)	-27,7	1,99	0,01	24,5	-26,2	-26,0	-26,1	1,07
H9-N	0,24	0,76	0,998(4)	-25,9	1,99	0,01	25,4	-25,8	-25,5	-25,7	1,01

III.3.3.1.a) Liaisons O,N-H

Les résultats obtenus sont très similaires à ceux déterminés sur d'autres composés pour des interactions de type covalent polaire : la densité électronique aux points critiques est élevée et le Laplacien est fortement négatif. Les points critiques sont plus proches de l'atome d'hydrogène que de l'atome lourd auquel celui-ci est lié. Les quatre liaisons N-H de l'ammonium ont des longueurs et des propriétés topologiques similaires, tout comme les quatre liaisons O-H des deux molécules d'eau. En comparaison à ces dernières liaisons, le groupement hydroxyle O9H1 a une distance O-H plus longue et une densité électronique au point critique plus faible.

La Figure 18 (a) représente une carte du Laplacien dans le plan de la molécule d'eau H5-O11-H4 : une zone de concentration de charge ($-\nabla^2\rho(r_{cp}) > 0$) englobe entièrement ces trois atomes, ce qui est une caractéristique des interactions à couches partagées.

Il faut rappeler que nous n'avons pas utilisé de données de diffraction des neutrons pour ajuster encore plus finement les paramètres décrivant les atomes d'hydrogène, dont les caractéristiques géométriques et électroniques sont alors sujettes à des erreurs plus importantes que celles associées aux autres types d'atomes.

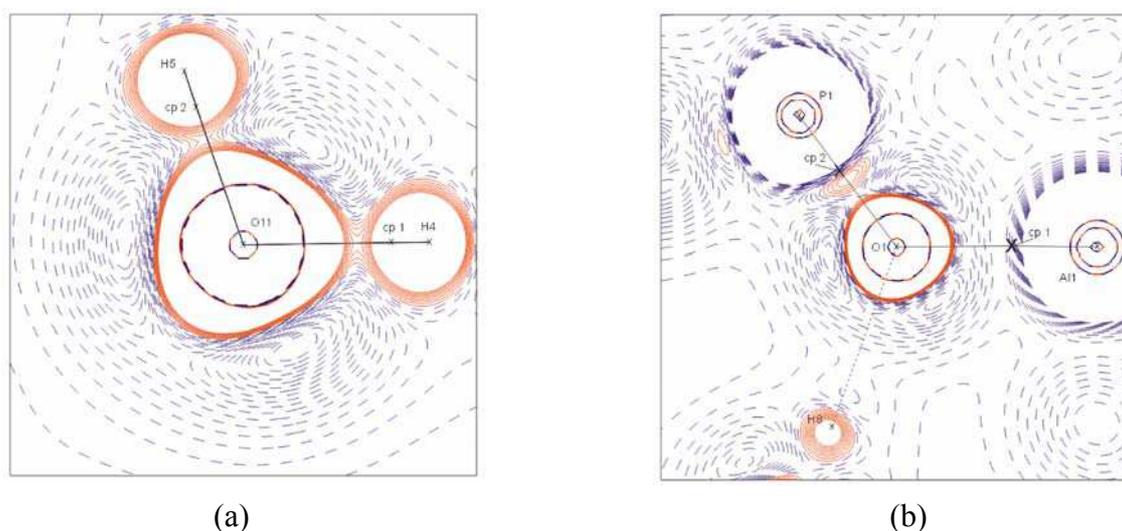


Figure 18 : Cartes de l'opposé du Laplacien ($-\nabla^2\rho(r_{cp})$). (a) Plan H5-O11-H4. (b) Plan P1-O1-A11. H8 est à $-0,22 \text{ \AA}$ de ce plan. Contours zéro et positifs de 0 à 8 e \AA^{-5} en traits continus; contours négatifs de -1 à -18 e \AA^{-5} en traits discontinus; pas de 1 e \AA^{-5} . Les positions des points critiques de liaison (cp) sont indiquées par une croix.

III.3.3.1.b) Liaisons P-O

Comme attendu, le point critique de liaison est plus proche de l'atome de phosphore (0,65 Å) que de l'atome d'oxygène (0,88Å) plus électronégatif. La densité électronique aux points critiques est corrélée à la distance interatomique P-O : quand cette dernière augmente de 1,51 Å à 1,55 Å la densité au point critique décroît de 1,67 e Å⁻³ à 1,55 e Å⁻³. Parallèlement, la courbure λ_3 diminue fortement (18%) alors que les courbures perpendiculaires $\lambda_{1,2}$ augmentent légèrement. Globalement, le Laplacien décroît de 8 e Å⁻⁵ à 3 e Å⁻⁵, restant très légèrement positif sur toute la gamme de distances P-O.

Le rapport $\frac{|\lambda_1 + \lambda_2|}{2 \times \lambda_3}$ mesure la prédominance de la contraction de la densité le long de la ligne d'interaction sur la contraction de la densité vers chacun des atomes engagés dans la liaison. Ce rapport a une valeur intermédiaire (0,40) entre celles des liaisons Al-O (0,27) et N,O-H (1,02). Comparée au plan de la molécule d'eau *w*11, la carte du Laplacien dans le plan P1-O1-A11 présente des concentrations de charge isolées sur chacun des atomes (Figure 18 (b)). On constate également une zone peu étendue de Laplacien négatif dans la liaison P-O, absente dans la liaison Al-O et qui peut être interprétée comme une polarisation de l'atome d'oxygène vers l'atome de phosphore. Ces zones négatives sont aussi observées dans une partie des liaisons P-O dans NAD⁺ (Guillot, 2002). Dans une étude récente de la topologie de la densité théorique d'anions XO₄ (X=Si à Cl, Ge à Br) (Boily, 2002), seul ClO₄⁻ présente les caractéristiques d'interaction à couches partagées : lorsque l'on se déplace de gauche à droite dans le tableau périodique (Si à Cl), une polarisation des atomes d'oxygène en direction de l'atome central se développe pour finalement entourer complètement ce dernier dans le cas de l'anion perchlorate. L'anion PO₄³⁻ est caractérisé par une polarisation des atomes d'oxygène en direction de P et les points critiques de liaison se situent entre cette zone de Laplacien négatif et l'atome de phosphore, comme ce qui est obtenu dans notre étude (Figure 18(b)). Il faut toutefois noter que les valeurs de Laplacien dans les directions des liaisons O-P sont très faiblement négatives (-3 e Å⁻⁵) et donc pas nécessairement significatives. Pour résumer, les liaisons P-O présentent au point critique une densité électronique élevée, un Laplacien faible et positif et une prédominance de la séparation de la charge sur chacun des atomes : ce sont des caractéristiques d'interactions de type intermédiaire. Ces résultats confirment ceux d'études précédentes de phosphates, résumés dans le Tableau 10. Il doit néanmoins être noté que Pérès *et al.* (Pérès *et al.*, 1999) ont obtenu lors de l'étude portant sur le phosphate diacide d'ammonium (ADP) un Laplacien négatif pour les liaisons P-O et mis en évidence une non

unicité du modèle multipolaire employé ainsi qu'une dépendance des propriétés topologiques en fonction des paramètres de ce modèle.

Tableau 10 : Caractéristiques des liaisons P-O : études précédentes

Liaison	d(P-O) (Å)	$\rho(\mathbf{r}_{cp})$ (e Å ⁻³)	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{cp})$ (e Å ⁻⁵)
Acide phosphorique H ₃ PO ₄ (Souhassou <i>et al.</i> , 1995)			
P-O	1,54	1,61	12
P=O	1,49	1,73	18
NAD ⁺ (Guillot <i>et al.</i> , 2003)			
O1-P2	1,63	1,27	3,7
P2-O9	1,48	1,77	20,0
Berlinite (Porcher <i>et al.</i> , 2003)			
P-O	1,53	1,64	8

III.3.3.1c) Liaisons Al-O

Comparativement aux liaisons P-O, la densité électronique aux points critiques est plus faible dans le cas des liaisons Al-O, en accord avec un caractère plus ionique de ces dernières. De plus, l'absence de polarisation sur les cartes de Laplacien des atomes d'oxygène dans la direction des liaisons Al-O de AlPO₄-15 est en accord avec la tendance obtenue par Boily sur l'étude des anions ClO₄⁻ à SiO₄⁴⁻.

- Les liaisons courtes Al-O_{P-O-Al} ont en moyenne une densité électronique au point critique de liaison égale à 0,54 e Å⁻³ et un Laplacien faiblement positif (+7 e Å⁻⁵); les distances du point critique aux atomes d'aluminium et d'oxygène valent respectivement 0,8 Å et 1,1 Å.
- Les liaisons longues (>1,94 Å) Al-O_{O-H} sont associées avec des densités et des courbures aux points critiques plus faibles. Les valeurs du rapport des distances au point critique de liaison des atomes d'oxygène et d'aluminium (d₂/d₁ Tableau 11) indiquent que pour ces interactions longues le point critique est plus proche de l'atome d'aluminium que ce qui est observé dans le cas des interactions courtes Al-O_{P-O-Al}.

Le caractère ionique augmente lorsque la séparation entre atomes augmente. Ces caractéristiques sont très similaires à celle observées dans le spodumène α (Kuntzinger, 1999) et le corindon (Pillet *et al.*, 1998, 2001), structures dans lesquelles les atomes d'aluminium sont également en coordination octaédrique. Lorsque la coordination est

tétraédrique, les distances Al-O sont plus courtes, la densité et le Laplacien sont plus élevés (Kuntzinger *et al.*, 1999; Kirfel & Gibbs, 2000; Hill *et al.*, 1997).

Tableau 11 : Caractéristiques topologiques moyennes des liaisons P-O et Al-O

Atomes 1-2	d ₁ (Å)	d ₂ (Å)	d ₂ /d ₁ *	$\rho(\mathbf{r}_{cp})$ (e Å ⁻³)	λ_3 (e Å ⁻⁵)	$(\lambda_1+\lambda_2)/2$ (e Å ⁻⁵)
P-O	0,64	0,90	1,42(4)	1,60(±6)	29(±3)	-11,9(±7)
	0,67	0,88	1,32(4)	1,22(±4)	26(±3)	-5,5(±5)
Al-O _{P-O-Al}	0,80	1,06	1,33(3)	0,54(±3)	14(±1)	-3,8(±3)
	0,81	1,04	1,28(3)	0,46(±2)	12(±1)	-2,0(±2)
Al1-O9	0,86	1,18	1,37(3)	0,36(±2)	7,4(±1)	-2,1(±1)
	0,90	1,15	1,28(3)	0,34(±1)	5,5(±2)	-1,0(±1)
Al2-O10	0,82	1,12	1,37(2)	0,42	10,8	-2,8
	0,85	1,09	1,28(2)	0,39	8,2	-1,4
Al2-O9	0,91	1,28	1,41(2)	0,25	4,3	-1,3
	0,98	1,21	1,23(2)	0,27	3,1	-0,6

Première ligne : modèle multipolaire.

Seconde ligne : modèle du procrystal.

* Erreur sur d₂/d₁ estimée à partir de celles de d_{1,2} (0,01 Å).

(±n) est défini par la dispersion des valeurs ((Max-Min)/2) et n porte sur le dernier chiffre significatif.

III.3.3.2) Modèle du procrystal

L'ensemble des points critiques discutés ci-dessus dans le cadre du modèle multipolaire sont aussi présents dans le modèle du procrystal et sont reportés dans le Tableau AIII.5 de l'Annexe. Pour l'ensemble des interactions P-O, Al-O, O,N-H, on observe une corrélation très forte entre distance interatomique et propriétés topologiques : pour chaque type de liaison, plus la séparation entre atomes est grande, plus les valeurs de la densité, du Laplacien et des courbures aux points critiques sont faibles en valeur absolue. La dispersion des valeurs autour des régressions est plus élevée dans le cas des propriétés issues du modèle multipolaire. En plus de cette dispersion, on observe des différences systématiques et significatives entre les deux modèles : en passant du procrystal à la densité multipolaire on constate généralement que les points critiques s'éloignent de l'atome le plus électronégatif; la densité électronique aux points critiques augmente (très fortement pour P-O, O,N-H) alors que le Laplacien diminue (faiblement pour Al-O). Les Figures 19 et 20 représentent les

variations des densités électroniques et des distances atomes d'oxygène - point critiques pour les liaisons P, Al-O en fonction des distances interatomiques. Dans le cas des interactions P-O, les tendances pour les modèles du procrystal et multipolaire sont quasi parallèles avec un écart moyen égal à $0,38 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ pour la densité et $0,03 \text{ Å}$ pour les distances aux points critiques. Pour les liaisons Al-O, du fait de la plus grande gamme de distances interatomiques, les deux tendances ne sont plus parallèles : pour les séparations Al ... O les plus grandes, l'écart sur la densité (et aussi les courbures) tend à diminuer; au contraire, l'écart sur les distances aux points critiques d_2 tend à augmenter. Ces observations sont contraires aux conclusions de Downs *et al.* (Downs *et al.*, 2002) à l'issue de leur étude comparative entre propriétés dérivées par calculs théoriques et promolécules : bien qu'un modèle de procrystal reproduise les tendances d'un modèle plus sophistiqué comme le modèle multipolaire, les valeurs des propriétés topologiques sont clairement mésestimées par cette simple représentation. D'après Downs *et al.*, la similitude qu'ils observent entre promolécule et modèle multipolaire peut être liée aux bases limitées utilisées dans leurs calculs théoriques, qui ne rendent alors pas correctement compte de la polarisation des atomes.

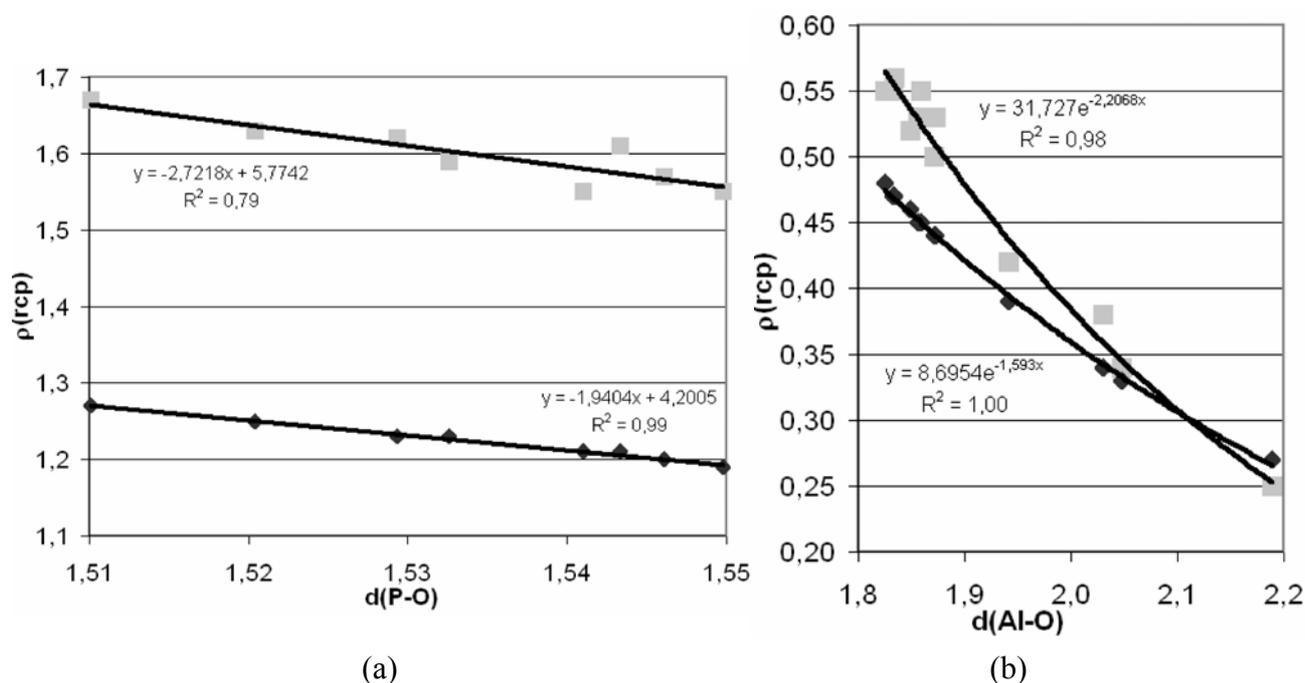


Figure 19 : Densité électronique aux points critiques (3,-1) en fonction des distances interatomiques. (a) Liaisons P-O. (b) Liaisons Al-O. $\rho(\mathbf{r}_{cp})$ en $\text{e } \text{Å}^{-3}$; $d(\text{P, Al-O})$ en Å. Modèle multipolaire : carrés gris; procrystal : losanges noirs. Les meilleurs ajustements linéaires (P-O) et exponentiels (Al-O) sont superposés aux nuages de points (les coefficients de corrélation et les équations des courbes sont indiqués sur les graphiques).

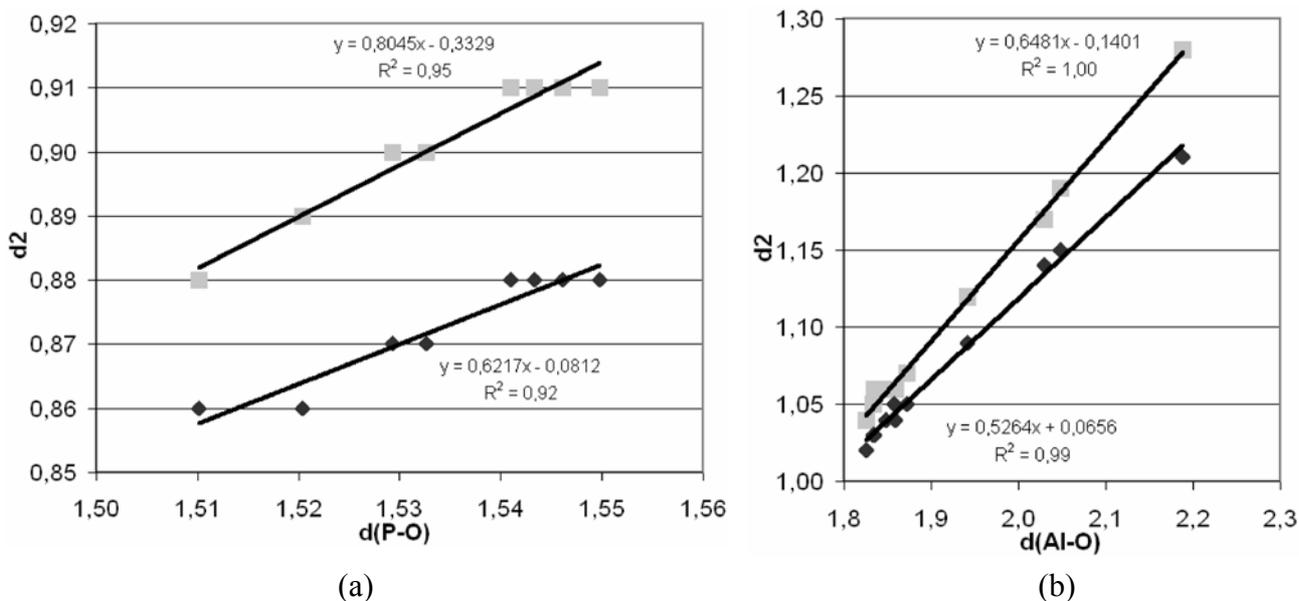


Figure 20 : Distance atome d'oxygène - point critique (3,-1) en fonction de la distance interatomique. (a) Liaisons P-O. (b) Liaisons Al-O. d_2 et $d(\text{P}, \text{Al-O})$ en Å. Modèle multipolaire : carrés gris; procrystal : losanges noirs. Les meilleurs ajustements linéaires sont superposés aux nuages de points (les coefficients de corrélation et les équations des courbes sont indiqués sur les graphiques).

III.3.4) Charges atomiques et moléculaires

III.3.4.1) Charges atomiques

Le Tableau 12 regroupe les charges atomiques issues de l'affinement Kappa ($q=N_v-P_v$) comparées à celles obtenues par intégration de la densité électronique sur les bassins atomiques pour le modèle multipolaire et celui du procrystal (charges topologiques). Comme attendu, les paramètres Kappa sont supérieurs à 1 pour les cations (contraction de P, Al et H) et inférieurs à 1 pour les anions (expansion de O et N). Quelle que soit la définition des charges considérées (y compris pour le modèle d'atomes indépendants), les atomes les plus électronégatifs portent des charges négatives, les plus électropositifs des charges positives. Tant dans le cas des charges Kappa que multipolaires, les atomes ayant des environnements semblables portent des charges similaires, soulignant la bonne qualité des données et des affinements. Pour tous les atomes, les charges topologiques multipolaires sont plus grandes que les charges Kappa; on remarque également que les charges Kappa des atomes d'aluminium ($+1,61 \pm 0,02$) sont plus élevées que celles des atomes de phosphore ($+1,30 \pm 0,01$), l'opposé étant observé avec les charges topologiques (respectivement $+2,43 \pm 0,01$ et $+3,47 \pm 0,02$). Si l'on compare ces charges avec les charges formelles (Al^{3+} et P^{5+}), les atomes

d'aluminium atteignent en moyenne un degré d'ionisation (Kirfel *et al.*, 2001) de 54% avec les charges Kappa (P 26%), et 81% avec les charges topologiques (P 69%). Les charges multipolaires topologiques des atomes d'oxygène pontants O_{P-O-Al} présentent une dispersion (0,14) qui est notablement plus importante que celle des charges issues du procrystal (0,03) (0,09 pour les charges Kappa).

Tableau 12 : Charges et volumes atomiques

Atome	Densité expérimentale				Modèle du procrystal	
	Affinement Kappa		Topologie		Topologie	
	Charge (e)	κ	Charge (e)	Volume (Å ³)	Charge (e)	Volume (Å ³)
P1	1,29(5)	1,054(5)	3,45	3,16	2,13	7,01
P2	1,31(6)		3,48	3,10	2,13	7,94
Al1	1,59(8)	1,10(2)	2,43	3,51	1,86	5,18
Al2	1,62(7)		2,42	3,55	1,86	5,37
O1	-0,88(2)	0,954(1)	-1,43	14,89	-0,89	12,83
O2	-0,93(2)		-1,55	14,72	-0,88	12,59
O3	-0,84(2)		-1,41	14,18	-0,88	12,23
O4	-0,88(2)		-1,50	14,16	-0,90	12,00
O5	-0,85(2)		-1,51	15,35	-0,91	13,25
O6	-0,84(2)		-1,46	14,32	-0,89	12,02
O7	-0,87(2)		-1,52	15,16	-0,88	12,72
O8	-0,84(2)		-1,53	15,54	-0,89	13,23
O9	-0,88(3)	0,952(2)	-1,25	12,29	-1,01	11,35
O10	-0,80(3)	0,959(2)	-1,40	15,83	-1,01	13,74
O11	-0,68(3)		-1,15	17,16	-0,83	14,55
N	-0,92(5)	0,961(4)	-1,40	17,35	-1,13	15,81
H1	0,56(3)	1,30(5)	0,62	1,97	0,35	3,43
H2	0,50(2)	1,25(3)	0,66	1,41	0,41	2,79
H3	0,50(2)		0,66	1,53	0,39	2,98
H4	0,49(2)		0,65	1,66	0,40	3,27
H5	0,50(2)		0,64	2,01	0,39	3,67
H6	0,45(2)	1,25(3)	0,52	2,44	0,31	3,69
H7	0,45(2)		0,51	2,52	0,31	3,71
H8	0,45(2)		0,54	2,26	0,32	3,76
H9	0,47(2)		0,51	2,53	0,30	3,66

Ces charges topologiques multipolaires semblent être reliées de façon simple aux paramètres géométriques de ces atomes d'oxygène pontants, bien que les incertitudes sur les valeurs de ces charges ne soient pas déterminées. Comme illustré sur la Figure 21, lorsque la distance P-O diminue la charge portée par l'atome d'oxygène augmente (corrélativement l'angle P-O-Al augmente et la distance Al-O diminue, paragraphe III.3.1.1). Par contre, ni les charges topologiques du modèle de procrystal, ni celles issues de l'affinement Kappa (Figures AIII.1 et AIII.2 en Annexe) ne montrent de telles relations. Le comportement mis en évidence pour les charges multipolaires topologiques est en accord avec les résultats issus de calculs théoriques sur de petites entités ((H_nX)₂O) (Gillespie & Johnson, 1997); il contredit l'argument de Gibbs et collaborateurs (Gibbs *et al.*, 1997) selon lesquels une augmentation de la distance Si-O s'accompagne d'une augmentation de la charge atomique portée par l'atome d'oxygène. Dans le cas de zéolithes purement siliceuses et d'aluminophosphates, des relations ont aussi été mises en évidence (Larin & Vercauteren, 1998, 2001) entre les charges de Mulliken Q des atomes d'oxygène pontants et les caractéristiques géométriques de ces derniers; les surfaces Q=f(Si-O, Si-O-Si) proposées (Larin *et al.*, 1998) traduisent les mêmes tendances que celles que nous observons.

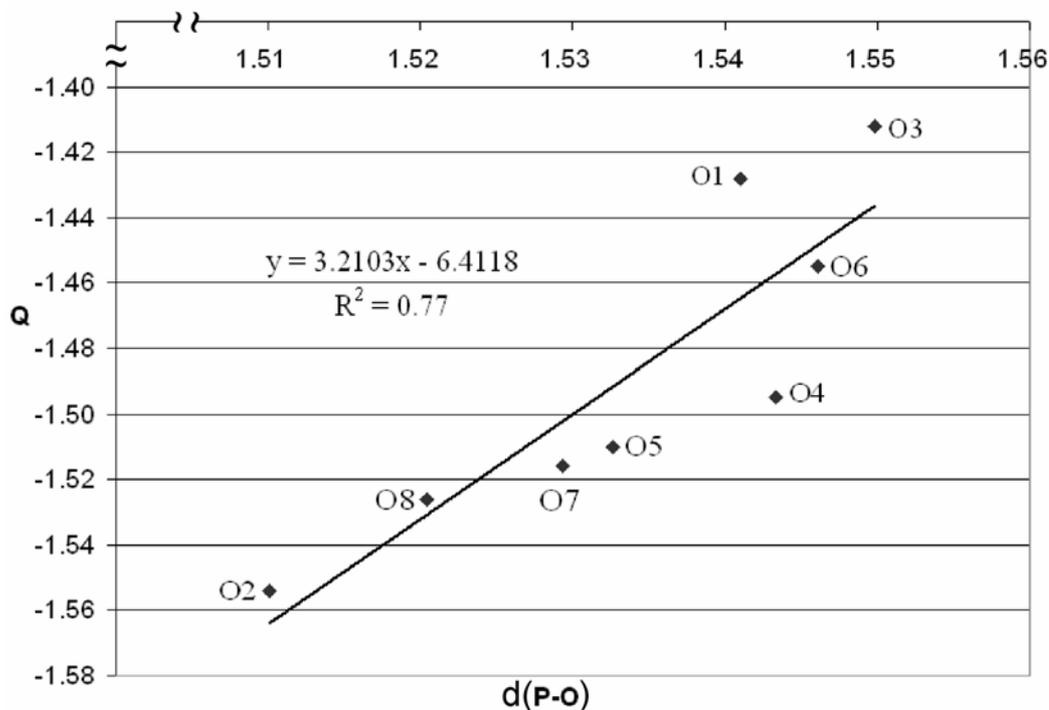


Figure 21 : Charges topologiques des atomes d'oxygène pontants issues du modèle multipolaire représentées en fonction de la distance P-O (Å). L'équation du meilleur ajustement linéaire superposé au nuage de points et son coefficient de détermination R² sont indiqués sur le graphique.

III.3.4.2) Charges moléculaires

Les charges topologiques multipolaires de la molécule d'eau structurale w_{10} et du groupement hydroxyle O9H1 qui sont liés à l'atome d'aluminium Al2 sont toutes deux négatives (-0,07 et -0,63), comme attendues. Au contraire, la molécule d'eau w_{11} porte une charge positive (+0,14). Les charges issues de l'affinement Kappa sont respectivement +0,20, -0,32 et +0,31 (w_{10} , O9H1 et w_{11}) : w_{10} est aussi chargée positivement. La charge Kappa de l'ion ammonium (+0,90) est sensiblement plus proche de la valeur formelle que la charge topologique (+0,68) ne l'est.

En comparant ces résultats à ceux obtenus par intégration du procrystal, on constate que le passage du modèle d'atomes sphériques isolés vers le modèle multipolaire s'accompagne d'un transfert d'électrons des cations vers les anions (qui deviennent alors chargés plus négativement). On observe parallèlement une diminution de 30 à 60% des volumes des cations en faveur des anions. De même, les deux molécules d'eau, le groupement hydroxyle et le cation ammonium ont leurs charges qui deviennent plus positives (moins négatives) et leurs volumes diminuent (Tableau 13).

Tableau 13 : Charges (e) et volumes (\AA^3) moléculaires

	Densité expérimentale			Procrystal	
	Affinement Kappa		Topologie	Topologie	
	Charge	Charge	Volume	Charge	Volume
w_{10}	+0,20	-0,07	18,8	-0,22	19,5
w_{11}	+0,31	+0,14	20,8	-0,05	21,5
O9H1	-0,32	-0,63	14,3	-0,66	14,8
NH_4^+	+0,90	+0,68	27,1	+0,11	30,6

III.3.5) Liaisons hydrogène et interactions intermoléculaires

III.3.5.1) Caractéristiques géométriques

Les caractéristiques géométriques des interactions O ... H pour lesquelles un point critique de liaison (3,-1) a été trouvé sont résumées dans le Tableau 14. Le contact H1 ... O1 ($d(\text{O1} \dots \text{H1}) = 2,39 \text{ \AA}$, $\text{O9-H1} \dots \text{O1} = 94,9^\circ$) (Tableau 8) usuellement considéré comme une liaison H d'après des critères géométriques (Steiner, 2002) n'est pas associé à un point critique de liaison. Le Tableau 14 révèle deux classes de liaisons hydrogène : les plus courtes ont des distances H .. O inférieures à $2,1 \text{ \AA}$ (angles D-H .. A supérieurs à 152°), les plus longues des distances supérieures à $2,4 \text{ \AA}$ (angles inférieurs à 123°). La distinction faite sur les distances

H .. A n'apparaît pas clairement sur les distances D...A puisque une réorientation des fragments impliqués dans les liaisons hydrogène a lieu (le saut sur l'angle D-H...A compense celui sur la distance H .. A).

Le groupe hydroxyle O9H1, la molécule d'eau w10 et le cation ammonium NH₄⁺ sont uniquement donneurs d'atomes d'hydrogène, contrairement à la molécule d'eau w11 qui est donneur et accepteur (Figures 22 et 23). Les atomes d'oxygène de la charpente O1, O3 à O6 sont accepteurs dans des liaisons H courtes ($d(\text{O} \dots \text{H}) < 2,1 \text{ \AA}$) alors que les atomes O2 et O7 sont engagés dans des interactions H plus longues ($d(\text{O} \dots \text{H}) > 2,4 \text{ \AA}$) et O8 dans aucune. Comme observé dans une étude précédente (Pluth *et al.*, 1984), les distances H ... O semblent être reliées aux longueurs de liaison P, Al-O. D'une manière générale, les distances P, Al-O les plus longues sont associées aux liaisons impliquant les atomes d'oxygène engagés dans des liaisons hydrogène courtes. Cependant, la relation n'est qu'approximative.

Tableau 14 : Caractéristiques géométriques des liaisons hydrogène

D-H .. A	D-H (Å)	H .. A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
O(10)—H(2) .. O(11)	0,959(5)	1,758(5)	2,7013(4)	167,2(4)
N—H(8) .. O(1)	0,998(4)	1,815(4)	2,7950(4)	166,2(3)
N—H(6) .. O(5)	0,999(4)	1,869(4)	2,8615(4)	172,1(4)
O(11)—H(4) .. O(4)	0,957(4)	1,882(4)	2,8147(3)	164,2(4)
N—H(7) .. O(3)	0,999(4)	1,883(4)	2,8564(4)	163,9(3)
O(10)—H(3) .. O(6)	0,958(4)	1,901(4)	2,8230(3)	160,7(3)
N—H(9) .. O(4)	0,998(4)	2,005(4)	2,9298(4)	152,9(3)
O(9)—H(1) .. O(11)	0,987(5)	2,037(5)	3,0190(4)	172,9(4)
O(11)—H(5) .. O(6)	0,953(4)	2,071(4)	2,9816(4)	159,5(3)
O(10)—H(3) .. O(7)	0,958(4)	2,485(4)	3,1074(4)	122,6(3)
N—H(6) .. O(2)	0,999(4)	2,488(4)	3,0216(4)	113,0(3)
O(11)—H(4) .. O(2)	0,957(4)	2,488(5)	3,0437(4)	116,9(3)
N—H(8) .. O(7)	0,998(4)	2,565(4)	3,1635(4)	118,3(3)
O(11)—H(5) .. O(7)	0,953(4)	2,664(4)	3,2499(4)	120,3(4)

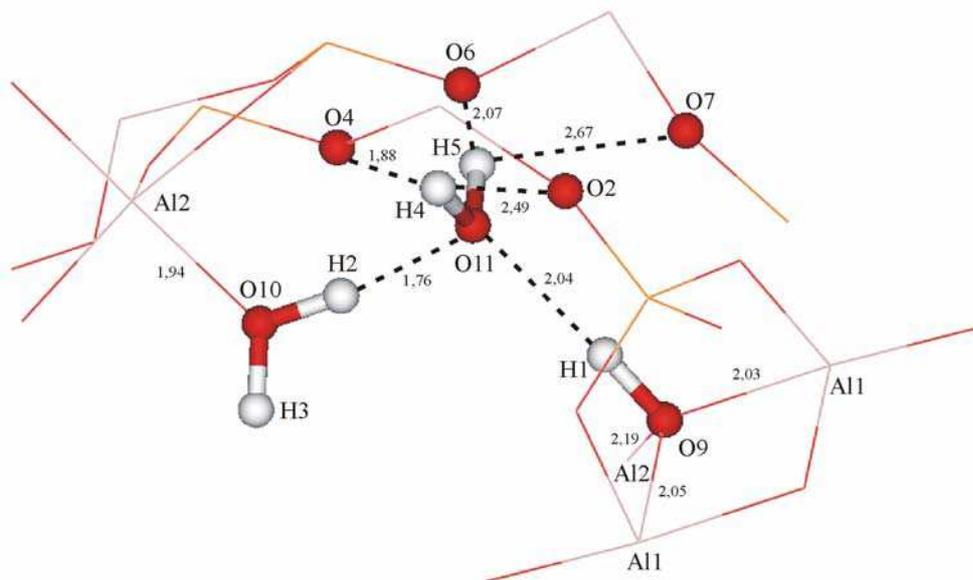


Figure 22 : Environnement local des molécules d'eau w11 et w10. Les liaisons hydrogène H ... O impliquant w11 sont indiquées (traits pointillés, distances interatomiques en Å).

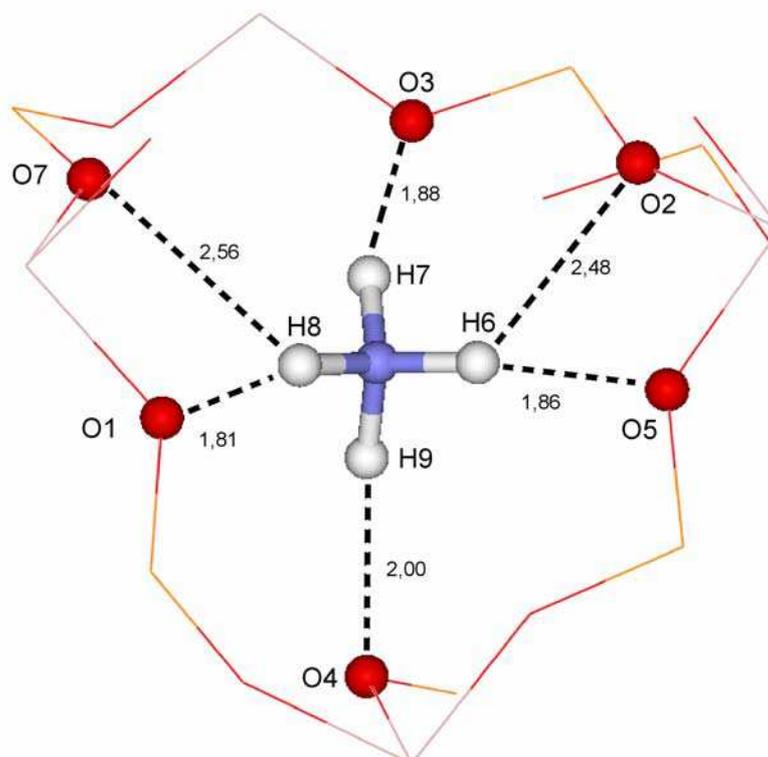


Figure 23 : Environnement local du cation ammonium : les liaisons hydrogène sont représentées en traits pointillés (distances interatomiques en Å).

III.3.5.2) Caractéristiques topologiques

Tableau 15 : Propriétés topologiques des liaisons hydrogène

D-H .. A	H .. A (Å)	d1 (Å)	d2 (Å)	$\nabla^2 \rho(r_{cp})$ (e Å ⁻⁵)	$\rho(r_{cp})$ (e Å ⁻³)	ϵ	λ_3 (e Å ⁻⁵)	λ_2 (e Å ⁻⁵)	λ_1 (e Å ⁻⁵)	G kJ mole ⁻¹	V bohr ⁻³	Ee
O(10)—H(2) .. O(11)	1,758(5)	0,58 0,67	1,18 1,09	3,9 3,1	0,24 0,33	0,01 0,01	6,4 6,3	-1,2 -1,6	-1,2 -1,6	100(11)	-93(12)	7(8)
N—H(8) .. O(1)	1,815(4)	0,61 0,70	1,21 1,12	3,4 2,8	0,21 0,29	0,11 0,04	5,4 5,5	-0,9 -1,4	-1,0 -1,4	84(10)	-76(10)	8(7)
N—H(6) .. O(5)	1,869(4)	0,65 0,73	1,22 1,14	2,9 2,6	0,20 0,27	0,02 0,07	4,7 4,9	-0,9 -1,1	-0,9 -1,2	74(9)	-69(10)	5(6)
O(11)—H(4) .. O(4)	1,882(4)	0,65 0,74	1,24 1,15	3,1 2,5	0,15 0,26	0,06 0,03	4,4 4,8	-0,7 -1,1	-0,7 -1,2	69(8)	-54(9)	15(6)
N—H(7) .. O(3)	1,883(4)	0,65 0,74	1,24 1,15	3,0 2,5	0,17 0,26	0,06 0,06	4,5 4,8	-0,7 -1,1	-0,8 -1,2	70(9)	-59(9)	11(6)
O(10)—H(3) .. O(6)	1,901(4)	0,66 0,75	1,26 1,15	2,9 2,4	0,14 0,25	0,16 0,04	4,2 4,6	-0,6 -1,1	-0,7 -1,1	65(8)	-50(8)	14(5)
N—H(9) .. O(4)	2,005(4)	0,73 0,80	1,29 1,20	2,2 2,1	0,15 0,21	0,09 0,10	3,5 3,7	-0,6 -0,7	-0,6 -0,8	54(7)	-47(8)	7(5)
O(9)—H(1) .. O(11)	2,037(5)	0,68 0,83	1,36 1,2	2,5 1,9	0,07 0,18	0,08 0,03	3,0 3,4	-0,3 -0,7	-0,3 -0,8	49(6)	-31(6)	18(4)
O(11)—H(5) .. O(6)	2,071(4)	0,74 0,84	1,34 1,23	2,0 1,8	0,11 0,18	0,09 0,07	2,8 3,1	-0,4 -0,6	-0,4 -0,7	44(6)	-33(7)	11(4)
O(10)—H(3) .. O(7)	2,485(4)	1,06	1,50	0,9	0,06	1,02	1,2	-0,1	-0,2	20(3)	-15(4)	5(2)
		Pas de BCP trouvé										
N—H(6) .. O(2)	2,488(4)	1,13 1,10	1,44 1,39	1,1 1,1	0,08 0,09	1,78 3,80	1,4 1,4	-0,1 -0,1	-0,3 -0,3	24(4)	-19(5)	5(3)
O(11)—H(4) .. O(2)	2,488(5)	1,11	1,48	1,0	0,07	0,64	1,3	-0,1	-0,2	21(4)	-16(4)	5(3)
		Pas de BCP trouvé										
N—H(8) .. O(7)	2,565(4)	1,13	1,48	0,8	0,06	0,64	1,2	-0,1	-0,2	18(3)	-13(4)	5(2)
		Pas de BCP trouvé										
O(11)—H(5) .. O(7)	2,664(4)	1,14	1,55	0,7	0,04	0,54	0,9	-0,1	-0,1	13(2)	-9(3)	4(2)
		Pas de BCP trouvé										

Ligne supérieure : modèle d'atomes multipolaires; ligne inférieure : modèle d'atomes libres.

Les propriétés topologiques de ces liaisons hydrogène sont reportées dans le Tableau 15. Ces caractéristiques sont aussi calculées à partir du procrystal : dans ce cas tous les contacts longs ne sont pas associés avec un point critique de liaison. Les propriétés topologiques issues du modèle multipolaire et du procrystal corrént avec les distances interatomiques H ... O. Pour les liaisons hydrogène les moins faibles (plus courte distance H ... O), le passage du procrystal au modèle multipolaire s'accompagne d'un déplacement de la position du point critique de liaison vers l'atome d'hydrogène et d'une diminution de la densité électronique en ce point. Cette dernière tendance est opposée à celle observée pour les liaisons P, Al-O. Les 14 liaisons hydrogène se scindent en deux groupes : le premier est associé à des distances hydrogène - accepteur inférieures à 2,1 Å et où la densité électronique aux points

critiques est élevée, contrairement au second groupe où $d(\text{H} \dots \text{O}) > 2,4 \text{ \AA}$ (Tableaux 14 et 15). Seul le contact H1 ... O11 impliquant le groupe hydroxyle a une densité au point critique faible ($0,07 \text{ e \AA}^{-3}$), malgré une distance interatomique relativement faible ($2,04 \text{ \AA}$).

Les valeurs des ellipticités ε sont peu précises, surtout pour les liaisons hydrogène les plus longues, à cause de la faible valeur des courbures aux points critiques.

Les densités d'énergie cinétique (G), potentielle (V) et totale (Ee) peuvent être estimées aux point critiques de liaison par l'intermédiaire de la formule d'Abramov (Abramov, 1997) : (en unité atomiques)

$$G(r_{cp}) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3}(r_{cp}) + \frac{1}{6} \nabla^2 \rho(r_{cp}),$$

la formule du viriel :

$$2G(r) + V(r) = \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(r),$$

et enfin

$$Ee(r) = G(r) + V(r).$$

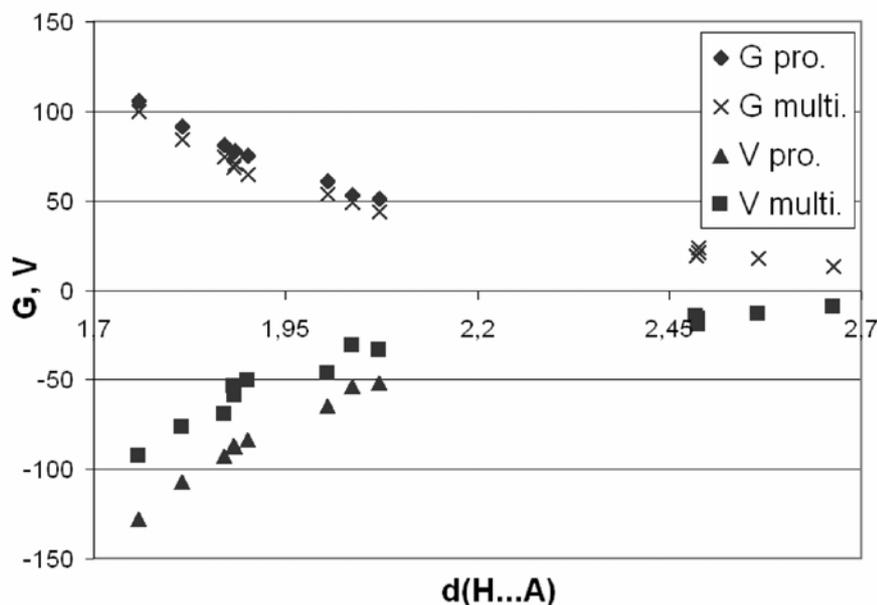


Figure 24 : Densités d'énergie cinétique (G) et potentielle (V) en fonction de la distance Hydrogène ... Accepteur pour les modèles du procrystal et multipolaire. G et V en kJ mol^{-1} par unité de volume atomique, $d(\text{H} \dots \text{A})$ en \AA .

Comme observé dans des études précédentes (Espinosa *et al.*, 1999a, b), les densités d'énergie cinétique et potentielle sont proportionnelles respectivement aux courbures parallèle et perpendiculaires. Les meilleurs ajustements linéaires obtenus sont $G = 15,7 \times \lambda_3$ / $G = 16,5 \times \lambda_3$ et

$V=39,0 \times (\lambda_1 + \lambda_2)$ / $V=39,1 \times (\lambda_1 + \lambda_2)$ respectivement pour les modèles multipolaires et du procrystal, résultats très similaires à ceux obtenus par Espinosa *et al.* (Espinosa *et al.*, 1999a). Le comportement exponentiel de G et V en fonction de la distance interatomique H / Accepteur (Figure 24) et les différences entre propriétés du modèle multipolaire et procrystal sont très proches de ce qui est reporté dans les études d'Espinosa *et al.* (Espinosa *et al.*, 1998) et Spackman (Spackman, 1999). Comme il est montré dans cette dernière référence, un simple modèle de procrystal est capable de rendre compte des caractéristiques des points critiques des liaisons hydrogène lorsque celles-ci sont faibles, mais des différences systématiques entre cette représentation et le modèle multipolaire sont observées.

Conclusions

La modélisation de la densité de charge du tamis moléculaire $\text{AlPO}_4\text{-15}$ présentée dans cette étude est très précise comme indiqué par les facteurs d'accord très bas ($R=0,0102$, $R_w=0,0066$, $I/\sigma > 0$, $\sin\theta/\lambda < 0,90 \text{ \AA}^{-1}$) et le faible niveau des cartes résiduelles. Le modèle obtenu est réaliste avec des cartes de déformation montrant des accumulations de densité de déformation dans les liaisons interatomiques P, Al-O et mettant en évidence les interactions de type liaisons hydrogène fortes (polarisation des atomes d'oxygène). Cette description précise est rendue possible par la très bonne qualité des cristaux synthétisés et par l'absence de désordre qui se traduit par la très faible valeur des déplacements atomiques et leur forte diminution avec la température. Cependant, une détérioration de la qualité des données avec la résolution est observée, ainsi qu'une mésestimation des variances des facteurs de structure. Ces problèmes bien que faibles dans le cas de $\text{AlPO}_4\text{-15}$ sont aussi observés lors d'autres études de densité de charge expérimentales (Kuntzinger, 1999) et des études complémentaires sont nécessaires pour en éclaircir l'origine.

L'analyse de la topologie de la densité électronique totale a permis de caractériser la nature des interactions. Les liaisons Al-O sont de type ionique comme traduit par leurs densités électroniques aux points critiques et leurs densités de déformation plus faibles; les liaisons P-O sont clairement plus covalentes mais conservent une part non négligeable d'ionicité déduite de la valeur positive du Laplacien aux points critiques et sa topographie. De plus, cette étude et plus généralement les études portant sur des densités de charge expérimentales montrent la nécessité d'utiliser un modèle d'atomes multipolaires pour l'analyse de la topologie de la densité de charge, même dans le cas des liaisons P, Al-O et H .. O.

Bien que la description du matériau soit précise, l'origine des variations observées dans les distributions des longueurs de liaisons (ex. P-O), des propriétés des points critiques n'est pas établie clairement. Ces difficultés proviennent certainement du fait que dans les minéraux tels $\text{AlPO}_4\text{-15}$ il n'y a pas de distinction spatiale claire entre les interactions fortes "intra moléculaires" et les interactions inter moléculaires plus faibles, contrairement aux cas des cristaux moléculaires.

Cette description précise de la densité de charge du tamis moléculaire $\text{AlPO}_4\text{-15}$ ainsi que les décompositions en charges atomiques (affinement Kappa et intégration sur les bassins atomiques issus de l'analyse topologique) seront utilisées pour décrire les propriétés électrostatiques de ce matériau. La méthodologie est présentée dans le Chapitre II et les résultats sont décrits dans le chapitre IV.

CHAPITRE IV

Propriétés électrostatiques du tamis moléculaire $\text{AlPO}_4\text{-15}$

IV) Propriétés électrostatiques du tamis moléculaire $\text{AlPO}_4\text{-15}$

Introduction	141
IV.1) Détermination expérimentale des énergies d'adsorption par calorimétrie différentielle à balayage	142
IV.1.1) Conditions expérimentales	142
IV.1.2) Résultats	143
<i>IV.1.2.1) Perte de masse en fonction de la température</i>	<i>144</i>
<i>IV.1.2.2) Signal enthalpique</i>	<i>144</i>
<i>IV.1.2.3) Comparaison avec les études antérieures sur $\text{AlPO}_4\text{-15}$</i>	<i>144</i>
<i>IV.1.2.4) Interprétation</i>	<i>145</i>
<i>IV.1.2.5) Comparaison générale avec le comportement thermogravimétrique d'autres composés</i>	<i>146</i>
IV.2) Propriétés électrostatiques issues de l'expérience de diffraction des rayons X à haute résolution	149
IV.2.1) Modèle de charges ponctuelles	149
<i>IV.2.1.1) Charges et moments dipolaires</i>	<i>149</i>
<i>IV.2.1.2) Choix de l'unité de répétition</i>	<i>152</i>
IV.2.1.2.a) Convergence des calculs de potentiel	154
IV.2.1.2.b) Potentiel moyen	156
IV.2.1.2.c) Erreurs sur les potentiels : estimation	157
<i>IV.2.1.3) Résultats</i>	<i>158</i>

IV.2.2) Modèle de densité de charge	162
<i>IV.2.2.1) Validation des calculs de potentiel et énergie</i>	<i>162</i>
IV.2.2.1.a) Moyenne du potentiel de déformation	162
IV.2.2.1.b) Convergence des intégrations numériques	162
<i>IV.2.2.2) Potentiel moyen</i>	<i>164</i>
<i>IV.2.2.3) Résultats</i>	<i>164</i>
IV.2.2.3.a) Effet de la troncature en résolution sur le potentiel au site des entités moléculaires	164
IV.2.2.3.b) Liaisons hydrogène	168
IV.2.3) Comparaison des diverses méthodes de calcul des énergies d'interaction électrostatiques	169
IV.3) Discussion générale sur la détermination des propriétés électrostatiques de $\text{AlPO}_4\text{-15}$	173
Conclusions	176

IV) Propriétés électrostatiques du tamis moléculaire AlPO₄-15

Introduction

L'affinement multipolaire et son analyse (affinement Kappa, analyse topologique) ont permis d'obtenir une densité électronique et des charges atomiques précises. De plus, la structure de AlPO₄-15 est centrosymétrique et les données utilisées sont très peu affectées par le phénomène d'extinction : les facteurs de structure à basse résolution, prépondérants dans la décomposition en série de Fourier du potentiel électrostatique (pondération en $\frac{1}{H^2}$, Chapitre II), sont donc évalués avec une bonne confiance. Ce Chapitre expose les résultats obtenus lors des calculs des potentiel et énergie électrostatiques d'interaction des entités moléculaires occluses dans AlPO₄-15 (les molécules d'eau 'libre' w11 et 'liée' w10, les ions ammonium et hydroxyle) à partir de la modélisation de la densité de charge expérimentale; les résultats d'une expérience de thermogravimétrie / calorimétrie seront également présentés et comparés aux résultats issus des calculs.

IV.1) Détermination expérimentale des énergies d'adsorption par calorimétrie différentielle à balayage

Le comportement thermogravimétrique de $\text{AlPO}_4\text{-15}$ est reporté par Boldog *et al.* (Boldog *et al.*, 1976) et Szostak (Szostak, 1992) dont les résultats mettent en évidence deux pertes de masse successives à approximativement 195 et 265 °C.

En vue de comparer les différentes méthodes de détermination du potentiel électrostatique et des énergies d'interaction, les comportements thermogravimétrique et calorimétrique de $\text{AlPO}_4\text{-15}$ ont été étudiés et utilisés pour estimer expérimentalement les énergies d'interaction des différentes entités moléculaires occluses au sein de ce tamis moléculaire.

IV.1.1) Conditions expérimentales

Les expériences de thermogravimétrie et de calorimétrie différentielle à balayage (*Differential Scanning Calorimetry* : DSC) ont été effectuées en parallèle sur un calorimètre Setaram 92 équipé d'un module DSC, au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (Université H. Poincaré). L'appareil a été préalablement calibré en mesurant les enthalpies de fusion de matériaux standards (plomb, zinc et antimoine). L'échantillon d' $\text{AlPO}_4\text{-15}$ a été obtenu par une synthèse différente de celle dont est issu le monocristal étudié par diffraction des rayons X à haute résolution (Chapitre III) car celle-ci n'avait pas produit de matière en quantité suffisante pour pouvoir être exploitée en DSC (Chapitre I, paragraphe I.1.4, synthèse optimisée). Une expérience de diffraction des rayons X sur poudre a permis de vérifier la pureté de l'échantillon. Pour les expériences de thermogravimétrie et calorimétrie, une masse de 70,5 mg d' $\text{AlPO}_4\text{-15}$ et un balayage d'argon ($2,4 \text{ L min}^{-1}$) ont été utilisés.

La perte de masse, sa dérivée temporelle et le flux de chaleur ont été enregistrés avec un taux de chauffage de 1 °C min^{-1} de 20 °C à 500 °C.

IV.1.2) Résultats

Les courbes de la perte de masse, de sa dérivée en fonction de la température et du flux de chaleur sont reportées sur la Figure 1.

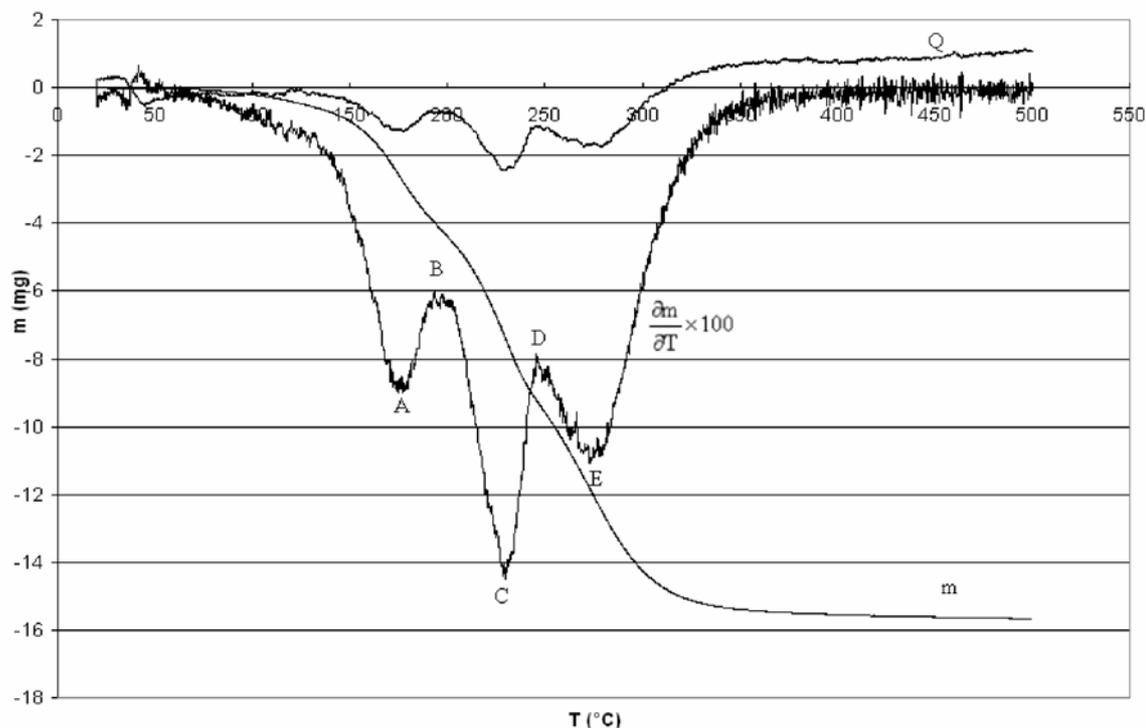


Figure 1 : Perte de masse (m en mg), dérivée de la perte de masse et flux de chaleur Q (unité arbitraire) en fonction de la température (T en $^{\circ}\text{C}$). Les extrema de la dérivée de la perte de masse sont notés A à E.

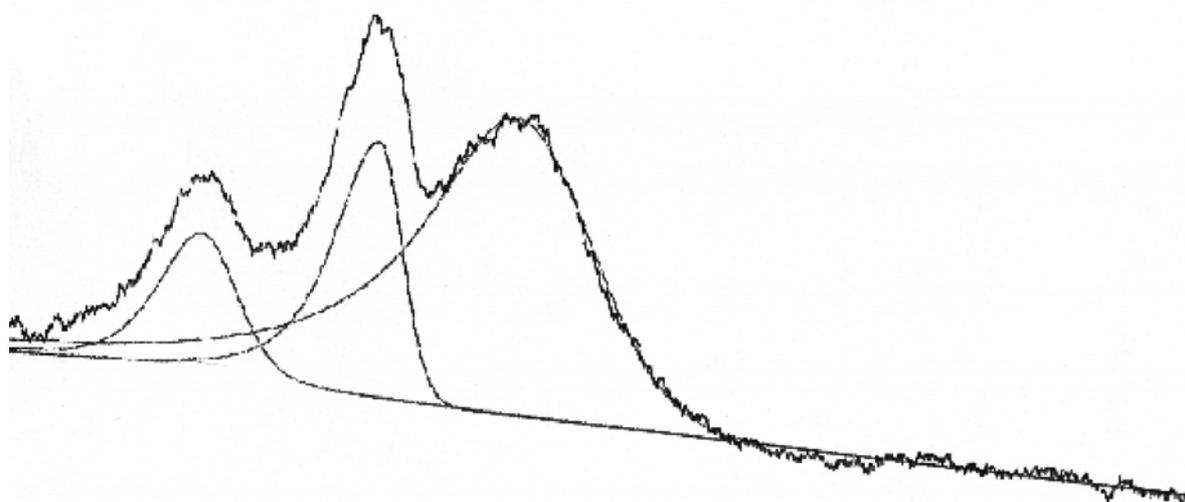


Figure 2 : Déconvolution du signal enthalpique Q en fonction de la température (unités arbitraires). Le facteur d'accord est égal à 2,5%.

IV.1.2.1) Perte de masse en fonction de la température

La perte de masse totale entre la température ambiante et 500 °C (15,39 mg) est égale à 3% près à la variation de masse calculée qui correspond à la perte des deux molécules d'eau, du cation ammonium et du groupe hydroxyle (15,91 mg). La courbe de la masse en fonction du temps (Figure 1) montre des pertes de masse successives mais qui ne sont pas clairement séparées les unes des autres par des zones de masse constante. Ces phénomènes successifs sont plus clairement mis en évidence sur la courbe de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température, où trois pics apparaissent : les extrema sont notés A à E sur la Figure 1.

De la température ambiante jusqu'à A, on observe une augmentation de la perte de masse puis de A à B une diminution ($T_A=175$ °C). En ce point ($T_B=200$ °C), la perte de masse est égale à 4,1 mg. De B à C une augmentation est de nouveau observée ($T_C=233$ °C), suivie d'une seconde diminution de C à D. La perte de masse associée de B à D est égale à 3,9 mg ($T_D=250$ °C). Finalement, un comportement similaire est noté entre D et E ($T_E=284$ °C) et de E jusqu'à la température finale.

IV.1.2.2) Signal enthalpique

Les trois pics présents sur la dérivée de la perte de masse le sont aussi sur la courbe représentant le flux de chaleur en fonction de la température. Ces trois pics du signal enthalpique sont alors intégrés en utilisant le logiciel *Profil* (Diffrac. AT) à l'aide de trois fonctions Gaussiennes plus une fonction linéaire (ligne de base non horizontale) pour déterminer les énergies associées à ces trois étapes dans le processus thermique (Figure 2). En pourcentage de l'enthalpie totale, ces trois pics contribuent respectivement pour 27,4, 33,1 et 39,4%. Il faut noter que les trois fonctions utilisées se chevauchent (excepté pour la première qui n'est que peu affectée par la large queue de la troisième).

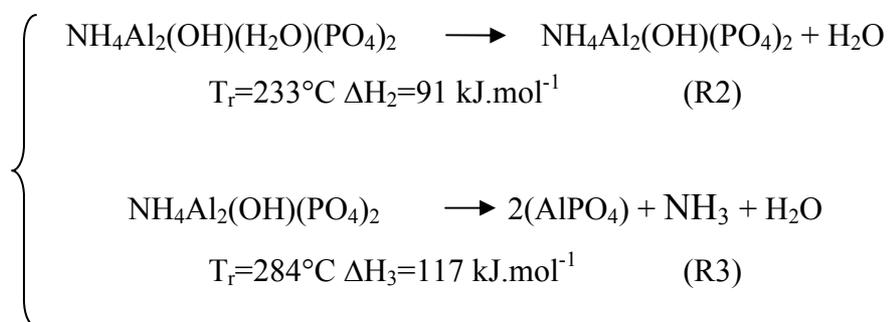
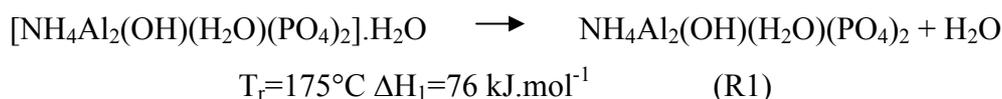
IV.1.2.3) Comparaison avec les études antérieures sur $AlPO_4-15$

Le comportement observé est différent de celui observé par Boldog *et al.* (Boldog *et al.*, 1976) et de celui reporté par Szostak (Szostak, 1992) où seulement deux pertes de masse successives sont mises en évidence. Cette différence peut être liée au fait que nous avons utilisé une vitesse de chauffage lente (1 °C min^{-1} au lieu de 10 °C min^{-1}), facilitant la

déconvolution des phénomènes successifs par une meilleure résolution expérimentale (Chapitre I). La préservation du cation NH_4^+ lors de la première réaction est en accord avec les résultats de spectroscopie infra-rouge obtenus sur un échantillon partiellement déshydraté par Boldog *et al.*.

IV.1.2.4) Interprétation

De ces observations on peut déduire le comportement thermogravimétrique suivant : de la température ambiante à 200 °C (point B), une première molécule d'eau est expulsée de la structure ($\Delta m_{\text{obs.}}=4,1$ mg, $\Delta m_{\text{calc.}}=4,0$ mg). Une seconde molécule d'eau est expulsée entre 200 et 250 °C ($\Delta m_{\text{obs.}}=3,9$ mg, $\Delta m_{\text{calc.}}=4,0$ mg). Finalement le cation ammonium et le groupe hydroxyle se condensent probablement pour former une molécule d'ammoniac et une troisième molécule d'eau qui désorbent. Schématiquement ces différentes étapes peuvent être résumées comme suit :



Il faut noter que, comme l'indiquent les largeurs des pics du signal de la dérivée de la perte de masse sur la Figure 1, ces réactions ont lieu sur des gammes de températures étendues. Ces distributions de températures peuvent être dues à des effets cinétiques : même avec un taux de chauffage faible ($1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), la diffusion lente des molécules peut limiter la vitesse de perte de masse. On peut aussi envisager des effets thermodynamiques : bien que les molécules soient ordonnées (comme montré par l'étude de diffraction à une température de 115 K ainsi qu'à température ambiante), les caractéristiques énergétiques des sites des molécules restantes peuvent changer au fur et à mesure du chauffage et de la désorption graduelle des molécules d'eau et de l'ammoniac.

IV.1.2.5) Comparaison générale avec le comportement thermogravimétrique d'autres composés

- Les courbes DSC reportées par Szostak (Szostak, 1992) sur $\text{AlPO}_4\text{-15}$ permettent d'évaluer approximativement la position des pics du signal enthalpique : le premier est centré sur 195 °C et le second à 265 °C . Les différences entre nos résultats et ceux issus des données reportées par Szostak (écart de 20 °C sur la position du premier pic et observation de 2 pics seulement au lieu de 3) peuvent être liées aux différences de vitesse de chauffage employées (1 °C min^{-1} (notre étude) contre 10 °C min^{-1}).

- La leucophosphite $\text{K}[\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$. H_2O possède la structure de $\text{AlPO}_4\text{-15}$ dans laquelle les atomes d'aluminium sont remplacés par des atomes de fer et le cation ammonium par un cation potassium. Les deux molécules d'eau sont très similaires à celles caractérisées dans $\text{AlPO}_4\text{-15}$: la première (O11) ne forme que des liaisons hydrogène alors que la seconde (O10) est liée à un atome de fer par son atome d'oxygène. Dick & Zeiske (Dick & Zeiske, 1997) ont étudié ce composé par calorimétrie différentielle à balayage et diffraction des neutrons sur poudre. L'analyse thermique réalisée entre 27 °C et 302 °C montre l'existence de deux phénomènes endothermiques débutant à 123 °C et 180 °C , associés à une perte de masse compatible avec la désorption de deux molécules d'eau. Les enthalpies de ces deux réactions valent respectivement 33 kJ mol^{-1} et 47 kJ mol^{-1} , attribuées aux désorptions successives des deux molécules d'eau O11 et O10. Pour $\text{AlPO}_4\text{-15}$, les températures de début de réaction sont déduites de notre courbe de la dérivée de la perte de masse en déterminant l'intersection des tangentes aux pics et la ligne de base (Figure 1). Les valeurs obtenues (137 °C et 184 °C pour les deux premiers pics) sont similaires à celles reportées pour la leucophosphite, compte tenu de la différence des conditions expérimentales utilisées, notamment une vitesse de chauffage plus élevée (1 °C min^{-1} (notre étude) contre 10 °C min^{-1}). Les valeurs d'enthalpie de réaction associées aux deux premiers pics pour $\text{AlPO}_4\text{-15}$ sont décalées en moyenne de 43 kJ mol^{-1} par rapport aux résultats sur la leucophosphite. Cet écart est très proche de la valeur de l'enthalpie de vaporisation de l'eau ($44,0\text{ kJ mol}^{-1}$ (Marsh, 1987)). Nos valeurs sont donc proches de celles obtenues par Dick & Zeiske si l'état de référence utilisé dans cette dernière étude correspond à l'eau liquide. En soustrayant de nos valeurs cette énergie d'évaporation, les enthalpies de réactions pour les deux premiers phénomènes sont respectivement de 32 et 47 kJ mol^{-1} .

Si l'écart sur les enthalpies est bien dû à la différence d'état de référence, il est intéressant de relier la similarité des comportements thermiques et les propriétés structurales de $\text{AlPO}_4\text{-15}$ et de la leucophosphite. Dick & Zeiske ont caractérisé les liaisons hydrogènes existant dans la leucophosphite en utilisant des données de diffraction de neutrons sur poudre. Par rapport à $\text{AlPO}_4\text{-15}$, les mêmes liaisons hydrogène (avec $\text{H} \dots \text{O} < 2,1 \text{ \AA}$) impliquant les molécules d'eau sont présentes, mais ont des caractéristiques légèrement différentes (Figure 16, Chapitre III). La liaison hydrogène la plus courte dans $\text{AlPO}_4\text{-15}$ reliant les deux molécules d'eau ($1,76 \text{ \AA}$) est sensiblement affaiblie dans la leucophosphite ($1,97 \text{ \AA}$), alors que le contact $w11 \dots \text{O}6$ est renforcé (de $2,07$ à $1,92 \text{ \AA}$). Les deux autres contacts impliquant $w11$ sont légèrement renforcés ($0,04 \text{ \AA}$). La résultante de ces variations antagonistes est difficilement évaluable en terme de stabilité; néanmoins, en utilisant la valence d'une liaison hydrogène calculée d'après l'expression donnée par Steiner (Steiner, 2002) qui relie force et distance de liaison par un comportement exponentiel décroissant, on observe que $w11$ interagit autant dans $\text{AlPO}_4\text{-15}$ que dans la leucophosphite. La molécule d'eau $w10$ quant à elle est liée dans la leucophosphite à un atome de fer avec une distance égale à $2,10 \text{ \AA}$ et est impliquée dans une deuxième liaison hydrogène ($1,79 \text{ \AA}$), plus courte que dans $\text{AlPO}_4\text{-15}$ ($1,90 \text{ \AA}$). Il faut noter toutefois que les erreurs sur les distances reportées par Dick & Zeiske sont importantes, de l'ordre de $0,04 \text{ \AA}$. Les molécules d'eau $w10$ et $w11$ ont donc des environnements similaires dans $\text{AlPO}_4\text{-15}$ et la leucophosphite et ces composés présentent des comportements thermiques similaires, compte tenu des approximations faites. Il serait intéressant de mener une étude précise sur la leucophosphite (analyse thermique dans les mêmes conditions, diffraction haute résolution, calculs de potentiel) et comparer finement les résultats à ceux obtenus dans cette étude.

- Les enthalpies de déshydratation déterminées dans cette étude sur $\text{AlPO}_4\text{-15}$ sont comparables aux enthalpies de déshydratation / hydratation mesurées sur diverses zéolithes (Shim *et al.*, 1999; Kiseleva *et al.*, 1996) et qui sont de l'ordre de 20 à 35 kJ mol^{-1} (l'eau liquide étant l'état de référence). Plus précisément, ces énergies dépendent du type d'eau d'hydratation rencontrée, allant de 5 à 20 kJ mol^{-1} pour les molécules d'eau les plus faiblement liées jusqu'à 70 kJ mol^{-1} pour les plus fortement stabilisées dans le cas de la yugawaralite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) étudiée par DSC (Kiseleva *et al.*, 1996). Cette distribution de stabilités est à relier aux différents environnements des molécules d'eau de cette structure, révélées par une étude par diffraction des neutrons sur monocristal à très basse température (Kvick *et al.*, 1986). Les molécules d'eau sont partiellement désordonnées, interagissant avec un cation calcium et avec le reste de la zéolithe à travers des liaisons hydrogène. L'évolution de la

structure en fonction de la température est étudiée par diffraction des rayons X sur poudre (Artioli *et al.*, 2001) : les divers sites d'adsorption évoluent en fonction de la température, des échanges importants entre sites ayant lieu. Les premières molécules d'eau qui quittent la structure sont celles qui sont faiblement liées à l'atome de calcium et celles uniquement liées par liaisons hydrogène dans la structure. L'expulsion à plus haute température des molécules d'eau fortement liées au cation calcium provoque des modifications structurales importantes.

IV.2) Propriétés électrostatiques issues de l'expérience de diffraction des rayons X à haute résolution

IV.2.1) Modèle de charges ponctuelles

IV.2.1.1) Charges et moments dipolaires

Les ensembles de charges utilisées dans cette étude sont :

- les charges formelles (P^{5+} , Al^{3+} , H^+ , O^{2-} , N^{3-}).
- les charges Kappa issues de l'affinement Kappa.
- les charges topologiques issues de l'analyse topologique de la densité électronique totale issue du modèle multipolaire (charges et moments dipolaires atomiques).

Le potentiel électrostatique est modélisé à partir de ces distributions de charges en plaçant les charges ponctuelles correspondantes aux positions atomiques obtenues à la fin de l'affinement multipolaire. L'intégration de la densité électronique dans les bassins atomiques Ω permet d'obtenir, en plus des charges, les moments dipolaires de chaque atome (dont le noyau est placé en \vec{r}_Ω) :

$$\vec{D}_\Omega = \int_{\Omega} \rho(\vec{r})(\vec{r} - \vec{r}_\Omega) d\vec{r} .$$

Les déplacements des barycentres électroniques par rapport aux noyaux en sont déduits :

$$\vec{d}_\Omega = \frac{\vec{D}_\Omega}{\int_{\Omega} \rho(\vec{r}) d\vec{r}} .$$

Le matériau est alors modélisé en plaçant les charges nucléaires aux positions atomiques et les charges électroniques (l'opposé du nombre d'électrons intégré) aux barycentres des bassins :

- Pour les atomes d'hydrogène, les barycentres électroniques s'écartent de 0,1 à 0,2 Å de la position atomique, dans la direction opposée à celle de l'atome lourd (O, N) auquel ils sont liés (Figure 3 (a)). Ainsi, les atomes d'hydrogène sont polarisés dans la direction opposée à la liaison qu'ils forment avec l'atome lourd (O, N). On peut noter qu'en déterminant les positions de ces mêmes barycentres électroniques pour le

modèle du procrystal, on constate que ceux-ci se rapprochent des atomes d'hydrogène lors du passage au modèle multipolaire : ceci est en accord avec le fait que la densité de déformation de ces atomes d'hydrogène est modélisée par un unique dipôle orienté dans la direction de la liaison H→O,N (dipôle contribuant positivement à la densité totale dans la zone de la liaison H-O,N).

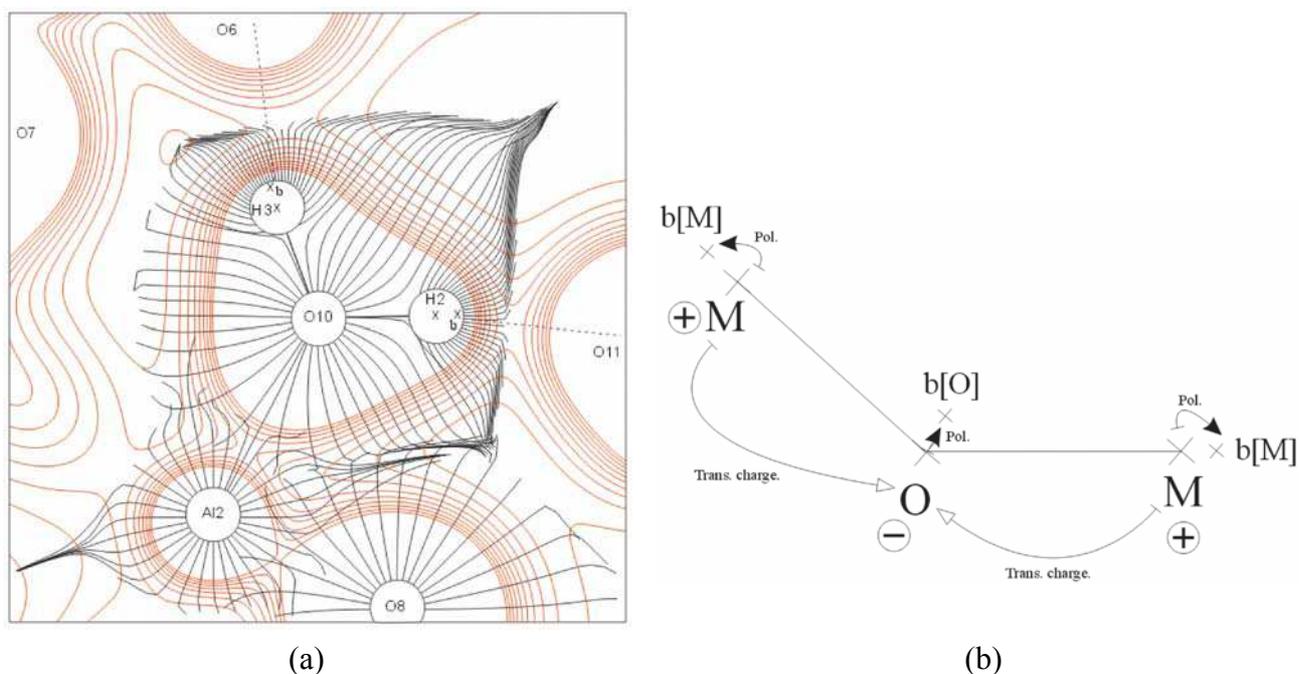


Figure 3 : (a) Courbes d'isodensité électronique totale (isocontours $0,05 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$) et lignes de gradient de la densité délimitant les bassins atomiques de la molécule d'eau w10 (plan H3-O10-H2). (b) Schéma représentant la disposition des noyaux (M=P, Al, H) et des barycentres électroniques (b[O,M]). Les transferts de charge interatomiques sont indiqués par des flèches creuses, les polarisations atomiques par des flèches pleines.

- Pour les atomes d'oxygène, les déplacements des barycentres électroniques des positions nucléaires sont de l'ordre de $0,01$ à $0,03 \text{ \AA}$ bien que le moment dipolaire atomique moyen de ces atomes ($0,21 \text{ e } \text{\AA}$) soit supérieur à celui des atomes d'hydrogène ($0,06 \text{ e } \text{\AA}$). Chaque atome d'oxygène (excepté O9 du groupe hydroxyle) a sa position atomique, celle de son barycentre électronique et celles des deux atomes auxquels il est lié qualitativement coplanaires. Le barycentre électronique de l'atome d'oxygène est déplacé vers l'intérieur de l'angle que les trois atomes forment (Figure 3). Les atomes d'oxygène des molécules d'eau ont leur barycentre électronique (noté b[O]) approximativement dans la direction de la bissectrice de l'angle H-O-H ($\pm 7^\circ$), alors qu'il est clairement plus dans la direction de l'atome de phosphore que de celle de

l'aluminium pour les oxygènes pontants O_{P-O-Al} (angle P-O-b[O] ~ 12 à 24°). Cette caractéristique est à relier à l'observation sur les cartes du Laplacien de la polarisation des atomes d'oxygène dans les directions des liaisons P-O mais pas dans celles des liaisons Al-O (paragraphe III.3.3.1.b). Dans le cas de O9, le barycentre électronique est déplacé dans la direction des atomes d'aluminium Al1 avec lesquels il forme ses liaisons Al-O les plus courtes.

- Les atomes de phosphore, d'aluminium et d'azote ont, en comparaison, des moments dipolaires atomiques nettement plus faibles ($\sim 0,01$ e Å), en accord avec la haute symétrie locale approchée de leur site ainsi que leurs nombres d'électrons de coeur plus élevés.

Les valeurs des déplacements des barycentres électroniques obtenues dans cette étude (Tableau 1) sont similaires à celles évaluées sur l'urée par Gatti *et al.* (Gatti *et al.*, 1994). Comme dans le cas de l'urée, pour $AlPO_4-15$ les atomes sont polarisés dans des directions opposées à celles des transferts de charge interatomiques (Figure 1 (b)). Cependant il faut rappeler que les positions des atomes d'hydrogène n'ont pas été affinées à partir de données de diffraction neutronique.

Tableau 1 : Déplacements (δ , Å) des barycentres électroniques issus de l'analyse topologique de la densité de charge multipolaire

Atome	δ	Atome	δ	Atome	δ
P1	0,001	O6	0,027	H3	0,156
P2	0,002	O7	0,026	H4	0,165
Al1	0,001	O8	0,026	H5	0,182
Al2	0,001	O9	0,010	H6	0,164
O1	0,021	O10	0,014	H7	0,135
O2	0,023	O11	0,024	H8	0,145
O3	0,026	N	0,001	H9	0,155
O4	0,028	H1	0,115		
O5	0,023	H2	0,172		

Pour des raisons de convergence des calculs de potentiel (Chapitre II), chaque ensemble de charges est légèrement modifié de telle manière à ce que l'unité de répétition soit rigoureusement neutre, sa charge initiale (due à des arrondis, à l'imprécision de l'intégration) étant alors répartie sur l'ensemble des atomes (à raison de $\sim 0,001$ e par atome).

IV.2.1.2) Choix de l'unité de répétition

L'influence du choix de l'unité de répétition (u.r.) sur les calculs de potentiels aux sites atomiques est évaluée en utilisant différentes configurations, schématisées sur la Figure 4 :

- u.r. 1 : l'ensemble des atomes de l'u.r. est contenu dans la maille monoclinique (coordonnées fractionnaires comprises entre 0 et 1); la cristallite est générée par un ajout successif de couches autour de la position $(1/2, 1/2, 1/2)$;
- u.r. 2 : les atomes de l'u.r. sont choisis de façon à être les plus proches de l'origine; la cristallite formée est centrée sur l'inversion en $(0,0,0)$;
- u.r. 3 : une moitié quelconque des atomes de la maille monoclinique (u.r. 1) est éliminée et remplacée par leur atomes équivalents par le centre de symétrie à l'origine. Contrairement à l'u.r. 2, cette collection d'atomes n'est pas regroupée autour de l'origine, la cristallite formée possède une surface incomplète (des atomes 'flottants' ne sont pas reliés au reste du solide).

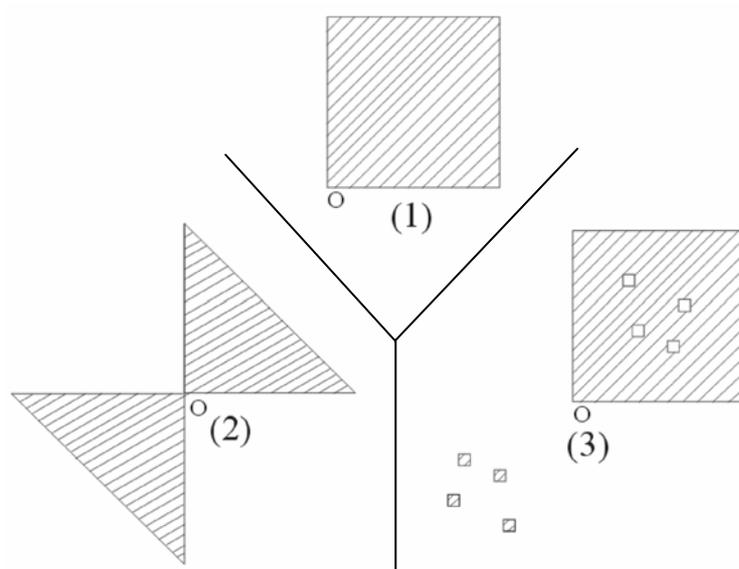


Figure 4 : Equivalents à 2 dimensions des unités de répétition 1,2 et 3. Les zones non hachurées sont vides de charges. O dénote le point de coordonnées $(0,0)$.

Les trois unités de répétition u.r. 1, 2 et 3 sont neutres et sans moments dipolaires (les composantes calculées des moments dipolaires selon les axes cristallographiques sont inférieures en valeur absolue à 2.10^{-5} e Å).

Les cristallites formées par l'ajout successif de couches d'u.r. ainsi que leur différence sont présentées sur la Figure 5 (analogie à 2 dimensions).

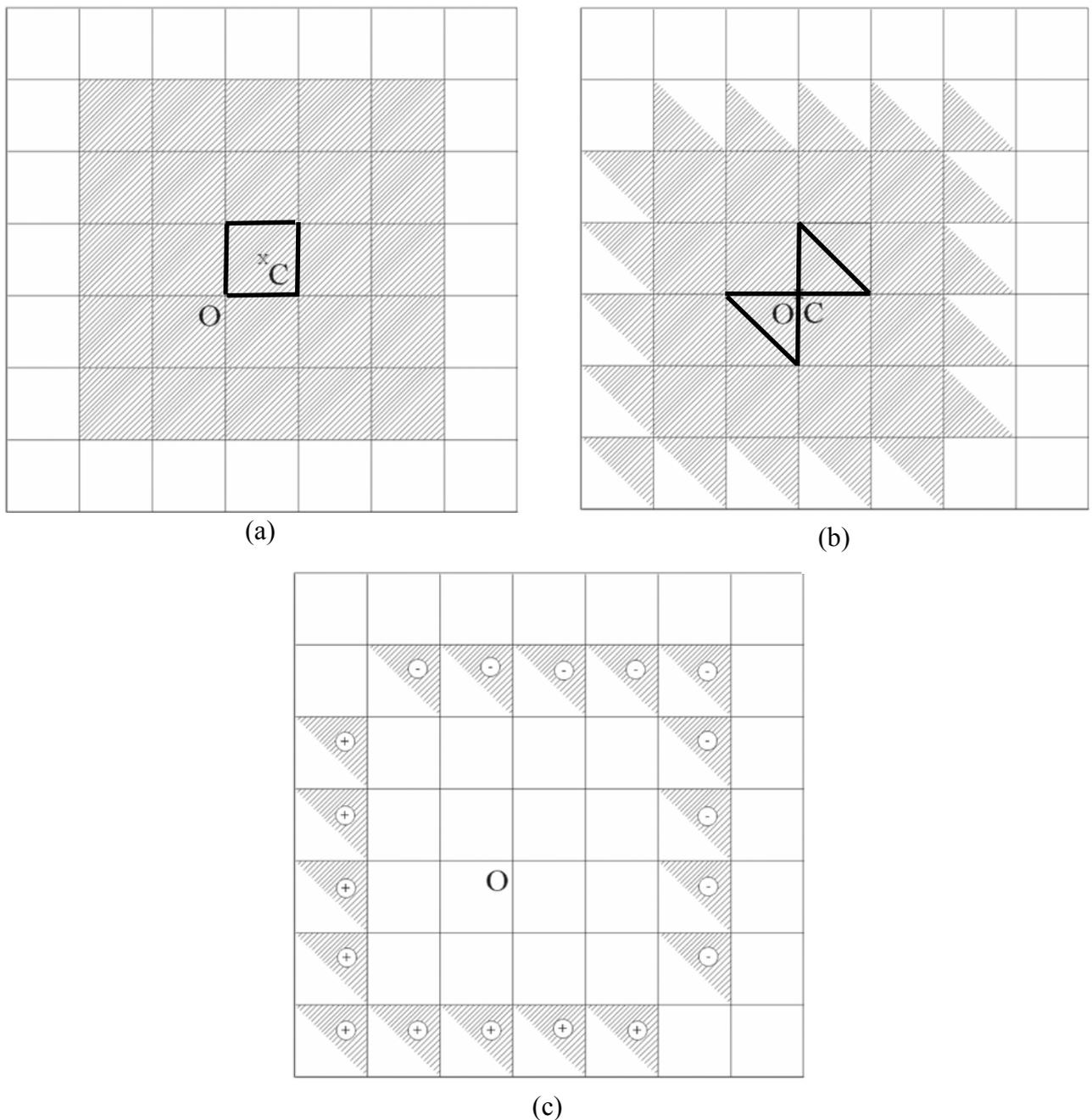


Figure 5 : Cristallites générées à partir des unités de répétition à 2 dimensions : (a) u.r. (1), (b) u.r. (2). 2 couches sont utilisées. Les centres C des cristallites sont marqués par une croix et l'origine commune est O. (c) Différence entre les cristallites générées par les unités de répétition (2) et (1). Les signes + (-) indiquent que la portion de matière correspondante est ajoutée (soustraite) au 'vide'.

IV.2.1.2.a) Convergence des calculs de potentiel

La variation globale des potentiels aux sites atomiques de l'u.r. centrale due à l'ajout d'une couche d'u.r. supplémentaire autour de la cristallite illustre le degré de convergence des calculs. Elle est évaluée par la fonction

$$\text{Rmsd}[n] = \sqrt{\frac{1}{25} \sum_{i=1}^{25} (V_i^{(n)} - V_i^{(n-1)})^2}$$

dans laquelle la somme porte sur les 25 sites atomiques i cristallographiquement indépendants; $V_i^{(n)}$ est le potentiel au site i calculé pour une cristallite construite de n couches concentriques (chaque u.r. est composée de 100 sites qui se réduisent en 25 sites cristallographiquement inéquivalents). La Figure 6 montre les résultats obtenus dans le cas des charges topologiques et de l'unité de répétition 1 (maille monoclinique) pour $n=1$ à 7 couches. Le Tableau 2 résume quant à lui les valeurs de $\text{Rmsd}[n=7]$ pour les charges topologiques et formelles et pour l'ensemble des trois unités de répétition testées. Pour chaque site cristallographiquement inéquivalent, on évalue également la dispersion maximale et moyenne des valeurs de potentiels aux 4 sites reliés par symétrie dans l'u.r. centrale considérée.

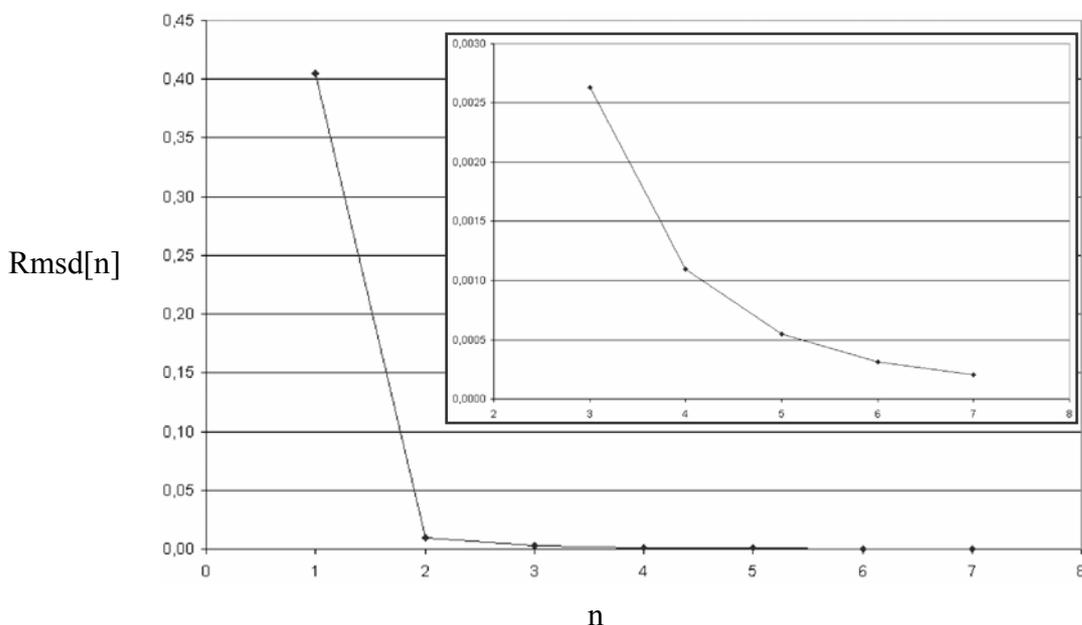


Figure 6 : Convergence des calculs de potentiel à partir des charges ponctuelles topologiques (sans dipôles) : valeur de $\text{Rmsd}[n]$ ($e \text{ \AA}^{-1}$) en fonction du nombre de couches n .

Tableau 2 : Convergence et dispersion des valeurs de potentiel aux sites atomiques pour les trois unités de répétition et pour n=7 couches

		Rmsd[n=7] (e Å ⁻¹)	Dispersion (e Å ⁻¹)	
			Max *	Moy **
Charges formelles	u.r. (1)	2.10 ⁻⁴	14.10 ⁻⁴	8.10 ⁻⁴
	u.r. (2)	3.10 ⁻³	19.10 ⁻³	9.10 ⁻³
	u.r. (3)	3.10 ⁻³	28.10 ⁻³	13.10 ⁻³
Charges topologiques	u.r. (1)	2.10 ⁻⁴	14.10 ⁻⁴	7.10 ⁻⁴
	u.r. (2)	2.10 ⁻³	15.10 ⁻³	7.10 ⁻³
	u.r. (3)	2.10 ⁻³	20.10 ⁻³	9.10 ⁻³

Dispersion des valeurs de potentiel parmi les 4 sites équivalents par symétrie pour n=7 :
 * Ecart maximal observé parmi les 25 sites équivalents ($E_{\text{site } i} = \text{Max}_{\text{sym. } k}(V_{\text{site } i}) - \text{Min}_{\text{sym. } k}(V_{\text{site } i})$).
 ** Moyenne des écarts observés sur les 25 sites inéquivalents.

On observe pour les deux ensembles de charges (formelles et topologiques) et n=7 couches que la convergence et la dispersion des valeurs de potentiel sont un ordre de grandeur meilleures pour l'u.r. (1) (la maille monoclinique) par rapport aux autres unités de répétition. On peut également noter que pour chaque u.r. la dispersion moyenne des potentiels sur les sites de l'u.r. reliés par symétrie est environ 4 fois plus importante que la convergence atteinte. Le choix de n=7 couches est donc suffisant pour ces calculs de potentiels.

La maille monoclinique (u.r. (1) avec n=7 couches) a alors été utilisée pour calculer les potentiels à partir des charges Kappa et topologiques en incluant des dipôles dus aux déplacements des barycentres électroniques pour les atomes légers. Dans ce dernier cas, l'unité de répétition contient 184 charges (100 aux positions nucléaires et 84 aux barycentres électroniques des atomes d'azote, d'oxygène et d'hydrogène). Le Tableau 3 montre que l'on obtient une convergence et une dispersion très faibles et similaires à celles calculées avec les charges formelles et topologiques.

Tableau 3 : Convergence et dispersion des valeurs de potentiel aux sites atomiques pour l'unité de répétition (1) (maille monoclinique) et pour n=7 couches

Charges	Rmsd[n=7] (e Å ⁻¹)	Dispersion (e Å ⁻¹)	
		Max	Moy
Formelles	2.10 ⁻⁴	14.10 ⁻⁴	8.10 ⁻⁴
Kappa	2.10 ⁻⁴	12.10 ⁻⁴	7.10 ⁻⁴
Topologiques	2.10 ⁻⁴	14.10 ⁻⁴	7.10 ⁻⁴
Topo.+ dipôles	2.10 ⁻⁴	16.10 ⁻⁴	8.10 ⁻⁴

IV.2.1.2.b) Potentiel moyen

Les potentiels moyens évalués par $V_0 = -\frac{2\pi}{3V_{u.r.}} \sum_j^N Q_j r_j^2$ (Chapitre II) pour les trois unités de répétition utilisées u.r. (1), (2), (3) et pour les charges topologiques valent respectivement 0,086, 0,137 et 1,36 e Å⁻¹. Les valeurs correspondantes pour les charges formelles sont 0,161, 0,442 et 2,03 e Å⁻¹. Les potentiels moyens sont donc très fortement dépendants de la forme de l'unité de répétition utilisée, puisque divers choix d'unités de répétition conduisent à des cristallites différant par leur surface (Figure 5).

Pour un site atomique donné, les valeurs de potentiels de Madelung obtenus avec les trois unités de répétition convergent approximativement aux mêmes valeurs, ce qui souligne la nécessité de corriger ces potentiels par les potentiels moyens (alors qu'ils différeraient par exemple de ~ 2 e Å⁻¹ entre le choix de u.r. (2) et celui de u.r. (1) si la correction de V₀ n'était pas prise en compte).

Cependant, on observe pour chaque site un décalage faible et quasi constant (à 1.10⁻² e Å⁻¹ près) entre les potentiels de Madelung issus des trois u.r., avec la relation : V(u.r. 2) < V(u.r. 1) < V(u.r. 3) (ce décalage est également observé pour les charges formelles) (Tableau 4).

Tableau 4 : Potentiels moyen V₀ pour les 3 u.r. et décalages moyen des potentiels de Madelung entre les 3 u.r.

Charges	Unité de répétition	V ₀ (e Å ⁻¹)	<V(u.r. 1)- V(u.r. 2)> (e Å ⁻¹)	<V(u.r. 3)- V(u.r. 1)> (e Å ⁻¹)
Formelles	(1)	0,161		
	(2)	0,442	0,176(±9)	0,186(±6)
	(3)	2,03		
Topologiques	(1)	0,086		
	(2)	0,137	0,126(±8)	0,127(±4)
	(3)	1,36		

Le Tableau 3 discuté au paragraphe précédent montre que la dispersion des valeurs de potentiels calculés aux sites atomiques (1.10⁻² e Å⁻¹) est au moins en moyenne un ordre de grandeur plus faible que la différence de potentiel (1.10⁻¹ e Å⁻¹) liée au choix de l'unité de répétition (Tableau 4). Les différences de potentiel systématiques selon le choix de l'unité de répétition (choix de la forme du cristal) sont donc significatives et posent alors la question du choix de l'unité de répétition adéquate pour mener les calculs d'énergie.

Les différences de potentiels de Madelung entre deux unités de répétition étant similaires (à mieux que $1.10^{-2} \text{ e } \text{Å}^{-1}$, Tableau 4) pour l'ensemble des sites atomiques des u.r., on peut attribuer ces écarts à l'approximation faite lors du calcul de potentiel moyen,

$$V_0 = -\frac{2\pi}{3V_{\text{u.r.}}} \sum_j^N Q_j r_j^2$$

n'étant qu'une approximation du potentiel moyen dans le cas d'une unité de répétition ayant un tenseur quadripolaire non nul (Chapitre II, Spackman & Stewart, 1981, Sommer-Larsen *et al.*, 1990).

Dans le but de lever cette indétermination, le potentiel électrostatique non corrigé du potentiel moyen est évalué sur une grille fine (pas de grille = 0,05 Å) dans l'unité asymétrique de la maille monoclinique ($0 < x < 1$, $0 < y < 1/4$, $0 < z < 1$) en utilisant l'unité de répétition (1) (n=3 couches) et les charges topologiques. La moyenne des valeurs du potentiel en chaque point de

la grille ($\sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} \sum_{k=1}^{N_z} \frac{1}{N_x N_y N_z} V(i, j, k)$), c'est-à-dire le potentiel moyen dans l'unité asymétrique,

diffère de moins de 3% par rapport à celui calculé avec l'expression $V_0 = -\frac{2\pi}{3V_{\text{u.r.}}} \sum_j^N Q_j r_j^2$. Un

accord semblable est aussi obtenu en utilisant les charges formelles ($V_0 = 0,161 \text{ e } \text{Å}^{-1}$). Ces calculs montrent que le choix de l'unité de répétition (1) permet de corriger (à 3% près) les effets de potentiel moyen lié à la forme de l'unité de répétition, la contribution au potentiel moyen des termes non diagonaux du tenseur quadripolaire étant très faible pour cette u.r.. C'est pourquoi, dans la suite des calculs, u.r. (1) est prise pour unité de répétition.

IV.2.1.2.c) Erreurs sur les potentiels : estimation

On dispose d'une estimation de l'incertitude sur les charges Kappa évaluées lors des affinements par moindres carrés (Etape 5 de la stratégie d'affinement, Chapitre III, paragraphe III.2.3). Il est donc possible d'évaluer les erreurs sur les valeurs des potentiels et énergies aux sites atomiques basés sur cette distribution de charges en comparant les résultats des calculs de potentiel utilisant les charges Kappa et les mêmes charges modifiées par exemple d'une fois leurs incertitudes dérivées de l'affinement. Pour assurer la convergence des calculs de potentiel, l'unité de répétition doit rester neutre : il a été choisi d'augmenter systématiquement les charges des cations ($Q^+ \rightarrow Q^+ + \sigma^+$), et de diminuer celles des anions ($Q^- \rightarrow Q^- - \sigma^-$). Les erreurs sur le potentiel en chaque site sont obtenues par la différence entre la valeur du potentiel déterminé à partir des charges modifiées de leur incertitude et celle calculée avec les charges

originales. Ces différences sont inférieures à $0,06 e \text{ \AA}^{-1}$ pour le potentiel ($0,18 e^2 \text{ \AA}^{-1}$ pour les énergies). Puisqu'un cation est entouré d'anions et réciproquement, ces erreurs peuvent être considérées comme maximales et elles surestiment certainement l'erreur réelle commise. Les écarts sont reportés entre parenthèses dans les Tableaux 5 et 8 (pour un potentiel moyen nul). Les erreurs sur les charges topologiques ne sont pas déterminées lors de la procédure d'intégration, mais des erreurs de l'ordre de grandeur de celles obtenues avec les charges Kappa semblent raisonnables.

IV.2.1.3) Résultats

Les charges Q et dipôles éventuels utilisés, les potentiels aux sites atomiques V ainsi que l'énergie d'interaction électrostatique E de la charge Q placée sous V ($E=Q \times V$) sont résumés dans le Tableau 5 pour l'ensemble des sites atomiques.

Tableau 5 : Charges atomiques, potentiel électrostatique (V) et énergie (E) aux sites atomiques : charges formelles et Kappa

Site	Charges formelles			Affinement Kappa		
	Charge (e)	V ($e \text{ \AA}^{-1}$)	E ($e^2 \text{ \AA}^{-1}$)	Charge (e)	V ($e \text{ \AA}^{-1}$)	E ($e^2 \text{ \AA}^{-1}$)
P1	5	-4,00	-20,00	1,29(5)	-1,34(4)	-1,7(1)
P2	5	-4,02	-20,09	1,31(6)	-1,31(5)	-1,7(2)
Al1	3	-2,39	-7,17	1,59(8)	-1,22(5)	-1,9(2)
Al2	3	-2,55	-7,66	1,62(7)	-1,29(5)	-2,1(2)
O1	-2	2,20	-4,41	-0,88(2)	0,80(4)	-0,70(5)
O2	-2	2,12	-4,24	-0,93(2)	0,80(3)	-0,74(5)
O3	-2	2,22	-4,45	-0,84(2)	0,79(4)	-0,66(6)
O4	-2	2,21	-4,41	-0,88(2)	0,80(3)	-0,70(5)
O5	-2	2,17	-4,35	-0,85(2)	0,78(3)	-0,66(5)
O6	-2	2,21	-4,43	-0,84(2)	0,82(4)	-0,69(6)
O7	-2	2,16	-4,32	-0,87(2)	0,81(4)	-0,71(5)
O8	-2	2,20	-4,40	-0,84(2)	0,78(4)	-0,66(5)
O9	-2	2,12	-4,24	-0,88(3)	1,03(6)	-0,9(1)
O10	-2	2,18	-4,36	-0,80(3)	1,12(4)	-0,90(9)
O11	-2	2,12	-4,24	-0,68(3)	0,99(5)	-0,67(8)
N	-3	3,33	-9,99	-0,92(5)	1,34(6)	-1,2(1)
H1	1	-1,52	-1,52	0,56(3)	-0,66(4)	-0,37(4)
H2	1	-1,65	-1,65	0,50(2)	-0,54(3)	-0,27(3)
H3	1	-1,63	-1,63	0,50(2)	-0,60(3)	-0,30(3)
H4	1	-1,65	-1,65	0,49(2)	-0,59(3)	-0,29(3)
H5	1	-1,60	-1,60	0,50(2)	-0,54(3)	-0,27(2)
H6	1	-1,88	-1,88	0,45(2)	-0,62(3)	-0,28(2)
H7	1	-1,89	-1,89	0,45(2)	-0,58(3)	-0,26(3)
H8	1	-1,92	-1,92	0,45(2)	-0,60(3)	-0,27(3)
H9	1	-1,78	-1,78	0,47(2)	-0,57(3)	-0,27(3)

Tableau 5 suite : Charges topologiques avec et sans dipôles.

Site	Charges topologiques			Charges topologiques + dipôles*		
	Charge (e)	V (e Å ⁻¹)	E (e ² Å ⁻¹)	Charge (e)	V (e Å ⁻¹)	E (e ² Å ⁻¹)
P1	3,45	-2,83	-9,76	3,45	-3,18 / .	-10,97
P2	3,48	-2,89	-10,04	3,48	-3,24 / .	-11,28
Al1	2,43	-1,78	-4,32	2,43	-1,77 / .	-4,30
Al2	2,42	-2,01	-4,85	2,42	-1,88 / .	-4,55
O1	-1,43	1,60	-2,28	8 / -9,43	1,52 / 1,54	-2,36
O2	-1,55	1,54	-2,40	8 / -9,55	1,55 / 1,56	-2,50
O3	-1,41	1,60	-2,26	8 / -9,41	1,51 / 1,53	-2,32
O4	-1,50	1,58	-2,36	8 / -9,50	1,51 / 1,53	-2,46
O5	-1,51	1,57	-2,37	8 / -9,51	1,52 / 1,54	-2,49
O6	-1,46	1,60	-2,33	8 / -9,46	1,55 / 1,57	-2,45
O7	-1,52	1,62	-2,45	8 / -9,52	1,59 / 1,61	-2,61
O8	-1,53	1,61	-2,45	8 / -9,53	1,56 / 1,58	-2,58
O9	-1,25	1,51	-1,88	8 / -9,25	1,49 / 1,49	-1,86
O10	-1,40	1,51	-2,11	8 / -9,40	1,68 / 1,68	-2,35
O11	-1,15	1,28	-1,46	8 / -9,15	1,41 / 1,43	-1,80
N	-1,40	1,57	-2,19	7 / -8,40	1,86 / 1,86	-2,60
H1	0,62	-0,84	-0,52	1 / -0,38	-0,77 / -0,70	-0,50
H2	0,66	-1,12	-0,74	1 / -0,34	-1,10 / -0,93	-0,78
H3	0,66	-1,13	-0,74	1 / -0,34	-1,08 / -0,93	-0,76
H4	0,65	-1,04	-0,68	1 / -0,35	-1,09 / -0,95	-0,76
H5	0,64	-0,97	-0,62	1 / -0,36	-1,07 / -0,89	-0,75
H6	0,52	-1,00	-0,52	1 / -0,48	-0,90 / -0,81	-0,51
H7	0,51	-0,97	-0,50	1 / -0,49	-0,85 / -0,76	-0,48
H8	0,54	-1,01	-0,55	1 / -0,46	-0,88 / -0,79	-0,52
H9	0,51	-0,92	-0,46	1 / -0,49	-0,83 / -0,73	-0,47

* Lorsque deux valeurs sont indiquées, elles sont associées aux noyau et barycentre électronique respectivement. Les valeurs des potentiels électrostatiques et des énergies associées sont telles que le potentiel moyen est nul pour chaque ensemble de charges. Les potentiels aux positions atomiques et aux barycentres électroniques n'incluent pas les contributions des noyaux et électrons correspondants.

Selon la définition choisie pour les charges, leurs valeurs changent considérablement et par conséquent les énergies relatives de stabilisation des atomes dans le réseau également. Les atomes d'aluminium, plus chargés que les atomes de phosphore si on considère les charges Kappa, le sont moins lorsqu'on considère les charges topologiques. Dans la première hypothèse, les atomes d'aluminium sont légèrement plus stabilisés dans la structure ($E=-2,0(2) e^2 \text{ \AA}^{-1}$) que les atomes de phosphore ($E=-1,7(2) e^2 \text{ \AA}^{-1}$), tandis que dans la seconde les atomes de phosphore sont nettement plus stabilisés ($-9,9(\pm 2) e^2 \text{ \AA}^{-1}$) que les atomes d'aluminium ($-4,6(\pm 3) e^2 \text{ \AA}^{-1}$) ($V_0=0 e \text{ \AA}^{-1}$). L'effet du potentiel moyen est également crucial sur les énergies relatives de stabilisation des ions dans le réseau : si on considère un potentiel moyen non nul, par exemple celui défini par les facteurs de diffusion électronique pour $\vec{H} = \vec{0}$ (Chapitre II, $V_0=0,80 e \text{ \AA}^{-1}$), les sites P et Al sont énergétiquement équivalents avec les charges Kappa ($-0,7(\pm 1) e^2 \text{ \AA}^{-1}$), contrairement à ce qui est obtenu avec les charges topologiques (P : $-7,1(\pm 2)$

$e^2 \text{ \AA}^{-1}$; Al : $-2,6(\pm 3) e^2 \text{ \AA}^{-1}$). Ces différences de stabilité entre les atomes de phosphore et d'aluminium pourraient être reliées aux différences de propriétés de substitution atomique rencontrées dans les métallo-aluminophosphates. Cependant, les distances interatomiques impliquant les atomes de phosphore et d'aluminium sont faibles et par conséquent les termes d'énergies de répulsion et de dispersion ne sont plus négligeables.

Bien que les erreurs sur les potentiels dérivés des charges et moment dipolaires topologiques ne soient pas déterminées, il est intéressant d'observer les effets de l'introduction des moments dipolaires dans le modèle de charges ponctuelles. Pour chaque atome d'oxygène, les potentiels au noyau et au barycentre électronique sont très similaires ($\pm 0,02 e \text{ \AA}^{-1}$), contrairement aux atomes d'hydrogène pour lesquels la différence de potentiel varie de 0,07 à 0,18 $e \text{ \AA}^{-1}$, la valeur la plus élevée correspondant aux atomes d'hydrogène des deux molécules d'eau. Les potentiels aux noyaux calculés en prenant en compte les moments dipolaires atomiques sont sensiblement différents de ceux obtenus par le modèle uniquement basé sur les charges atomiques pour les atomes de phosphore, l'atome d'azote et celui d'oxygène de la molécule d'eau $w10$ (Tableau 5). Dans une moindre mesure cet effet se remarque aussi sur Al2, O11 et les atomes d'hydrogène de NH_4^+ .

Les Figures 7 (a) à (d) représentent les potentiels électrostatiques auxquels sont soumises les quatre entités moléculaires $w10$, $w11$, NH_4^+ et O9H1 (modèle de charges topologiques ponctuelles). Pour la molécule d'eau liée $w10$, l'atome O10 est globalement soumis au potentiel positif créé par le cation Al2; H2, H3 baignent dans les potentiels négatifs créés par les atomes chargés négativement O11 et O6 respectivement. On observe qualitativement le même schéma pour la molécule d'eau 'libre' $w11$ (O4 et O6 proches de H4 et H5 respectivement), excepté que le potentiel positif créé par H1 et H2 (hors du plan tracé) n'est pas suffisant pour stabiliser O11 qui se retrouve alors dans une zone de potentiel faiblement négatif. Le cation ammonium réside dans une zone de potentiel négatif créé par les oxygènes de la charpente. Le groupe hydroxyle est soumis au potentiel positif des trois cations aluminium auxquels il est lié.

Les énergies électrostatiques de ces quatre entités moléculaires sont reportées dans le Tableau 8 et seront discutées ultérieurement, en relation avec les résultats de calorimétrie.

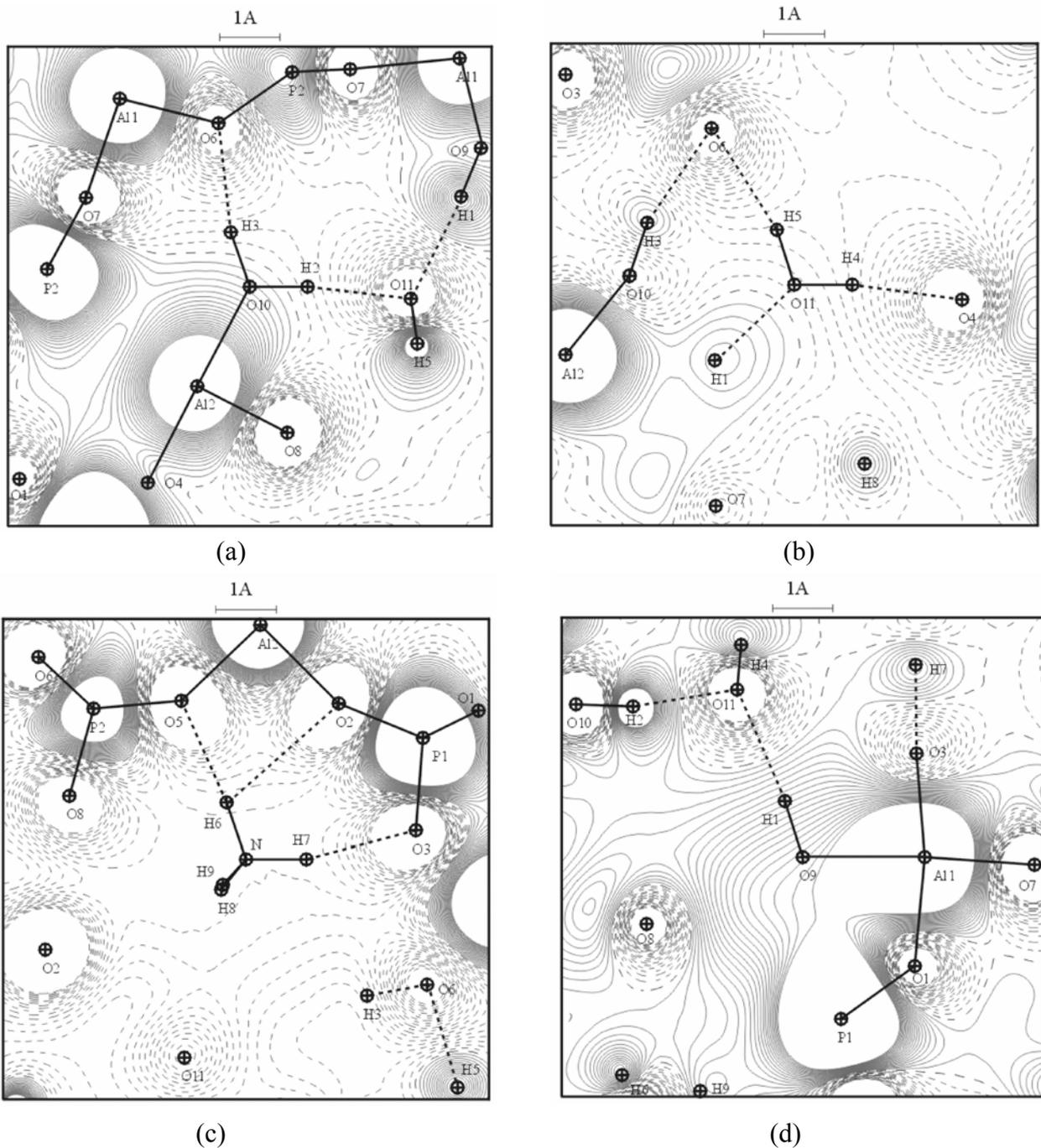


Figure 7 : Potentiels électrostatiques auxquels sont soumises les quatre entités moléculaires obtenus par le modèle de charges atomiques topologiques ponctuelles (la maille monoclinique est utilisée comme unité de répétition avec $n=3$ couches). (a) Plan H3-O10-H2. (b) Plan H5-O11-H4. (c) Plan H6-N-H7. (d) Plan H1-O9-A11. Isocontours de $0,05 \text{ e } \text{Å}^{-1}$, positifs en traits continus, zéro et négatifs en traits discontinus.

IV.2.2) Modèle de densité de charge

La méthode d'évaluation du potentiel électrostatique à partir de la densité de charge continue (Chapitre II) a été appliquée au cas des quatre entités moléculaires w10, w11, NH₄⁺ et O9H1 occluses dans le tamis moléculaire AlPO₄-15. Les calculs de potentiels dans le réseau réciproque utilisent l'ensemble des facteurs de structure statiques calculés à partir du modèle multipolaire jusqu'à une résolution maximale de 1,4 Å⁻¹ (valeur maximale imposée par le logiciel MoPro (Guillot *et al.*, 2001) pour les fonctions radiales utilisées dans cette étude).

IV.2.2.1) Validation des calculs de potentiel et énergie

IV.2.2.1.a) Moyenne du potentiel de déformation

D'après le Chapitre II, le potentiel de déformation

$$\Delta V(\vec{r}) = \frac{-1}{\pi V_{\text{maille}}} \sum_{\vec{H} \neq 0} \frac{F_{\text{multi}}(\vec{H}) - F_{\text{IAM}}(\vec{H})}{H^2} e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}}$$

doit avoir une moyenne sur la maille $\langle \Delta V(\vec{r}) \rangle = \frac{1}{V_{\text{maille}}} \int_{\text{maille}} \Delta V(\vec{r}) d\vec{r}$ exactement nulle.

Cette moyenne a été calculée numériquement sur grille dans la maille monoclinique en utilisant un pas de 0,05 Å. La valeur obtenue ($\langle \Delta V(\vec{r}) \rangle = 3 \cdot 10^{-5} \text{ e \AA}^{-1}$) est insignifiante.

IV.2.2.1.b) Convergence des intégrations numériques

Parallèlement aux calculs d'énergies d'interaction, les nombres d'électrons associés à w10, w11, NH₄⁺ et O9H1 ont été calculés numériquement dans la boîte d'intégration. Dans le cas des deux molécules d'eau, trois pas d'intégration différents ont été testés. Les résultats, reportés dans le Tableau 6, montrent que l'utilisation du plus petit pas (0,015 Å) améliore la convergence (on s'approche des nombres d'électrons attendu); les énergies d'interaction (Chapitre II, paragraphe II.2.1.3.c) dépendent peu du pas d'intégration.

Tableau 6 : Variation du nombre d'électrons (N) et de l'énergie d'interaction électrostatique (E) ($e^2 \text{ \AA}^{-1}$) intégrés (partie électronique) en fonction du pas d'intégration (* potentiel moyen=0,64 e \AA^{-1})

	w10	w11
Nb. électrons attendu**	9,86	9,83
Pas=0,05 \AA		
N	9,70	9,67
E	-1,89	-1,38
Pas=0,025 \AA		
N	9,82	9,78
E	-1,87	-1,37
Pas=0,015 \AA		
N	9,90	9,86
E	-1,88	-1,38

* Déterminé au paragraphe IV.2.2.2.
** Nombre d'électrons calculé à partir des paramètres de population de valence issus de l'affinement multipolaire.

Les résultats obtenus avec le pas de 0,015 \AA pour les quatre molécules sont reportés dans le Tableau 7. Les nombres d'électrons intégrés numériquement sont très proches (à mieux que 0,5%) des populations attendues. Il faut noter que les valeurs d'énergie d'interaction sont associées à une valeur de potentiel moyen (déterminé au paragraphe suivant) : les molécules étant chargées, leur énergie dépend de ce potentiel moyen.

Tableau 7 : Nombre d'électrons et énergies d'interaction électrostatiques ($e^2 \text{ \AA}^{-1}$) intégrés (parties électronique, nucléaire et totale). Pas de 0,015 \AA ; potentiel moyen de 0,64 e \AA^{-1}

	O9H1	NH4	w10	w11
Nb. électrons attendu ^a	9,30	10,22	9,86	9,83
Nb. électrons intégré	9,33	10,23	9,90	9,86
E électron. ^b	-6,51	+3,32	-1,88	-1,38
E noyaux ^c	+5,35	-3,85	+1,40	+1,03
E Totale ^d	-1,16	-0,53	-0,48	-0,35

^a Nombre d'électrons calculés à partir des paramètres de population de valence issus de l'affinement multipolaire.

^b Energie électrostatique due à l'interaction de la densité électronique de l'entité moléculaire avec le potentiel du tamis moléculaire.

^c Energie électrostatique due à l'interaction des noyaux de l'entité moléculaire avec le potentiel du tamis moléculaire.

^d Energie électrostatique totale (électronique plus noyau).

Ces énergies électrostatiques sont également reportées dans le Tableau 8 et seront discutées ultérieurement, en relation avec les résultats de calorimétrie.

IV.2.2.2) Potentiel moyen

Les calculs du potentiel généré par le modèle d'atomes indépendants convergeant rapidement dans l'espace direct (Chapitre II), le potentiel moyen peut donc être déterminé en calculant numériquement la moyenne du potentiel dans la maille monoclinique centrale d'une cristallite composée d'une unique couche d'unités de répétition. En utilisant un pas de 0,05 Å, le potentiel moyen ainsi obtenu est égal à 0,639 e Å⁻¹; il vaut 0,642 e Å⁻¹ si un pas de 0,015 Å est utilisé.

L'état de référence IAM utilisé pour les affinements (Chapitre III) décrit les atomes d'hydrogène à l'aide d'une densité contractée (Stewart *et al.*, 1965) par rapport à une description d'atomes réellement libres. Le calcul du potentiel moyen pour lequel les atomes d'hydrogène ne sont pas contractés conduit à une valeur de 0,657 e Å⁻¹ (avec un pas de 0,05 e Å⁻¹), valeur légèrement supérieure à celle obtenue en utilisant les atomes d'hydrogène contractés (0,639 e Å⁻¹) comme attendu (dans la description d'un atome d'hydrogène contracté, le noyau est plus efficacement écranté par la densité électronique et le potentiel moyen est donc plus faible).

IV.2.2.3) Résultats

IV.2.2.3.a) Effet de la troncature en résolution sur le potentiel au site des entités moléculaires

Les Figures 8 (a) et (b) montrent une première estimation des potentiels électrostatiques auxquels sont soumises les entités moléculaires $w11$ et NH_4^+ avec le modèle de densité de charge. Ces potentiels sont obtenus en soustrayant au potentiel total (Chapitre II) le potentiel dû à l'entité moléculaire correspondante extraite du cristal. Comme on peut le remarquer, les isopotentielles sont systématiquement déformées au voisinage des positions atomiques.

Ces artefacts aux positions des noyaux sont dus à la méthode de calcul qui traite différemment les potentiels de déformation de l'entité moléculaire (évalués dans l'espace direct) et du cristal d' $AlPO_4-15$ incluant l'entité moléculaire (évalués dans le réseau réciproque). En effet, dans le premier cas le potentiel de déformation est calculé sans limite en résolution alors que dans le second cas une résolution maximale de 1,4 Å⁻¹ a été utilisée. Le même phénomène concernant la densité électronique est mis en évidence sur la Figure 9 sur laquelle est représentée la différence entre les densités de déformation statique calculées dans le réseau réciproque

(somme des facteurs de structures étendue à $1,4 \text{ \AA}^{-1}$) et l'espace direct, autour de la molécule d'eau $w11$.

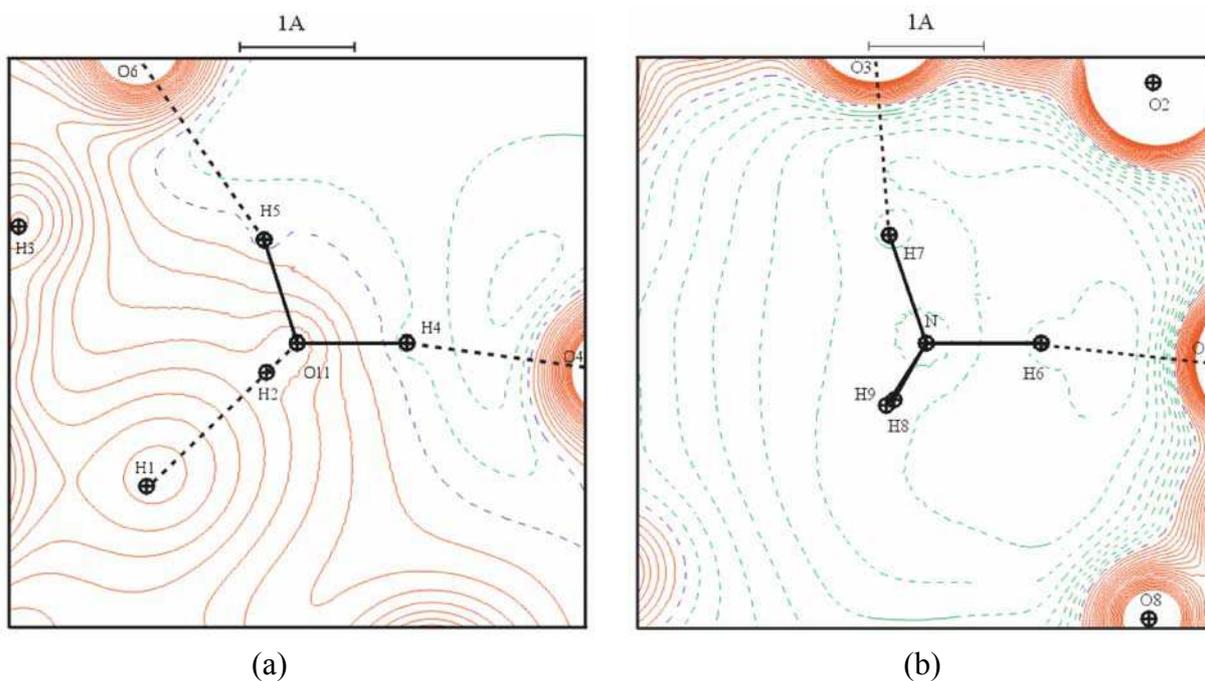


Figure 8 : Potentiels électrostatiques auxquels sont soumises $w11$ et NH_4^+ : modèle de densité continue. (a) Plan H5-O11-H4. Cotes des atomes (\AA) : H1 (0,91), H2 (-1,71), O6 (-0,51), O4 (-0,45). (b) Plan H7-N-H6. O3 (0,21), O5 (-0,20). Contours identiques à ceux de la Figure 7.

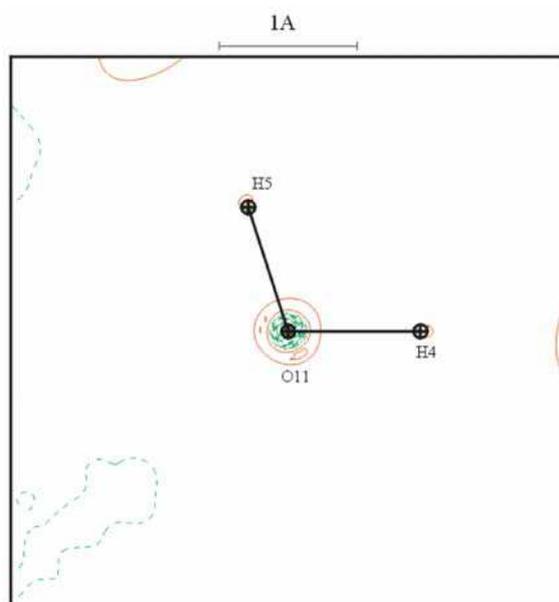


Figure 9 : Différence entre les densités de déformation calculées dans les espaces réciproque et direct. Isocontours de $0,05$ et 1 \AA^{-3} .

Ce problème peut être *a priori* contourné en calculant le potentiel de déformation de l'entité moléculaire extraite du cristal dans le réseau réciproque, jusqu'à une résolution de $1,4 \text{ \AA}^{-1}$ comme pour le potentiel total. La partie IAM du potentiel généré par l'entité moléculaire est déterminée dans l'espace direct et on évalue la partie de déformation calculée dans le réseau réciproque à partir des facteurs de structure correspondant à une maille ne contenant que la densité de déformation de la molécule considérée. Les résultats pour $w11$ et NH_4^+ sont représentés sur la Figure 10, qui confirme que l'on s'est bien affranchi de la plus importante partie des résidus aux positions atomiques. Cependant, cette méthode introduit d'autres artefacts :

- Un premier biais provient du fait que le potentiel de déformation de la molécule qu'on retire du cristal est périodique (car calculé par une série de Fourier) : ce potentiel est retranché du potentiel total à toutes les positions des molécules dans le cristal (la partie IAM n'est retranchée qu'en un endroit car calculée dans l'espace direct). Le potentiel au voisinage de la molécule extraite est donc biaisé par la soustraction de ce même potentiel aux sites voisins. Alors que les deux plus proches molécules $w11$ sont assez éloignées l'une de l'autre, le potentiel de déformation d'un groupe hydroxyle est sensiblement affecté par la présence d'un second groupe OH qui lui est proche puisque les plus courtes distances entre les atomes des quatre entités moléculaires $w10$, $w11$, O9H1 et NH_4^+ sont : $w10$: $\text{H2-H2}=2,39 \text{ \AA}$, $w11$: $\text{H5-O11}=4,56 \text{ \AA}$, O9H1 : $\text{O9-O9}=2,80 \text{ \AA}$ et NH_4^+ : $\text{H7-H9}=3,5 \text{ \AA}$.

- Dans le cas d'une molécule neutre, le potentiel de déformation calculé dans l'espace direct diffère de celui calculé dans l'espace réciproque par une constante qui est égale à la différence des potentiels moyens des distributions de charge multipolaire et IAM (Chapitre II). De plus, si l'entité moléculaire que l'on considère est chargée alors le potentiel moyen associé à une collection périodique de telles entités moléculaires n'est plus défini et diverge.

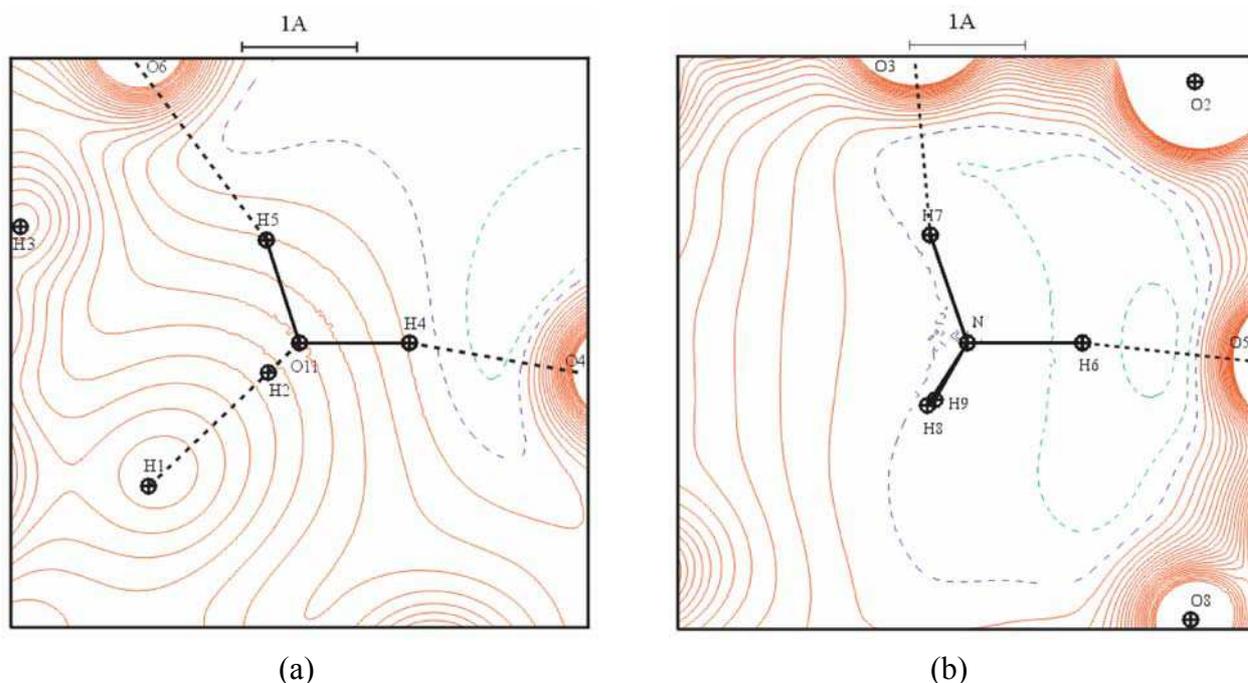


Figure 10 : Potentiels électrostatiques auxquels sont soumises $w11$ et NH_4^+ calculés à partir du modèle de densité continue. (a) Plan H5-O11-H4. Cotes des atomes (Å) : H1 (0,91), H2 (-1,71), O6 (-0,51), O4 (-0,45). (b) Plan H7-N-H6. O3 (0,21), O5 (-0,20). Contours identiques à ceux de la Figure 7.

L'intérêt des potentiels aux sites moléculaires est de déterminer la partie nucléaire de l'énergie d'interaction en montrant les potentiels auxquels sont soumis les noyaux des atomes considérés. Le premier type de calculs (Figure 8) ne permet par directement l'estimation du potentiel aux sites nucléaires, en raison des artefacts. On peut néanmoins estimer ces quantités en extrapolant les isopotentielles aux sites atomiques à partir de leurs valeurs loin des noyaux, mais la partie électronique reste, dans tous les cas, biaisée. L'erreur sur l'évaluation des potentiels aux noyaux par cette méthode est estimée à au moins $0,01 \text{ e } \text{Å}^{-1}$: cela conduit à des erreurs sur la partie nucléaire de l'énergie d'au moins $0,1 \text{ e}^2 \text{Å}^{-1}$.

Si on compare les Figures 8 et 10 correspondant au second type de calcul du potentiel, on observe que ceux-ci sont décalés d'une valeur approximativement constante (le décalage ne peut pas être exactement constant car le potentiel créé par la molécule multipolaire extraite n'est pas périodique) : $0,07 \text{ e } \text{Å}^{-1}$ pour $w11$ et $0,30 \text{ e } \text{Å}^{-1}$ pour NH_4^+ . La deuxième méthode, bien qu'elle permette de s'affranchir des effets de troncature de résolution en utilisant la différence de potentiels calculés dans le réseau réciproque, biaise aussi les résultats en décalant les potentiels et donc les énergies d'interactions. Pour cette raison les énergies d'interaction des quatre entités moléculaires reportées dans le Tableau 7 ont été évaluées par la première méthode, et seront discutées au paragraphe IV.2.3.

IV.2.2.3.b) Liaisons hydrogène

Aux vues de ces problèmes de troncature en résolution, les potentiels électrostatiques auxquels sont soumises w_{11} , w_{10} et NH_4^+ dans des plans de liaisons hydrogène ont été obtenus en soustrayant au potentiel total les contributions des molécules correspondantes (partie IAM dans l'espace direct, déformation dans le réseau réciproque). Ces potentiels sont représentés sur les Figures 11 (a) à (d) (le potentiel moyen est égal à $0,64 \text{ e } \text{Å}^{-1}$).

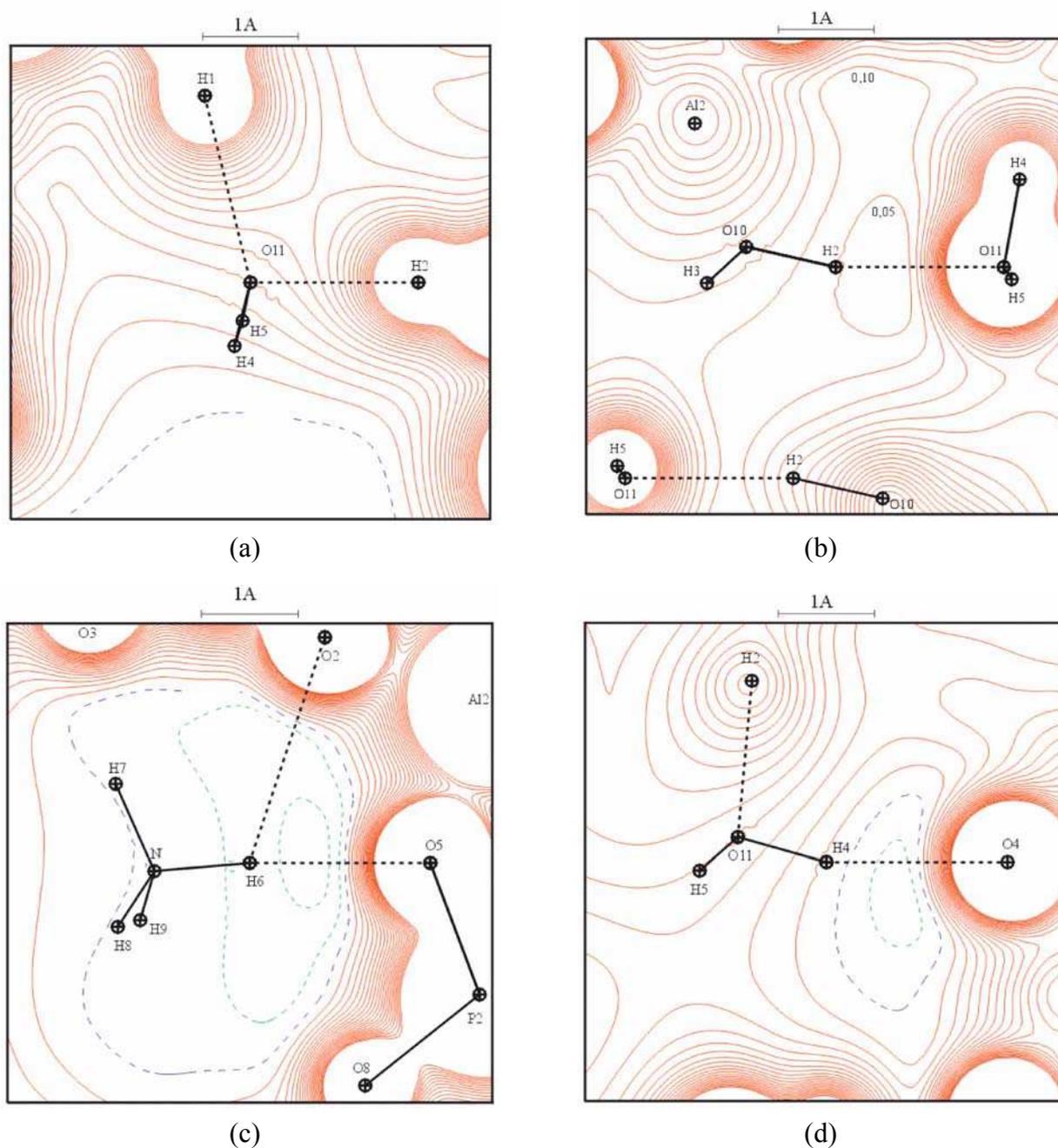


Figure 11 : Potentiels électrostatiques totaux auxquels sont retranchées des contributions moléculaires. (a) Plan H1..O11..H2. Contribution de w_{11} retranchée. (b) Plan O10-H2..O11. Contribution de w_{10} retranchée. (c) Plan O2..H6..O5. Contribution de NH_4^+ retranchée. N et H8 sont à $0,11$ et $0,43 \text{ Å}$ respectivement de ce plan (d) Plan O11-H4..O4. Contribution de w_{11} retranchée. Contours identiques à ceux de la Figure 7.

Les Figures 10 (a) et 11 (a) montrent que la molécule d'eau $w11$ est orientée de telle manière à ce que la direction bissectrice de l'angle H4-O11-H5 (qui coïncide avec la direction du dipôle électrostatique de $w11$) soit qualitativement alignée avec le gradient du potentiel électrostatique auquel elle est soumise. L'atome électronégatif O11 crée une zone de potentiel faible dans laquelle est placé l'atome H2 avec lequel il forme la plus courte liaison hydrogène (Figure 11 (b)). O11 est situé quant à lui dans une zone de potentiel plus positif par rapport aux atomes d'hydrogène H4 et H5 (Figure 11 (d)).

Le cation ammonium est placé quant à lui dans une zone de potentiel faible où les atomes d'hydrogène sont dirigés vers des zones de potentiel plus faible par rapport à celui ressenti par l'atome d'azote central (Figure 11 (c)). Cette dernière figure montre aussi l'existence d'une zone de potentiel plus faible proche de l'atome d'oxygène O5 par rapport à O2 : ce dernier est engagé avec H6 dans une liaison hydrogène plus longue (2,488 Å) que celle impliquant O5 (1,869 Å).

Il faut noter que ces zones de potentiel faible observées au voisinage des atomes d'oxygène impliqués dans les liaisons hydrogène sont diffuses, et plus étendues que les zones de densité de déformation de ces atomes reportées dans le Chapitre III. Il faut également rappeler que les potentiels montrés sur ces cartes sont décalés approximativement d'une constante par rapport à ceux qui ont été utilisés pour les calculs d'énergie. Comme l'interprétation de ces cartes est faite sur des différences de potentiels, ce choix de représentation n'a pas d'influence sur les caractéristiques observées.

IV.2.3) Comparaison des diverses méthodes de calcul des énergies d'interaction électrostatiques

Le Tableau 8 résume les énergies d'interaction électrostatiques évaluées pour les quatre entités moléculaires O9H1, NH_4^+ , $w10$ et $w11$, pour un potentiel moyen nul. Ces mêmes énergies sont aussi données pour un potentiel moyen de $0,6 \text{ e } \text{Å}^{-1}$, déterminées par un décalage d'une énergie $Q_{\text{nette}} \times V_0$ où Q_{nette} est la charge nette de la molécule considérée. Le choix d'une valeur de $0,6 \text{ e } \text{Å}^{-1}$ pour le potentiel moyen est guidé par l'observation que les potentiels moyens évalués par les techniques de faisceau électronique indiquent que le potentiel moyen est légèrement inférieur à celui calculé pour le modèle d'atomes indépendants (Chapitre II).

Puisque les incertitudes sur les énergies d'interaction ne sont pas connues (une estimation est donnée pour celles issues des charges Kappa), la discussion de leurs différences doit être faite avec précautions.

Tableau 8 : Charges nettes et énergies d'interaction électrostatique E

	O9H1	NH ₄ ⁺	w10	w11
Charges nettes				
Charges formelles	-1	+1	0	0
Kappa	-0,32(6)	+0,9(1)	+0,20(7)	+0,31(7)
Topologiques	-0,63	+0,68	-0,07	+0,14
P _{im}	-0,30(4)	+0,78(6)	+0,14(8)	+0,17(7)
Energies d'interaction électrostatique (e ² Å ⁻¹)				
Potentiel moyen V ₀ =0,0 e Å ⁻¹				
E(Charges formelles)	-1,71	-0,79	-0,57	-0,40
E(Kappa)	-0,28(4)	-0,48(3)	-0,12(1)	-0,14(1)
E(Topologiques)	-0,84	-0,40	-0,29	-0,20
E(Topo. + dipôles)	-0,74	-0,34	-0,22	-0,13
E(P _{im})	-0,97	-1,03	-0,57	-0,46
Potentiel moyen V ₀ =0,6 e Å ⁻¹				
E(Charges formelles.)	-2,31	-0,19	-0,57	-0,40
E(Kappa)	-0,47	+0,06	0,00	+0,05
E(Topologiques)	-1,22	+0,01	-0,34	-0,12
E(Topo. + dipôles)	-1,11	+0,07	-0,26	-0,05
E(P _{im})	-1,15	-0,56	-0,49	-0,36

Kappa (P_{im}) fait référence aux charges issues de l'affinement Kappa (multipolaire).
E(P_{im}) fait référence à l'énergie calculée par intégration numérique de la densité de charge.

- Pour un potentiel moyen nul, les charges Kappa prédisent des stabilités identiques pour les deux molécules d'eau w10 et w11, le cation ammonium étant l'entité la plus stabilisée dans la structure. En utilisant les charges topologiques, une légère différence entre les deux molécules d'eau apparaît, attribuant à w10 une stabilité plus importante qu'à w11. Avec cet ensemble de charges, c'est le groupement hydroxyle qui est le plus stabilisé, NH₄⁺ étant intermédiaire. L'ajout des dipôles atomiques aux charges topologiques ne change pas la relation d'ordre entre les molécules, mais augmente en moyenne les énergies de 0,08 e² Å⁻¹. L'utilisation des charges formelles donne le même ordre de stabilité mais des énergies plus négatives. L'intégration numérique de la densité de charge multipolaire ne change pas l'ordre w11 / (w10, NH₄⁺, O9H1) mais la différence entre O9H1 et NH₄⁺ est très fortement réduite.

- Alors qu'avec un potentiel moyen nul toutes les énergies évaluées sont négatives (l'entité moléculaire considérée est liée dans le tamis moléculaire), des énergies positives apparaissent si l'on considère un potentiel moyen de $0,6 \text{ e } \text{Å}^{-1}$, l'observation la plus marquante est qu'alors le cation ammonium devient l'entité la moins stable pour les modèles de charges ponctuelles. Avec les charges Kappa, les deux molécules d'eau et NH_4^+ ont une énergie similaire, O9H1 étant quant à elle stabilisée. En utilisant les charges formelles ou les charges topologiques (avec et sans dipôles) les deux molécules d'eau sont différenciées mais le cation ammonium est parmi les entités les moins stables. L'intégration numérique différencie aussi w_{10} et w_{11} mais contrairement aux autres charges elle attribue une stabilité plus importante à NH_4^+ qu'à w_{10} et w_{11} .

L'indétermination des énergies d'interaction électrostatique relative au choix du potentiel moyen est liée au fait que jusqu'à présent nous avons négligé les énergies de relaxation, comme illustré sur la Figure 12. En effet, les énergies d'interaction ($E_{\text{elec.}}$, Figure 12) calculées correspondent aux différences d'énergies des entités moléculaires dans le cristal d' $\text{AlPO}_4\text{-15}$ (état initial noté 1 sur la Figure 12) et extraites de ce même cristal (état final noté 2). L'état final correspond alors à la séparation à l'infini de l'entité moléculaire chargée (et polarisée) et du reste du tamis moléculaire.

Cependant, l'état final réel (noté 4 sur la Figure 12) correspond à la situation où l'entité moléculaire et le tamis moléculaire restant n'interagissent plus : les transferts de charge, les polarisations... induits mutuellement doivent être relaxés. Dans l'hypothèse d'un potentiel moyen nul et en ne considérant que les transferts de charge, l'énergie totale d'interaction est égale à (Figure 12) :

$$E_{\text{elec.}} + I - A,$$

où I et A sont des énergies d'ionisation / affinité électronique permettant de neutraliser l'entité moléculaire et le tamis moléculaire. Si on considère maintenant un potentiel moyen V_0 non nul, l'énergie d'interaction électrostatique est :

$$E_{\text{elec.}}' = E_{\text{elec.}} - qV_0,$$

où $-q$ est la charge de l'entité moléculaire (et $+q$ celle du tamis moléculaire restant). L'énergie totale d'interaction est alors

$$E_{\text{elec.}}' + I - A + qV_0,$$

ce dernier terme provenant de la nécessité de faire pénétrer la charge q dans le potentiel moyen V_0 .

Bien que les énergies d'interaction électrostatique $E_{\text{elec.}}$ dépendent du potentiel moyen utilisé pour les calculs, les énergies totales d'interaction (incluant la relaxation) n'en dépendent pas. Il résulte que seuls les résultats déterminés pour un potentiel moyen V_0 nul sont significatifs; cependant, les termes des énergies de relaxation I et A ne sont pas connus.

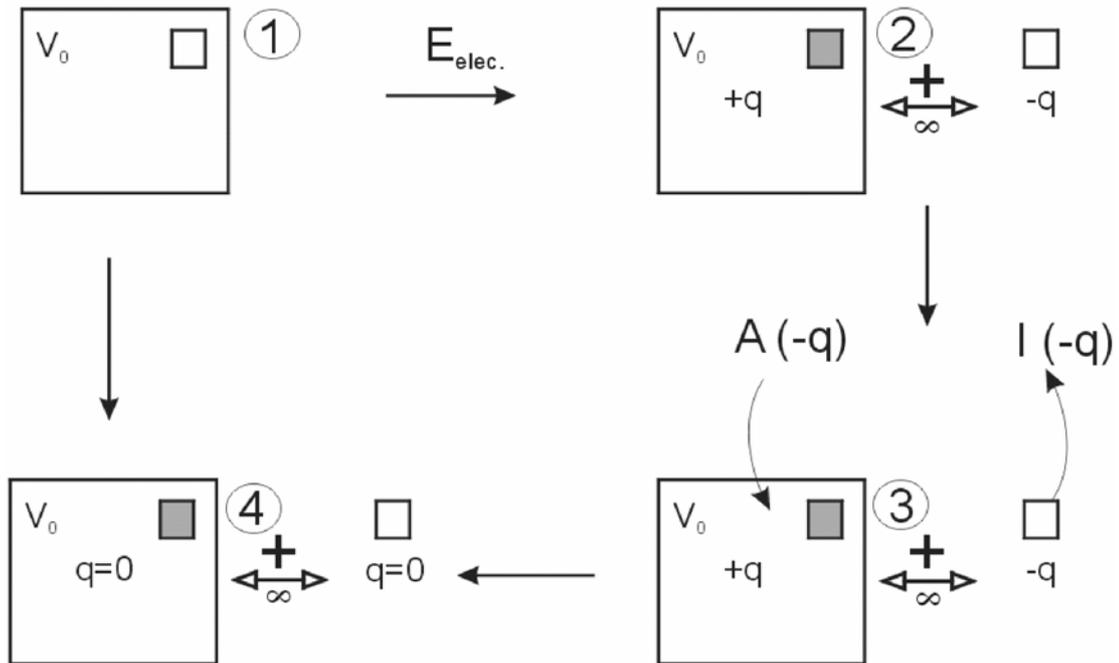


Figure 12 : Lien entre potentiel moyen (V_0) et énergie de relaxation.

Ces résultats seront discutés au paragraphe IV.3 en relation avec les données issues de l'expérience de calorimétrie décrite et analysée au paragraphe IV.1.

IV.3) Discussion générale sur la détermination des propriétés électrostatiques de AlPO₄-15

Le Tableau 9 résume les énergies d'interaction électrostatique déterminées pour un potentiel moyen V_0 nul ainsi que les enthalpies de désorption mesurées par calorimétrie.

Tableau 9 : Résumé des énergies d'interaction ($e^2 \text{ \AA}^{-1}$)

	O9H1	NH ₄ ⁺	w10	w11
Calculs à partir des charges et pour un potentiel moyen $V_0=0,0 e \text{ \AA}^{-1}$				
E(Charges formelles)	-1,71	-0,79	-0,57	-0,40
E(Kappa)	-0,28(4)	-0,48(3)	-0,12(1)	-0,14(1)
E(Topo.) [*]	-0,84 (-0,80)	-0,40 (-0,44)	-0,29 (-0,28)	-0,20
E(Topo. + dipôles)	-0,74	-0,34	-0,22	-0,13
E(P _{lm})	-0,97	-1,03	-0,57	-0,46
Enthalpies déterminées par calorimétrie				
Calorimétrie	0,084		0,065	0,055

^{*} Les valeurs entre parenthèses correspondent au calcul d'énergie dans lequel w11 est enlevée de la structure.

Tout d'abord, on peut noter que les caractéristiques calorimétriques et thermogravimétriques obtenues sur AlPO₄-15 sont compatibles avec les données issues de la littérature (paragraphe IV.1). Les enthalpies expérimentales de réaction des trois phénomènes successifs déterminées par DSC valent respectivement 76, 91 et 117 kJ mol⁻¹. La molécule d'eau w11 est engagée dans 6 liaisons hydrogène avec des distances Donneur - Accepteur s'étendant de 2,70 à 3,25 Å. Si on estime l'enthalpie de liaison d'une liaison hydrogène égale à 15 kJ mole⁻¹ (dimer de molécules d'eau avec O .. O = 2,9 Å, Feyereisen *et al.*, 1996; Steiner, 2002), l'enthalpie totale de liaison de w11 vaut alors 90 kJ mole⁻¹. Cette valeur est supérieure à celle déterminée expérimentalement sur AlPO₄-15 mais ne tient pas compte de la nature différente des donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène (molécule d'eau, groupe hydroxyle, atomes d'oxygène pontants).

Les énergies d'interaction électrostatique ne se comparent pas quantitativement aux enthalpies mesurées (Tableau 9). Il semble raisonnable de ne chercher à comparer ces grandeurs que dans le cas de w11 puisque elle représente une molécule d'eau 'libre', les autres entités moléculaires présentant des interactions fortes et courtes avec la 'charpente' du tamis moléculaire avec laquelle les interactions autres qu'électrostatiques peuvent être non négligeables. Ainsi, pour w11 les énergies d'interaction sont d'un facteur ~2 (charges Kappa) à

un facteur ~ 8 (intégration numérique de la densité de charge) supérieures à l'enthalpie mesurée.

Un accord quantitatif ne peut pas être attendu entre les résultats de calorimétrie et les calculs d'énergie électrostatique, à la vue des approximations faites :

- En ce qui concerne les enthalpies de réaction, elles correspondent à une moyenne pour chacun des trois phénomènes observés. De plus, ces trois étapes de déshydratation et expulsion de l'ammoniac ne sont pas clairement distinctes mais se chevauchent au moins partiellement. La quantité déterminée est l'enthalpie de réaction, où l'état final est constitué de la zéolithe déshydratée et de la molécule d'eau à la température de l'expérience et où ces deux entités sont relaxées (n'interagissent plus ensemble).
- Les calculs d'énergie par les charges ponctuelles et la densité de charge ne font intervenir que la partie électrostatique de l'interaction et supposent que dans l'état final de réaction les molécules désorbées sont exactement telles qu'elles sont modélisées dans le solide (donc chargées, polarisées ...).

Bien que les énergies calculées et les enthalpies mesurées ne se comparent pas quantitativement, on doit noter que les diverses hypothèses de charges prédisent que les entités moléculaires sont stables dans la structure de $\text{AlPO}_4\text{-15}$ (énergies négatives). De plus, les molécules d'eau w_{10} et w_{11} sont prédites être les entités les moins stables dans la structure, en accord avec les observations de thermogravimétrie. Hormis les résultats issus des charges Kappa, w_{11} est prédite être moins stable que w_{10} ; il faut cependant noter que la différence d'enthalpie mesurée par calorimétrie est faible ($\sim 0,01 \text{ e}^2 \text{ \AA}^{-1}$) par rapport à celles calculées ($\sim 0,1 \text{ e}^2 \text{ \AA}^{-1}$) et est du même ordre de grandeur que l'erreur estimée à partir des charges Kappa (Tableau 9).

L'expérience de thermogravimétrie montre que les désorptions des deux molécules d'eau sont successives : lorsque w_{10} quitte la structure, w_{11} n'est plus présente. Pour estimer l'effet de w_{11} , l'énergie d'interaction électrostatique de w_{10} a été évaluée à partir des charges topologiques (Tableau 9) en ayant enlevé au préalable du modèle les charges décrivant w_{11} (la charge nette de w_{11} (+0,14) étant alors répartie de manière uniforme sur l'ensemble des atomes restants). Les résultats obtenus (donnés entre parenthèses dans le Tableau 9) montrent

que $w10$ est moins stable que NH_4^+ et O9H1 : ceci est en accord avec l'observation qu'une seconde molécule d'eau quitte la structure avant le départ du cation ammonium.

Conclusions

Le potentiel et les énergies d'interaction électrostatique ont été évalués via une modélisation de la densité de charge expérimentale dans le tamis moléculaire $\text{AlPO}_4\text{-15}$. Les divers modèles de charges ponctuelles (formelles, Kappa, topologique) et de densité de charge continue prédisent des ordres de stabilité des molécules d'eau w_{10} , w_{11} et des ions NH_4^+ et O_9H_1 qui sont compatibles avec les mesures de thermogravimétrie et calorimétrie également effectuées sur ce composé. A cause des diverses approximations faites tant du côté des calculs que de l'interprétation des données de calorimétrie, un accord quantitatif entre énergies calculées et mesurées n'est pas atteint.

CHAPITRE V

Etude des tamis moléculaires de type MFI et AFI

V) Etude des tamis moléculaires de type MFI et AFI	
Introduction	181
V.1) Localisation du contre anion fluorure et modélisation du cation tétrapropylammonium dans le tamis moléculaire de type MFI synthétisé en milieu fluorure	182
Introduction	182
V.1.1) Etude bibliographique	183
<i>V.1.1.1) Structure</i>	<i>183</i>
<i>V.1.1.2) Symétrie et charpente</i>	<i>184</i>
<i>V.1.1.3) Espèces extra charpente</i>	<i>187</i>
V.1.1.3.a) Cations TPA ⁺	187
V.1.1.3.b) Contre anions hydroxyle et fluorure	187
V.1.2) Conditions expérimentales de l'expérience de diffraction sur monocristal	188
V.1.3) Affinements et modélisation de la structure	190
<i>V.1.3.1) Affinements de la structure</i>	<i>190</i>
<i>V.1.3.2) Modélisation des cations TPA⁺</i>	<i>193</i>
V.1.3.2.a) Chaînes propyle	193
V.1.3.2.b) Conformations des cations TPA ⁺	194
V.1.4) Résultats	195
<i>V.1.4.1) Charpente Si, O et l'atome de fluor</i>	<i>195</i>
V.1.4.1.a) Distances et angles de liaison	195
V.1.4.1.b) Déplacements atomiques	199
V.1.4.1.c) Comparaisons avec d'autres études	199
<i>V.1.4.2) Cations TPA⁺ et comparaisons avec des études précédentes</i>	<i>205</i>
Conclusions	208

V.2) Etude du tamis moléculaire de type MFI calciné	209
Introduction	209
V.2.1) Expérience de diffraction sur monocristal	209
V.2.2) Affinements de la structure	214
V.2.3) Résultats	215
<i>V.2.3.1) Cartes de différence Fourier</i>	<i>215</i>
<i>V.2.3.2) Structure de la charpente</i>	<i>216</i>
Conclusions	221
V.3) Etudes préliminaires des tamis moléculaires de type MFI et AFI dopés	222
V.3.1) Al-ZSM-5 dopée à la p-nitroaniline : pNA@MFI	222
<i>V.3.1.1) Expérience de diffraction des rayons X</i>	<i>222</i>
<i>V.3.1.2) Affinements de la structure</i>	<i>224</i>
<i>V.3.1.3) Résultats</i>	<i>226</i>
<i>Conclusions</i>	<i>229</i>
V.3.2) Tamis moléculaire de type AFI (AlPO₄-5) : brut de synthèse, nanotubes de carbone et sélénium	229
<i>V.3.2.1) Introduction</i>	<i>229</i>
<i>V.3.2.2) Structure du tamis moléculaire de type AFI</i>	<i>230</i>
<i>V.3.2.3) Tamis moléculaire de type AFI dopé</i>	<i>231</i>

V) Etude des tamis moléculaires de type MFI et AFI

Introduction

Le but final de l'étude du tamis moléculaire de type MFI présentée dans ce chapitre est la caractérisation des interactions dans le matériau composite pNA@MFI dans lequel la molécule organique 'invitée' *p*-nitroaniline est adsorbée dans les canaux du tamis moléculaire inorganique de type MFI. Dans cette optique, nous étudierons tout d'abord la silicalite-1 brut de synthèse obtenue en milieu fluorure où nous mettrons en évidence les interactions entre la charpente zéolithique et les entités (F^- , TPA^+) occluses dans ce tamis moléculaire (paragraphe V.1). Le paragraphe suivant (V.2) sera dédié à la caractérisation d'un spécimen calciné et servira à la validation des protocoles de calcination. Enfin, nous aborderons au paragraphe V.3 les résultats préliminaires concernant le matériau composite pNA@MFI ainsi que ceux obtenus sur le tamis moléculaire de type AFI.

V.1) Localisation du contre anion fluorure et modélisation du cation tétrapropylammonium dans le tamis moléculaire de type MFI synthétisé en milieu fluorure

Introduction

Cette étude a pour objectif de préciser par diffraction des rayons X sur monocristal les caractéristiques structurales du tamis moléculaire de type MFI brut de synthèse obtenu en présence de fluor, notamment la localisation de l'ion fluorure et le désordre du cation tétrapropylammonium. Les intérêts de cette étude sont multiples à la vue des propriétés de ce composé :

- Les ions fluorure et tétrapropylammonium sont impliqués dans les processus de cristallisation de nombreuses zéolithes à travers leurs rôles de minéralisateur (assurant la solubilité de la silice), d'agents "*Template*" (entité qui se retrouve occluse dans la structure qu'elle stabilise) et "*Structure Directing Agent*" (entité qui rend possible l'obtention du matériau désiré) (Guth *et al.*, 1993). Une transition de phase est d'ailleurs observée entre ce composé brut de synthèse (orthorhombique) et le même matériau calciné (monoclinique) (Koningsveld *et al.*, 1987b), soulignant l'importance des interactions dans ce système tamis moléculaire / molécule hôte.
- Le tamis moléculaire de type MFI est utilisé dans des procédés de catalyse du fait de la possibilité de substituer partiellement les atomes de silicium de la charpente par des hétéroéléments. La localisation de ces derniers semble être liée à celle de leurs contre ions associés (paragraphe *V.I.I.I*). Il est donc important de caractériser précisément les espèces extra charpente dans le matériau purement siliceux et substitué (Milanesio *et al.*; 2000; Palin *et al.*, 2003).

V.1.1) Etude bibliographique

V.1.1.1) Structure

Le tamis moléculaire cristallin de type MFI (Mobil-Five) est un tectosilicate caractérisé par un réseau de canaux droits et sinusoïdaux (Flanigen *et al.*, 1978; Kokotailo *et al.*, 1978) ayant des diamètres libres égaux respectivement à $5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$ et $5,1 \times 5,4 \text{ \AA}$ (Figure 1) (Olson *et al.*, 1981). Ces canaux, délimités par des chaînons composés de 10 tétraèdres TO_4 , sont dirigés selon les directions $[010]$ et $[100]$ ($Pnma$, $a=20,022(2) \text{ \AA}$, $b=19,899(2) \text{ \AA}$, $c=13,383(1) \text{ \AA}$; Koningsveld *et al.*, 1987a) et ont une intersection commune (Figure 2). Les segments droits composant les canaux sinusoïdaux sont selon les directions $[101]$ et $[10-1]$.

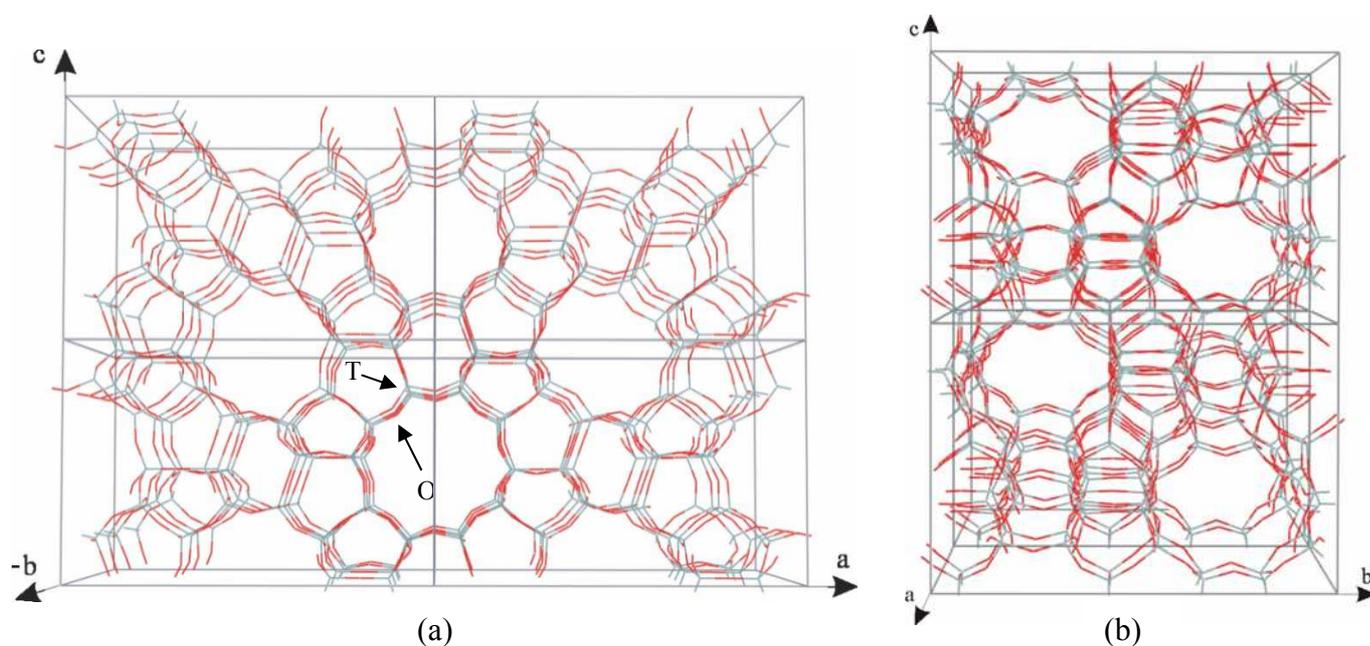


Figure 1 : Représentation de la structure du tamis moléculaire de type MFI. (a) Vue selon les canaux droits. (b) Vue selon les canaux sinusoïdaux. (T=Si pour la silicalite-1).

Tout d'abord obtenu sous forme synthétique par voie hydrothermale (Flanigen *et al.*, 1978; Kokotailo *et al.*, 1978), le tamis moléculaire de type MFI présente également un parent naturel, la mutinaite (Galli *et al.*, 1997; Vezzalini *et al.*, 1997). La silicalite-1 est le représentant purement siliceux des matériaux de type MFI (T=Si). Les atomes de silicium de la charpente peuvent être partiellement substitués par d'autres éléments tels l'aluminium Al^{3+} , le titane Ti^{4+} , le bore B^{3+} etc., des cations compensateurs de charge (un proton H^+ par exemple) étant alors nécessaires dans le cas d'éléments ne possédant pas la même charge que

Si^{4+} (tel Al^{3+}). Les tamis moléculaires de charpente de type MFI ainsi substitués sont également nommés ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil - five), ou encore M-ZSM-5 (M étant le symbole de l'élément substituant le silicium aux sites tétraédriques). Grâce à l'existence de ces canaux et à ces propriétés de substitution, le tamis moléculaire de type MFI est un élément potentiel de constitution de matériaux composites (Schulz-Ekloff, 2002) et est utilisé dans de nombreux procédés physico-chimiques, par exemple dans les domaines de la séparation moléculaire et de la catalyse (procédé Mobil de conversion du méthanol en essence développé dans les années 1970 - 1980) (Maxwell & Stork, 2001).

Comme brièvement décrit dans le Chapitre I, deux grandes voies sont utilisées pour produire le tamis moléculaire de type MFI : les synthèses en milieux fluorure et hydroxyde. Dans la majorité des protocoles, le cation tétrapropylammonium est utilisé.

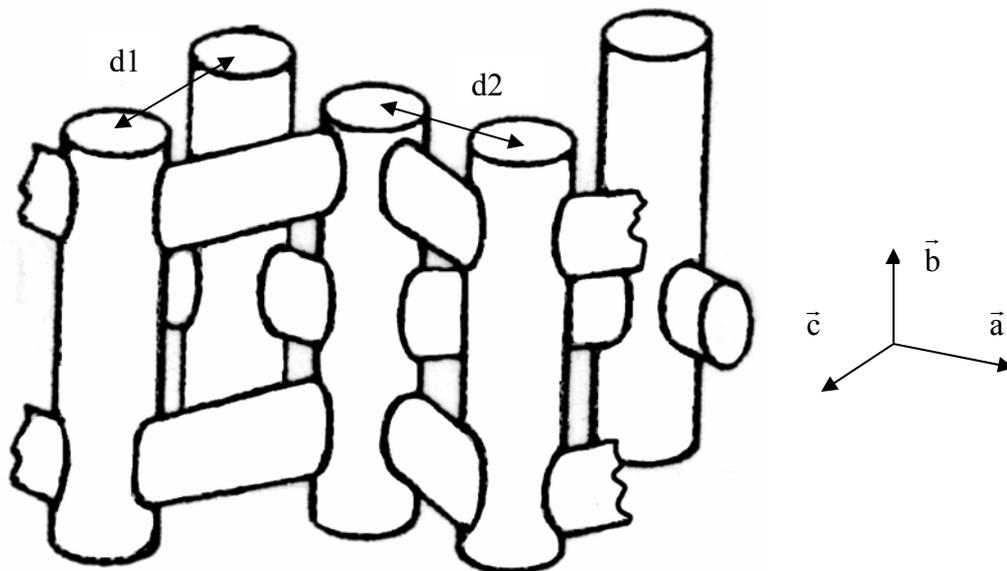


Figure 2 : Représentation schématique des canaux du tamis moléculaire de type MFI. Les canaux droits, parallèles à la direction [010] sont distants de $d_1=13,4 \text{ \AA}$ et $d_2=12,0 \text{ \AA}$; les canaux sinusoïdaux sont parallèles en moyenne à la direction [100].

V.1.1.2) Symétrie et charpente

Dans le cas du tamis moléculaire de type MFI brut de synthèse synthétisé en milieu hydroxyde ou fluorure, le groupe d'espace à température ambiante communément accepté est *Pnma* (établi par diffraction sur monocristal (Price *et al.*, 1982; Koningsveld *et al.*, 1987a) et diffraction des rayons X sur poudre (Wu *et al.*, 1979)). Cette symétrie est également compatible avec les résultats de RMN $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$ CP MAS à une température de 327 K sur un échantillon de silicalite-1 synthétisé en milieu fluorure (Fyfe *et al.*, 2001), les spectres haute

résolution montrant douze pics correspondant aux douze sites Si cristallographiquement inéquivalents. La possibilité d'une symétrie monoclinique a été évoquée par Price *et al.* (Price *et al.*, 1982) sur la base d'observations au microscope polarisant (extinction oblique de $0,3^\circ$) sans que cette symétrie ne soit visible sur les clichés de diffraction de rayons X sur poudre de cette même référence.

L'observation au microscope optique polarisant montre également la présence d'une figure en sablier dont la forme, tout comme la morphologie des cristaux, dépend des conditions de synthèse (voir les Figures 2 et 5 du Chapitre I). L'existence de cette figure en sablier est interprétée comme provenant d'un maillage des cristaux, l'axe de maile $^{[001]}_4$ reliant deux individus de symétrie *Pnma* (Price *et al.*, 1981; Weidenthaler *et al.*, 1994). Ce maillage a été également établi par diffraction des rayons X (Price *et al.*, 1982). Le schéma d'association des individus composant ce type de maile est représenté sur la Figure 3 : la figure en sablier observée sur les faces principales du spécimens schématisé sur la Figure 3 est produite par les biréfringences nettement différentes ($n_c - n_a$) ou ($n_c - n_b$) des deux individus I et II (n_x est l'indice de réfraction selon l'axe x) et par le fait que les deux types d'individus ont une forme pyramidale complémentaire.

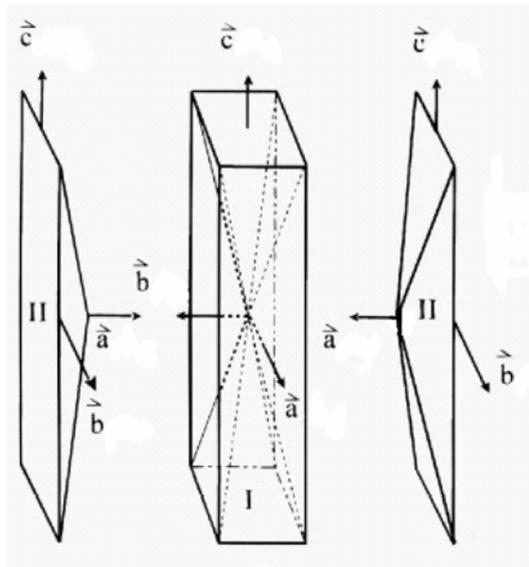


Figure 3 : Représentation des cristaux de type MFI maclés, d'après Weidenthaler *et al.* (Weidenthaler *et al.*, 1994). Les individus I et II composant le cristal maillé sont reliés par un axe de maile $^{[001]}_4$.

On observe également une figure en sablier mais présentant des teintes de polarisation nettement moins contrastées sur des cristaux dont le caractère monocristallin a été vérifié par diffraction des rayons X : cette figure peut être interprétée comme due à des interfaces entre

des domaines possédant la même orientation cristallographique (Geus *et al.*, 1994; Geus & Bekkum, 1995). L'absence de la macle sur des spécimens de MFI a également été confirmée par des observations effectuées par microscopie à force atomique; la figure en sablier résulterait de la concentration locale de défauts (groupes silanol Si-OH) issus de fautes d'empilements (Agger *et al.*, 2002).

Diverses études par diffraction des rayons X sur monocristal ont montré que les spécimens synthétisés en milieu hydroxyde ne sont pas maclés par l'opérateur $^{[001]}4$ ou d'une manière équivalente par $^{[110]}2$, mais leur morphologie et leur propriétés optiques sous microscope polarisant n'ont pas toujours été décrites (Koningsveld *et al.*, 1987a). Dans l'étude de Lermer *et al.* (Lermer *et al.*, 1985) le cristal non maclé est un fragment pyramidal (Figure 3, individu II), probablement détaché d'un cristal composite comme décrit par Hay *et al.* (Hay *et al.*, 1990) et illustré par la Figure 5 du Chapitre I.

La charpente du tamis moléculaire de type MFI peut contenir des défauts dont la quantité dépend des conditions de synthèse et des traitements que le matériau a subi. Ces défauts sont, par exemple, la rupture d'une liaison $O_3Si-O-SiO_3$ qui peut conduire aux situations $O_3Si-O-H$ $HO-SiO_3$ ou O_3Si-O^- $HO-SiO_3$; un site de silicium peut également être manquant dans la charpente et être remplacé par 4 protons formant ainsi une "niche" de groupements hydroxyle (Chézeau *et al.*, 1991a). La concentration de ce dernier type de défauts peut atteindre 10% en moyenne dans le cas d'un échantillon calciné synthétisé en milieu hydroxyde (Artioli *et al.*, 2000) (l'occupation de sites Si individuels pouvant être de l'ordre de 0,75(5)), ce qui peut induire des biais dans les caractéristiques géométriques obtenues par diffraction des rayons X. Cependant, ces défauts, mis en évidence par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire et infra-rouge notamment (Zecchina *et al.*, 1992a,b; Koller *et al.*, 1995), sont présents en quantité moins importante (voire même indétectables par RMN) dans les produits issus de synthèses en milieu fluorure (Chézeau *et al.*, 1989, 1991a; Fonseca *et al.*, 1995; Fyfe *et al.*, 2001). C'est pourquoi nous nous sommes donc naturellement intéressés dans un premier temps à la caractérisation de ce composé en vue de son dopage ultérieur.

V.1.1.3) *Espèces extra charpente*

V.1.1.3.a) Cations TPA⁺

Les caractéristiques des cations TPA⁺ occlus dans le tamis moléculaire MFI divergent dans les différentes études structurales, qui ne reportent pas toutes la présence de ces cations. Par exemple, Olson *et al.* (Olson *et al.*, 1981) et Lermer *et al.* (Lermer *et al.*, 1985) indiquent la présence de résidus de densité électronique dans les canaux de la structure, qu'ils ne modélisent que par deux atomes d'oxygène. Cependant, la préservation du cation TPA⁺ dans les cristaux est avérée par spectroscopie RMN par exemple (Boxhoorn *et al.*, 1982). En parallèle, d'autres études par diffraction proposent des modèles structuraux comportant des cations TPA⁺ dans diverses conformations à l'intersection des canaux droits et sinusoïdaux. Ainsi, Price *et al.* (Price *et al.*, 1982), Baerlocher (Baerlocher, 1984) et Chao *et al.* (Chao *et al.*, 1986) proposent un unique cation TPA⁺ possédant la symétrie m du miroir $^{[010]}m$ sur lequel cet ion est centré (deux chaînes propyle sont sur $^{[010]}m$ et les deux autres sont symétriques par ce miroir). Au contraire, Koningsveld *et al.* (Koningsveld *et al.*, 1987a) proposent un modèle dans lequel deux cations TPA⁺ ne possédant par la symétrie $^{[010]}m$ se partagent, avec des occupations complémentaires, le même site à l'intersection des canaux.

V.1.1.3.b) Contre anions hydroxyle et fluorure

L'occlusion du cation TPA⁺ dans la structure rend nécessaire la présence d'anions compensateurs de charge ou celle de défauts chargés, par exemple la substitution d'atomes de silicium (Si⁴⁺) de la charpente par des atomes d'aluminium (Al³⁺).

Pour les cristaux synthétisés avec le bromure de tétrapropylammonium (TPABr), diverses analyses chimiques ont montré que l'ion bromure n'est pas incorporé dans la structure (Boxhoorn *et al.*, 1982; Koningsveld *et al.*, 1987a; cette étude).

Dans les structures issues de cristaux obtenus en milieu hydroxyde, les groupements hydroxyle pouvant contrebalancer la charge de TPA⁺ n'ont pas été localisés (Baerlocher, 1984; Koningsveld *et al.*, 1987a).

Enfin, pour les spécimens produits en milieu fluorure, une étude par diffraction des rayons X sur monocristal maclé (Price *et al.*, 1982) localise l'anion fluorure à proximité du cation TPA⁺ à l'intersection des canaux et sur le miroir $^{[010]}m$ (C-F=2,11(9) Å). En revanche, l'étude de Mentzen *et al.* (Mentzen *et al.*, 1991) par diffraction des rayons X sur poudre sur le même type de matériau met en évidence deux sites de densité résiduelle : le premier réside sur le miroir $^{[010]}m$ dans une cage $[4^15^26^2]$ à 2,20(4) Å d'un atome de silicium, alors que le second

site est proche du cation TPA^+ (une cage notée $[n^m\dots]$ est délimitée par m fenêtres elles mêmes composées de n atomes de silicium). L'existence d'entités $\text{SiO}_{4/2}\text{F}^-$ dans lesquelles l'anion fluorure interagit à courte distance avec un atome de silicium de la charpente a été mise en évidence par spectroscopie RMN (Koller *et al.*, 1997, 1999). Ces dernières références soulignent également un comportement dynamique de l'ion fluorure dans la silicalite, cet ion s'échangeant à température ambiante entre différents atomes de silicium, rendant difficile sa localisation par diffraction. A plus basse température (130 - 140 K), ce mouvement est gelé mais une transition de phase vers une symétrie monoclinique est observée (Chézeau *et al.*, 1991b; Gougeon *et al.*, 1998). Plus récemment et simultanément à notre travail, la localisation et les distances de coordination de cet ion fluorure ont été précisées également par RMN (Fyfe *et al.*, 2001) : l'anion fluorure réside dans la cage $[4^15^26^2]$ et est lié à l'atome Si9 de la charpente. A la température à laquelle ces expériences de RMN ont été effectuées (327 K), l'ion fluorure présente un désordre dynamique entre deux atomes Si9 reliés par le miroir $^{[010]}m$ et, du fait de ce comportement, la position proposée pour F^- est une position intermédiaire, localisée en position spéciale sur $^{[010]}m$.

Devant l'indétermination de la position du fluor dans la silicalite, une mesure précise de diffraction sur monocristal est nécessaire, d'où l'objet de cette étude, dont les résultats sont parallèles à ceux obtenus par RMN par Fyfe *et al.* (Fyfe *et al.*, 2001).

V.1.2) Conditions expérimentales de l'expérience de diffraction sur monocristal

Les cristaux étudiés ont été synthétisés d'après le protocole de type "Guth" (Guth *et al.*, 1986) selon les conditions expérimentales présentées dans le Chapitre I (synthèse référencée M02). Les analyses chimiques par sonde électronique ne mettent en évidence ni la présence d'aluminium ni celle de brome mais celle de fluor, compensateur de charge de TPA^+ dans la structure.

Le spécimen sélectionné sous binoculaire présente une figure en sablier lorsqu'il est observé selon ses deux faces principales en lumière polarisée et analysée (Figure 2 Chapitre I). L'expérience de diffraction des rayons X a été effectuée à température ambiante de façon à éviter la transition de phase vers une symétrie monoclinique reportée autour de 175K pour ce composé (Chézeau *et al.*, 1991b; Gougeon *et al.*, 1998). Un unique temps d'exposition a été utilisé lors de l'expérience de diffraction des rayons X de façon à déterminer les intensités à basse résolution avec un rapport signal sur bruit élevé sans toutefois saturer le détecteur. Les

intensités décroissent rapidement avec la résolution ce qui présage des déplacements atomiques statiques ou dynamiques élevés à cette température. Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Diffraction des rayons X sur un cristal de silicalite-1 : conditions expérimentales

Formule chimique	Si ₁₂ O ₂₄ :0,5(NC ₁₂ H ₂₈):0,5F
Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	823,7
Groupe d'espace	<i>Pnma</i> , cristal maclé, opérateur de macle ^[110] 2 (^[001] 4)
<i>a</i> (Å)	20,0026(2)
<i>b</i> (Å)	19,9934(2)
<i>c</i> (Å)	13,3923(1)
V (Å ³)	5355,8(2)
Z	8
Masse volumique calculée (g.cm ⁻³)	2,04
Coefficient d'absorption μ (mm ⁻¹) Mo(Kα)	0,69
Dimension du cristal (mm ³)	0,33×0,14×0,14
Collecte des données	
Diffractomètre	Nonius Kappa CCD
Distance cristal – détecteur (mm)	40
Méthode de mesure	φ-scans et ω-scans
Amplitude d'oscillation par image (°)	2
Temps d'exposition (sec/°)	90
Température	Ambiante
Longueur d'onde (Å)	0,7107 (Mo(Kα))
(sinθ/λ _{max}) (Å ⁻¹)	1,02
Traitement des données de diffraction	
Intégration	HKL2000 (Otwinowski <i>et al.</i> , 2000)
Tri et Moyenne	DREADD (Blessing, 1989)
Réflexions mesurées	77896
Réflexions uniques	
sinθ/λ < 1,02 Å ⁻¹	24531
sinθ/λ < 0,71 Å ⁻¹ et I/σ(I) > 3	7634
Rint (R ₂ ; R _w)	
sinθ/λ < 1,02 Å ⁻¹	0,059; 0,056
sinθ/λ < 0,71 Å ⁻¹ et I/σ(I) > 3	0,041; 0,050

Après intégration des données, les conditions d'extinction observées

- $h00, 0k0, 00l : h, k, l = 2n + 1$
- $hk0 : h = 2n + 1$ et $k = 2n + 1$

confirment que le spécimen étudié est maclé, chaque individu composant la macle ayant une symétrie *Pnma* (ou *Pn2₁a*) et l'opérateur de macle étant un axe binaire ^[110]2 (^[001]4). Il s'agit

d'une macle par pseudo méridie réticulaire, les paramètres de maille a et b étant très peu différents pour les monocristaux de ZSM-5 (Koningsveld *et al.*, 1987a); le réseau quasi commun aux deux individus est alors quadratique. En raison de la faible différence entre les paramètres de maille a et b , les taches de diffraction hkl dues à l'individu (1) et khl dues à l'individu (2) se recouvrent sur le détecteur et il n'est pas possible d'intégrer séparément les intensités associées. Les paramètres de maille reportés dans le Tableau 1 et utilisés dans cette étude sont ceux obtenus sur l'échantillon maclé que nous avons étudié et sont donc une moyenne des paramètres réels a et b des individus monocristallins composant la macle. L'absorption étant peu marquée ($\mu=0,69 \text{ mm}^{-1}$), ce phénomène n'a pas été corrigé; les intensités diffractées ont été moyennées dans le groupe ponctuel mmm , le facteur de consistance interne étant alors $R_2=0,059$ pour toutes les données.

V.1.3) Affinements et modélisation de la structure

V.1.3.1) Affinements de la structure

Les affinements structuraux ont été effectués à l'aide du programme Jana2000 (Petříček & Dušek, 2000) dans lequel l'intensité diffractée au noeud hkl du cristal maclé est décomposée en la somme des intensités dues aux deux individus :

$$F^2(hkl) = v_1 F^2(hkl) + v_2 F^2(khl),$$

où v_1 et v_2 sont les volumes des individus 1 et 2 respectivement.

Pour le tracé des cartes résiduelles, les facteurs de structure observés associés à un unique individu (1) de la macle doivent être utilisés ($F_{\text{obs},1}$) : ils sont obtenus en utilisant l'option de correction "par fraction" :

$$F_{\text{obs},1} = F_{\text{obs}} \times (F_{\text{calc},1}/F_{\text{calc}}),$$

où F_{obs} et F_{calc} sont les facteurs de structure observés et calculés du cristal maclé et $F_{\text{calc},1}$ est le facteur de structure calculé correspondant uniquement à l'individu 1. Les facteurs de diffusion des atomes libres ont été utilisés pour le calcul des facteurs de structure (Brown *et al.*, 1995) Seules les réflexions ayant une résolution inférieure à $0,71 \text{ \AA}^{-1}$ ont été utilisées au cours des affinements, les données à plus haut angle ayant un rapport signal / bruit trop faible.

Les affinements ont été initialisés en utilisant les coordonnées fractionnaires et les facteurs de déplacements atomiques isotropes des atomes de la charpente Si, O d'une zéolithe ZSM-5 (Koningsveld *et al.*, 1987a) :

- Après l'ajustement du facteur d'échelle, du paramètre de macle [0,481(2)] et des paramètres de positions et de déplacements atomiques isotropes, les facteurs d'accord sont : $R=0,104$, $R_w=0,163$ et $Gof=8,56$. Le premier pic de densité résiduelle ($\rho=5,2$ e \AA^{-3}) réside dans une cage $[4^15^26^2]$ à environ $1,9$ \AA de l'atome de silicium Si9 et à $\sim 0,5$ \AA du plan du miroir $^{[010]}m$. Les pics suivants ($4,2$ et $2,8$ e \AA^{-3}) sont dans les canaux de la structure.
- La modélisation de ce premier résidu par un atome de fluor (noté Fx) est validée par la stabilité de l'affinement de ses coordonnées fractionnaires, de ses facteurs d'occupation et de déplacement atomique isotrope qui conduit à des facteurs d'accord inférieurs à ceux obtenus précédemment: $R=0,094$, $R_w=0,145$, $Gof=7,61$.
- Les deuxième et troisième pics résiduels présents à l'intersection des canaux de la charpente ont été modélisés par un atome d'azote (en position spéciale sur $^{[010]}m$) et de carbone appartenant à un cation tétrapropylammonium TPA^+ . Une succession de cycles d'affinement et de tracés de cartes résiduelles a mis en évidence un total de 18 atomes de carbone. Ces atomes ont été affectés d'occupations partielles, en accord avec la symétrie du site qu'ils occupent (position générale ou miroir $^{[010]}m$) et avec le fait qu'ils doivent décrire plusieurs cations TPA^+ possédant des orientations différentes mais résidant au même site (un cation tétrapropylammonium ne comporte que $4 \times 3 = 12$ atomes de carbone). Les occupations des atomes d'azote et de carbone n'ont pas été affinées. Après l'ajustement de l'ensemble des paramètres structuraux (facteurs de déplacements anisotropes pour les atomes Si, O de la charpente ainsi que pour Fx, facteurs isotropes pour les atomes d'azote et de carbone modélisant le cation TPA^+) les facteurs d'accord sont réduits à $R=0,034$, $R_w=0,048$, $Gof=2,55$. Cependant, certaines distances N-C et C-C sont mésestimées, avec par exemple des valeurs telles que C-C = $1,29$ \AA .
- Des contraintes sur les distances interatomiques au sein du cation TPA^+ ont alors été introduites pour améliorer sa description. Leur établissement nécessite de définir l'ensemble des chaînes propyle $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]$ autour de l'atome d'azote central, ce qui n'est pas trivial puisque, en moyenne, plus d'une orientation du cation TPA^+ est

présente à l'intersection des canaux (18 positions moyennes d'atomes de carbone de TPA⁺ sont localisées par synthèse Fourier différence). Les bras propyle ont été définis de manière à ce que les distances C-C au sein de chaque chaîne propyle soient les plus réalistes, et ceci quelque soient les valeurs des angles N-C-C et C-C-C (les interactions entre le cation TPA⁺ et la charpente Si, O peuvent plus facilement modifier les angles de liaison que les distances interatomiques elles mêmes). Il faut souligner que cette définition des chaînes propyle n'est pas unique. L'introduction de ces contraintes (18 au total avec une consigne égale à 1,51 ± 0,02 Å pour les distances N-C et C-C (Allen *et al.*, 1995)) mène à des facteurs d'accord très similaires à ceux obtenus sans contraintes : R=0,034, R_w=0,048, Gof=2,57. Les atomes d'hydrogène des cations TPA⁺ ne sont pas visibles sur les cartes de différence Fourier.

Les facteurs d'accord pour ces différentes étapes d'affinement sont résumés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Résumé des différentes étapes de l'affinement de la structure de la silicalite-1

Etapes	Charpente Si,O	+ Fx	+ N,C (TPA ⁺)	+ contraintes sur les liaisons N-C C-C
No. paramètres	150	155	413	413
R	0,104	0,094	0,034	0,034
R _w	0,163	0,145	0,048	0,048
G.o.f	8,56	7,61	2,55	2,57
Paramètre de macle	0,481(2)	0,480(2)	0,4770(9)	0,4770(9)

$(\sin\theta/\lambda)_{\max} = 0,71 \text{ \AA}^{-1}$; No. réflexions ($I > 3 \times \sigma(I)$) = 7634

$R = (\sum ||F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}||) / (\sum |F_{\text{obs}}|)$; $R_w = ((\sum w'(|F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}|)^2) / (\sum w'|F_{\text{obs}}|^2))^{1/2}$; $G.o.f = ((\sum w(|F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}|)^2) / (m-n))^{1/2}$
 $w = 1/\sigma(F_{\text{obs}})^2$, $w' = w/(4F_{\text{obs}}^2)$

Le paramètre de macle converge à la valeur de 0,4770(9); les coordonnées fractionnaires et les facteurs de déplacements atomiques sont donnés dans les Tableaux AV.1 et AV.2 de l'Annexe. A l'issue du dernier cycle d'affinement l'écart maximal sur les paramètres du modèle est $(\Delta/\sigma)[x\text{C7b}] < 0,017$. Les pics résiduels positifs les plus importants sont très proches des atomes (Tableau 3); comme attendu, ces pics ne peuvent pas être attribués à des molécules d'eau (la silicalite est un matériau caractérisé comme hydrophobe (Flanigen *et al.*, 1978)).

Tableau 3 : Résidus à la fin de l'affinement

Résidu (e Å ⁻³)	Atome	Distance (Å)	Résidu (e Å ⁻³)	Atome	Distance (Å)
0,63	O13	0,35	0,45	O2	0,74
0,62	C1a	0,58	0,45	C7a	0,30
0,58	C7b	0,78	0,43	O10	0,48
0,57	C8a	0,56	0,43	O25	0,51
0,54	C7b	0,27	0,42	O3	0,61
0,50	C3b	0,38	0,42	C3a	0,51
0,48	C8a	0,73	0,42	O7	0,36
0,47	C6b	0,52			
-0,45	O13	0,23	-0,41	Si2	0,50
-0,43	O10	0,24	-0,40	C7b	0,57
-0,42	C1a	0,50			

V.1.3.2) Modélisation des cations TPA⁺

V.1.3.2.a) Chaînes propyle

Ces hypothèses d'affinement ont permis de définir les chaînes propyle des cations TPA⁺ : C1a-C2a-C3a, C1b-C2b-C3b, C4a-C5a-C6a, C4b-C5b-C6b, C7a-C8a-C9a et C7b-C8b-C9b (Figure 4). Avec ce choix de définition des chaînes propyle et l'importance des contraintes imposées, les distances des liaisons C8a-C9a et C8b-C9b valent respectivement 1,48 et 1,52 Å (Tableau 4). Il faut noter qu'une autre possibilité également valable aurait pu associer C8a à C9b et C8b à C9a sur la même chaîne (C8a-C9b = 1,54 Å, C8b-C9a = 1,40 Å).

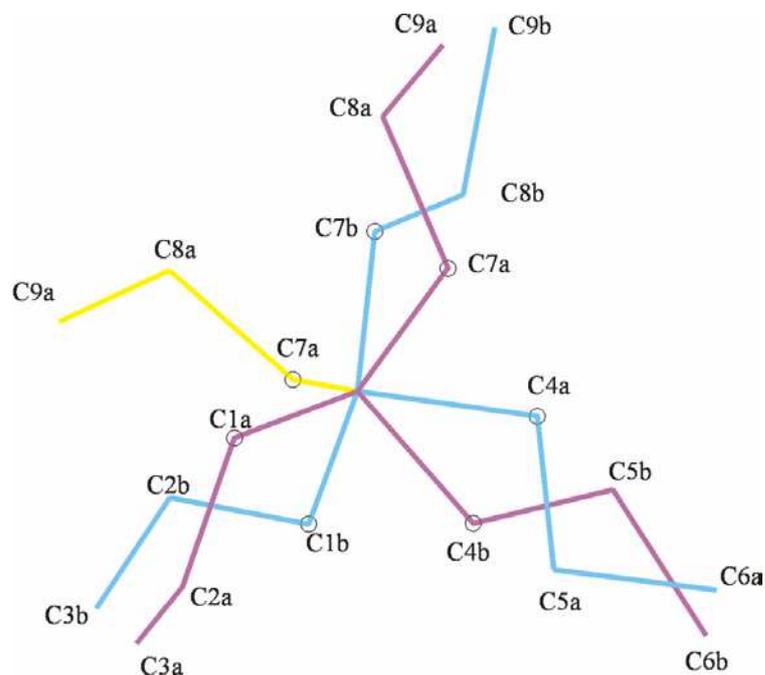


Figure 4 : Cations TPA (violet) et TPA' (cyan) et définition des atomes les composant (la chaîne propyle en jaune est commune à TPA et TPA').

Tableau 4 : Caractéristiques géométriques des cations TPA et TPA'

Distances interatomiques (Å) (restreintes au cours des affinements)			
N-C1a	1,52(2)	C2b-C3b	1,50(3)
N-C1b	1,54(2)	C4a-C5a	1,56(2)
N-C4a	1,63(2)	C5a-C6a	1,55(3)
N-C4b	1,56(2)	C4b-C5b	1,48(3)
N-C7a	1,49(2)	C5b-C6b	1,55(3)
N-C7b	1,55(2)	C7a-C8a	1,51(2)
C1a-C2a	1,41(3)	C8a-C9a	1,48(2)
C2a-C3a	1,51(3)	C7b-C8b	1,48(2)
C1b-C2b	1,46(3)	C8b-C9b	1,52(2)
Angles de liaison N-C-C et C-C-C (°) dans les chaînes propyle			
N-C1a-C2a	124(2)	N-C1b-C2b	115(2)
C1a-C2a-C3a	121(2)	C1b-C2b-C3b	125(2)
N-C4a-C5a	108(1)	N-C4b-C5b	116(2)
C4a-C5a-C6a	112(2)	C4b-C5b-C6b	110(2)
N-C7a-C8a	123(1)	N-C7b-C8b	126(2)
C7a-C8a-C9a	117(2)	C7b-C8b-C9b	108(1)
Angles de liaison C-N-C (°) pour TPA et TPA'			
TPA		TPA'	
C1a-N-C7a	109,6(7)	C1b-N-C7b	119,6(7)
C7a-N- <i>m</i> (C7a)	121,1(8)	<i>m</i> (C7a)-N-C7b	109,3(8)
<i>m</i> (C7a)-N-C1a	109,6(7)	<i>m</i> (C7a)-N-C1b	119,1(6)
C4b-N-C1a	108(2)	C4a-N-C1b	106,5(7)
C4b-N-C7a	104,0(6)	C4a-N-C7b	96,3(8)
C4b-N- <i>m</i> (C7a)	104,0(6)	C4a-N- <i>m</i> (C7a)	101,7(7)
Coefficient de distorsion TPA : 14,2°		Coefficient de distorsion TPA' : 20,9°	
Coefficient de distorsion total : d=35,1°			
<i>m</i> (X) indique l'image de l'atome X par le miroir ^[010] <i>m</i> .			

V.1.3.2.b) Conformations des cations TPA⁺

Ainsi, les 18 atomes de carbone autour de l'atome d'azote central ont été associés en 6 chaînes propyle que nous supposons appartenir à deux cations TPA⁺ cristallographiquement inéquivalents (notés TPA, TPA') se partageant le même site, et dont les images par le miroir ^[010]*m* sont également présentes (autour de l'atome d'azote N il y a donc 9 atomes de carbone premiers voisins, Figure 4). Pour définir ces cations TPA⁺, nous avons généré l'ensemble des configurations de 4 atomes de carbone parmi les 9 premiers voisins de N, le modèle retenu étant celui présentant la plus faible déviation *d* à la symétrie tétraédrique autour de l'atome d'azote :

$$d = \sum_{\text{TPA,TPA}'} \left(\sum_{i=1}^6 (\alpha_i - 109,47)^2 \right)^{1/2},$$

où les sommes portent sur les deux cations TPA et TPA' et sur les 6 angles $\alpha_i = \text{C} - \text{N} - \text{C}$ des tétraèdres NC_4 . Les configurations de plus basse distorsion sont associées à des coefficients d valant $35,1^\circ$, $45,6^\circ$, $48,0^\circ$, $58,1^\circ$,... Le modèle de cations TPA et TPA' déviant le moins de la symétrie tétraédrique ($d=35,1^\circ$) est défini par les atomes C1a, C7a, C4b et $m(\text{C7a})$ pour TPA, et C1b, C7b, $m(\text{C4a})$ et $m(\text{C7a})$ pour TPA', où $m()$ représente l'image par $^{[010]}m$ de l'atome considéré. Les distances et angles de liaison sont résumés dans le Tableau 4. C'est ce modèle que nous avons retenu pour la suite de l'étude.

V.1.4) Résultats

V.1.4.1) Charpente Si, O et l'atome de fluor

V.1.4.1.a) Distances et angles de liaison

Les Tableaux 5, 6 et 7 donnent les distances et angles de liaison impliquant les atomes Si, O de la charpente. L'ensemble des atomes de silicium, excepté Si9, possèdent une configuration très proche de la symétrie tétraédrique, mise en évidence par la faible dispersion des distances de liaison Si-O; les angles moyens de liaison $\langle \text{O-Si-O} \rangle$ sont égaux à $109,46^\circ \pm 0,04^\circ$ avec une distribution d'angles O-Si-O de l'ordre de 1 à 3° au sein de chaque tétraèdre SiO_4 . L'atome Si9 se singularise par des distances et angles de liaison disparates (distances Si-O de 1,613(2) Å à 1,667(2) Å; angles O-Si-O de $98,6(1)^\circ$ à $119,5(2)^\circ$). Cette déviation est due à la proximité de l'atome de fluor Fx qui réside dans la cage $[4^15^26^2]$ à 1,915(3) Å de Si9. Le polyèdre de coordination de Si9 est donc une bipyramide trigonale déformée (Figure 5), les atomes d'oxygène O8, O9 et O25 en formant la base, Fx et O18 les sommets. Si9 est à 0,255(1) Å du plan basal dans la direction de O18 avec lequel il forme une liaison plus longue en comparaison aux liaisons qu'il établit avec les atomes d'oxygène du plan de base. L'interaction de l'ion fluorure est également discernable sur le tétraèdre Si10O_4 qui présente la plus grande dispersion des angles O-Si-O après Si9O_4 (Tableau 6).

Cet ion fluorure est désordonné de part et d'autre du miroir $^{[010]}m$, brisant localement cette symétrie. Les deux atomes Fx reliés par ce miroir sont éloignés de 0,985(4) Å, distance interdisant l'occupation simultanée de ces deux sites. Le taux d'occupation du site Fx obtenu

par affinement (0,477(6)<0,5) est compatible avec cette proximité et avec les analyses chimiques par microsonde.

Il existe des contacts courts entre l'atome de fluor Fx et les atomes d'oxygène de la charpente (Tableau 7), les distances interatomiques les plus faibles (Fx-O9 = 2,247(3) Å) étant très nettement inférieures à la somme des rayons de van der Waals (1,47 + 1,52 = 2,99 Å) (Bondi, 1964). On doit également noter que les atomes d'oxygène de la charpente présentent des distances interatomiques courtes entre eux : la distance minimale est O18-O25 = 2,494(2) Å (alors que la somme des rayons de van der Waals est 1,52 + 1,52 = 3,04 Å) et implique deux atomes d'oxygène faisant partie de la sphère de coordination de Si9 (Figure 5).

Tableau 5 : Longueurs des liaisons impliquant les atomes Si, O de la charpente (Å)

Si1-O1	1,603(2)	Si2-O1	1,594(2)	Si3-O2	1,594(2)
Si1-O15	1,600(2)	Si2-O2	1,598(2)	Si3-O3	1,586(2)
Si1-O16	1,591(2)	Si2-O6	1,588(2)	Si3-O19	1,583(2)
Si1-O21	1,591(2)	Si2-O13	1,580(2)	Si3-O20	1,602(2)
<Si1-O>	1,596(5)	<Si2-O>	1,590(7)	<Si3-O>	1,591(7)
Si4-O3	1,575(2)	Si5-O4	1,603(2)	Si6-O5	1,609(2)
Si4-O4	1,586(2)	Si5-O5	1,591(2)	Si6-O6	1,602(2)
Si4-O16	1,596(2)	Si5-O14	1,594(2)	Si6-O18	1,581(2)
Si4-O17	1,598(2)	Si5-O21	1,601(2)	Si6-O19	1,607(2)
<Si4-O>	1,589(9)	<Si5-O>	1,597(5)	<Si6-O>	1,60(1)
Si7-O7	1,587(2)	Si8-O7	1,602(2)	Si10-O9	1,605(2)
Si7-O17	1,604(2)	Si8-O8	1,583(2)	Si10-O10	1,598(2)
Si7-O22	1,604(2)	Si8-O12	1,592(2)	Si10-O15	1,623(2)
Si7-O23	1,600(1)	Si8-O13	1,603(2)	Si10-O26	1,611(1)
<Si7-O>	1,599(7)	<Si8-O>	1,595(8)	<Si10-O>	1,609(9)
Si11-O10	1,581(2)	Si12-O11	1,595(2)		
Si11-O11	1,600(2)	Si12-O12	1,576(2)		
Si11-O14	1,605(2)	Si12-O20	1,613(2)		
Si11-O22	1,593(2)	Si12-O24	1,599(1)		
<Si11-O>	1,595(9)	<Si12-O>	1,60(1)		

$$\langle Si-O \rangle = m(\sigma) : m = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 (Si-O)_i, \sigma = \sqrt{\frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 ((Si-O)_i - m)^2}$$

Tableau 6 : Angles des liaisons impliquant les atomes Si, O de la charpente (°)

O1-Si1-O15	109,5(1)	O1-Si2-O2	106,5(1)	O2-Si3-O3	110,5(1)
O1-Si1-O16	111,5(1)	O1-Si2-O6	110,0(1)	O2-Si3-O19	109,7(1)
O1-Si1-O21	107,5(1)	O1-Si2-O13	109,0(1)	O2-Si3-O20	106,8(1)
O15-Si1-O16	110,2(1)	O2-Si2-O6	108,8(1)	O3-Si3-O19	109,4(1)
O15-Si1-O21	108,6(1)	O2-Si2-O13	111,4(1)	O3-Si3-O20	110,0(1)
O16-Si1-O21	109,6(1)	O6-Si2-O13	111,1(1)	O19-Si3-O20	110,4(1)
<O-Si1-O>	109,48(124)	<O-Si2-O>	109,47(164)	<O-Si3-O>	109,47(125)
O3-Si4-O4	109,7(1)	O4-Si5-O5	109,8(1)	O5-Si6-O6	107,7(1)
O3-Si4-O16	109,1(1)	O4-Si5-O14	109,1(1)	O5-Si6-O18	107,6(1)
O3-Si4-O17	109,2(1)	O4-Si5-O21	109,8(1)	O5-Si6-O19	107,3(1)
O4-Si4-O16	109,8(1)	O5-Si5-O14	110,9(1)	O6-Si6-O18	112,4(1)
O4-Si4-O17	108,6(1)	O5-Si5-O21	106,6(1)	O6-Si6-O19	109,8(1)
O16-Si4-O17	110,5(1)	O14-Si5-O21	110,6(1)	O18-Si6-O19	111,9(1)
<O-Si4-O>	109,48(60)	<O-Si5-O>	109,47(141)	<O-Si6-O>	109,45(208)
O7-Si7-O17	110,9(1)	O7-Si8-O8	109,0(1)	O9-Si10-O10	113,5(1)
O7-Si7-O22	107,3(1)	O7-Si8-O12	109,6(1)	O9-Si10-O15	106,5(1)
O7-Si7-O23	110,0(1)	O7-Si8-O13	107,9(1)	O9-Si10-O26	112,9(1)
O17-Si7-O22	110,2(1)	O8-Si8-O12	112,7(1)	O10-Si10-O15	107,8(1)
O17-Si7-O23	107,7(1)	O8-Si8-O13	109,6(1)	O10-Si10-O26	109,8(1)
O22-Si7-O23	110,7(1)	O12-Si8-O13	108,0(1)	O15-Si10-O26	105,9(1)
<O-Si7-O>	109,47(143)	<O-Si8-O>	109,47(160)	<O-Si10-O>	109,40(296)
O10-Si11-O11	110,6(1)	O11-Si12-O12	109,8(1)		
O10-Si11-O14	109,1(1)	O11-Si12-O20	109,0(1)		
O10-Si11-O22	110,7(1)	O11-Si12-O24	109,2(1)		
O11-Si11-O14	109,4(1)	O12-Si12-O20	109,6(1)		
O11-Si11-O22	107,2(1)	O12-Si12-O24	112,2(1)		
O14-Si11-O22	109,9(1)	O20-Si12-O24	107,0(1)		
<O-Si11-O>	109,48(117)	<O-Si12-O>	109,47(152)		
Si1-O1-Si2	146,4(1)	Si10-O10-Si11	162,7(2)	Si3-O19-Si6	162,3(2)
Si2-O2-Si3	152,6(1)	Si11-O11-Si12	148,0(1)	Si3-O20-Si12	143,9(1)
Si3-O3-Si4	176,2(2)	Si8-O12-Si12	169,7(2)	Si1-O21-Si5	146,6(1)
Si4-O4-Si5	155,7(1)	Si2-O13-Si8	167,1(2)	Si7-O22-Si11	149,3(1)
Si5-O5-Si6	145,9(1)	Si5-O14-Si11	162,9(2)	Si7-O23-Si7	151,1(2)
Si2-O6-Si6	159,5(2)	Si1-O15-Si10	139,9(1)	Si12-O24-Si12	149,4(2)
Si7-O7-Si8	152,2(1)	Si1-O16-Si4	169,4(2)	Si9-O25-Si9	132,1(2)
Si8-O8-Si9	154,6(1)	Si4-O17-Si7	149,9(1)	Si10-O26-Si10	141,9(2)
Si9-O9-Si10	139,1(1)	Si6-O18-Si9	145,0(1)		
$\langle O-Si-O \rangle = m(\sigma) : m = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 (O-Si-O)_i, \sigma = \sqrt{\frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 ((O-Si-O)_i - m)^2} .$					

Tableau 7 : Caractéristiques stéréochimiques de l'unité $\text{SiO}_{4/2}\text{F}^-$.

Coordination de l'atome Si9			
Distances interatomiques (Å)			
Si9-O9	1,619(2)	Si9-O18	1,667(2)
Si9-O8	1,613(2)	Si9-Fx	1,915(3)
Si9-O25	1,623(2)		
Angles de liaison (°)			
O8-Si9-O9	115,9(1)	O9-Si9-Fx	78,5(1)
O8-Si9-O25	117,3(2)	O25-Si9-Fx	82,8(2)
O9-Si9-O25	119,5(2)	O8-Si9-Fx	81,6(2)
O9-Si9-O18	99,2(2)		
O8-Si9-O18	99,4(1)	O18-Si9-Fx	177,7(2)
O25-Si9-O18	98,6(1)		
Coordination de l'anion Fx (Å)			
Fx-Si9	1,915(3)	Fx'-Si9	2,567(3)
Fx-O9	2,247(4)	Fx-Si10	2,646(3)
Fx-O8	2,316(4)	Fx-Si8	3,067(3)
Fx-O25	2,350(4)	Fx'-Si10	3,162(3)
Fx (x,y,x); Fx'(x,1/2-y,z)			

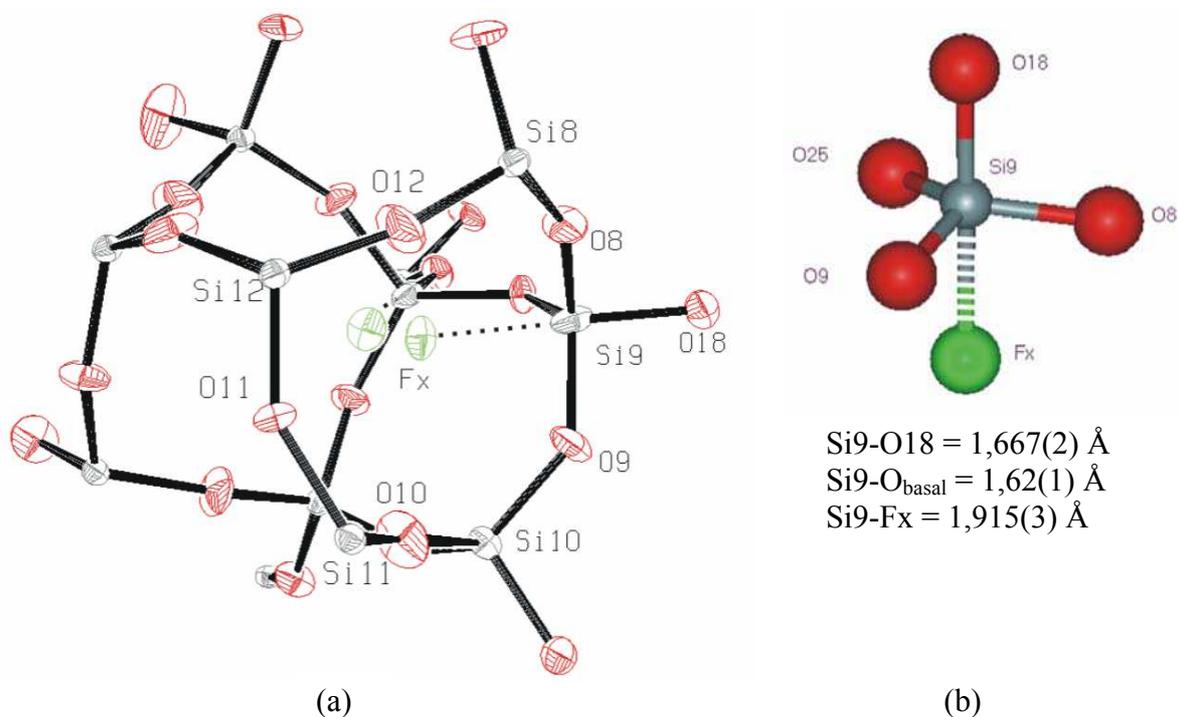


Figure 5 : Localisation de l'ion fluorure et coordination de l'atome Si9. (a) Vue Ortep (Johnson, 1976) de la cage $[4^1 5^2 6^2]$ occupée par l'ion fluorure Fx. Les ellipsoïdes de déplacement atomique sont tracés à 50% de probabilité. (b) Coordination de l'atome Si9.

V.1.4.1.b) Déplacements atomiques

L'interaction de l'ion fluorure se traduit également sur les déplacements atomiques des atomes qui lui sont proches. L'ellipsoïde de déplacement atomique anisotrope de Si9 est allongé dans la direction de Fx (Figure 5 (a)) avec un déplacement quadratique moyen le long de la direction Si9-Fx ($0,036 \text{ \AA}^2$) très proche de la norme du grand axe de l'ellipsoïde ($0,039 \text{ \AA}^2$; moyen et petit axe : $0,012, 0,009 \text{ \AA}^2$). Cette observation suggère un désordre de l'atome de silicium qui, en moyenne, possède un atome de fluor parmi ses premiers voisins environ une fois sur deux; en comparaison, les autres atomes de silicium ont des ellipsoïdes de déplacement atomique plus isotropes (Tableau AV.2 de l'Annexe). Il est également intéressant de noter que, hormis Si9, les atomes de silicium présentant les déplacements atomiques équivalents les plus importants sont Si6, Si10 et Si8 (respectivement $0,0159(2)$, $0,0149(2)$ et $0,0134(2) \text{ \AA}^2$), ces atomes étant reliés à Si9 via O18, O9 et O8. Le désordre généré par l'occupation partielle du site Fx par l'atome de fluor induit un désordre sur la position de Si9 qui se propage à travers les atomes d'oxygène de la charpente aux atomes de silicium voisins de Si9. Cependant, l'affinement d'un modèle dans lequel Si9 est décomposé en deux sites d'occupations complémentaires pour prendre en compte l'interaction partielle avec Fx résulte en des distances Si-O s'étendant de $1,567$ à $1,813 \text{ \AA}$ et ceci sans améliorer la qualité des affinements ($R=0,034$, $R_w=0,048$, $Gof=2,59$). Ce dernier modèle n'a donc pas été exploré plus en détail et l'hypothèse d'un unique site Si9 est retenue pour cette étude.

Les atomes d'oxygène ont des déplacements atomiques équivalents très disparates ($0,0173(7) \text{ \AA}^2$ pour O25 et $0,0482(9) \text{ \AA}^2$ pour O13) et présentent des ellipsoïdes très anisotropes, traduisant une déviation possible de la symétrie *Pnma* comme suggéré par Koningsveld *et al.* (Koningsveld *et al.*, 1987a).

V.1.4.1.c) Comparaisons avec d'autres études

Tamis moléculaire de type MFI

L'échantillon brut de synthèse étudié par Koningsveld *et al.* (Koningsveld *et al.*, 1987a) a été obtenu en milieu hydroxyde (absence de fluor) et le contre anion OH^- n'a pas été localisé. Hormis la localisation du contre anion, les principales différences entre cette étude et les résultats de Koningsveld *et al.* résident dans les angles de liaison Si-O-Si résumés dans le Tableau 8 et sont illustrées sur la Figure 6, qui montre la présence de distorsions autour des atomes O15 et O9. Ces différences d'angles de liaison sont à relier à l'interaction forte entre l'anion fluorure et la charpente de ce tamis moléculaire.

Angles	Koningsveld <i>et al.</i> , 1987a	Cette étude	Différence
Si9-O25-Si9	148,2	132,1(2)	16,1
Si9-O9-Si10	154,4	139,1(2)	15,3
Si2-O13-Si8	175,9	167,1(2)	8,8
Si1-O15-Si10	148,2	139,9(2)	8,3

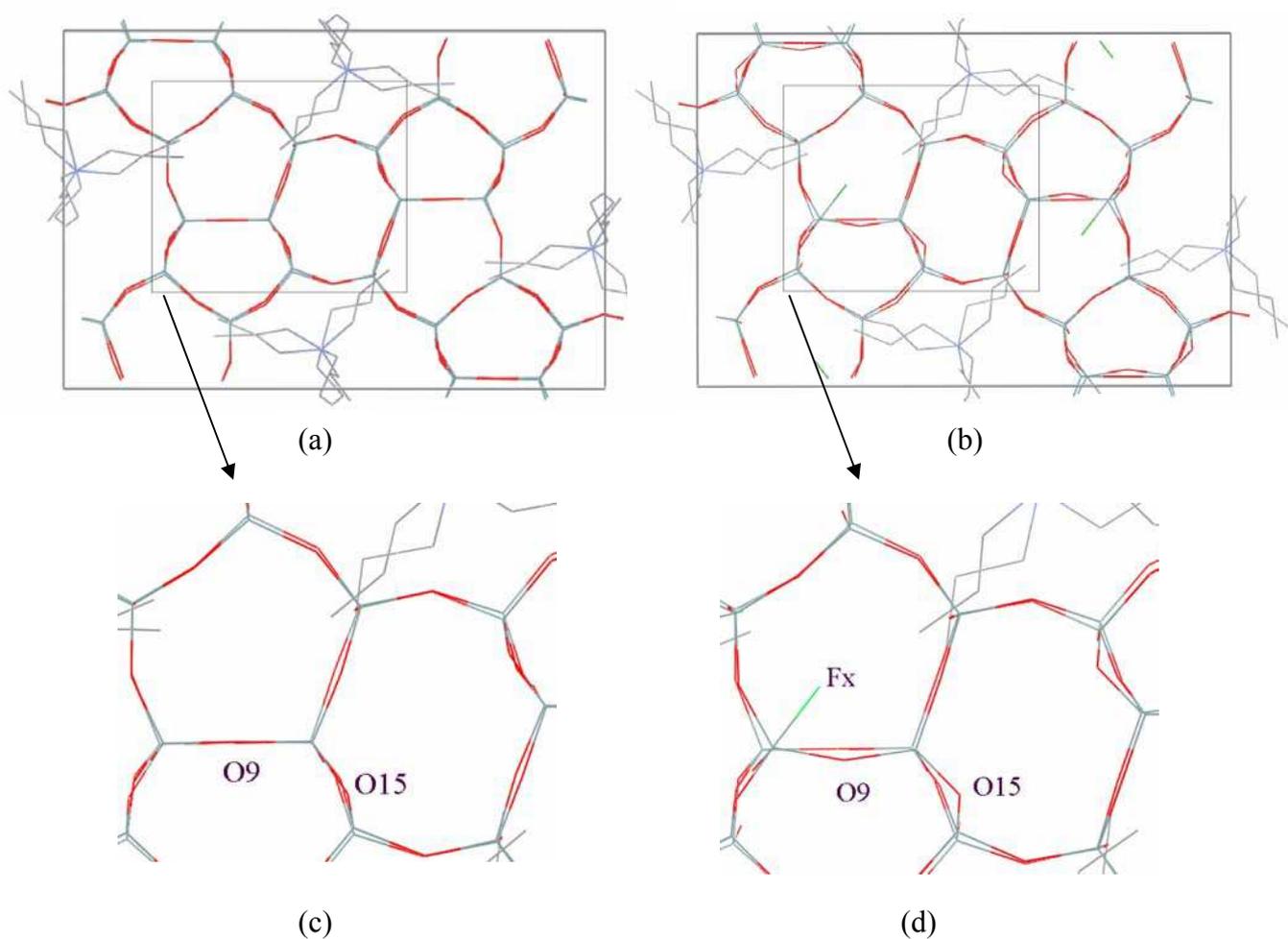


Figure 6 : Projections dans la direction [010] de la structure du tamis moléculaire de type MFI : (a) et (c) d'après Koningsveld *et al.*, 1987a; (b) et (d) cette étude. Les images par $^{[010]}_m$ des cations TPA^+ ne sont pas représentées pour plus de clarté.

Dans notre étude, l'anion fluorure est désordonné de part et d'autre du miroir $^{[010]}m$ (les deux atomes Fx reliés par ce miroir sont distants de 0,985(4) Å). Ce résultat diffère de ceux obtenus par Mentzen *et al.* (Mentzen *et al.*, 1991; diffraction sur poudre) et Fyfe *et al.* (Fyfe *et al.*, 2001; RMN), pour lesquels l'anion fluorure est localisé en position spéciale sur le miroir $^{[010]}m$ dans la cage $[4^15^26^2]$ (dans ces études, les coordonnées fractionnaires de l'atome de fluor sont déterminées en imposant la structure de la charpente Si, O obtenue par Koningsveld *et al.*). Le Tableau 9 résume les principales distances F-Si issues de Mentzen *et al.* et Fyfe *et al.*, et les compare à nos résultats : les distances que nous avons obtenues sont qualitativement comparables à celles déterminées par RMN (Fyfe *et al.*, 2001) mais sont significativement différentes de celles reportées par Mentzen *et al.* (Mentzen *et al.*, 1991). Il faut noter que les études par diffraction sur poudre sont moins précises et que les conditions expérimentales ne sont pas identiques :

- Les échantillons ont été obtenus à partir de gels de synthèse de compositions différentes (compositions molaires Si / F / TPABr / H₂O dans les rapports 1 / 0,04 / 0,08 / 20 pour Fyfe *et al.*, 2001; 1 / 0,24 / 0,14 / 38,8 pour cette étude), alors que les conditions de synthèse ont la réputation d'influer sur la qualité des produits formés (présence et quantité de défauts) (Chézeau *et al.*, 1991a).
- L'expérience de RMN effectuée par Fyfe *et al.* a été réalisée à 327 K, température à laquelle les spectres sont les mieux résolus (Fyfe *et al.*, 2001) alors que diverses études ont mis en évidence un comportement dynamique du fluorure dans la silicalite. L'ion F⁻ s'échange entre les sites Fx reliés par le miroir $^{[010]}m$ à température ambiante et à 327K (Fyfe *et al.*, 2001), ce comportement dynamique étant gelé à plus basse température (~130-140 K, Koller *et al.*, 1997, 1999).

Quelques mois après la publication de notre travail (Aubert *et al.*, 2002), la localisation de l'ion fluorure dans la silicalite-1 a également été obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal maclé (Palin *et al.*, 2003). Cependant, dans cette dernière étude deux sites sont définis pour F⁻ : le premier (F1) avec une occupation de 0,23(1) est proche de l'atome Si9 et présente des distances Si-F très comparables à nos résultats (Tableau 9); le second (F2) est également dans la cage $[4^15^26^2]$ mais fait face à l'atome Si10 et a des distances Si-F similaires à celles impliquant F1 (F2-Si10 = 1,98(12) Å). L'occupation de ce second site est cependant peu significative (0,04(1)). Le taux total de fluor issu de ces affinements (2,2 atomes par

maille) est égal à celui déterminé par analyse chimique mais est sensiblement différent du taux de fluorure que nous avons obtenu sur nos échantillons lors de l'affinement (0,477(6) soit 3,8 atomes par maille). Cette différence notable est à relier aux différences de conditions expérimentales de synthèse de la silicalite-1 (1 SiO₂ : 0,1 KF : 0,2 TPABr : 50 H₂O; 170 °C, Palin *et al.* (2003) contre 1 SiO₂ : 0,12 NH₄HF₂ : 0,14 TPABr : 38,8 H₂O, cette étude).

Tableau 9 : Comparaison des distances Si-F dans la [TPAF]-Silicalite-1 (Å)

	Mentzen <i>et al.</i> , 1991*	Fyfe <i>et al.</i> , 2001 (CP)*	Cette étude, Aubert <i>et al.</i> , 2002	Palin <i>et al.</i> , 2003
F-Si9	2,20(4)	2,08(3)	1,915(3)	1,98(2)
^[010] _m [F]-Si9	2,20(4)	2,08(3)	2,567(3)	2,64(2)
F-Si10	2,56(5)	2,70(5)	2,646(3)	2,63(2)
F-Si8	3,65	3,38(12)	3,067(3)	3,02(2)
^[010] _m [F]-Si10	2,56(5)	2,70(5)	3,162(3)	3,16(2)

* F en position spéciale sur ^[010]_m.

Autres tamis moléculaires incorporant un atome de fluor dans leur structure

L'existence des entités SiO_{4/2}F⁻ dans les solides cristallins microporeux purement siliceux synthétisés en milieu fluorure a également été reportée dans d'autres structures zéolithiques.

L'interaction Si-F a par exemple été mise en évidence par RMN dans les tamis moléculaires Beta (*BEA), SSZ-23 (STT), ITQ-3 (ITE), ITQ-4 (IFR), ZSM-12 (MTW) et silicalite-1 (MFI) (Koller *et al.*, 1999). Les distances Si-F (2,69(4) Å) déterminées par RMN dans l'octadécasil (AST) (Fyfe *et al.*, 1997) sont en accord avec l'analyse structurale issue d'une expérience de diffraction des rayons X sur monocristal (Si-F = 2,63 Å; Caullet *et al.*, 1991), l'anion fluorure occupant une cage [4⁶].

Dans la structure de SSZ-23 (STT), trois sites d'occupations faibles (0,32(1), 0,26(1) et 0,13(1)) sont attribués à des ions F⁻ résidant dans les cages [4³5⁴], avec des distances Si-F égales à 1,94(2) Å, 1,95(2) Å et 1,96 (3) Å (Cambor *et al.*, 1998). Barrett *et al.* (Barrett *et al.*, 1998) ont localisé par diffraction des rayons X sur poudre l'ion fluorure dans ITQ-4 (IFR) : il réside dans une cage [4³5²6] à une distance de 2,21(2) Å d'un atome de silicium (et 2,13(2) Å d'un atome d'oxygène). Cependant, leur étude par RMN ne met pas en évidence de liaison Si-F, alors que les entités SiO_{4/2}F⁻ dans ce même composé seront révélées par RMN par Koller *et al.* (Koller *et al.*, 1999).

Des études structurales par diffraction des rayons X sur monocristal de nonasil (NON) (van de Goor *et al.*, 1995), ITQ-4 (IFR) (Bull *et al.*, 2000; radiation synchrotron), STF (Villaescusa *et*

al., 2001; radiation synchrotron) et silicalite-1 (MFI) (ce travail) montrent clairement que les atomes de silicium peuvent former des entités $\text{SiO}_{4/2}\text{F}^-$ bipyramidales à base trigonale, les distances Si-F étant égales à 1,836(6) Å, 1,91(1) Å, 1,867(8) Å et 1,915(3) Å respectivement. Pour ces quatre structures les distances Si-O apicales (~1,66 Å) sont plus longues que les distances Si-O basales (~1,61 Å). Dans l'ensemble des études structurales (AST, STT, IFR, NON, STF, MFI), l'ion F^- est proche d'une fenêtre à 4 chaînons et fait partie de la sphère de coordination d'un atome de silicium appartenant à cette fenêtre (Barrett *et al.*, 1999). Cette observation suggère que l'anion fluorure stabilise et favorise la formation de fenêtres à 4 chaînons (Barrett *et al.*, 1999; George & Catlow, 1997; Cambor *et al.*, 1999).

Il faut noter que pour toutes ces analyses structurales les atomes de fluor ont des occupations de site voisines ou inférieures à 0,5, ce qui implique que les distances Si-F déterminées par diffraction sont biaisées puisque l'atome de silicium impliqué est tantôt en coordination tétraédrique, tantôt en coordination 5. En effet, une expérience de diffraction des rayons X telle que nous l'avons effectuée donne une représentation de la structure moyennée dans l'espace (taille du cristal) et le temps (durée de la mesure ~24 heures) et, dans le cas d'une expérience à une température unique, ne permet pas de déterminer la nature (statique / dynamique) du désordre. Au contraire, des expériences particulières de RMN sondant l'ordre local peuvent permettre de déterminer des distances Si-F plus réalistes si l'atome de fluor présente un désordre statique. Ainsi, Fyfe *et al.* (Fyfe *et al.*, 2002) ont évalué ces distances Si-F dans le tamis moléculaire de type STF pour lequel l'atome de fluor est en désordre statique, occupant ~50% des cages $[4^15^26^2]$. Ces distances sont égales à 1,79(6) Å ($^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$ CP MAS) et 1,72(5) Å ($^{19}\text{F} \rightarrow ^{29}\text{Si}$ CP-REDOR), alors que la valeur déterminée par diffraction des rayons X est 1,867(8) Å (Villaescusa *et al.*, 2001). L'affinement de cette dernière structure en dédoublant les sites pour les atomes de silicium et les atomes d'oxygène auquel cet atome de silicium est directement lié conduit à une distance Si-F = 1,744(7) Å. L'atome de silicium interagissant avec le fluor est en coordination bipyramide trigonale, ses distances Si-O étant plus longues que celles du deuxième atome de silicium qui lui est en coordination tétraédrique (Fyfe *et al.*, 2002). Suivant la même méthodologie, ces mêmes auteurs estiment la distance Si-F dans la silicalite-1 à 1,77(1) Å (résultats non publiés, Fyfe *et al.*, 2002).

Des distances Si-F non affectées par l'occupation partielle du fluor ont été estimées via des calculs théoriques (DFT) dans le cas de la sodalite (SOD) (1,71 Å) et de la ferrierite (FER) (1,76 Å) par Attfield *et al.* (Attfield *et al.*, 2001). Les atomes de silicium interagissant avec le fluor sont également au centre d'une bipyramide à base trigonale, les atomes d'oxygène en

position apicale étant plus éloignés de l'atome de silicium (Si-O = 1,72 - 1,76 Å) que ne le sont les atomes d'oxygène du plan basal (Si-O = 1,67 - 1,71 Å). Ces résultats de calculs théoriques donnant les caractéristiques locales de l'ion fluorure ont ensuite été utilisés pour générer les facteurs de structure d'une structure de ferrierite dans laquelle l'atome de fluor est en occupation partielle : les affinements conduisent à une distance Si-F = 1,990 (6) Å, en accord avec le résultat expérimental (Si-F = 1,99(2) Å), montrant que du fait de cette occupation partielle du fluor, la distance moyenne déterminée par diffraction des rayons X (1,99 Å) est sensiblement différente de la distance 'réelle' (1,76 Å) (Attfield *et al.*, 2001).

Entités $\text{SiO}_{4/2}\text{F}$ dans les composés silico-organiques

Le Tableau 10 reporte diverses valeurs de distances Si-F : dans SiF_4 et le contre ion SiF_6^- , ces distances correspondent aux sommes des rayons ioniques de F^-_{II} et $\text{Si}^{4+}_{\text{IV}}$, $\text{Si}^{4+}_{\text{VI}}$. La distance moyenne Si-F en coordination V (1,64(4) Å) est intermédiaire entre les distances associées aux coordinations IV (1,59(2) Å) et VI (1,69(1) Å). Il existe 3 structures comportant une entité $\text{SiO}_{4/2}\text{F}$ reportées dans la *Cambridge Structural Database* (Allen, 2002) (distance moyenne Si-F reportée dans le Tableau 10, ^d). Dans chacune de celles-ci, l'atome de silicium est en coordination pyramidale à base carré déformée (Figure 7), avec des distances Si-O dans le plan basal s'étendant de 1,68 à 1,78 Å. Cette coordination peut également être vue comme une bipyramide à base trigonale mais dont la base est alors formée par deux atomes d'oxygène et l'atome de fluor, contrairement à ce qui est observé dans la silicalite-1 par exemple.

Tableau 10 : Distances Si-F (Å) : composés inorganiques et silico-organiques

	Rayons ioniques	Distances observées	
$\text{F}^-_{\text{II}}\text{-Si}^{4+}_{\text{IV}}$ ^a	1,55	SiF_4 ^b	1,561(3)
$\text{F}^-_{\text{II}}\text{-Si}^{4+}_{\text{VI}}$ ^a	1,69	SiF_6^- ^c	1,69(1)
Composés silico-organiques			
F-Si-X_4 ^c	1,64(4)		
F-Si-X_3 ^c	1,59(2)		
F-Si(O-C)_4 ^d	1,60-1,65		

^a Rayons ioniques d'après Shannon, 1976.

^b *Handbook of Chemistry and Physics*.

^c Allen *et al.*, 1995.

^d *Cambridge Structural Database*, Allen, 2002.

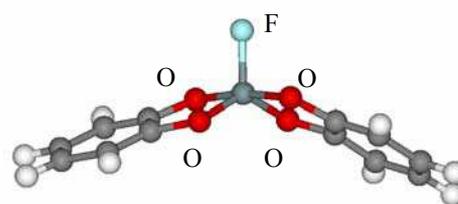


Figure 7 : Silicium en coordination pyramidale à base carrée (Dettlaff-Weglikowska *et al.*, 1991).

On peut finalement noter que le fluor est également localisé dans des tamis moléculaires non purement siliceux, par exemple dans le gallophosphate de type LTA, dans lequel le polyèdre de coordination autour de l'atome de gallium est une bipyramide à base trigonale déformée (Simmen *et al.*, 1993) et où l'anion fluorure réside dans une cage [4⁶].

V.1.4.2) Cations TPA⁺ et comparaisons avec des études précédentes

La description des cations TPA⁺ proposée dans notre étude est proche de celle publiée par Koningsveld *et al.* (Koningsveld *et al.*, 1987a), comme l'illustre la Figure 6. Ces ions résident à l'intersection des canaux avec leurs chaînes propyle C7a-C8a-C9a et C7b-C8b-C9b dans les canaux droits (le long de [010]) et C1a-C2a-C3a, C4a-C5a-C6a, C1b-C2b-C3b et C4b-C5b-C6b dans les canaux sinusoïdaux (le long de [100]). Les angles de torsion C-N-C-C sont proches de ceux obtenus par Koningsveld *et al.* (Tableau 11) mais différents de ceux donnés par Baerlocher (Baerlocher, 1984) et Price *et al.* (Price *et al.*, 1982) (0 °) (dans ces dernières études les cations TPA⁺ modélisés ont une symétrie *m*).

Tableau 11 : Angles de torsion (°) autour de l'atome d'azote des cations TPA ⁺ .			
	TPA		TPA'
C7a-N-C4b-C5b*	56,0 / 72,5	C7a-N-C7b-C8b	166,6
C8a-C7a-N-C4b	176,2	C8a-C7a-N-C7b	40,6
C7a-N-C1a-C2a*	79,9 / 145,0	C7a-N-C4a-C5a	64,3
C8a-C7a-N-C1a	61,2	C8a-C7a-N-C4a	141,6
C7a-N-C7a-C8a	67,8	C7a-N-C1b-C2b	85,0
C1a-N-C4b-C5b*	172,3 / 172,3	C8b-C7a-N-C1b	101,9
C2a*-C1a-N-C4b	32,5 / 32,5	C7b-N-C4a-C5a	175,6
		C8b-C7b-N-C4a	61,9
		C7b-N-C1b-C2b	53,7

* Lorsque deux valeurs sont indiquées, elles correspondent à un désordre autour de ^[010]*m* pour un atome de carbone.

Entre deux cations TPA⁺ adjacents, les contacts les plus courts sont C3b-C6a = 3,57(3) Å dans les canaux sinusoïdaux et C9a-C9b = 3,71(2) Å dans les canaux droits. Ces distances de contacts sont similaires à celles obtenues par Koningsveld *et al.* et à celles reportées dans la structure du tétrapropylammonium tétrafluoroborate (Giuseppetti *et al.*, 1997). Ces cations présentent également des contacts avec les atomes d'oxygène de la charpente : C2a-O1 = 3,28(1) Å, C9a-O22 = 3,51(1) Å, C8a-O22 = 3,52(2) Å, les distances d'interaction les plus courtes ayant une valeur comprise entre la somme des rayons de van der Waals des atomes

d'oxygène et de carbone (3,22 Å) et la somme des rayons de van der Waals des atomes d'hydrogène et d'oxygène et de la distance de liaison moyenne C-H (3,80 Å) (Tableau 12, Figure 8). Ces contacts sont également plus courts que la distance moyenne C ... O dans les liaisons hydrogènes de type $Csp^3-CH_3 \dots O_{H_2O}$ (3,61 Å)* : ils traduisent probablement des interactions de type liaison hydrogène entre les cations TPA^+ et la charpente zéolithique. Il faut également remarquer qu'il existe des contacts courts entre atomes de carbone des cations TPA^+ et atomes de silicium de la charpente : $C9b-Si8 = 3,91(2)$ Å, $C2a-Si2 = 3,95(2)$ Å, distances qui sont légèrement supérieures à la somme des rayons de van der Waals de ces atomes ($1,70 + 2,10 = 3,8$ Å).

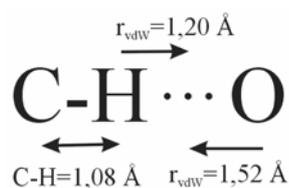


Figure 8 : Contact C-H ... O et distances caractéristiques

Tableau 12 : Rayons de van der Waals^a et distances^b C-H (Å)

H	1,20	C	1,70
O	1,52	Si	2,10
C-C-H ₃	1,06	C ₂ -C-H ₂	1,09

^a Bondi, 1964.

^b Allen *et al.*, 1995. (Distances obtenues par diffraction neutronique).

Koningsveld *et al.* ont modélisé les cations TPA^+ en définissant deux orientations de l'ammonium avec des populations dans le rapport 3:2, et reliées par un pseudo miroir passant par les atomes Si1, N et Si7 induisant des environnements chimiques similaires pour les deux cations. Dans notre modèle, TPA et TPA' ne respectent pas ce pseudo miroir (l'atome d'azote central N est à 0,240(5) Å du plan défini par Si1, Si7 et les images par $^{[010]}m$ de ces deux derniers atomes. Dans le cas de la silicalite-1 synthétisée en milieu fluorure, cette pseudo symétrie de la charpente est brisée entre Si9 et Si12 car Si9 interagit avec l'atome de fluor pour former une entité $SiO_{4/2}F^-$ alors que Si12 forme une entité $SiO_{4/2}$ (Figure 9). Cette différence induit des interactions particulières entre les cations TPA^+ et l'atome Si9 (le groupe $Si9O_{4/2}Fx$).

* Distance moyenne évaluée par Steiner (Steiner, 2002) sur 533 composés répertoriés dans la *Cambridge Structural Database* en utilisant comme critères de sélection une distance $H \dots O < 2,8$ Å et un angle $C-H \dots O < 135^\circ$

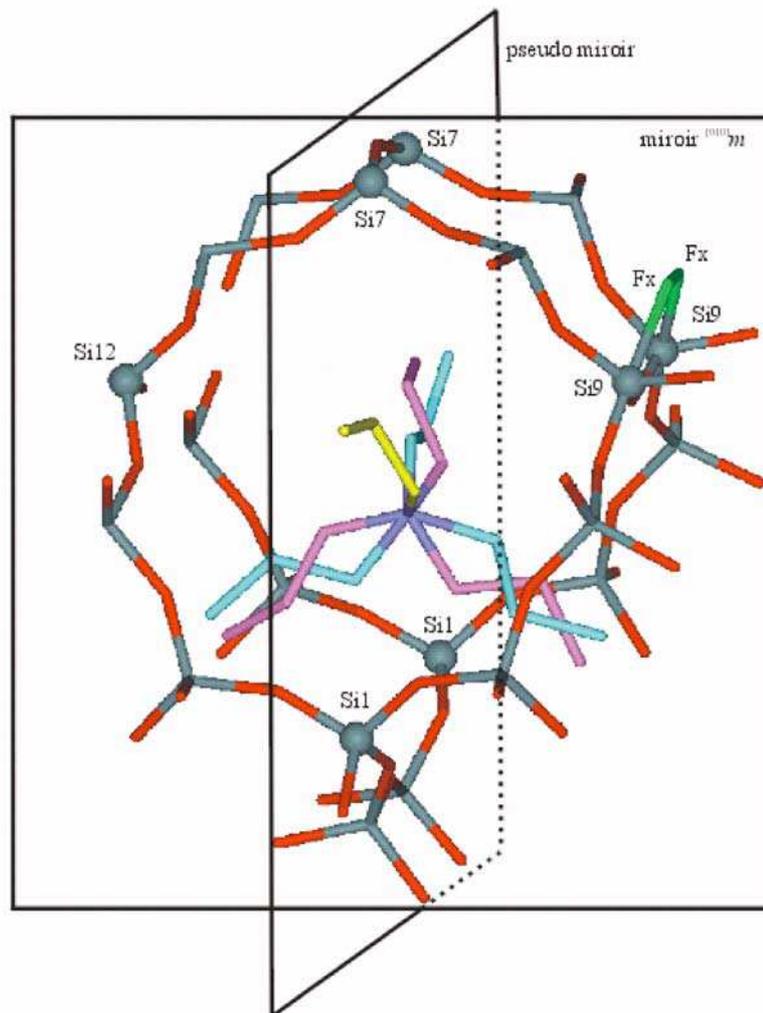


Figure 9 : Cations TPA (violet) et TPA' (cyan) à l'intersection des canaux (la chaîne propyle commune à TPA et TPA' est représentée en jaune). L'atome de fluor Fx brise la pseudo symétrie entre Si9 et Si12. Les plus courtes distances N-Fx sont égales à 6,35 Å et 7,44 Å (N-Si9 = 5,19 Å et 7,23 Å).

Il faut garder en mémoire que les positions désordonnées de l'atome de fluor et du cation TPA⁺ déterminées par diffraction des rayons X ne reflètent pas la nature du désordre (dynamique / statique). Cette nature peut être révélée par des expériences complémentaires de diffraction en fonction de la température ou par d'autres techniques telle que la Résonance Magnétique Nucléaire : dans la gamme de température 100 - 378 K, le cation TPA⁺ occlus dans la silicalite-1 présente une agitation qui est plus importante que celle de ce même cation dans le cristal de TPABr pur (Gougeon *et al.*, 1995, 1998).

Conclusions

Ce travail a permis de localiser précisément par diffraction des rayons X sur monocristal maclé l'atome de fluor dans la structure de la silicalite-1 synthétisée en milieu fluorure. Cet atome réside dans une cage $[4^15^26^2]$ et interagit avec l'atome de silicium Si9 qui se trouve alors en coordination V au centre d'une pyramide à base trigonale déformée, formant une entité $\text{SiO}_{4/2}\text{F}^-$. La distance Si-F, égale à $F_{\text{x}}\text{-Si9} = 1,915(3) \text{ \AA}$, est biaisée par l'occupation cristallographique partielle de l'anion fluorure. Parallèlement à cette étude, la localisation de F^- a également été mise en évidence par RMN (Fyfe *et al.*, 2001).

L'intérêt de la caractérisation de l'anion fluorure est illustré par l'apport potentiel de la localisation des hétéroéléments à la compréhension des réactions catalytiques. Dans le tamis moléculaire Fe-MFI synthétisé en milieu fluorure (atomes de fer en substitution partielle au silicium de la charpente) un résidu de densité électronique proche des sites T9 et T10 (T=Si, Fe) ainsi qu'un allongement des distances T9,10-O sont observés. Ces caractéristiques ont été initialement interprétées comme étant dues à la présence d'un cation Na^+ compensateur de charge et que par conséquent les sites tétraédriques qui lui sont proche (T9 et T10) sont ceux qui sont préférentiellement substitués par les atomes de fer (Milanesio *et al.*, 2000). Cependant, ces caractéristiques structurales sont également observées sur le tamis moléculaire MFI purement siliceux et sont en fait dus à l'interaction de l'anion fluorure avec l'atome Si9 (Aubert *et al.*, 2002; Palin *et al.*, 2003).

V.2) Etude du tamis moléculaire de type MFI calciné

Introduction

L'étude reportée au paragraphe précédent (V.1) a permis de préciser les caractéristiques structurales et les interactions entre les ions fluorure et tétrapropylammonium et la charpente du tamis moléculaire. Cependant, les cristaux ainsi obtenus en milieu fluorure sont maclés et ne conservent pas une cristallinité suffisante lors de l'étape de calcination. C'est pourquoi d'autres voies de synthèse en milieu hydroxyde ont été explorées (Chapitre I) : les échantillons produits apparaissent monocristallins lorsqu'ils sont bruts de synthèse (étude non reportée). Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats de la caractérisation par diffraction des rayons X d'un cristal de tamis moléculaire de type MFI calciné, dans le but d'évaluer son aptitude à adsorber ultérieurement des molécules organiques comme la *p*-nitroaniline.

V.2.1) Expérience de diffraction sur monocristal

Le cristal de ZSM-5 étudié est issu de la synthèse référence M034 (type "Lermer", Chapitre I). Les taux d'aluminium et de sodium incorporés dans le matériau brut de synthèse sont estimés à Si/Al~180 et Na/Al~1. Le spécimen sélectionné a été calciné à l'air selon le protocole suivant :

- montée rapide de 20 °C à 80 °C en 4h,
- montée plus lente de 80 °C à 600 °C en 92h,
- palier de température à 600 °C pendant 6h,
- descente rapide de 600 °C à 20 °C en 66h.

Il a été finalement placé dans un capillaire de verre scellé sous atmosphère ambiante dans le but d'éviter toute exposition à des composés susceptibles d'être adsorbés et d'induire des transitions de phases (Wu *et al.*, 1979). Les principales faces développées sont (100), (010) et (001) (maille pseudo orthorhombique décrite ci-dessous) et peu de fissures sont présentes (Chapitre I).

L'expérience de diffraction des rayons X a été effectuée à température ambiante à l'aide du diffractomètre Nonius Kappa CCD (radiation Mo(K α)). Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Diffraction des rayons X sur un cristal calciné de ZSM-5 : conditions expérimentales

Formule chimique	Si ₂₄ O ₄₈
Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	1442,0
Groupe d'espace	<i>P2₁/n11</i> , cristal maclé, opérateur de maclé : miroir parallèle à (010)
<i>a</i> (Å) *	20,107(2)
<i>b</i> (Å) *	19,879(2)
<i>c</i> (Å) *	13,369(1)
α (°) *	90,67(1)
<i>V</i> (Å ³) *	5343,3
<i>Z</i>	4
Masse volumique calculée (g.cm ⁻³)	1,79
Coefficient d'absorption μ (mm ⁻¹) Mo(K α)	0,67
Dimension du cristal (mm ³)	0,19×0,13×0,11
Collecte des données	
Diffractomètre	Nonius Kappa CCD
Distance cristal – détecteur (mm)	45
Méthode de mesure	ω -scans
Amplitude d'oscillation par image (°)	2
Temps d'exposition (sec/°)	90
Température	Ambiante
Longueur d'onde (Å)	0,7107 (Mo(K α))
($\sin\theta/\lambda$) _{max} (Å ⁻¹)	0,748
Indices de Miller <i>h, k, l</i> min/max	-29→29, -28→28, 0→19
Traitement des données de diffraction	
Intégration	HKL2000 (Otwinowski <i>et al.</i> , 2000)
Tri et Moyenne	Jana2000 (Petříček & Dušek, 2000)
Réflexions mesurées	32481
Réflexions uniques	
$\sin\theta/\lambda < 0,748 \text{ \AA}^{-1}$	17228
$\sin\theta/\lambda < 0,748 \text{ \AA}^{-1}$ et $I/\sigma(I) > 3$	10013
<i>R</i> _{int}	
$\sin\theta/\lambda < 0,748 \text{ \AA}^{-1}$	0,0384
$\sin\theta/\lambda < 0,748 \text{ \AA}^{-1}$ et $I/\sigma(I) > 3$	0,0248
* Paramètres de maille issus de Koningsveld <i>et al.</i> , 1990.	

Lors des tests préliminaires, un léger dédoublement des taches de diffraction croissant avec la résolution a été noté. Il n'a pas été possible d'indexer séparément les deux composantes des taches dédoublées : l'indexation et l'intégration des 320 images collectées ont alors été réalisées en utilisant une maille triclinique pseudo orthorhombique ($a=20,1327(5)$ Å, $b=19,9062(5)$ Å, $c=13,3948(3)$ Å, $\alpha=89,954(1)^\circ$, $\beta=90,001(1)^\circ$, $\gamma=89,996(1)^\circ$). La taille des boîtes d'intégration a été choisie suffisamment grande de manière à englober les paires de spots voisins, les positions prédites des pics de diffraction en utilisant cette maille pseudo orthorhombique étant les barycentres des taches dédoublées. Des clichés de cristal tournant autour des axes cristallographiques \bar{a} , \bar{b} et \bar{c} montrent qu'à la résolution expérimentale le dédoublement se fait dans les strates avec h et l constant (rotations autour de $[100]$ et $[001]$ respectivement) et entre les strates k constant (rotation autour de $[010]$, Figure 10).

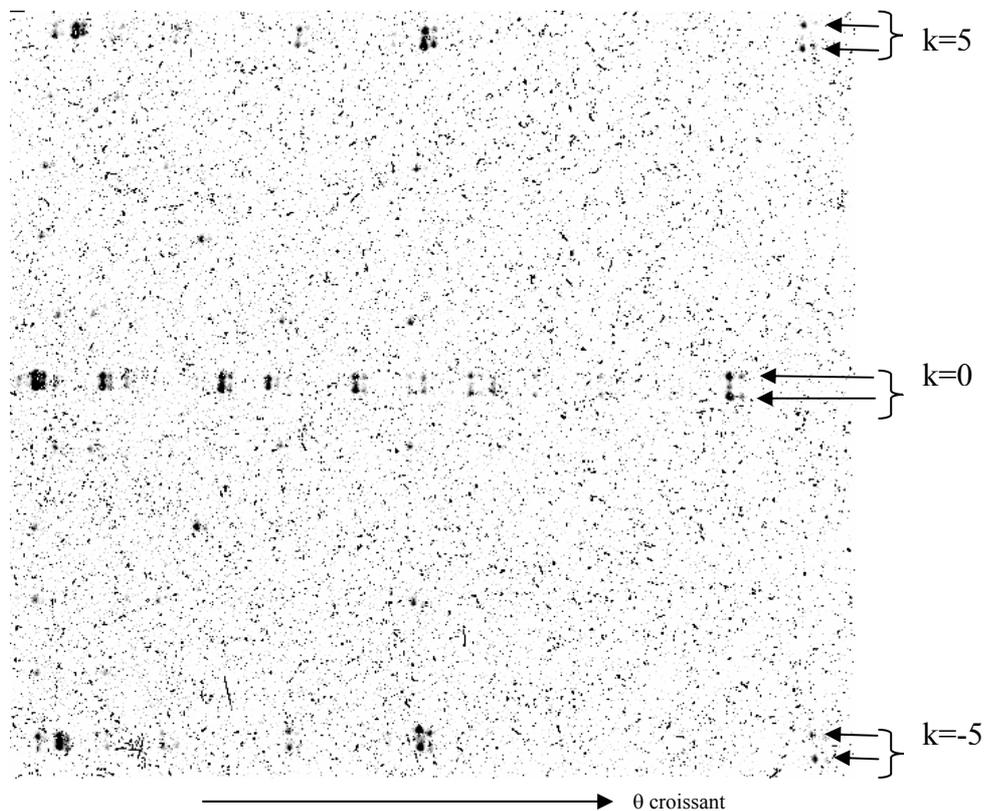


Figure 10 : Cliché de cristal tournant, axe de rotation vertical parallèle à $[010]$. Nonius Kappa CCD, Mo($K\alpha$), rotation de 30° , exposition de 2,2 heures, détecteur centré en $\theta=22^\circ$, distance cristal - détecteur = 165 mm. Les flèches indiquent un dédoublement des strates.

Ces observations sont similaires à celles de Koningsveld *et al.* (Koningsveld *et al.*, 1987b). On peut noter que les paramètres de maille obtenus (maille pseudo orthorhombique) sont différents de ceux déterminés pour la silicalite brute de synthèse produite en milieu fluorure ($a=20,0026(2)$ Å, $b=19,9934(2)$ Å, $c=13,3923(1)$ Å), avec notamment une différence importante entre les paramètres a et b , qui sont très proches dans le cas de la silicalite brute de synthèse à cause de la macle par l'opérateur $^{[110]}_2$.

Les conditions d'extinctions observées sur les intensités intégrées sont les suivantes :

- $h00, 0k0, 00l : h,k,l=2n+1$
- $0kl : k+l=2n+1$.

Cette dernière condition d'extinction est vérifiée pour environ 300 réflexions, et seules les deux réflexions $0\ 1\ 14$ ($I=622$, $\sigma(I)=89$) et $0\ -9\ 14$ ($I=380$, $\sigma(I)=79$) semblent la violer. On peut noter que la condition d'extinction due au miroir a du groupe d'espace $Pnma$ du tamis moléculaire MFI brut de synthèse est nettement non vérifiée : $5\ 11\ 0$ ($I=718$, $\sigma(I)=23$), $3\ 11\ 0$ ($I=624$, $\sigma(I)=23$), $5\ 19\ 0$ ($I=573$, $\sigma(I)=34$) ...

Le Tableau 14 montre les facteurs d'accord internes en fonction du choix de la symétrie (monoclinique / orthorhombique) et de l'axe unique. Le groupe ponctuel $2/m..$ (axe \vec{a} unique) semble être le meilleur choix, mais il faut noter que les facteurs d'accord pour les autres groupes ponctuels $.2/m.$, $..2/m$ et mmm sont assez faibles, et que l'examen des intensités diffractées ne montre pas de déviation notable à ces symétries.

Tableau 14: Facteurs d'accord internes en fonction de la symétrie

Symétrie*	I/σ	R_2	R_w	Redondance
$2/m..$	$-\infty$	0,0248	0,0602	1,9
	3	0,0208	0,0431	
$.2/m.$	$-\infty$	0,0321	0,0739	1,8
	3	0,0250	0,0586	
$..2/m$	$-\infty$	0,0277	0,0723	1,8
	3	0,0243	0,0574	
mmm	$-\infty$	0,0260	0,0699	3,4
	3	0,0209	0,0555	

* Dans la notation $2/m..$, les symboles de symétrie font référence aux axes cristallographiques a , b et c de la maille pseudo orthorhombique ($a=20,1327(5)$ Å, $b=19,9062(5)$ Å, $c=13,3948(3)$ Å, $\alpha=89,954(1)^\circ$, $\beta=90,001(1)^\circ$, $\gamma=89,996(1)^\circ$).

D'après Koningsveld *et al.* (Koningsveld *et al.*, 1987b) l'ensemble de ces observations peut s'interpréter sur la base d'un maillage de la structure où les deux domaines de symétrie $P2_1/n11$ composant le cristal sont reliés par un miroir m parallèle au plan (010) (Figure 11). L'intensité diffractée au noeud hkl du cristal maillé est alors la somme des contributions de chacun des deux individus :

$$F^2(hkl) = v_1 F^2(hkl) + v_2 F^2(h-kl),$$

où v_1 et v_2 sont les volumes des individus 1 et 2 respectivement.

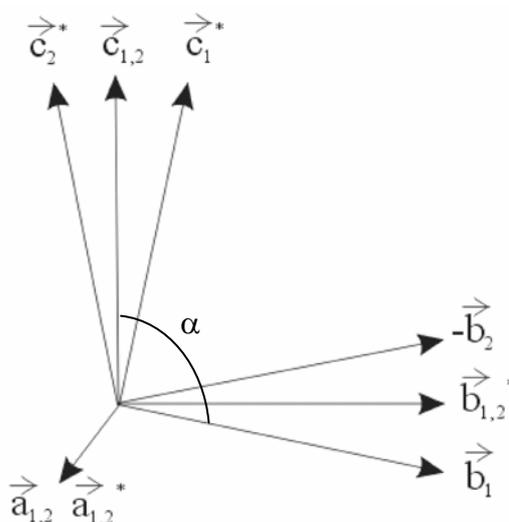


Figure 11 : Orientation des mailles cristallographiques des deux individus 1 et 2 reliés par l'opérateur de maclage m parallèle à (010). D'après Koningsveld *et al.*, 1987b.

La réduction finale des données a été effectuée à l'aide du programme Jana2000 (Petříček & Dušek, 2000); aucune correction d'absorption n'a été effectuée. Le jeu de données a une complétude de 91,6% jusqu'à une résolution maximale de $0,748 \text{ \AA}^{-1}$, les 29 réflexions ayant un angle de diffraction inférieur à $\theta=3,5^\circ$ n'ayant pas été mesurées car masquées par le puits. Le rapport moyen $\langle I/\sigma(I) \rangle$ est égal à 3 à la résolution de $0,65 \text{ \AA}^{-1}$.

Du fait qu'il n'a pas été possible d'indexer séparément les réseaux des deux individus, la maille obtenue est une maille moyenne pseudo orthorhombique. Dans la suite, la maille monoclinique déterminée par Koningsveld *et al.* (Koningsveld *et al.*, 1990) sur un spécimen quasi monocristallin et contenant peu d'aluminium (Si/Al~300) sera utilisée.

V.2.2) Affinements de la structure

Les affinements structuraux ont été effectués à l'aide du programme Jana2000 (Petříček & Dušek, 2000) en utilisant les facteurs de diffusion des atomes libres (Brown *et al.*, 1995) et en considérant qu'il n'y a pas de substitution des atomes de silicium par des atomes d'aluminium. Le modèle de départ est basé sur la structure monoclinique de la charpente Si, O de Koningsveld *et al.* (Koningsveld *et al.*, 1990) : l'unité asymétrique contient 24 atomes de silicium et 48 atomes d'oxygène. La gamme de résolution des réflexions incluses dans les affinements est comprise entre 0,085 et 0,748 Å⁻¹. Pour le tracé des cartes résiduelles, l'option de correction "par fraction" des facteurs de structure a été utilisée (paragraphe V.1.3.1)).

- L'affinement du facteur d'échelle, du paramètre de macle, des coordonnées fractionnaires et du facteur de déplacement atomique isotrope pour tous les atomes conduit à des facteurs d'accord $R=0,0689$, $R_w=0,0681$, $Gof=3,39$ pour les 10013 observations ayant un rapport $I/\sigma(I)>3$ (290 paramètres). Les déplacements atomiques isotropes pour les atomes de silicium sont de l'ordre de 0,014 à 0,017 Å² et 0,019 à 0,046 Å² pour les atomes d'oxygène. Les résidus positifs de densité décroissent régulièrement de 1,37 à 1,09 e Å⁻³ (du premier au vingtième pic résiduel), les dix résidus les plus importants étant proches (0,3 à 0,6 Å) des atomes Si, O de la charpente.
- Le passage à une hypothèse de déplacements atomiques anisotropes mène à des facteurs d'accord $R=0,0451$, $R_w=0,0441$, $Gof=2,24$ pour le même ensemble de réflexions (650 paramètres). La variation maximale des paramètres affinés est $\Delta/\sigma=0,0006$ à l'issue du dernier cycle. Le paramètre de macle vaut 0,528(1) : les deux individus ont un volume quasi identique, ce qui explique que les facteurs de consistance interne dans le groupe ponctuel *mmm* soient peu supérieurs à ceux associés au groupe ponctuel *2/m..* (Tableau 14). Les coordonnées fractionnaires ainsi que les paramètres de déplacements atomiques correspondant à cet affinement sont rassemblés dans les Tableaux AV.3 et AV.4 de l'Annexe.

Dans l'ensemble de ces affinements, aucune corrélation entre paramètres supérieure à 0,6 n'a été observée.

V.2.3) Résultats

V.2.3.1) Cartes de différence Fourier

A la fin de l'affinement, les résidus positifs décroissent continûment de 0,62 (premier pic) à 0,48 e Å⁻³ (vingtième pic). Ces résidus faibles de densité sont proches (0,3 à 0,8 Å) des atomes Si, O de la charpente et ne peuvent être attribués ni à un composé organique, ni à des cations sodium et ni à des molécules d'eau. Les résidus de densité négative sont également proches des atomes (-0,70 à -0,53 e Å⁻³ pour les vingt premiers pics) (Figure 12).

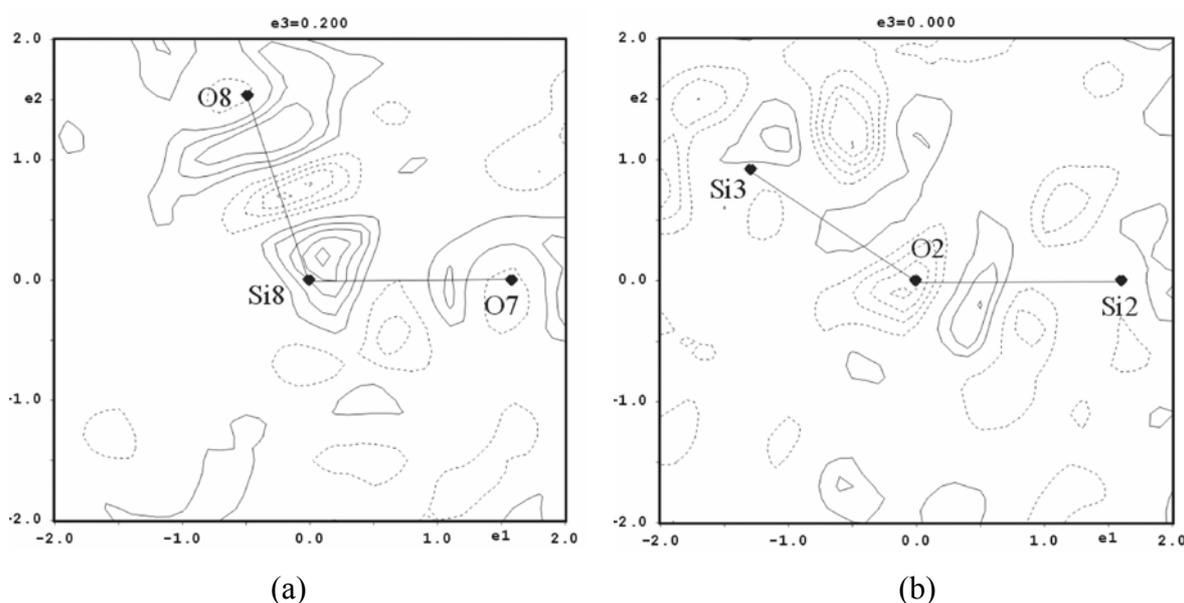


Figure 12 : Cartes résiduelles à l'issue de l'affinement. (a) Section à 0,2 Å du plan O7-Si8-O8. (b) Plan Si2-O2-Si3. Contours de 0,1 e Å⁻³, positifs en continus, négatifs en discontinus

La densité résiduelle à l'intersection des canaux droits et sinusoidaux (emplacement des cations TPA⁺ dans le tamis moléculaire de type MFI brut de synthèse) est faible, tout comme dans tout l'espace à l'intérieur des canaux : aucune espèce extra charpente (résidu organique, cation alcalin, molécule d'eau) n'est mise en évidence (Figure 13). L'utilisation de toutes les données (17228 réflexions avec $I/\sigma > 0$) mène à des résidus de densité électronique similaires à ceux obtenus précédemment mais plus importants (la hauteur des 20 premiers pics résiduels décroissant de 1,20 à 0,92 e Å⁻³). Les caractéristiques structurales sont également similaires à celles obtenues avec les données ayant un rapport $I/\sigma > 3$.

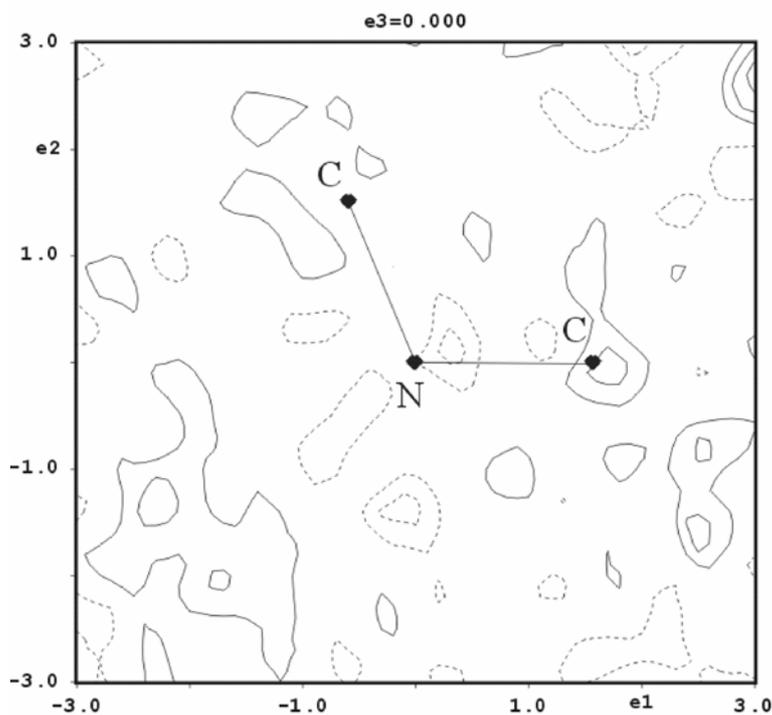


Figure 13 : Carte résiduelle dans le plan des atomes d'azote (N) et de carbone (C) du cation TPA^+ modélisé dans le tamis moléculaire de type MFI brut de synthèse. Contours identiques à ceux de la Figure 12.

V.2.3.2) Structure de la charpente

Les distances et angles de liaisons sont reportés dans les Tableaux 15, 16 et 17. Comme dans le cas de la silicalite brute de synthèse obtenue en milieu fluorure (paragraphe V.1.4.1.a), les atomes de silicium sont en coordination tétraédrique régulière : les distances de liaison Si-O sont peu dispersées (1,573 à 1,612 Å) et les angles moyens de liaison $\langle \text{O-Si-O} \rangle$ sont égaux à $109,47^\circ$ à $\pm 0,02^\circ$ avec une distribution d'angles O-Si-O de l'ordre de 1 à 4° au sein de chaque tétraèdre SiO_4 . Tout comme ces caractéristiques structurales, les angles de liaison Si-O-Si issus de cette étude sont également similaires (écarts inférieurs à $2,5^\circ$) à ceux obtenus par Koningsveld *et al.* (Koningsveld *et al.*, 1990).

Tableau 15 : Longueurs des liaisons Si-O de la charpente de la zéolithe MFI calcinée (Å)

Si1-O1	1,585(3)	Si2-O1	1,592(3)	Si3-O2	1,583(3)
Si1-O15	1,580(4)	Si2-O2	1,609(3)	Si3-O3	1,603(3)
Si1-O16	1,587(4)	Si2-O6	1,595(3)	Si3-O45	1,590(3)
Si1-O47	1,587(3)	Si2-O13	1,588(4)	Si3-O46	1,587(3)
<Si1-O>	1,585(3)	<Si2-O>	1,596(8)	<Si3-O>	1,591(7)
Si4-O3	1,586(3)	Si5-O4	1,610(3)	Si6-O5	1,593(3)
Si4-O4	1,581(3)	Si5-O5	1,595(3)	Si6-O6	1,587(3)
Si4-O42	1,599(4)	Si5-O14	1,593(4)	Si6-O18	1,595(4)
Si4-O43	1,600(4)	Si5-O21	1,600(3)	Si6-O19	1,593(4)
<Si4-O>	1,592(8)	<Si5-O>	1,600(7)	<Si6-O>	1,592(3)
Si7-O7	1,586(4)	Si8-O7	1,588(4)	Si9-O8	1,573(4)
Si7-O17	1,606(4)	Si8-O8	1,609(4)	Si9-O9	1,602(3)
Si7-O23	1,590(4)	Si8-O12	1,582(4)	Si9-O25	1,599(4)
Si7-O48	1,601(3)	Si8-O13	1,581(4)	Si9-O44	1,588(4)
<Si7-O>	1,596(8)	<Si8-O>	1,590(11)	<Si9-O>	1,591(11)
Si10-O9	1,599(3)	Si11-O10	1,596(4)	Si12-O11	1,580(4)
Si10-O10	1,589(4)	Si11-O11	1,600(4)	Si12-O12	1,602(4)
Si10-O26	1,598(4)	Si11-O14	1,591(4)	Si12-O20	1,600(4)
Si10-O41	1,586(4)	Si11-O22	1,595(3)	Si12-O24	1,590(4)
<Si10-O>	1,593(6)	<Si11-O>	1,596(3)	<Si12-O>	1,593(9)
Si13-O21	1,600(3)	Si14-O27	1,593(4)	Si15-O19	1,588(4)
Si13-O27	1,590(3)	Si14-O28	1,612(4)	Si15-O20	1,605(4)
Si13-O41	1,600(4)	Si14-O32	1,587(4)	Si15-O28	1,585(3)
Si13-O42	1,601(4)	Si14-O39	1,575(4)	Si15-O29	1,600(3)
<Si13-O>	1,598(4)	<Si14-O>	1,592(13)	<Si15-O>	1,595(8)
Si16-O16	1,595(4)	Si17-O30	1,604(4)	Si18-O31	1,597(3)
Si16-O17	1,598(4)	Si17-O31	1,597(3)	Si18-O32	1,595(3)
Si16-O29	1,585(3)	Si17-O40	1,586(4)	Si18-O44	1,597(4)
Si16-O30	1,583(3)	Si17-O47	1,589(3)	Si18-O45	1,604(4)
<Si16-O>	1,590(6)	<Si17-O>	1,594(7)	<Si18-O>	1,598(3)
Si19-O22	1,594(3)	Si20-O33	1,593(3)	Si21-O18	1,597(4)
Si19-O23	1,590(4)	Si20-O34	1,599(4)	Si21-O25	1,592(4)
Si19-O33	1,593(4)	Si20-O38	1,600(3)	Si21-O34	1,597(3)
Si19-O43	1,597(4)	Si20-O39	1,609(4)	Si21-O35	1,610(3)
<Si19-O>	1,594(2)	<Si20-O>	1,600(6)	<Si21-O>	1,599(7)
Si22-O15	1,604(4)	Si23-O36	1,591(4)	Si24-O24	1,595(4)
Si22-O26	1,604(4)	Si23-O37	1,601(4)	Si24-O37	1,585(4)
Si22-O35	1,598(3)	Si23-O40	1,600(4)	Si24-O38	1,588(3)
Si22-O36	1,575(4)	Si23-O48	1,593(3)	Si24-O46	1,588(4)
<Si22-O>	1,595(12)	<Si23-O>	1,596(4)	<Si24-O>	1,589(4)

$$\langle Si-O \rangle = m(\sigma) : m = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 (Si-O)_i, \sigma = \sqrt{\frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 ((Si-O)_i - m)^2}$$

Tableau 16 : Angles de liaison O-Si-O de la zéolithe MFI calcinée (°)

O1-Si1-O15	110,2(2)	O1-Si2-O2	108,0(2)	O2-Si3-O3	110,5(2)
O1-Si1-O16	108,1(2)	O1-Si2-O6	110,0(2)	O2-Si3-O45	110,1(2)
O1-Si1-O47	107,9(2)	O1-Si2-O13	110,0(2)	O2-Si3-O46	107,2(2)
O15-Si1-O16	110,0(2)	O2-Si2-O6	110,1(2)	O3-Si3-O45	108,5(2)
O15-Si1-O47	109,6(2)	O2-Si2-O13	109,8(2)	O3-Si3-O46	110,1(2)
O16-Si1-O47	111,1(2)	O6-Si2-O13	109,0(2)	O45-Si3-O46	110,3(2)
<O-Si1-O>	109,47(114)	<O-Si2-O>	109,49(76)	<O-Si3-O>	109,47(120)
O3-Si4-O4	110,7(2)	O4-Si5-O5	110,4(2)	O5-Si6-O6	109,1(2)
O3-Si4-O42	107,9(2)	O4-Si5-O14	108,0(2)	O5-Si6-O18	109,3(2)
O3-Si4-O43	110,0(2)	O4-Si5-O21	111,0(2)	O5-Si6-O19	109,8(2)
O4-Si4-O42	109,1(2)	O5-Si5-O14	110,4(2)	O6-Si6-O18	110,1(2)
O4-Si4-O43	108,2(2)	O5-Si5-O21	106,3(2)	O6-Si6-O19	110,7(2)
O42-Si4-O43	111,0(2)	O14-Si5-O21	110,8(2)	O18-Si6-O19	107,7(2)
<O-Si4-O>	109,48(117)	<O-Si5-O>	109,48(176)	<O-Si6-O>	109,46(93)
O7-Si7-O17	110,3(2)	O7-Si8-O8	107,5(2)	O8-Si9-O9	109,4(2)
O7-Si7-O23	109,9(2)	O7-Si8-O12	110,5(2)	O8-Si9-O25	108,4(2)
O7-Si7-O48	107,6(2)	O7-Si8-O13	110,0(2)	O8-Si9-O44	109,7(2)
O17-Si7-O23	108,0(2)	O8-Si8-O12	111,4(2)	O9-Si9-O25	110,8(2)
O17-Si7-O48	110,8(2)	O8-Si8-O13	109,3(2)	O9-Si9-O44	109,8(2)
O23-Si7-O48	110,2(2)	O12-Si8-O13	108,2(2)	O25-Si9-O44	108,6(2)
<O-Si7-O>	109,48(122)	<O-Si8-O>	109,48(134)	<O-Si9-O>	109,47(79)
O9-Si10-O10	109,6(2)	O10-Si11-O11	111,1(2)	O11-Si12-O12	109,3(2)
O9-Si10-O26	110,7(2)	O10-Si11-O14	108,8(2)	O11-Si12-O20	109,5(2)
O9-Si10-O41	109,4(2)	O10-Si11-O22	109,0(2)	O11-Si12-O24	110,1(2)
O10-Si10-O26	108,8(2)	O11-Si11-O14	109,5(2)	O12-Si12-O20	108,8(2)
O10-Si10-O41	110,4(2)	O11-Si11-O22	108,1(2)	O12-Si12-O24	111,7(2)
O26-Si10-O41	107,9(2)	O14-Si11-O22	110,3(2)	O20-Si12-O24	107,4(2)
<O-Si10-O>	109,47(96)	<O-Si11-O>	109,48(96)	<O-Si12-O>	109,47(130)
O21-Si13-O27	109,1(2)	O27-Si14-O28	107,7(2)	O19-Si15-O20	111,0(2)
O21-Si13-O41	108,3(2)	O27-Si14-O32	108,8(2)	O19-Si15-O28	108,9(2)
O21-Si13-O42	109,2(2)	O27-Si14-O39	110,9(2)	O19-Si15-O29	108,6(2)
O27-Si13-O41	109,5(2)	O28-Si14-O32	109,9(2)	O20-Si15-O28	108,0(2)
O27-Si13-O42	111,5(2)	O28-Si14-O39	110,9(2)	O20-Si15-O29	111,0(2)
O41-Si13-O42	109,3(2)	O32-Si14-O39	108,7(2)	O28-Si15-O29	109,5(2)
<O-Si13-O>	109,47(98)	<O-Si14-O>	109,48(119)	<O-Si15-O>	109,47(114)
O16-Si16-O17	109,6(2)	O30-Si17-O31	110,2(2)	O31-Si18-O32	110,3(2)
O16-Si16-O29	109,3(2)	O30-Si17-O40	109,7(2)	O31-Si18-O44	106,5(2)
O16-Si16-O30	110,0(2)	O30-Si17-O47	107,7(2)	O31-Si18-O45	109,6(2)
O17-Si16-O29	109,9(2)	O31-Si17-O40	109,0(2)	O32-Si18-O44	109,9(2)
O17-Si16-O30	108,5(2)	O31-Si17-O47	109,3(2)	O32-Si18-O45	110,1(2)
O29-Si16-O30	109,6(2)	O40-Si17-O47	110,9(2)	O44-Si18-O45	110,4(2)
<O-Si16-O>	109,49(50)	<O-Si17-O>	109,47(100)	<O-Si18-O>	109,47(134)
O22-Si19-O23	110,3(2)	O33-Si20-O34	109,3(2)	O18-Si21-O25	107,6(2)
O22-Si19-O33	108,0(2)	O33-Si20-O38	109,6(2)	O18-Si21-O34	108,9(2)
O22-Si19-O43	110,3(2)	O33-Si20-O39	109,7(2)	O18-Si21-O35	109,5(2)
O23-Si19-O33	110,4(2)	O34-Si20-O38	109,7(2)	O25-Si21-O34	111,3(2)
O23-Si19-O43	107,2(2)	O34-Si20-O39	110,8(2)	O25-Si21-O35	110,5(2)
O33-Si19-O43	110,7(2)	O38-Si20-O39	107,8(2)	O34-Si21-O35	109,0(2)
<O-Si19-O>	109,48(133)	<O-Si20-O>	109,46(89)	<O-Si21-O>	109,47(116)
O15-Si22-O26	108,9(2)	O36-Si23-O37	111,0(2)	O24-Si24-O37	109,4(2)
O15-Si22-O35	109,7(2)	O36-Si23-O40	108,6(2)	O24-Si24-O38	109,4(2)
O15-Si22-O36	109,2(2)	O36-Si23-O48	109,5(2)	O24-Si24-O46	107,4(2)
O26-Si22-O35	110,4(2)	O37-Si23-O40	109,2(2)	O37-Si24-O38	109,3(2)
O26-Si22-O36	109,6(2)	O37-Si23-O48	107,9(2)	O37-Si24-O46	110,9(2)
O35-Si22-O36	108,9(2)	O40-Si23-O48	110,8(2)	O38-Si24-O46	110,5(2)
<O-Si22-O>	109,47(53)	<O-Si23-O>	109,48(112)	<O-Si24-O>	109,46(112)

$$\langle O-Si-O \rangle = m(\sigma) : m = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 (O-Si-O)_i, \quad \sigma = \sqrt{\frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 ((O-Si-O)_i - m)^2}$$

Tableau 17 : Angles des liaisons Si-O-Si de la charpente de la zéolithe MFI calcinée (°)

Si1-O1-Si2	146,9(3)	Si9-O25-Si21	150,8(2)
Si2-O2-Si3	144,5(2)	Si10-O26-Si22	145,4(2)
Si3-O3-Si4	160,7(3)	Si13-O27-Si14	153,4(3)
Si4-O4-Si5	147,4(2)	Si14-O28-Si15	148,7(2)
Si5-O5-Si6	148,4(2)	Si15-O29-Si16	159,7(3)
Si2-O6-Si6	163,8(2)	Si16-O30-Si17	155,8(2)
Si7-O7-Si8	157,8(3)	Si17-O31-Si18	147,3(2)
Si8-O8-Si9	151,9(2)	Si14-O32-Si18	156,9(3)
Si9-O9-Si10	151,3(2)	Si19-O33-Si20	150,8(2)
Si10-O10-Si11	154,9(3)	Si20-O34-Si21	145,8(2)
Si11-O11-Si12	155,9(3)	Si21-O35-Si22	151,1(2)
Si8-O12-Si12	167,7(3)	Si22-O36-Si23	159,8(3)
Si2-O13-Si8	161,0(3)	Si23-O37-Si24	153,5(3)
Si5-O14-Si11	158,7(2)	Si20-O38-Si24	155,2(3)
Si1-O15-Si22	150,6(2)	Si14-O39-Si20	164,1(3)
Si1-O16-Si16	171,0(3)	Si17-O40-Si23	160,1(2)
Si7-O17-Si16	146,1(2)	Si10-O41-Si13	150,0(2)
Si6-O18-Si21	142,3(2)	Si4-O42-Si13	157,0(2)
Si6-O19-Si15	167,1(3)	Si4-O43-Si19	149,6(3)
Si12-O20-Si15	142,3(2)	Si9-O44-Si18	149,6(2)
Si5-O21-Si13	144,2(2)	Si3-O45-Si18	154,5(2)
Si11-O22-Si19	151,2(2)	Si3-O46-Si24	154,5(3)
Si7-O23-Si19	156,3(2)	Si1-O47-Si17	149,6(2)
Si12-O24-Si24	149,5(2)	Si7-O48-Si23	147,4(2)

La déviation de la symétrie monoclinique par rapport à la symétrie orthorhombique *Pnma* de la silicalite brute de synthèse a été estimée en appliquant aux atomes de la structure monoclinique l'opérateur $^{[001]}2_1$ (on passe ainsi du groupe d'espace $P2_1/n.1.1$ à *Pnma*). Les atomes reliés par cet opérateur dans la structure orthorhombique ne sont pas exactement superposés dans la structure monoclinique, mais sont distants de 0,05 à 0,69 Å pour les atomes d'oxygène, et 0,05 à 0,35 Å pour les atomes de silicium. Cette déviation est d'ailleurs visible sur les différences des angles de liaisons Si-O-Si entre les atomes d'oxygène de la structure monoclinique (calcinée) reliés par symétrie dans la structure orthorhombique (silicalite brute de synthèse obtenue en milieu fluorure) (Tableau 18), des écarts atteignant 7 ° étant observés.

Tableau 18 : Différences ($\Delta > 3^\circ$) entre les angles Si-O_{a,b}-Si et angles moyens \langle Si-O_{a,b}-Si \rangle pour les atomes d'oxygène de la structure monoclinique (calcinée) reliés par symétrie dans la structure orthorhombique (*Pnma*, brute de synthèse)

	Si-O _a -Si (°)		Si-O _b -Si (°)	\langle Si-O _{a,b} -Si \rangle (°)	Δ (Si-O _{a,b} -Si) (°)
Si1-O16-Si16	171,0(3)	Si4-O42-Si13	157,0(2)	164,0	7,0
Si6-O19-Si15	167,1(3)	Si3-O45-Si18	154,5(2)	160,8	6,3
Si8-O12-Si12	167,7(3)	Si20-O38-Si24	155,2(3)	161,5	6,3
Si12-O20-Si15	142,3(2)	Si3-O46-Si24	154,5(3)	148,4	-6,1
Si4-O4-Si5	147,4(2)	Si16-O30-Si17	155,8(2)	151,6	-4,2
Si6-O18-Si21	142,3(2)	Si9-O44-Si18	149,6(2)	146,0	-3,7
Si7-O7-Si8	157,8(3)	Si19-O33-Si20	150,8(2)	154,3	3,5
Si2-O6-Si6	163,8(2)	Si14-O32-Si18	156,9(3)	160,4	3,5
Si1-O1-Si2	146,9(3)	Si13-O27-Si14	153,4(3)	150,2	-3,3
Si8-O8-Si9	151,9(2)	Si20-O34-Si21	145,8(2)	148,9	3,1

Tableau 19 : Différence (Δ) entre les angles moyens \langle Si-O-Si \rangle de la structure calcinée et les angles Si-O-Si correspondant de la structure brute de synthèse (milieu fluorure)

	Calcinée monoclinique \langle Si-O-Si \rangle (°)	Brut de synthèse orthorhombique Si-O-Si (°)	Δ (°)
Si9-O25-Si21*	150,8	132,1	-18,7
Si3-O3-Si4	160,2	176,2	16,0
Si9-O9-Si10*	151,2	139,1	-12,1
Si1-O15-Si22*	150,3	139,9	-10,4
Si8-O12-Si12	161,5	169,7	8,3
Si11-O11-Si12	154,7	148,0	-6,7
Si2-O2-Si3	146,6	152,6	6,0
Si8-O8-Si9*	148,9	154,6	5,8
Si1-O16-Si16	164,0	169,4	5,4
Si10-O10-Si11*	157,4	162,7	5,4
Si7-O23-Si19	156,3	151,1	-5,2
Si2-O13-Si8	162,6	167,1	4,6
Si12-O20-Si15	148,4	143,9	-4,5
Si4-O4-Si5	151,6	155,7	4,1
Si1-O1-Si2	150,2	146,4	-3,8
Si10-O26-Si22*	145,4	141,9	-3,5
Si5-O14-Si11	159,4	162,9	3,5

* Les atomes Si9,21 et Si10,22 dans la structure monoclinique correspondent aux atomes Si9 et Si10 respectivement de la structure orthorhombique.

Les principales différences entre la structure du tamis moléculaire calciné (monoclinique) et brut de synthèse (orthorhombique) résident dans les angles de liaison Si-O-Si résumés dans le Tableau 19. Les écarts les plus importants impliquent les atomes de silicium Si9 et Si10 qui sont en interaction avec l'ion fluorure dans la silicalite brute de synthèse. Les autres différences majeures concernent les angles Si3-O3-Si4 et Si8-O12-Si12 en accord avec les résultats de Koningsveld comparant la structure de la ZSM-5 calcinée (monoclinique à température ambiante) d'une part et les structures orthorhombiques de la ZSM-5 brute de synthèse (obtenue en milieu dépourvu de fluor) et de la ZSM-5 calcinée mais étudiée à une température de 350 K d'autre part (Koningsveld, 1990).

Conclusions

Cette étude d'un cristal de tamis moléculaire de type MFI calciné montre que les conditions expérimentales de calcination utilisées sont adéquates pour éliminer les cations TPA⁺ occlus dans le matériau brut de synthèse, tout en conservant une qualité cristalline correcte. Aucune autre espèce extra charpente pouvant occuper les canaux n'est mise en évidence : les spécimens obtenus sont donc susceptibles d'être dopés. Alors que le matériau brut de synthèse possède une symétrie orthorhombique *Pnma* maclée (axe de maclage ^[110]2), la zéolithe MFI calcinée est monoclinique (*P2₁/n11*) et les spécimens obtenus sont également maclés (maclage par le plan du miroir parallèle à (010)). Ce maclage introduit des incertitudes sur la détermination des facteurs de structure et, avec le faible pouvoir diffractant des cristaux, rend difficile une étude de densité de charge.

V.3) Etudes préliminaires des tamis moléculaires de type MFI et AFI dopés

V.3.1) Al-ZSM-5 dopée à la *p*-nitroaniline : pNA@MFI

L'étude portant sur un échantillon de Al-ZSM-5 calciné ayant montré que les canaux de la zéolithe étaient libres de tout résidu, nous avons effectué une expérience de dopage de ces cristaux par la *p*-nitroaniline. Ce paragraphe en présente les résultats préliminaires.

V.3.1.1) *Expérience de diffraction des rayons X*

Un cristal du tamis moléculaire de type MFI issu de la synthèse référence M034 a été dopé à la *p*-nitroaniline en suivant le protocole expérimental décrit au paragraphe I.4.2). Après ce dopage, le cristal de forme pyramidale a une couleur jaune-orange à marron foncé pour les zones les plus épaisses et présente quelques rares craquelures (Figure 14). La quantité de *p*-nitroaniline adsorbée dans ce cristal n'a pas été mesurée.

Les détails expérimentaux de l'expérience de diffraction des rayons X sur monocristal sont résumés dans le Tableau 20.

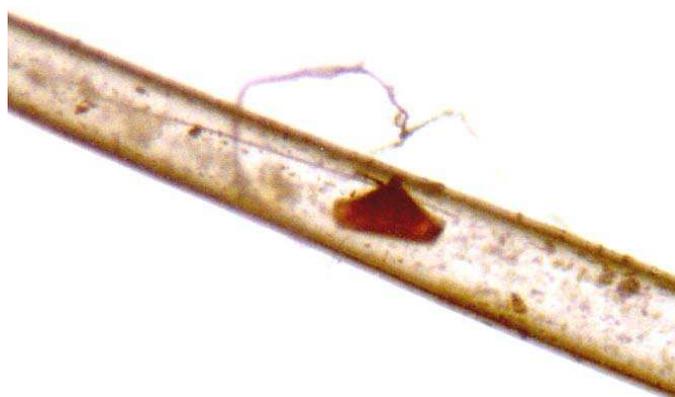


Figure 14 : Fragment pyramidal de tamis moléculaire de type MFI dopé à la *p*-nitroaniline dans son capillaire de silice.

Tableau 20 : Diffraction des rayons X sur un cristal de ZSM-5 dopé à la *p*-nitroaniline : conditions expérimentales

Formule chimique	Si ₁₂ O ₂₄ .x(C ₆ N ₂ O ₂ H ₆)
Groupe d'espace	<i>Pnma</i>
<i>a</i> (Å)	19,9702(4)
<i>b</i> (Å)	19,9399(4)
<i>c</i> (Å)	13,3878(2)
V (Å ³)	5331,1
Z	8
Masse volumique calculée (g cm ⁻³)	1,97
Coefficient d'absorption μ(mm ⁻¹) Mo(Kα)	0,69 (x=0,5)
Dimension du cristal (mm ³)	0,19×0,15×0,10
Collecte des données	
Diffractomètre	Nonius Kappa CCD
Distance cristal – détecteur (mm)	50
Méthode de mesure	φ et ω-scans
Amplitude d'oscillation par image (°)	2,5
Temps d'exposition (sec/°)	120
Température	Ambiante
Longueur d'onde (Å)	0,7107 (Mo(Kα))
(sinθ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0,756
Indices de Miller h,k,l min/max	-30→29, -29→29, -19→18
Traitement des données de diffraction	
Intégration	HKL2000 (Otwinowski <i>et al.</i> , 2000)
Tri et Moyenne	DREAD (Blessing, 1989)
Réflexions mesurées	125243
Réflexions uniques	10034
Rint (R ₂ , R _w)	
Toutes les données	0,043; 0,127
I/σ(I)>3	0,038; 0,090

Les 401 images collectées sont indexées en utilisant une maille orthorhombique et aucun dédoublement des taches de diffraction n'est visible contrairement à ce qui est observé pour la Al-ZSM-5 calcinée (paragraphe V.2)). On peut noter que les paramètres de maille *a* et *b* sont significativement différents l'un de l'autre, comme ce qui est obtenu pour la Al-ZSM-5 calcinée mais contrairement à la silicalite brute de synthèse maclée (paragraphe V.1)). Les conditions d'extinctions observées sur les intensités intégrées ne sont pas compatibles avec le groupe d'espace *Pnma*, ~25% des réflexions de type *0kl* (~900 au total) présentant des intensités significatives et du même ordre de grandeur que les réflexions autorisées dans la même zone de l'espace réciproque (~1% des réflexions de type *hk0* sont également observées

sur les clichés de diffraction). Parmi les sous-groupes de symétrie orthorhombique possibles de $Pnma$, $P2_12_12_1$ non polaire est le seul à satisfaire les extinctions en globalité.

V.3.1.2) Affinements de la structure

Pour cette étude préliminaire, les affinements structuraux ont été effectués dans le groupe d'espace $Pnma$ puisque c'est la symétrie idéale de la charpente et que cette hypothèse permet d'éviter les corrélations dues à une pseudo symétrie.

La structure a été résolue par méthodes directes (programme SIR97, Altomare *et al.*, 1999), l'ensemble des atomes de silicium et d'oxygène de la charpente a été localisé; les affinements ont ensuite été effectués avec le programme JANA2000 (Petříček & Dušek, 2000) en utilisant les facteurs de diffusion des atomes libres (Brown *et al.*, 1995).

En utilisant des paramètres de déplacement atomiques anisotropes (331 paramètres affinés), les facteurs d'accord sont $R=0,111$, $R_w=0,158$ et $Gof=3,00$. Les résidus de densité les plus importants ($1,9$ e \AA^{-3}) sont localisés à l'intersection des canaux droits et sinusoïdaux : comme le montre la Figure 15, la forme de cette densité résiduelle est concentrée dans un plan et évoque la molécule de *p*-nitroaniline.

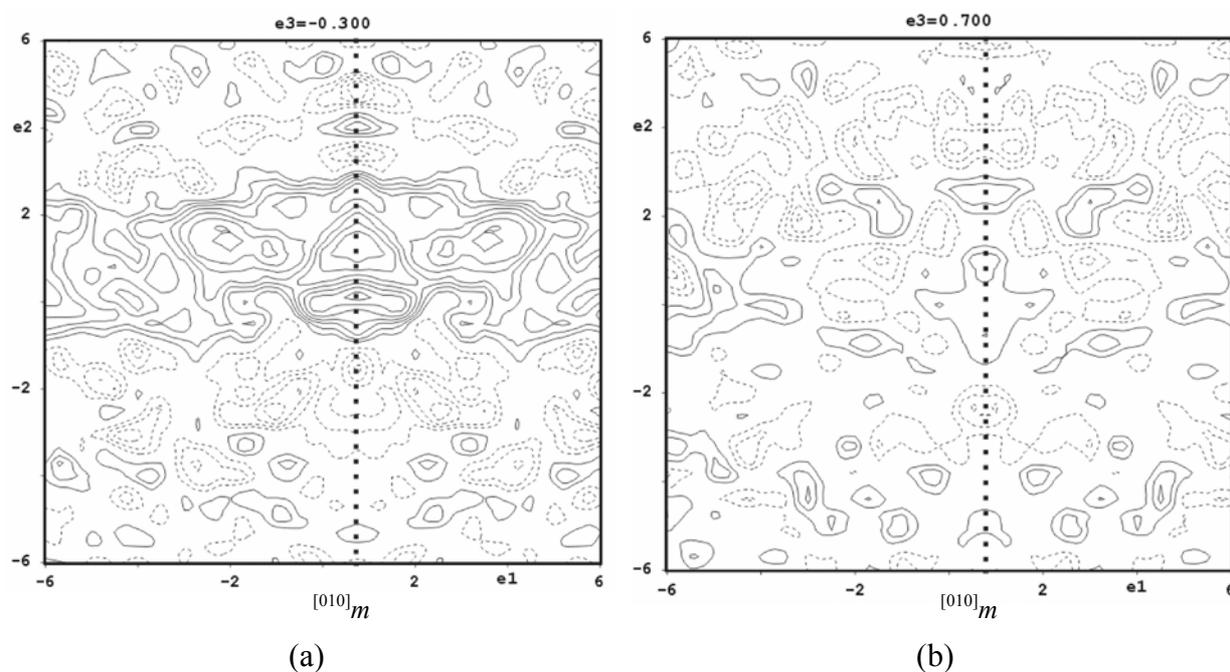


Figure 15 : Cartes résiduelles. (a) Section contenant le maximum de densité résiduelle à l'intersection des canaux droits et sinusoïdaux. (b) Section parallèle à la précédente mais 1 \AA au dessus. Contours de $0,2$ e \AA^{-3} , positifs en traits continus, négatifs en discontinus.

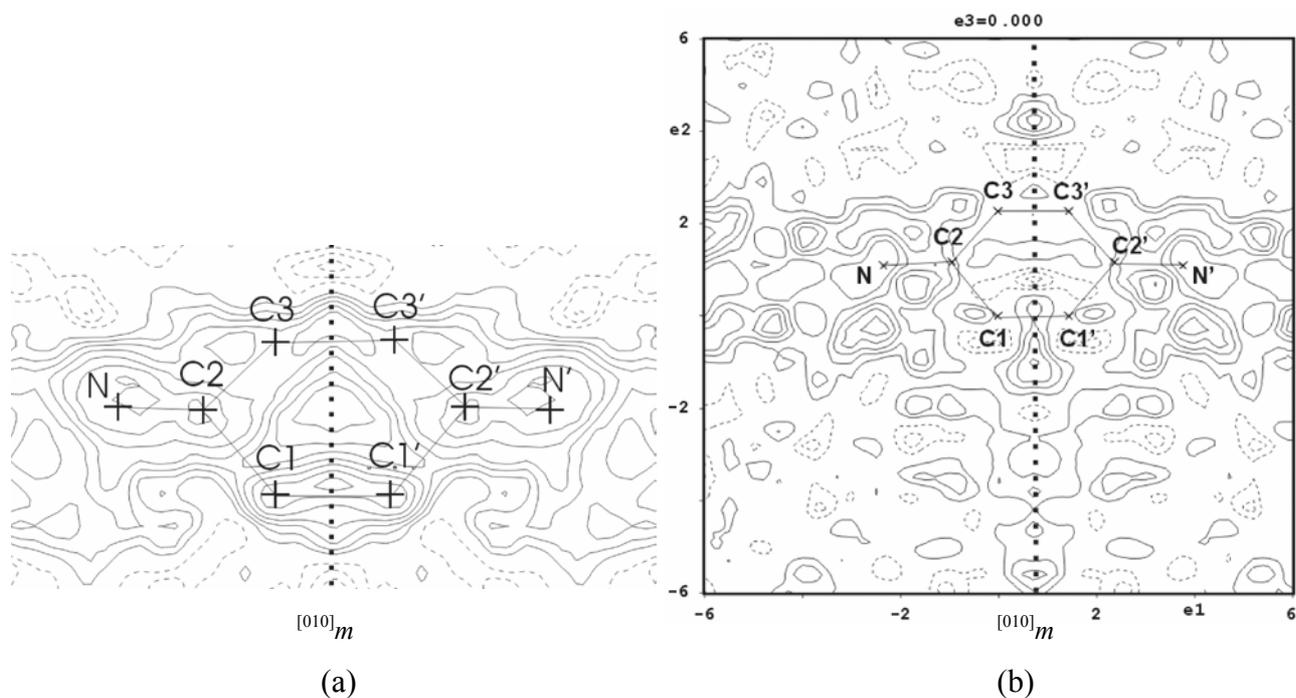


Figure 16: (a) Définition de la molécule de *p*-nitroaniline partielle. (b) Carte résiduelle à l'intersection des canaux droits et sinusoïdaux. Contours identiques à ceux de la Figure 15. X' dénote l'image par $[010]_m$ de l'atome X.

Puisque les atomes d'oxygène et d'hydrogène ne sont pas observés sur la Figure 15, la densité résiduelle à l'intersection des canaux droits et sinusoïdaux n'est alors modélisée que par l'ensemble des atomes de carbone du cycle aromatique et les atomes d'azote d'une molécule de *p*-nitroaniline (pNA) et en supposant que cette dernière possède une symétrie *m* transverse (Figure 16 (a)). Sous ces hypothèses, l'affinement d'un facteur d'occupation commun à ces atomes conduit à une valeur (1,24(3)) nettement supérieure à 1, pour différentes occupations initiales. Dans la suite, cette occupation est fixée à 1, et les positions et facteurs de déplacements atomiques isotropes des atomes composant la molécule de pNA sont affinés. Les distances C-C et C-N étant irréalistes (de 1,24(4) à 1,79(4) Å), des restreintes ont été introduites (5 restreintes C-C et C-N=1,40(2) Å (Koningsveld & Koegler, 1997)). Les facteurs d'accord diminuent ainsi à $R=0,098$, $R_w=0,121$ et $Gof=2,31$ (347 paramètres affinés); la Figure 16 (b) montre la densité résiduelle dans le plan de la molécule de pNA. Les résidus les plus importants en position générale ($<1,58 \text{ e } \text{Å}^{-3}$) sont proches des atomes de la charpente et de la molécule de pNA; cependant les atomes d'oxygène du groupe NO_2 ne sont pas identifiables sur les cartes résiduelles.

V.3.1.3) Résultats

La Figure 17 montre la molécule de pNA à l'intersection des canaux droits et sinusoïdaux du tamis moléculaire de type MFI. Ces molécules ont leur grand axe parallèle à la direction des canaux droits ([010]) et forment des chaînes légèrement sinusoïdales le long de cette même direction (l'angle entre la direction [010] et le vecteur reliant le centre de deux molécules adjacentes est $\sim 4^\circ$). Les centres des molécules étant sur le miroir $^{[010]}m$, deux molécules voisines dans les canaux droits sont reliées par un axe $^{[010]}2_1$ et leurs centres sont séparés $\sim 10 \text{ \AA}$.

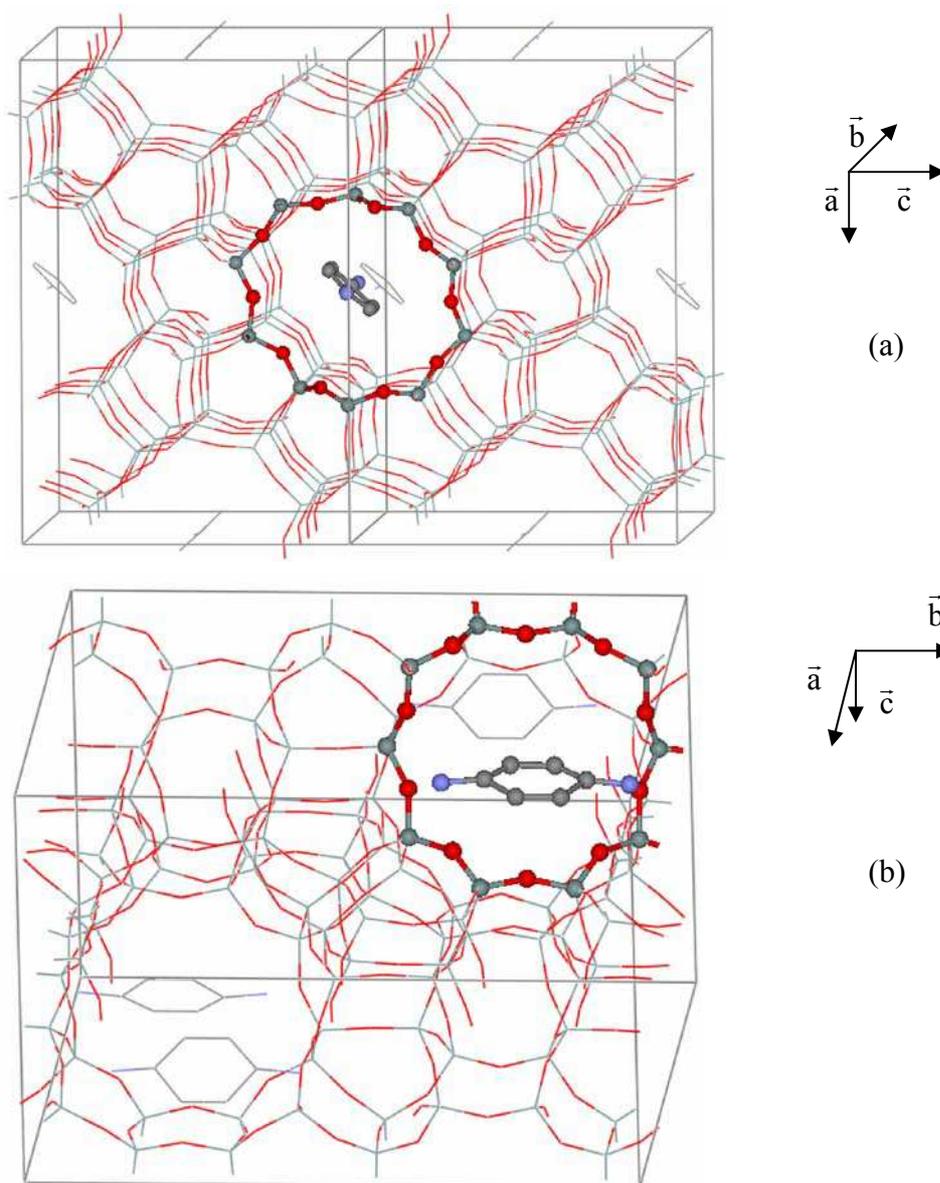


Figure 17 : Molécule de *p*-nitroaniline à l'intersection des canaux droits et sinusoïdaux. (a) Vue selon un canal droit. (b) Vue selon un segment d'un canal sinusoïdal. Les fenêtres à 10 chaînons délimitant les canaux ainsi que pNA sont représentées en 'sphères et bâtons'.

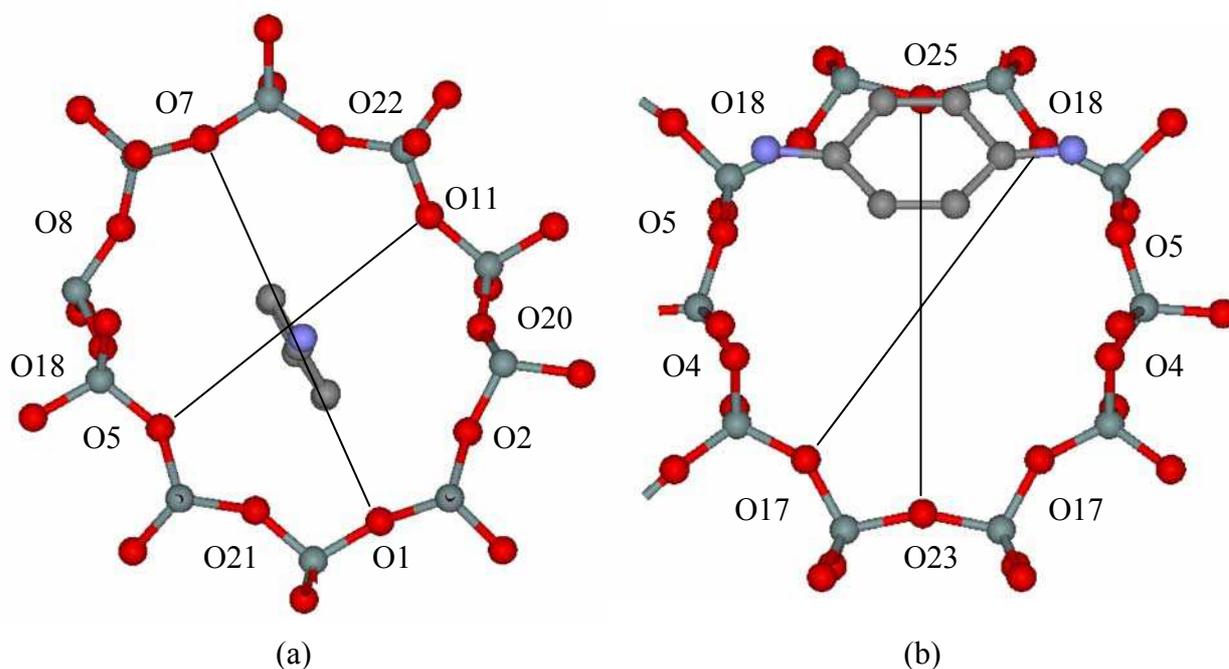


Figure 18 : Fenêtres à 10 chaînons définissant les canaux droits (a) et les canaux sinusoïdaux (b) (une seule fenêtre est représentée dans ce dernier cas) pour la ZSM-5 dopée à la *p*-nitroaniline (cette étude).

Tableau 21 : Diamètres (Å) des canaux droits du tamis moléculaire de type MFI définis par les fenêtres à 10 chaînons : brut de synthèse, calciné et dopé.

	Silicalite TPAF ^a	pNA@MFI ^b	Orthorhombique ORTHO ^c	MONO ^d	Monoclinique
O1-O7	8,50	9,00	8,41	O1-O7	8,02*
O5-O11	7,83	7,45	7,99	O27-O33	8,17**
O21-O22	8,06	8,20	8,03	O5-O11	8,21**
O2-O8	8,17	8,50	8,15	O31-O37	8,43*
O18-O20	8,06	7,75	8,25	O21-O22	8,08**
				O47-O48	7,98*
				O2-O8	8,16*
				O28-O34	7,88**
				O18-O20	8,47**
				O44-O46	8,49*
ϵ^e	1,09	1,21	1,05		1,06*/1,07**

^a Silicalite brute de synthèse obtenue en milieu fluorure (cette étude).

^b ZSM-5 dopée à la *p*-nitroaniline (cette étude).

^c ZSM-5 calcinée, structure à 350 K (Koningsveld, 1990).

^d ZSM-5 calcinée, structure à température ambiante (cette étude).

^e Ellipticité de la fenêtre : rapport entre les diamètres maximal et minimal.

* Première fenêtre à 10 chaînons; ** Deuxième fenêtre à 10 chaînons.

Tableau 22 : Diamètres (Å) des canaux sinusoïdaux du tamis moléculaire de type MFI définis par les fenêtres à 10 chaînons : brut de synthèse, calciné et dopé.

	Silicalite TPAF ^a	pNA@MFI ^b	Orthorhombique ORTHO ^c	MONO ^d	Monoclinique
1 [*]					
O1-O2	7,97	8,05	8,08	O1-O28	8,07
				O2-O27	8,13
O15-O20	8,32	8,26	8,31	O15-O20	8,12
				O41-O46	8,52
O24-O26	8,03	8,08	8,06	O24-O26	8,15
ε ^e	1,04	1,03	1,03		1,06
2 ^{**}					
O4-O5	8,07	8,13	8,04	O4-O31	7,73
				O5-O30	8,43
O17-O18	8,03	7,96	7,95	O17-O18	7,78
				O43-O44	8,15
O23-O25	8,23	8,34	8,38	O23-O25	8,41
ε ^e	1,02	1,05	1,05		1,09

^a Silicalite brute de synthèse obtenue en milieu fluorure (cette étude).

^b ZSM-5 dopée à la *p*-nitroaniline (cette étude).

^c ZSM-5 calcinée, structure à 350 K (Koningsveld, 1990).

^d ZSM-5 calcinée, structure à température ambiante (cette étude).

^e Ellipticité de la fenêtre : rapport entre les diamètres maximal et minimal.

* Première fenêtre à 10 chaînons; ** Deuxième fenêtre à 10 chaînons.

Les Tableaux 21 et 22 donnent les diamètres des fenêtres à 10 chaînons délimitant les canaux droits et sinusoïdaux de la silicalite brute de synthèse, calcinée et dopée à la *p*-nitroaniline, représentés également sur la Figure 18. Ces caractéristiques sont également comparées à celles de la structure orthorhombique haute température d'une Al-ZSM-5 calcinée (Koningsveld, 1990) et révèlent les effets des interactions entre la charpente zéolithique et les entités moléculaires occluses dans les canaux (fluorure / tétrapropylammonium et *p*-nitroaniline). Ainsi, les changements les plus notables concernant les canaux sinusoïdaux interviennent entre les structures calcinées orthorhombique à haute température et monoclinique à température ambiante. Les canaux droits sont quant à eux peu modifiés entre ces deux structures mais deviennent très nettement plus elliptiques dans le cas de la structure dopée à la *p*-nitroaniline (variation des axes des ellipses ~0,6 Å). De plus, dans ce dernier composé le grand axe de l'ellipse formée par la fenêtre à 10 chaînons des canaux droits est qualitativement parallèle au plan de la molécule de *p*-nitroaniline (Figure 18 (a)). L'ensemble de ces caractéristiques structurales sont similaires à celles obtenues par Koningsveld *et al.*. Cependant, dans le cas du composé pNA@MFI, l'observation de

réflexions interdites par le groupe d'espace *Pnma* est contraire aux résultats de Koningsveld & Koegler (Koningsveld & Koegler, 1997). Ces auteurs ont observé qu'au cours du dopage par la *p*-nitroaniline, un cristal de Al-ZSM-5 subissait divers changements de symétrie et que pour un taux de dopage incomplet des domaines de symétrie *Pnma* et *P2₁2₁2₁* pourraient coexister. Les expériences de calcination, dopage et de diffraction que nous avons effectuées sont reproductibles : sur deux cristaux similaires les mêmes réflexions interdites sont observées.

Conclusions

L'étude présentée dans ce paragraphe montre qu'un dopage significatif des cristaux est atteint comme révélé par les cartes de différence Fourier ainsi que par les modifications structurales induites. Cependant, la modélisation de ce matériau composite est incomplète : ces études sont actuellement en cours de développement tant sur les cristaux déjà dopés que sur une modification du protocole de dopage permettant de travailler non plus sur un monocristal mais sur une poudre.

V.3.2) Tamis moléculaire de type AFI (AlPO₄-5) : brut de synthèse, nanotubes de carbone et sélénium

V.3.2.1) Introduction

Tang *et al.* ont récemment montré que le tamis moléculaire de type AFI permet de produire des nanotubes de carbone de très petit diamètre (4 Å) qui sont stabilisés à l'intérieur des pores de la matrice inorganique. Le matériau composite ainsi formé possède alors des propriétés électroniques remarquables (Tang *et al.*, 2001) et l'étude de sa structure pourrait contribuer à leur compréhension. L'observation d'une diffusion diffuse différente de celle associée au matériau brut de synthèse est liée à l'occupation partielle et au désordre des nanotubes de carbone (Launois *et al.*, 2000). On peut également noter que les échantillons que nous avons produits et calcinés contiennent une faible proportion de nanotubes, montrant que la procédure de calcination devra être optimisée pour pouvoir obtenir des spécimens aptes à être dopés par d'autres molécules organiques. Nous nous sommes également intéressés à l'adsorption de sélénium dans les canaux du tamis moléculaire AFI (Se@MFI synthétisés par Z. K. Tang *et al.*), système pour lequel se pose la question des structures adoptées par les atomes de sélénium (Tang *et al.*, 1997).

V.3.2.2) Structure du tamis moléculaire de type AFI

Les synthèses explorées au Chapitre I ont permis d'obtenir des spécimens de tamis moléculaire de type AFI cristallin de taille ou en quantité réduites (type "Weiß" $\varnothing=60 \mu\text{m}$ sans adjonction de silicium; type "Li" $\varnothing=150 \mu\text{m}$). L' $\text{AlPO}_4\text{-5}$ brut de synthèse est caractérisé par des canaux rectilignes infinis (non reliés entre eux) ayant un diamètre libre $\sim 7,3 \text{ \AA}$ (Figure 19), cette structure tridimensionnelle résultant de l'alternation de tétraèdres PO_4 et AlO_4 (Baerlocher *et al.*, 2001). Ces canaux sont occupés par des molécules organiques *template* pouvant être éliminées par calcination.

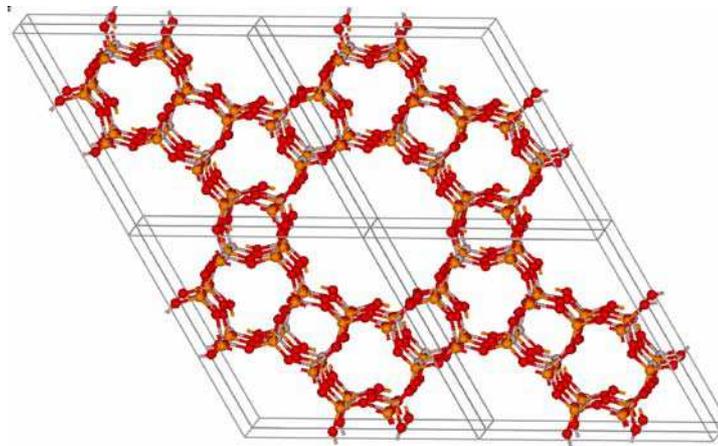


Figure 19 : Structure tridimensionnelle du tamis moléculaire de type AFI. Vue selon les canaux droits parallèles à l'axe cristallographique \bar{c} ($P6cc$; $a=13,726 \text{ \AA}$, $c=8,484 \text{ \AA}$, $\gamma=120^\circ$; Baerlocher *et al.*, 2001).

Les premières expériences de diffraction sur monocristal brut de synthèse que nous avons effectuées ont permis d'identifier ce matériau et d'observer à la fois une diffusion diffuse ainsi que l'existence de taches de diffraction supplémentaires contredisant la symétrie communément admise ($P6cc$). Ces observations avaient été effectuées auparavant par Launois *et al.* (Launois *et al.*, 2000) et sont interprétées comme traduisant le désordre et l'incommensurabilité de la structure, le vecteur d'incommensurabilité étant estimé être égal à $\bar{q} = 0,37\bar{c}^*$ (Figure 20) (Launois *et al.*, 2000; Porcher *et al.*, 2002). L'existence des satellites est observée pour l'ensemble des matériaux à squelette AFI (brut de synthèse, dopés). La diffusion diffuse est fortement dépendante du contenu des canaux du matériau poreux.

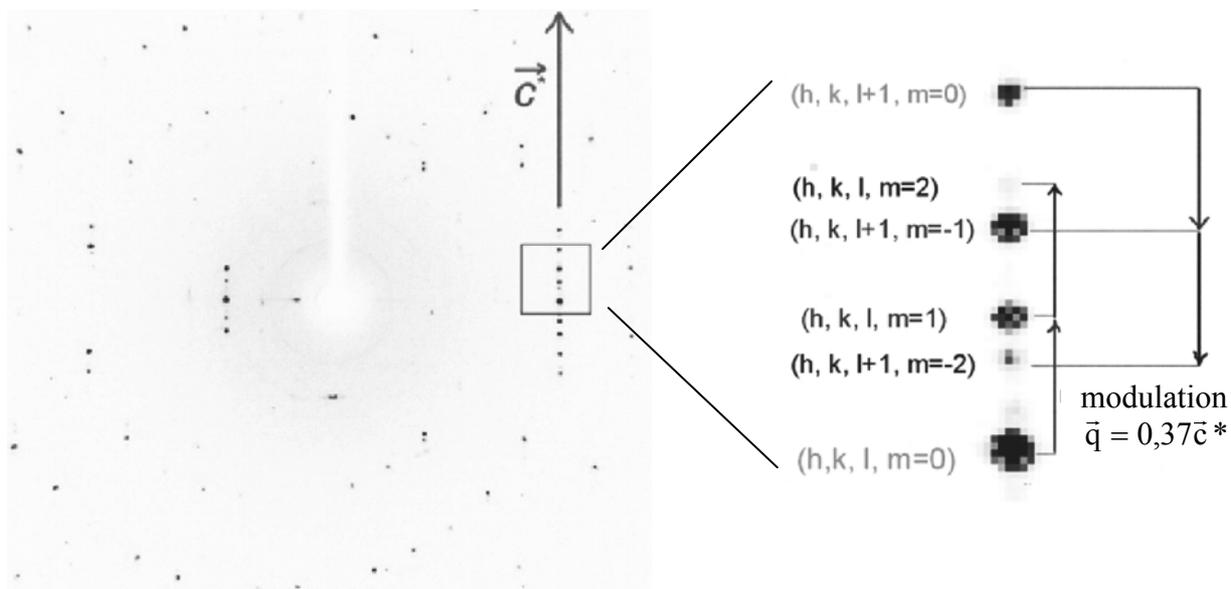


Figure 20 : Cliché de cristal tournant autour de l'axe cristallographique \bar{c} ($P6cc$) d'un cristal de Se@AFI : observation des réflexions satellites ($m \neq 0$) entre les strates des réflexions de structure ($m=0$) (Diffractomètre Xcalibur Oxford Diffraction, radiation Mo ($K\alpha$), température $T=110$ K).

V.3.2.3) Tamis moléculaire de type AFI dopé

Nous avons également entrepris des études de diffraction sur les matériaux calcinés, dopés par des nanotubes de carbone et par le sélénium sur les échantillons synthétisés au laboratoire et par Tang *et al.*. Sur la Figure 21 sont représentées les variations des paramètres de maille de cristaux d' $AlPO_4-5$ brut de synthèse et dopés avec des nanotubes de carbone en fonction de la température (diffractomètre Nonius CAD4; radiation Mo ($K\alpha$); mailles hexagonales affinées avec 25 réflexions entre 12 et 43 ° (brut) et 16 et 35 ° (nanotubes) (2θ)). La calcination des cristaux brut de synthèse et la formation des nanotubes de carbone s'accompagnent d'une diminution des paramètres de maille hexagonale a et c ; il semble de plus que le paramètre de maille c (dans la direction d'allongement des canaux de la structure AFI) varie moins avec la température dans le cas du cristal dopé aux nanotubes en comparaison au cristal brut de synthèse (contenant la tripropylamine).

Ces études ainsi que des analyses structurales des divers échantillons sont en cours de développement. Il apparaît que les cristaux issus des synthèses de type "Weiß" ont une taille insuffisante, conduisant à un faible pouvoir diffractant. Le couplage du protocole de type "Weiß" avec la composition molaire du gel reporté par Li (synthèse type "Li") permet d'obtenir de très rares cristaux ayant l'avantage de présenter un volume donc un pouvoir

diffractant plus importants. Cette dernière synthèse demande à être développée plus en avant, en optimisant le protocole ainsi que la composition chimique du gel.

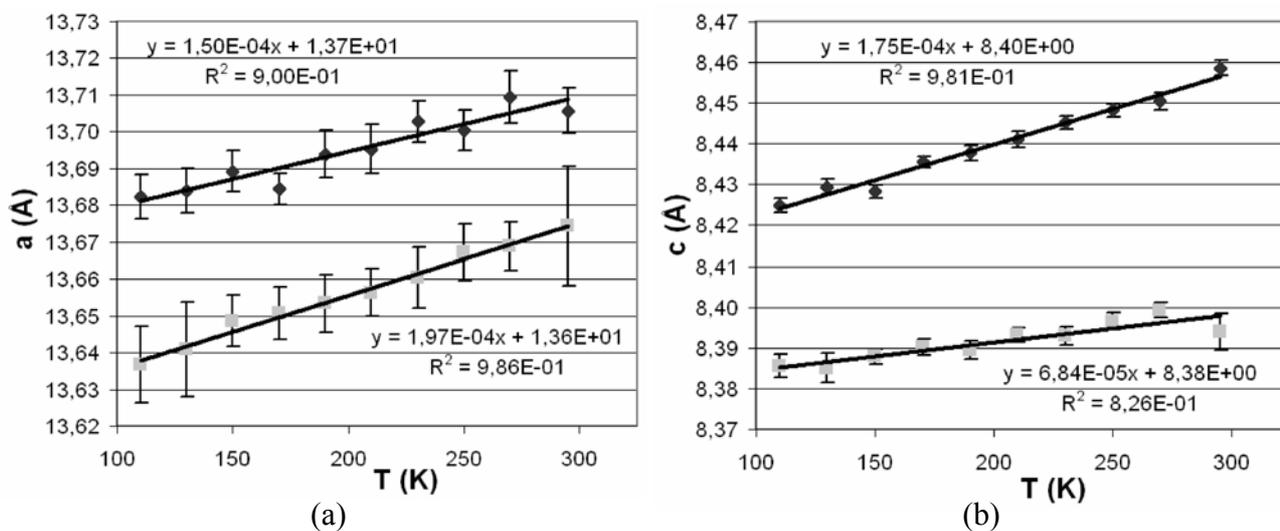


Figure 21 : Paramètres de maille a (a) et c (b) en fonction de la température pour un cristal AFI brut de synthèse (losanges noirs) et nanotubes de carbones @AFI (carrés gris).

CONCLUSIONS
ET
PERSPECTIVES

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans cette étude nous nous sommes intéressés aux tamis moléculaires $\text{AlPO}_4\text{-15}$, MFI brut de synthèse, calciné et dopé à la *p*-nitroaniline ainsi qu'au tamis moléculaire AFI.

Tamis moléculaire $\text{AlPO}_4\text{-15}$

La modélisation de la densité de charge du tamis moléculaire $\text{AlPO}_4\text{-15}$ présentée dans cette étude (Chapitre III) est très précise. Le modèle obtenu est réaliste, avec des cartes de déformation montrant des accumulations de densité de déformation dans les liaisons interatomiques P-O et Al-O; les interactions de type liaisons hydrogène fortes sont également mises en évidence via la polarisation des atomes d'oxygène de la charpente zéolithique et des molécules d'eau. Cependant, une détérioration de la qualité des données avec la résolution est observée, ainsi qu'une mésestimation des variances des facteurs de structure. Ces problèmes, bien que faibles dans le cas de $\text{AlPO}_4\text{-15}$, ont déjà été observés lors d'autres études de densité de charge expérimentales (Kuntzinger, 1999) et des études complémentaires sont nécessaires pour en éclaircir l'origine.

L'analyse de la topologie de la densité électronique totale a permis de caractériser la nature des diverses interactions au sein de ce composé (P,Al-O, H .. O). Cette étude montre la nécessité d'utiliser un modèle d'atomes multipolaires pour l'analyse de la topologie de la densité de charge des matériaux minéraux, même dans le cas des liaisons P, Al-O et H .. O, contrairement aux travaux de Downs *et al.* (Downs *et al.*, 2002).

Cette description précise de la densité de charge du tamis moléculaire $\text{AlPO}_4\text{-15}$ a permis une évaluation du potentiel et des énergies d'interaction électrostatique d'une molécule d'eau w_{11} 'libre', d'une seconde molécule structurale (w_{10}), d'un cation ammonium et d'un groupement hydroxyle occlus dans les canaux de ce composé. La méthodologie exposée au Chapitre II et appliquée à $\text{AlPO}_4\text{-15}$ au Chapitre IV utilise des modèles de charges ponctuelles (charges formelles, issues de l'affinement Kappa ou encore de l'analyse de la topologie de la densité de charge) et de densité de charge issue du formalisme d'atomes multipolaires de Hansen & Coppens. Les divers modèles testés prédisent des ordres de stabilité des entités

moléculaires qui sont en accord avec les mesures de thermogravimétrie et de calorimétrie également effectuées sur $\text{AlPO}_4\text{-15}$.

Perspectives

Les développements envisageables autour de ce composé sont nombreux :

- Amélioration des modèles utilisés pour les calculs d'énergies d'interaction électrostatique :
 - Utilisation des bassins atomiques topologiques pour la définition des volumes d'interaction et amélioration des méthodes utilisées pour l'intégration numérique qui est très coûteuse en temps de calcul. L'utilisation de la partition topologique de la densité de charge permet de définir des entités moléculaires dont la densité ne se recouvre pas avec celle de la charpente zéolithique, contrairement à la partition basée sur les pseudo atomes multipolaires du formalisme de Hansen & Coppens.
 - Introduction des moments d'ordres supérieurs aux dipôles dans les modèles de potentiel électrostatique basés sur les charges ponctuelles, tout en analysant l'effet sur la convergence des calculs.
 - Evaluation des contributions non électrostatiques de l'énergie d'interaction (dispersion, répulsion) et leurs importances dans les composés étudiés.
- Etude comparative sur un échantillon partiellement déshydraté dans lequel seule la molécule d'eau 'libre' w_{11} a quitté la structure. Bien que les premiers essais de déshydratation n'aient pas été concluants (détérioration importante de la qualité cristalline), si la charpente ne s'effondre pas et si aucun désordre excessif n'est introduit, la comparaison des structures et des densités de charge des composés hydraté et déshydraté devrait permettre de caractériser les interactions globales (électrostatiques et autres) entre cette molécule d'eau et le tamis moléculaire.

- Des études similaires de densité de charge et thermogravimétrie / calorimétrie sur des composés isotypiques de $\text{AlPO}_4\text{-15}$ (leucophosphite, ...) permettraient de caractériser les effets de substitution. Par exemple, il est envisageable de produire au laboratoire des cristaux pour lesquels le cation ammonium est remplacé par un cation potassium, changeant ainsi la nature d'une partie des interactions ayant lieu au sein du tamis moléculaire (liaisons hydrogène remplacées par des interactions cation / anion). La substitution de l'aluminium est également possible par le fer ou le gallium par exemple.
- Une collaboration est engagée avec le Professeur J. Zuo (Materials Science and Engineering and Materials Research Laboratory, Université de l'Illinois, Urbana-Champaign, E-U), concernant la mesure précise de facteurs de structure par nano diffraction électronique en faisceau convergent (CBED). Cette étude devrait permettre la comparaison des densités de charges issues de deux techniques expérimentales qui se trouvent être complémentaires : les facteurs de température nécessaires à l'analyse des données de diffraction électronique peuvent être obtenus par diffraction des rayons X, et la diffraction électronique apporte des intensités très précises à basse résolution et permet ainsi de contourner le problème d'extinction qui peut être très invalidant pour la diffraction X conventionnelle.
- Une collaboration avec le Professeur D. Vercauteren et A. Larin a été débutée et a pour but de comparer les caractéristiques des densités de charge obtenues par diffraction des rayons X à haute résolution et calculs théoriques. Cette étude devrait également permettre de comparer les évaluations des énergies d'interaction obtenues par ces deux méthodes.
- Les calculs des énergies d'interaction des entités moléculaires ont montré que ces grandeurs sont difficilement comparables quantitativement aux énergies évaluées par calorimétrie. Il serait donc intéressant d'utiliser d'autres techniques expérimentales permettant d'évaluer des propriétés qui soient également calculables à partir de la modélisation de la densité de charge expérimentale du matériau. Ce genre d'étude a déjà été mené au laboratoire en ce qui concerne les propriétés aux noyaux des atomes. Une suggestion pourrait être le lien entre champ électrique produit par le tamis

moléculaire sur une molécule sonde et les propriétés spectroscopiques de cette molécule (modification des fréquences / intensités de vibration).

Tamis moléculaire de type MFI et AFI

Silicalite-1 brut de synthèse obtenue en milieu fluorure

L'étude du tamis moléculaire de type MFI brut de synthèse obtenu en milieu fluorure (Chapitre V) a permis de localiser précisément par diffraction des rayons X sur monocristal maclé l'atome de fluor dans la structure de la silicalite-1. Cet atome réside dans une cage $[4^15^26^2]$ et interagit avec l'atome de silicium Si9 ($\text{Si9-F} = 1,915(3) \text{ \AA}$). Cet atome de la charpente se trouve alors en coordination V, au centre d'une pyramide à base triangulaire déformée, formant une entité $\text{SiO}_{4/2}\text{F}^-$. Ce résultat est compatible avec les caractéristiques déterminées parallèlement par RMN (Fyfe *et al.*, 2001) et éclaire l'étude du tamis moléculaire MFI où le fer vient en substitution au silicium de la charpente (Palin *et al.*, 2003) et qui présente pour cette raison un intérêt en catalyse.

Les divers essais de calcination de ce composé obtenu en milieu fluorure n'ont pas permis d'obtenir un matériau de qualité suffisante pour être dopé et étudié par diffraction des rayons X sur monocristal. D'autres voies de synthèses ont alors été explorées avec succès (Chapitre I).

Al-ZSM-5 calcinée

L'utilisation des protocoles incorporant une quantité faible d'aluminium a permis d'obtenir des cristaux de Al-ZSM-5 de taille importante et résistant à la calcination. L'étude d'un spécimen calciné par diffraction des rayons X sur monocristal (Chapitre V) valide la procédure expérimentale de calcination, aucun résidu organique n'étant mis en évidence dans les canaux de la zéolithe.

Al-ZSM-5 dopée à la p-nitroaniline : pNA@MFI

L'analyse préliminaire des expériences de diffraction des rayons X sur monocristal montre que le dopage par la *p*-nitroaniline est effectif : une densité résiduelle pouvant être modélisée par une molécule de pNA est présente à l'intersection des canaux droits et sinusoïdaux et ces canaux sont sensiblement déformés par rapport au tamis moléculaire MFI brut de synthèse ou calciné. Cependant, la modélisation de ce matériau composite est incomplète et l'observation des réflexions interdites dans le groupe d'espace *Pnma* peut suggérer un dopage incomplet de la structure, en relation avec les résultats de Koningsveld & Koegler (Koningsveld & Koegler, 1997).

AlPO₄-5 (AFI) brut de synthèse, dopé

Des échantillons du tamis moléculaire de type AFI ont été obtenus par synthèse hydrothermale, et des études ont également été entreprises en collaboration avec le Dr. Pascale Launois sur des composés dopés aux nanotubes de carbone et au sélénium. Cependant, l'étude de l'ensemble de ces composés est rendue difficile par la complexité des phénomènes observés (diffusion diffuse liée à des désordres, pics satellites traduisant une incommensurabilité de la structure).

Perspectives

Les perspectives concernant les tamis moléculaires de types MFI et AFI sont également nombreuses :

- Tout d'abord continuer à court terme la caractérisation du complexe *p*-nitroaniline@MFI et étudier les relations entre l'observation d'un rendement de seconde harmonique (Reck *et al.*, 1996) et l'empilement non centrosymétrique controversé des molécules de pNA dans les canaux (Fyfe & Brouwer, 2000). Un point très intéressant serait de comparer les densités de charge de la molécule de *p*-nitroaniline dans son cristal natif et adsorbée dans le tamis moléculaire; mais ce sujet est limité par l'obtention de spécimens d'une très bonne qualité cristalline. Dans cette optique, un dispositif de dopage de poudre est en cours de réalisation par J-L Vasseur

(Atelier Verrerie, Université H. Poincaré Nancy-I) et des études à basses températures sont commencées (azote liquide) ou envisagées (hélium liquide).

- La cristallisation de spécimens de taille importante et la validation de la procédure de calcination ouvre la voie à l'étude des complexes d'adsorption en général. On peut par exemple citer les exemples suivants :
 - Azobenzène@MFI, AFI : le matériau composite formé par l'adsorption d'azobenzène dans les tamis moléculaire de type AFI et MFI possède une biréfringence et une perméabilité aux gaz pouvant être modifiées réversiblement par irradiation lumineuse de l'échantillon (Hoffmann *et al.*, 2000; Weh *et al.*, 2002). Ce comportement lié à la transition *cis / trans* de l'azobenzène est différent dans les deux tamis moléculaire AFI et MFI : une étude structurale du matériau composite couplé à des études spectroscopiques pourrait apporter des éléments de réponse.
 - Sélénium@MFI : l'étude de l'adsorption de sélénium dans la silicalite-1 pourrait également être envisagée (Bichara *et al.*, 2002). Les caractéristiques structurales déterminées par diverses techniques (diffusion / diffraction ...) pourraient être comparées à celles déterminées par calculs théoriques et à celles déterminées sur d'autres tamis moléculaires (AFI par exemple), mettant en évidence un possible effet de la taille des canaux, de la nature chimique de la charpente zéolithique.

Les études de densité de charge sur le tamis moléculaire de type MFI ne sont pas évidentes à cause des facteurs de déplacements atomiques élevés à température ambiante (pouvant traduire un désordre) et des possibles transitions de phase, par exemple vers une macle monoclinique à basse température comme ce qui est reporté sur le composé brut de synthèse.

L'optimisation des conditions expérimentales de croissance de silicalite-1 en milieu hydroxyde (synthèses de type "Koeigler" modifiées) a permis d'obtenir de nombreux cristaux de grande taille et de bonne qualité optique sans ajout d'aluminium. Il serait intéressant de déterminer leurs caractéristiques structurales et notamment les quantités de défauts pouvant être présentes et les comparer à celles associées avec les échantillons obtenus par ajout

d'aluminium (synthèse type "Lermer"). La présence d'un trop grand nombre de défauts (occupations partielles des sites, groupes silanols, incorporation d'ions potassium) pourrait introduire un désordre dans la structure et rendre insignifiant les modifications de la structure dues aux interactions de la charpente avec les diverses entités moléculaires pouvant être occluses dans ses cavités.

Perspectives générales

En perspective plus générale et à plus long terme, l'étude d'autres tamis moléculaires cristallins peut être envisagée. Cependant, la technique de diffraction des rayons X sur monocristal limite fortement les systèmes pouvant être étudiés. On peut néanmoins citer par exemple (Coker & Jansen, 1998) :

- Les zéolithes de type Faujasite : la zéolithe NaX dopée au benzène a été étudiée pendant mon stage de DEA. La molécule organique n'a pas pu être localisée dans les cavités de la structure à la température de l'expérience (azote liquide), mais un déplacement des cations sodium a été mis en évidence. L'utilisation d'un cryostat fonctionnant à l'hélium devrait permettre de continuer cette étude.
- Le tamis moléculaire purement siliceux de type Ferrierite est caractérisé par l'existence de canaux délimités par des fenêtres à 10 et 8 chaînons de diamètres libres égaux à $4,2 \times 5,4 \text{ \AA}$ et $3,5 \times 4,8 \text{ \AA}$ respectivement. Des cristaux de 1,3 mm de largeur peuvent être obtenus avec des synthèses en milieu non aqueux qu'il serait intéressant de développer au laboratoire.

La nécessité de cristalliser des spécimens monocristallins de taille importante pour les études par diffraction des rayons X sur monocristal est très invalidante puisqu'elle restreint énormément les types de tamis moléculaires susceptibles d'être étudiés. La diffraction des rayons X sur poudre est une alternative intéressante; cependant, les méthodes de résolution structurales à partir des poudres sont moins bien développées que celles associées aux monocristaux, et une étude de densité de charge sur des composés ayant cette complexité est hors d'atteinte. La diffraction des électrons permet de travailler sur des échantillons de très

petite taille, permettant de s'affranchir des étapes d'optimisation de synthèse et des problèmes posés par les maclages possibles; les méthodologies de détermination de structure et d'affinement de densité de charge sont également en cours de développement et présentent de très vifs intérêts.

ANNEXES

Annexes du Chapitre III

Tableau AIII.1 : Coordonnées fractionnaires et paramètres de déplacements atomiques équivalents* (\AA^2) de AlPO_4 -15 à l'issue de l'affinement multipolaire (115K, étape 4)

Atome	x	y	z	U_{eq} (\AA^2)
P1	0,301122(5)	0,532947(5)	0,151339(5)	0,00286(1)
P2	0,794553(5)	0,808911(5)	0,136246(5)	0,00280(1)
Al1	0,613765(7)	0,537615(6)	0,127745(6)	0,00313(2)
Al2	0,393032(7)	0,229762(6)	0,184785(6)	0,00327(2)
O1	0,45676(2)	0,58656(2)	0,20305(2)	0,00426(3)
O2	0,19288(2)	0,62927(2)	0,19356(2)	0,00485(3)
O3	0,26278(2)	0,52050(2)	-0,01400(2)	0,00426(3)
O4	0,28927(2)	0,38662(2)	0,21529(2)	0,00429(3)
O5	0,95422(2)	0,76935(2)	0,16548(2)	0,00485(3)
O6	0,77919(2)	0,95029(2)	0,20925(2)	0,00437(3)
O7	0,70821(2)	0,69936(2)	0,19652(2)	0,00483(3)
O8	0,73961(2)	0,82479(2)	-0,02469(2)	0,00476(3)
O9	0,49666(2)	0,36443(2)	0,05453(2)	0,00439(3)
O10	0,50018(2)	0,06728(2)	0,14699(2)	0,00683(4)
O11	0,31887(2)	0,85681(2)	0,03809(2)	0,00893(4)
N	0,98742(2)	0,30853(2)	0,10266(2)	0,00779(4)
H1	0,5608(4)	0,2984(7)	0,0206(4)	0,0084(8)
H2	0,4449(5)	-0,0098(5)	0,0992(5)	0,013(1)
H3	0,5961(4)	0,0363(4)	0,1889(4)	0,013(1)
H4	0,2668(4)	0,8587(5)	0,1118(4)	0,015(1)
H5	0,2650(5)	0,9090(5)	-0,0409(4)	0,0145(9)
H6	0,9988(5)	0,2780(5)	0,0066(4)	0,013(1)
H7	0,8975(4)	0,3652(5)	0,0898(4)	0,0144(9)
H8	0,9910(5)	0,2261(5)	0,1671(4)	0,013(1)
H9	1,0756(4)	0,3634(5)	0,1466(4)	0,013(1)

* Définis par : $U_{eq} = \left(\frac{1}{3}\right) \sum_i \sum_j U^{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$.

Tableau AIII.2 : Déplacements atomiques anisotropes * (\AA^2) de $\text{AlPO}_4\text{-15}$ à l'issue de l'affinement multipolaire (115K, étape 4)

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P1	0,00269(2)	0,00301(2)	0,00288(2)	0,00016(2)	0,00065(2)	-0,00020(2)
P2	0,00267(2)	0,00285(2)	0,00263(2)	0,00001(2)	0,00011(2)	-0,00014(2)
Al1	0,00293(3)	0,00345(3)	0,00288(3)	-0,00014(2)	0,00044(2)	-0,00011(2)
Al2	0,00298(3)	0,00359(3)	0,00296(3)	-0,00008(2)	0,00015(2)	-0,00019(2)
O1	0,00301(6)	0,00517(6)	0,00459(6)	-0,00055(5)	0,00085(5)	-0,00106(5)
O2	0,00466(6)	0,00528(6)	0,00497(6)	0,00185(5)	0,00184(5)	-0,00086(5)
O3	0,00417(6)	0,00584(6)	0,00276(5)	0,00070(5)	0,00078(5)	-0,00048(4)
O4	0,00487(6)	0,00320(5)	0,00516(6)	0,00029(5)	0,00190(5)	0,00068(5)
O5	0,00297(6)	0,00675(6)	0,00437(6)	0,00136(5)	-0,00006(5)	-0,00015(5)
O6	0,00481(6)	0,00359(6)	0,00418(6)	0,00027(4)	-0,00003(5)	-0,00141(4)
O7	0,00580(6)	0,00403(6)	0,00469(6)	-0,00189(5)	0,00129(5)	-0,00013(5)
O8	0,00518(6)	0,00585(6)	0,00250(5)	-0,00055(5)	-0,00058(5)	0,00006(5)
O9	0,00413(6)	0,00453(6)	0,00448(6)	0,00059(5)	0,00098(5)	-0,00044(5)
O10	0,00491(7)	0,00631(6)	0,00889(6)	0,00096(5)	0,00084(5)	-0,00198(5)
O11	0,01051(7)	0,00863(7)	0,00823(7)	-0,00036(5)	0,00336(6)	0,00091(5)
N	0,00693(8)	0,00947(7)	0,00683(7)	0,00044(6)	0,00134(6)	0,00152(6)

* Définis tels que le facteur de température soit : $T = \exp \left\{ -2\pi^2 \sum_i \sum_j U^{ij} h_i h_j a_i^* a_j^* \right\}$.

Tableau AIII.3 : Paramètres de contraction / dilatation de $\text{AlPO}_4\text{-15}$ à l'issue de l'affinement multipolaire (115K, étape 4)

Type d'atome	κ	$\zeta \kappa'$ (bohr $^{-1}$)	Type d'atome	κ	$\zeta \kappa'$ (bohr $^{-1}$)
P	1,000(4)	5,07(5)	N	0,980(5)	3,08(7)
Al	0,99(1)	2,75(8)	H _{OH}	1,00(4)	2,4(2)
O _{P-O-Al}	0,966(1)	3,02(8)	H _{H2O}	1,00(1)	2,4(2)
O _{OH}	0,968(3)	2,00(5)	H _{NH4}	1,00(1)	2,4(2)
O _{H2O}	0,971(3)	3,29(8)			

Tableau AIII.4 : Paramètres multipolaires de AlPO₄-15 à l'issue de l'affinement multipolaire (115K, étape 4)

	P1	P2	Al1	Al2	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8
Pv	4,36(5)	4,33(5)	1,47(7)	1,69(5)	6,62(1)	6,63(1)	6,62(1)	6,60(1)	6,64(1)	6,64(1)	6,61(1)	6,62(1)
P ₁₁₊	0,006(8)	-0,010(9)	-0,10(2)	-0,00(2)	-0,02(1)	-0,03(1)	-0,00(1)	-0,02(1)	-0,01(1)	-0,02(1)	-0,01(2)	0,01(1)
P ₁₁₋	0,015(9)	-0,010(9)	0,01(2)	-0,04(1)	0,016(8)	0,011(7)	0,033(8)	0,017(8)	0,029(8)	0,011(7)	0,016(8)	0,043(8)
P ₁₀	-0,008(9)	-0,005(8)	0,02(2)	-0,07(2)	-0,032(7)	0,019(8)	0,001(7)	-0,008(7)	-0,024(8)	-0,007(8)	0,010(7)	-0,005(8)
P ₂₀	0,002(7)	0,006(7)	0,03(2)	-0,06(2)	-0,016(7)	-0,015(8)	-0,026(7)	-0,020(7)	-0,025(8)	-0,012(8)	-0,006(7)	-0,011(8)
P ₂₁₊	0,037(8)	0,011(8)	-0,02(1)	0,01(1)	0,002(8)	-0,008(8)	-0,011(7)	0,008(7)	0,009(8)	-0,006(8)	0,004(8)	0,008(7)
P ₂₁₋	0,015(8)	-0,004(8)	-0,04(1)	-0,02(1)	-0,003(7)	0,009(6)	-0,007(7)	-0,015(6)	-0,001(6)	0,013(6)	-0,011(7)	0,000(7)
P ₂₂₊	-0,017(7)	0,004(7)	-0,02(1)	0,02(1)	-0,017(9)	0,030(8)	-0,022(8)	-0,017(9)	-0,007(8)	-0,002(8)	-0,001(9)	0,026(8)
P ₂₂₋	0,002(8)	-0,017(8)	0,05(1)	0,01(1)	-0,008(8)	-0,030(8)	-0,039(8)	-0,008(8)	-0,024(8)	-0,032(8)	-0,051(8)	-0,027(8)
P ₃₀	0,002(8)	0,008(7)	0,04(1)	-0,05(1)	-0,019(7)	0,000(8)	0,006(8)	-0,004(7)	0,013(8)	-0,016(8)	-0,010(7)	-0,001(8)
P ₃₁₊	0,003(8)	-0,007(8)	0,08(1)	-0,02(1)	-0,009(7)	0,010(8)	-0,001(7)	-0,016(7)	0,001(7)	-0,021(8)	-0,010(7)	0,007(7)
P ₃₁₋	0,003(8)	0,023(8)	-0,02(1)	0,01(1)	-0,012(7)	-0,016(6)	-0,014(7)	-0,049(7)	-0,016(6)	-0,031(6)	-0,005(6)	-0,017(7)
P ₃₂₊	-0,001(8)	-0,010(8)	0,000(9)	-0,017(9)	-0,012(7)	-0,013(8)	-0,010(7)	-0,010(7)	0,001(7)	-0,004(7)	0,000(8)	0,015(7)
P ₃₂₋	0,43(1)	0,44(1)	-0,01(1)	0,02(1)	-0,020(7)	-0,008(7)	0,014(7)	-0,004(7)	0,004(7)	0,007(7)	-0,004(7)	0,003(7)
P ₃₃₊	-0,006(7)	0,000(7)	0,02(1)	-0,04(1)	0,095(8)	0,017(8)	0,073(8)	0,056(8)	0,069(8)	0,080(8)	0,045(8)	0,029(8)
P ₃₃₋	-0,008(8)	0,006(7)	-0,00(1)	0,02(1)	0,011(8)	-0,031(8)	-0,009(8)	-0,013(8)	-0,025(8)	-0,026(8)	0,001(8)	-0,028(8)
P ₄₀	-0,109(8)	-0,122(8)	0,15(1)	0,11(1)	/	/	/	/	/	/	/	/
P ₄₁₊	-0,004(5)	0,017(5)	-0,030(8)	-0,035(8)	/	/	/	/	/	/	/	/
P ₄₁₋	0,001(6)	0,003(6)	-0,002(8)	0,020(8)	/	/	/	/	/	/	/	/
P ₄₂₊	-0,013(7)	-0,007(7)	0,00(1)	0,02(1)	/	/	/	/	/	/	/	/
P ₄₂₋	-0,011(8)	0,006(8)	-0,01(1)	-0,01(1)	/	/	/	/	/	/	/	/
P ₄₃₊	-0,001(8)	0,000(8)	-0,045(9)	-0,005(9)	/	/	/	/	/	/	/	/
P ₄₃₋	0,016(8)	-0,010(8)	-0,002(9)	0,032(9)	/	/	/	/	/	/	/	/
P ₄₄₊	-0,105(7)	-0,073(7)	-0,10(1)	-0,11(1)	/	/	/	/	/	/	/	/
P ₄₄₋	0,003(7)	-0,013(7)	-0,00(1)	0,03(1)	/	/	/	/	/	/	/	/

Tableau AIII.4 : Suite

	O9	O10	O11	N	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9
Pv	6,52(2)	6,48(4)	6,41(3)	5,44(2)	0,78(2)	0,67(2)	0,71(2)	0,70(2)	0,71(2)	0,68(1)	0,72(1)	0,68(1)	0,71(1)
P ₁₁₊	-0,21(2)	-0,00(1)	-0,03(1)	-0,02(1)	0,192(7)	0,12(1)	0,156(9)	0,14(1)	0,126(9)	0,088(9)	0,133(9)	0,120(9)	0,110(8)
P ₁₁₋	0,04(2)	-0,04(1)	0,02(1)	-0,00(1)	/	/	/	/	/	/	/	/	/
P ₁₀	-0,08(2)	0,021(7)	-0,001(7)	0,01(1)	/	/	/	/	/	/	/	/	/
P ₂₀	0,11(2)	0,024(8)	0,056(8)	-0,012(6)	/	/	/	/	/	/	/	/	/
P ₂₁₊	0,01(1)	0,011(6)	0,001(7)	-0,04(1)	/	/	/	/	/	/	/	/	/
P ₂₁₋	-0,06(1)	-0,009(7)	0,027(6)	-0,020(9)	/	/	/	/	/	/	/	/	/
P ₂₂₊	-0,11(2)	0,006(9)	0,01(1)	0,003(7)	/	/	/	/	/	/	/	/	/
P ₂₂₋	-0,01(1)	0,054(7)	0,031(7)	-0,007(9)	/	/	/	/	/	/	/	/	/
P ₃₀	-0,06(2)	-0,008(6)	-0,061(7)	-0,013(7)	/	/	/	/	/	/	/	/	/
P ₃₁₊	-0,16(2)	-0,018(7)	-0,027(7)	0,028(7)	/	/	/	/	/	/	/	/	/
P ₃₁₋	-0,13(2)	-0,024(6)	-0,033(6)	-0,046(6)	/	/	/	/	/	/	/	/	/
P ₃₂₊	-0,06(2)	0,015(6)	0,001(6)	-0,053(6)	/	/	/	/	/	/	/	/	/
P ₃₂₋	0,03(1)	0,021(6)	-0,001(6)	0,272(8)	/	/	/	/	/	/	/	/	/
P ₃₃₊	0,17(2)	0,151(8)	0,115(7)	0,024(7)	/	/	/	/	/	/	/	/	/
P ₃₃₋	0,02(1)	0,013(6)	0,024(6)	-0,023(7)	/	/	/	/	/	/	/	/	/

Tableau AIII.5 : Caractéristiques des points critiques de liaison (3,-1) issues du modèle du procrystal de $\text{AlPO}_4\text{-15}$

Atomes 1-2	d_1 (Å)	d_2 (Å)	$d(1-2)$ (Å)	$\nabla^2\rho(r_{cp})$ ($e \text{ \AA}^{-3}$)	$\rho(r_{cp})$ ($e \text{ \AA}^{-3}$)	ε	λ_3 ($e \text{ \AA}^{-5}$)	λ_2 ($e \text{ \AA}^{-5}$)	λ_1 ($e \text{ \AA}^{-5}$)	$(\lambda_1+\lambda_2)/2$ ($e \text{ \AA}^{-5}$)	$ \lambda_1+\lambda_2 /$ ($2\times\lambda_3$)
P1-O1	0,67	0,88	1,5410(2)	14,0	1,21	0,00	24,8	-5,4	-5,4	-5,4	0,22
P1-O2	0,65	0,86	1,5101(2)	17,2	1,27	0,00	29,3	-6,1	-6,1	-6,1	0,21
P1-O3	0,67	0,88	1,5498(2)	13,2	1,19	0,01	23,6	-5,2	-5,2	-5,2	0,22
P1-O4	0,67	0,88	1,5433(2)	13,8	1,21	0,01	24,5	-5,3	-5,3	-5,3	0,22
P2-O5	0,65	0,87	1,5326(2)	14,9	1,23	0,00	26,0	-5,6	-5,6	-5,6	0,22
P2-O6	0,67	0,88	1,5461(2)	13,5	1,20	0,00	24,1	-5,3	-5,3	-5,3	0,22
P2-O7	0,66	0,87	1,5293(2)	15,2	1,23	0,00	26,5	-5,6	-5,6	-5,6	0,21
P2-O8	0,66	0,86	1,5204(2)	16,1	1,25	0,00	27,8	-5,8	-5,8	-5,8	0,21
A11-O1	0,82	1,05	1,8721(3)	7,4	0,44	0,02	10,9	-1,8	-1,8	-1,8	0,17
A11-O3	0,82	1,05	1,8716(3)	7,4	0,44	0,01	10,9	-1,8	-1,8	-1,8	0,17
A11-O6	0,82	1,05	1,8567(2)	7,8	0,45	0,02	11,6	-1,9	-1,9	-1,9	0,16
A11-O7	0,81	1,03	1,8342(2)	8,6	0,47	0,01	12,7	-2,1	-2,1	-2,1	0,17
A11-O9	0,89	1,14	2,0300(3)	3,7	0,34	0,02	5,7	-1,0	-1,0	-1,0	0,18
A11-O9	0,90	1,15	2,0479(3)	3,4	0,33	0,02	5,3	-0,9	-1,0	-1,0	0,18
A12-O2	0,81	1,04	1,8485(2)	8,1	0,46	0,00	12,0	-1,9	-2,0	-2,0	0,16
A12-O4	0,82	1,04	1,8590(2)	7,8	0,45	0,01	11,5	-1,9	-1,9	-1,9	0,17
A12-O5	0,81	1,03	1,8330(2)	8,6	0,47	0,00	12,8	-2,1	-2,1	-2,1	0,16
A12-O8	0,80	1,02	1,8254(2)	8,9	0,48	0,01	13,2	-2,1	-2,1	-2,1	0,16
A12-O9	0,98	1,21	2,1886(3)	1,8	0,27	0,01	3,1	-0,6	-0,6	-0,6	0,19
A12-O10	0,85	1,09	1,9415(3)	5,5	0,39	0,05	8,2	-1,3	-1,4	-1,4	0,16
H1-O9	0,22	0,77	0,987(5)	-10,4	1,66	0,00	31,8	-21,1	-21,1	-21,1	0,66
H2-O10	0,20	0,76	0,959(5)	-14,1	1,76	0,00	33,9	-24,0	-24,0	-24,0	0,71
H3-O10	0,20	0,76	0,958(4)	-14,3	1,76	0,00	33,9	-24,2	-24,1	-24,2	0,71
H4-O11	0,20	0,76	0,957(4)	-14,4	1,76	0,00	34,0	-24,3	-24,2	-24,3	0,71
H5-O11	0,20	0,76	0,953(4)	-15,1	1,78	0,00	34,3	-24,7	-24,7	-24,7	0,72
H6-N	0,25	0,75	0,999(4)	-9,1	1,59	0,00	25,5	-17,3	-17,3	-17,3	0,68
H7-N	0,25	0,75	0,999(4)	-9,0	1,59	0,00	25,4	-17,3	-17,3	-17,3	0,68
H8-N	0,25	0,75	0,998(4)	-9,1	1,59	0,00	25,5	-17,3	-17,3	-17,3	0,68
H9-N	0,25	0,75	0,998(4)	-9,1	1,59	0,00	25,5	-17,3	-17,3	-17,3	0,68

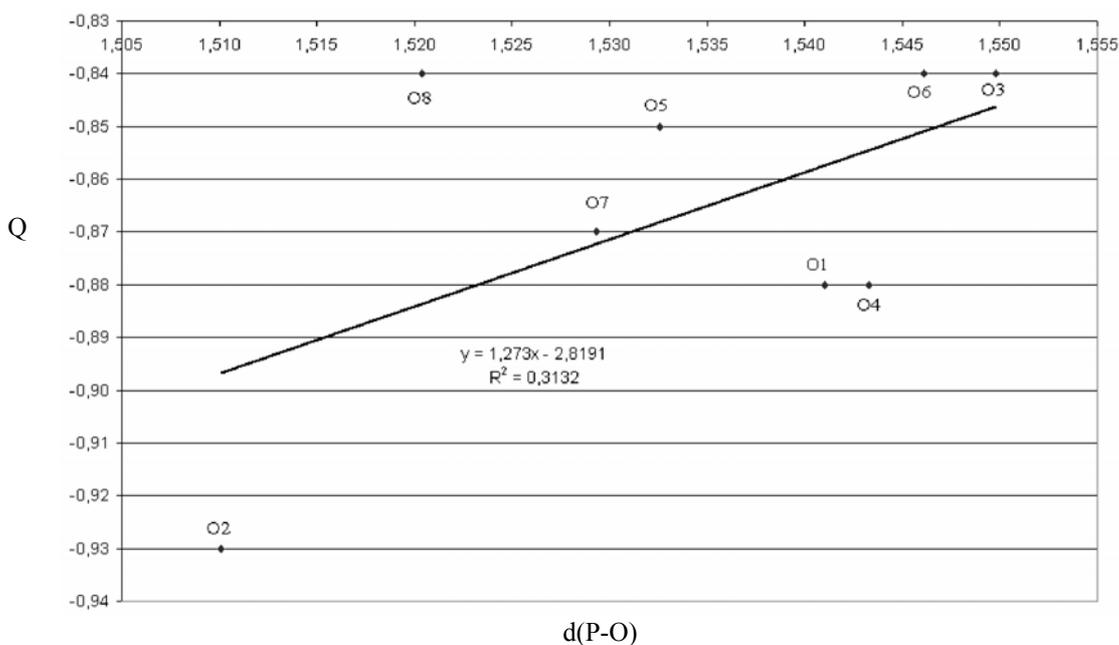


Figure AIII.1 : Charges des atomes d'oxygène pontants issues de l'affinement Kappa représentées en fonction de la distance P-O (Å). L'équation du meilleur ajustement linéaire superposé au nuage de points et son coefficient de détermination R^2 sont indiqués sur le graphique.

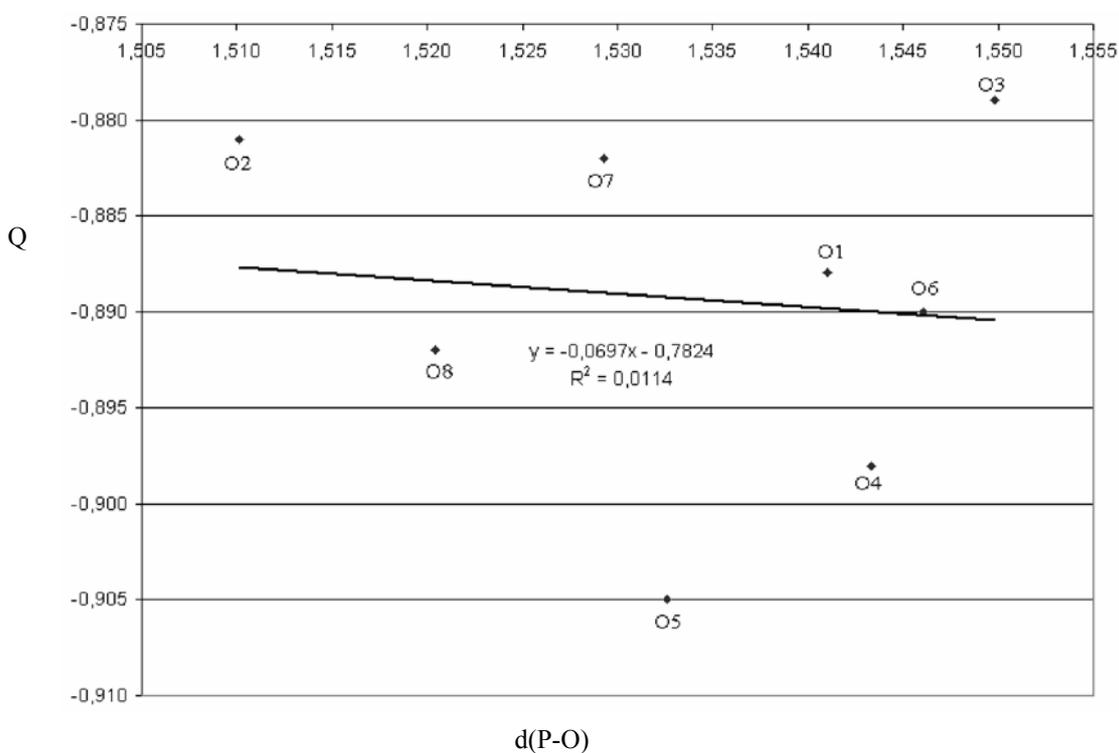


Figure AIII.2 : Charges topologiques des atomes d'oxygène pontants issues du modèle du procrystal représentées en fonction de la distance P-O (Å). L'équation du meilleur ajustement linéaire superposé au nuage de points et son coefficient de détermination R^2 sont indiqués sur le graphique.

Annexes du Chapitre V

Tableau AV.1 : Coordonnées atomiques fractionnaires et déplacements atomiques équivalents (Si, O, N, F) et isotropes (C)

Atome	x	y	z	U_{eq}^* (Å ²)	Facteur d'occupation	Multiplicité
Si1	0,42481(3)	0,05838(3)	-0,33946(5)	0,0128(2)	1	8
Si2	0,30953(3)	0,03079(4)	-0,19505(5)	0,0128(2)	1	8
Si3	0,28126(4)	0,06160(3)	0,02796(5)	0,0128(2)	1	8
Si4	0,12333(4)	0,06311(3)	0,02602(5)	0,0121(2)	1	8
Si5	0,07328(4)	0,02692(4)	-0,18775(5)	0,0132(2)	1	8
Si6	0,18631(4)	0,06131(4)	-0,33284(5)	0,0159(2)	1	8
Si7	0,42379(3)	-0,17249(3)	-0,32668(5)	0,0116(2)	1	8
Si8	0,30885(4)	-0,12731(3)	-0,18739(5)	0,0134(2)	1	8
Si9	0,26972(4)	-0,17583(4)	0,02593(6)	0,0203(3)	1	8
Si10	0,11878(4)	-0,17382(3)	0,02954(5)	0,0149(2)	1	8
Si11	0,07208(4)	-0,13127(3)	-0,18527(5)	0,0130(2)	1	8
Si12	0,18789(4)	-0,17288(3)	-0,32242(5)	0,0121(2)	1	8
O1	0,3723(1)	0,0637(1)	-0,2494(2)	0,0300(7)	1	8
O2	0,3097(1)	0,0585(1)	-0,0831(2)	0,0280(6)	1	8
O3	0,2020(1)	0,0597(2)	0,0273(2)	0,0454(8)	1	8
O4	0,0973(1)	0,0615(1)	-0,0858(2)	0,0286(7)	1	8
O5	0,1145(1)	0,0566(1)	-0,2792(2)	0,0248(6)	1	8
O6	0,2424(1)	0,0538(1)	-0,2482(2)	0,0373(8)	1	8
O7	0,3732(1)	-0,1617(1)	-0,2369(2)	0,0286(6)	1	8
O8	0,3055(1)	-0,1473(1)	-0,0731(2)	0,0262(6)	1	8
O9	0,1944(1)	-0,1495(1)	0,0463(2)	0,0251(6)	1	8
O10	0,0929(1)	-0,1639(1)	-0,0824(2)	0,0358(7)	1	8
O11	0,1158(1)	-0,1615(1)	-0,2746(2)	0,0251(6)	1	8
O12	0,2435(1)	-0,1487(2)	-0,2474(2)	0,0364(7)	1	8
O13	0,3171(2)	-0,0479(1)	-0,1975(2)	0,0482(9)	1	8
O14	0,0835(1)	-0,0519(1)	-0,1794(2)	0,0341(7)	1	8
O15	0,4275(1)	0,1281(1)	-0,3980(2)	0,0251(6)	1	8
O16	0,4059(1)	-0,0006(1)	-0,4141(2)	0,0345(7)	1	8
O17	0,4003(1)	-0,1316(1)	-0,4236(2)	0,0268(7)	1	8
O18	0,1900(1)	0,1311(1)	-0,3880(2)	0,0212(6)	1	8
O19	0,1913(1)	-0,0001(1)	-0,4098(2)	0,0343(7)	1	8
O20	0,1937(1)	-0,1306(1)	-0,4247(2)	0,0266(7)	1	8
O21	0,0036(1)	0,0445(1)	-0,2080(2)	0,0245(6)	1	8
O22	0,0043(1)	-0,1468(1)	-0,2098(2)	0,0249(6)	1	8
O23	0,4267(2)	-0,25	-0,3562(2)	0,0248(8)	1	4
O24	0,1962(2)	-0,25	-0,3514(2)	0,0309(9)	1	4
O25	0,2912(2)	-0,25	0,0632(2)	0,0173(7)	1	4
O26	0,1065(2)	-0,25	0,0642(2)	0,0184(8)	1	4

Tableau AV.1 : Suite.

Atome	x	y	z	U_{eq}^* (Å ²)	Facteur d'occupation	Multiplicité
Fx	0,7799(2)	0,2254(2)	0,0715(2)	0,023(1)	0,477(6)	8
N	0,5112(3)	0,75	0,1136(3)	0,052(2)	1	4
C1a	0,587(1)	0,75	0,103(2)	0,141(8)	0,5	4
C2a	0,632(1)	0,781(1)	0,170(2)	0,069(5)	0,25	8
C3a	0,699(1)	0,75	0,192(2)	0,097(8)	0,5	4
C4a	0,952(1)	0,775(1)	0,312(1)	0,049(4)	0,25	8
C5a	0,947(1)	0,775(1)	0,224(1)	0,058(5)	0,25	8
C6a	0,885(1)	0,762(2)	0,159(2)	0,086(7)	0,25	8
C7a	0,484(1)	0,685(1)	0,077(1)	0,106(5)	0,5	8
C8a	0,492(1)	0,661(1)	-0,029(1)	0,126(5)	0,5	8
C9a	0,500(1)	0,588(1)	-0,043(1)	0,060(3)	0,5	8
C1b	0,576(1)	0,75	0,176(1)	0,072(4)	0,5	4
C2b	0,638(1)	0,75	0,117(2)	0,107(6)	0,5	4
C3b	0,707(1)	0,75	0,160(2)	0,096(8)	0,5	4
C4b	0,995(1)	0,75	0,273(1)	0,104(6)	0,5	4
C5b	0,923(1)	0,741(3)	0,247(2)	0,092(9)	0,25	8
C6b	0,913(1)	0,75	0,133(2)	0,078(5)	0,5	4
C7b	0,501(1)	0,696(1)	0,033(2)	0,129(6)	0,5	8
C8b	0,508(1)	0,623(1)	0,048(1)	0,081(3)	0,5	8
C9b	0,471(1)	0,588(1)	-0,036(1)	0,067(3)	0,5	8

* $U_{eq}=1/3 \times \text{Trace}(U^{ij})$.

Tableau AV.2 : Paramètres de déplacements atomiques anisotropes (\AA^2)

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Si1	0,0101(4)	0,0128(4)	0,0155(3)	-0,0007(3)	0,0000(3)	-0,0010(3)
Si2	0,0144(4)	0,0140(4)	0,0101(3)	0,0007(3)	-0,0003(3)	0,0002(3)
Si3	0,0136(4)	0,0134(4)	0,0114(3)	-0,0003(3)	-0,0006(3)	-0,0008(3)
Si4	0,0125(1)	0,0123(4)	0,0115(3)	-0,0006(3)	0,0017(3)	-0,0002(3)
Si5	0,0123(4)	0,0138(4)	0,0135(3)	-0,0002(3)	0,0006(3)	-0,0023(3)
Si6	0,0123(4)	0,0208(4)	0,0147(3)	0,0031(3)	0,0006(3)	-0,0027(3)
Si7	0,0099(4)	0,0109(4)	0,0140(3)	0,0012(3)	0,0006(3)	0,0002(3)
Si8	0,0136(4)	0,0137(4)	0,0129(3)	0,0004(3)	0,0016(3)	-0,0012(3)
Si9	0,0230(4)	0,0121(4)	0,0258(4)	0,0031(3)	0,0130(3)	0,0056(3)
Si10	0,0147(4)	0,0131(4)	0,0169(3)	-0,0016(3)	-0,0015(3)	0,0042(3)
Si11	0,0112(4)	0,0135(4)	0,0143(3)	0,0002(3)	-0,0007(3)	0,0006(3)
Si12	0,0133(4)	0,0101(4)	0,0130(3)	-0,0004(3)	0,0018(3)	0,0001(3)
O1	0,019(1)	0,043(2)	0,028(1)	-0,003(1)	0,012(1)	-0,005(1)
O2	0,036(2)	0,036(2)	0,012(1)	-0,007(1)	0,003(1)	-0,008(1)
O3	0,012(2)	0,065(2)	0,060(2)	0,003(1)	-0,001(1)	-0,012(2)
O4	0,043(2)	0,028(2)	0,015(1)	0,000(1)	-0,009(1)	-0,003(1)
O5	0,014(1)	0,041(2)	0,019(1)	0,005(1)	0,006(1)	0,008(1)
O6	0,018(2)	0,062(2)	0,032(2)	0,009(1)	-0,013(1)	0,009(2)
O7	0,021(1)	0,041(2)	0,024(1)	0,009(1)	0,012(1)	0,001(1)
O8	0,025(2)	0,042(2)	0,012(1)	-0,007(1)	0,003(1)	0,003(1)
O9	0,012(1)	0,024(1)	0,039(2)	-0,004(1)	-0,003(1)	0,002(1)
O10	0,038(2)	0,050(2)	0,019(1)	-0,005(1)	-0,012(1)	0,013(1)
O11	0,016(1)	0,032(2)	0,027(1)	0,002(1)	0,007(1)	-0,011(1)
O12	0,021(2)	0,058(2)	0,030(2)	-0,008(1)	-0,009(1)	-0,002(1)
O13	0,085(2)	0,013(2)	0,047(2)	0,003(1)	-0,005(2)	-0,001(1)
O14	0,037(2)	0,014(1)	0,052(2)	-0,001(1)	-0,001(1)	-0,003(1)
O15	0,021(1)	0,016(1)	0,039(2)	0,001(1)	0,000(1)	0,006(1)
O16	0,056(2)	0,018(2)	0,029(2)	-0,008(1)	-0,010(1)	-0,009(1)
O17	0,043(2)	0,016(1)	0,021(1)	0,006(1)	-0,009(1)	0,004(1)
O18	0,021(1)	0,019(1)	0,025(1)	-0,000(1)	0,004(1)	-0,001(1)
O19	0,054(2)	0,018(1)	0,031(1)	0,005(1)	0,008(1)	-0,011(1)
O20	0,046(2)	0,019(1)	0,015(1)	-0,008(1)	-0,000(1)	0,005(1)
O21	0,013(1)	0,035(2)	0,026(1)	0,002(1)	0,003(1)	-0,005(1)
O22	0,013(1)	0,036(2)	0,026(1)	-0,004(1)	0,001(1)	0,004(1)
O23	0,040(2)	0,007(2)	0,027(2)	0	-0,000(2)	0
O24	0,041(2)	0,013(2)	0,039(2)	0	0,024(2)	0
O25	0,022(2)	0,011(2)	0,019(2)	0	-0,006(1)	0
O26	0,024(2)	0,011(2)	0,020(2)	0	0,004(1)	0
Fx	0,029(2)	0,023(2)	0,018(2)	-0,004(2)	-0,006(2)	-0,004(2)
N	0,068(4)	0,052(3)	0,036(3)	0	-0,003(3)	0

Tableau AV.3 : Coordonnées fractionnaires et paramètres de déplacements atomiques équivalents issus de l'affinement de la structure du tamis moléculaire de type MFI calciné : atomes de silicium

Atome	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
Si1	0,42068(6)	0,05558(8)	-0,3214(1)	0,0149(4)
Si2	0,31333(6)	0,03048(7)	-0,1655(1)	0,0165(4)
Si3	0,27968(6)	0,06251(8)	0,0516(1)	0,0173(4)
Si4	0,12367(6)	0,06256(8)	0,0358(1)	0,0159(4)
Si5	0,07641(6)	0,02806(7)	-0,1765(1)	0,0151(4)
Si6	0,19489(6)	0,05606(8)	-0,3145(1)	0,0163(4)
Si7	0,42531(6)	-0,17155(8)	-0,3195(1)	0,0154(4)
Si8	0,31180(6)	-0,12665(7)	-0,1749(1)	0,0162(4)
Si9	0,27325(6)	-0,17562(7)	0,0355(1)	0,0144(4)
Si10	0,11901(6)	-0,17599(7)	0,0335(1)	0,0165(4)
Si11	0,07144(6)	-0,12927(8)	-0,1757(1)	0,0162(4)
Si12	0,19040(6)	-0,16589(7)	-0,3147(1)	0,0152(4)
Si13	0,42791(6)	0,44276(9)	-0,3348(1)	0,0150(4)
Si14	0,31183(7)	0,47293(7)	-0,1886(1)	0,0171(4)
Si15	0,27739(6)	0,43882(8)	0,0293(1)	0,0154(4)
Si16	0,12154(6)	0,43566(8)	0,0334(1)	0,0161(4)
Si17	0,07092(6)	0,47291(7)	-0,1792(1)	0,0146(4)
Si18	0,18741(6)	0,43794(8)	-0,3182(1)	0,0163(4)
Si19	0,42381(6)	0,67196(7)	-0,3151(1)	0,0149(4)
Si20	0,31236(6)	0,63120(8)	-0,1694(1)	0,0170(4)
Si21	0,27306(6)	0,66922(7)	0,0446(1)	0,0162(4)
Si22	0,11860(7)	0,67025(7)	0,0374(1)	0,0160(4)
Si23	0,07235(6)	0,63077(8)	-0,1780(1)	0,0161(4)
Si24	0,19385(6)	0,68005(7)	-0,2997(1)	0,0156(4)

Tableau AV.3 suite: Coordonnées fractionnaires et paramètres de déplacements atomiques équivalents issus de l'affinement de la structure du tamis moléculaire de type MFI calciné : atomes d'oxygène

Atome	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
O1	0,3772(2)	0,0579(2)	-0,2225(2)	0,034(1)
O2	0,3104(2)	0,0665(2)	-0,0572(2)	0,026(1)
O3	0,2011(1)	0,0492(2)	0,0458(3)	0,038(1)
O4	0,1028(2)	0,0670(2)	-0,0779(2)	0,027(1)
O5	0,1221(2)	0,0454(2)	-0,2703(2)	0,027(1)
O6	0,2478(2)	0,0473(2)	-0,2274(2)	0,036(1)
O7	0,3768(2)	-0,1539(2)	-0,2294(3)	0,038(2)
O8	0,3051(2)	-0,1658(2)	-0,0708(2)	0,032(1)
O9	0,1960(2)	-0,1560(2)	0,0315(3)	0,030(1)
O10	0,0882(2)	-0,1683(2)	-0,0752(3)	0,035(1)
O11	0,1208(2)	-0,1513(2)	-0,2641(3)	0,035(2)
O12	0,2485(2)	-0,1381(2)	-0,2433(3)	0,039(2)
O13	0,3186(2)	-0,0487(2)	-0,1529(3)	0,042(2)
O14	0,0783(2)	-0,0506(2)	-0,1551(2)	0,030(1)
O15	0,4149(2)	0,1245(2)	-0,3784(3)	0,033(2)
O16	0,3939(2)	-0,0041(2)	-0,3903(3)	0,040(2)
O17	0,4018(2)	-0,1338(2)	-0,4190(2)	0,029(1)
O18	0,2002(2)	0,1296(2)	-0,3602(2)	0,027(1)
O19	0,2082(2)	0,0032(2)	-0,4027(3)	0,037(1)
O20	0,1945(2)	-0,1281(2)	-0,4195(2)	0,031(1)
O21	0,0028(1)	0,0517(2)	-0,2049(2)	0,024(1)
O22	-0,0026(2)	-0,1472(2)	-0,2095(3)	0,028(1)
O23	0,4241(1)	-0,2503(2)	-0,3417(2)	0,031(1)
O24	0,1983(1)	-0,2442(2)	-0,3371(2)	0,028(1)
O25	0,2825(1)	-0,2525(2)	0,0666(2)	0,0226(9)
O26	0,1098(1)	-0,2520(2)	0,0683(2)	0,0221(9)
O27	0,3784(2)	0,4483(2)	-0,2423(2)	0,039(1)
O28	0,3140(1)	0,4473(2)	-0,0747(2)	0,027(1)
O29	0,1989(2)	0,4334(2)	0,0112(3)	0,035(1)
O30	0,0821(1)	0,4463(2)	-0,0676(2)	0,033(1)
O31	0,1201(2)	0,4352(2)	-0,2550(2)	0,025(1)
O32	0,2500(2)	0,4405(2)	-0,2451(2)	0,032(1)
O33	0,3787(2)	0,6591(2)	-0,2192(3)	0,031(1)
O34	0,3145(2)	0,6458(2)	-0,0516(2)	0,024(1)
O35	0,1957(1)	0,6518(2)	0,0270(3)	0,027(1)
O36	0,0832(2)	0,6562(2)	-0,0659(3)	0,041(2)
O37	0,1227(2)	0,6672(2)	-0,2525(3)	0,038(2)
O38	0,2492(2)	0,6678(2)	-0,2172(3)	0,036(1)
O39	0,3055(2)	0,5519(2)	-0,1922(3)	0,048(2)
O40	0,0850(2)	0,5513(2)	-0,1827(2)	0,033(1)
O41	0,4190(2)	0,3711(2)	-0,3889(3)	0,035(1)
O42	0,4147(2)	0,5011(2)	-0,4140(3)	0,030(1)
O43	0,3953(2)	0,6322(2)	-0,4102(2)	0,029(1)
O44	0,1896(2)	0,3707(2)	-0,3848(3)	0,030(1)
O45	0,1868(2)	0,5028(2)	-0,3883(3)	0,031(1)
O46	0,2060(2)	0,6324(2)	-0,3941(3)	0,039(1)
O47	-0,0042(1)	0,4567(2)	-0,2100(2)	0,026(1)
O48	-0,0014(2)	0,6482(2)	-0,2125(3)	0,027(1)

Tableau AV.4 : Paramètres de déplacements atomiques anisotropes (\AA^2) issus de l'affinement de la structure du tamis moléculaire de type MFI calciné : atomes de silicium

Atome	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ¹²	U ¹³	U ²³
Si1	0,0138(6)	0,0132(7)	0,0176(7)	0,0005(7)	0,0000(5)	0,0010(7)
Si2	0,0150(7)	0,0160(7)	0,0185(8)	0,0007(6)	0,0013(6)	0,0019(6)
Si3	0,0187(7)	0,0157(8)	0,0174(8)	0,0018(6)	0,0001(6)	-0,0015(7)
Si4	0,0159(7)	0,0145(8)	0,0172(7)	0,0006(6)	0,0010(6)	-0,0014(7)
Si5	0,0123(7)	0,0144(8)	0,0187(8)	-0,0016(6)	0,0022(6)	0,0002(7)
Si6	0,0156(6)	0,0159(7)	0,0176(7)	-0,0014(7)	0,0048(6)	0,0036(7)
Si7	0,0135(7)	0,0128(8)	0,0198(8)	0,0006(6)	0,0027(6)	0,0010(7)
Si8	0,0169(7)	0,0150(7)	0,0168(7)	-0,0001(7)	0,0022(6)	0,0009(7)
Si9	0,0165(7)	0,0107(8)	0,0160(8)	-0,0015(6)	-0,0009(6)	0,0005(6)
Si10	0,0164(7)	0,0101(8)	0,0229(8)	0,0018(6)	0,0002(6)	0,0003(7)
Si11	0,0137(7)	0,0145(8)	0,0205(8)	-0,0002(6)	0,0001(6)	0,0007(7)
Si12	0,0146(6)	0,0129(7)	0,0181(7)	-0,0001(6)	0,0013(6)	0,0015(6)
Si13	0,0110(6)	0,0149(7)	0,0193(8)	0,0001(6)	-0,0004(5)	0,0002(7)
Si14	0,0177(7)	0,0179(7)	0,0159(7)	-0,0011(6)	0,0012(6)	0,0028(6)
Si15	0,0154(6)	0,0135(8)	0,0174(8)	-0,0002(6)	-0,0015(5)	0,0025(7)
Si16	0,0160(7)	0,0159(8)	0,0164(7)	0,0006(6)	-0,0001(6)	0,0015(7)
Si17	0,0113(7)	0,0157(8)	0,0167(8)	0,0001(6)	0,0004(6)	0,0010(6)
Si18	0,0155(6)	0,0149(7)	0,0186(7)	-0,0011(6)	0,0025(6)	-0,0012(6)
Si19	0,0153(7)	0,0124(8)	0,0171(8)	-0,0009(6)	0,0004(6)	-0,0002(7)
Si20	0,0168(7)	0,0165(7)	0,0177(7)	0,0003(7)	0,0010(6)	0,0027(7)
Si21	0,0151(7)	0,0144(8)	0,0192(8)	0,0010(6)	0,0009(6)	0,0007(7)
Si22	0,0154(7)	0,0134(8)	0,0193(8)	-0,0006(6)	-0,0008(6)	-0,0006(7)
Si23	0,0115(7)	0,0142(7)	0,0226(8)	0,0000(6)	-0,0006(6)	-0,0011(7)
Si24	0,0172(7)	0,0126(7)	0,0172(7)	0,0014(6)	0,0023(6)	0,0018(6)

Tableau AV.4 suite : Paramètres de déplacements atomiques anisotropes (\AA^2) issus de l'affinement de la structure du tamis moléculaire de type MFI calciné : atomes d'oxygène

Atome	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ¹²	U ¹³	U ²³
O1	0,020(2)	0,049(3)	0,033(2)	-0,010(2)	0,009(2)	-0,003(2)
O2	0,036(2)	0,025(2)	0,018(2)	-0,001(2)	0,007(2)	0,001(2)
O3	0,014(2)	0,052(3)	0,050(2)	0,001(2)	0,000(2)	0,000(2)
O4	0,040(2)	0,020(2)	0,021(2)	-0,006(2)	-0,009(2)	0,005(2)
O5	0,016(2)	0,045(3)	0,020(2)	-0,005(2)	0,006(2)	0,004(2)
O6	0,015(2)	0,060(3)	0,033(2)	0,004(2)	-0,006(1)	0,015(2)
O7	0,023(2)	0,056(3)	0,035(2)	0,007(2)	0,018(2)	0,000(2)
O8	0,038(2)	0,035(2)	0,022(2)	0,007(2)	0,007(2)	0,012(1)
O9	0,014(2)	0,025(2)	0,050(3)	-0,002(2)	-0,002(2)	0,004(2)
O10	0,049(2)	0,025(2)	0,032(2)	-0,010(2)	-0,021(2)	0,015(2)
O11	0,022(2)	0,044(3)	0,039(2)	0,009(2)	0,008(2)	-0,010(2)
O12	0,027(2)	0,049(3)	0,040(2)	-0,004(2)	-0,018(2)	-0,003(2)
O13	0,059(2)	0,016(2)	0,049(3)	0,002(2)	-0,004(2)	0,001(2)
O14	0,041(2)	0,013(2)	0,036(2)	0,004(2)	-0,007(2)	0,002(2)
O15	0,040(2)	0,019(2)	0,042(2)	-0,002(2)	-0,019(2)	0,017(2)
O16	0,056(3)	0,024(2)	0,040(3)	-0,004(2)	-0,017(2)	-0,010(2)
O17	0,042(2)	0,021(2)	0,023(2)	0,004(2)	-0,008(2)	0,012(2)
O18	0,045(2)	0,012(2)	0,024(2)	-0,004(2)	0,007(2)	0,008(2)
O19	0,057(3)	0,023(2)	0,031(2)	0,004(2)	0,022(2)	-0,010(2)
O20	0,044(2)	0,028(2)	0,020(2)	-0,008(2)	0,002(2)	0,013(2)
O21	0,012(2)	0,032(2)	0,027(2)	0,001(2)	0,001(2)	0,004(2)
O22	0,011(2)	0,042(3)	0,030(2)	-0,008(2)	-0,003(2)	0,004(2)
O23	0,050(2)	0,010(2)	0,034(2)	-0,001(2)	-0,005(2)	0,005(2)
O24	0,038(2)	0,013(2)	0,032(2)	-0,003(2)	0,014(2)	0,002(2)
O25	0,034(2)	0,013(2)	0,022(1)	-0,005(2)	-0,005(1)	0,002(2)
O26	0,032(2)	0,012(2)	0,023(2)	0,003(2)	0,001(1)	0,007(2)
O27	0,022(2)	0,068(3)	0,028(2)	0,010(2)	0,013(2)	0,002(2)
O28	0,018(2)	0,043(2)	0,021(2)	0,006(2)	0,005(2)	0,016(2)
O29	0,015(2)	0,050(3)	0,041(2)	-0,002(2)	0,004(2)	-0,001(2)
O30	0,026(2)	0,054(3)	0,019(2)	-0,001(2)	-0,010(2)	0,016(2)
O31	0,020(2)	0,018(2)	0,038(2)	-0,003(2)	0,013(2)	-0,007(2)
O32	0,022(2)	0,042(2)	0,031(2)	-0,006(2)	-0,013(2)	0,003(2)
O33	0,019(2)	0,047(3)	0,025(2)	-0,004(2)	0,010(2)	0,006(2)
O34	0,017(2)	0,037(2)	0,019(2)	0,002(2)	-0,000(2)	-0,007(2)
O35	0,013(2)	0,027(2)	0,042(2)	0,001(2)	0,005(2)	-0,005(2)
O36	0,041(2)	0,049(3)	0,033(2)	0,008(2)	-0,020(2)	-0,015(2)
O37	0,022(2)	0,037(2)	0,057(3)	-0,001(2)	0,011(2)	0,022(2)
O38	0,019(2)	0,049(3)	0,039(2)	0,012(2)	-0,009(2)	0,011(2)
O39	0,088(3)	0,017(2)	0,038(2)	-0,003(2)	0,003(2)	-0,002(2)
O40	0,031(2)	0,016(2)	0,051(2)	0,002(2)	0,003(2)	-0,002(2)
O41	0,034(2)	0,020(2)	0,051(3)	-0,001(2)	-0,019(2)	-0,014(2)
O42	0,037(2)	0,026(2)	0,026(2)	0,009(2)	-0,005(2)	0,013(2)
O43	0,044(2)	0,021(2)	0,021(2)	-0,006(2)	-0,010(2)	-0,006(2)
O44	0,026(2)	0,027(2)	0,036(2)	0,000(2)	0,011(2)	-0,014(2)
O45	0,031(2)	0,029(2)	0,032(2)	-0,004(2)	0,006(2)	0,016(2)
O46	0,073(3)	0,015(2)	0,028(2)	0,009(2)	0,008(2)	-0,006(2)
O47	0,011(2)	0,042(3)	0,024(2)	-0,007(2)	-0,001(2)	0,006(2)
O48	0,014(2)	0,039(3)	0,029(2)	0,005(2)	-0,002(2)	0,001(2)

BIBLIOGRAPHIE

A

Abramov, Y. A. (1997). *Acta Cryst.* **A53**, 264-272. 'On the Possibility of Kinetic Energy Density Evaluation from the Experimental Electron-Density Distribution'.

Abramov, Y. A., Volkov, A., Wu, G. & Coppens, P. (2000). *Acta Cryst.* **A56**, 585-591. 'The experimental charge-density approach in the evaluation of intermolecular interactions. Application of a new module of the XD programming package to several solids including a pentapeptide'.

Agger, J. R., Hanif, N., Cundy, C. S., Wade, A. P., Dennison, S., Rawlinson, P. A. & Anderson, M. W. (2002). *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 830-839. 'Silicalite Crystal Growth Investigated by Atomic Force Microscopy'.

Allen, F. H. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 380-388. 'The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising'.

Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. & Taylor, R. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, S1-S19. 'Tables of Bond Lengths determined by X-Ray and Neutron Diffraction. Part 1. Bond Length in Organic Compounds'.

Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G., & Taylor, R. (1995). *International Tables for Crystallography, Vol. C*. Wilson, A. J. C. éditeur. Kluwer Academic Publishers : Dordrecht, The Netherlands. 'Typical interatomic distances: organic compounds' pp.685-706.

Althoff, R., Reitmaier, S., Schmidt, W., Zibrowius, B., Unger, K. K. & Schüth, F. (1995). *Zeolite Science 1994: Recent Progress and Discussions. Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 98*. Editeurs Karge, H. G. & Weitkamp, J. Elsevier. pp. 36-37. 'The Synthesis Of Zeolite From Dry Powders'.

Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G.; G., Polidori, G. & Spagna, R. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 115-119. 'SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement'.

Artioli, G., Lamberti, C. & Marra, G; L. (2000). *Acta Cryst.* B**56**, 2-10. 'Neutron powder diffraction study of orthorhombic and monoclinic defective silicalite'.

Artioli, G., Ståhl, K., Cruciani, G., Gualtieri, A. & Hanson, J. (2001). *Am.Miner.* **86**, 185-192. 'In situ dehydration of yugawaralite'.

Attfield, M. P., Catlow, C. R. A. & Sokol, A. A. (2001). *Chem. Mater.* **13**, 4708-4713. 'True Structure of Trigonal Bipyramidal SiO_4F^- Species in Siliceous Zeolites'.

Aubert, E., Porcher, F., Souhassou, M., Petříček, V. & Lecomte, C. (2002). *J. Phys. Chem. B* **106**, 1110-1117. 'Location of Fluoride Counterion in As-Synthesized Silicalite-1 by single Crystal X-ray Diffraction'.

B

Bader, R. F. W. (1990). *Atoms in Molecules: a Quantum Theory*, The International Series Monographs in Chemistry. Oxford: Clarendon Press.

Baerlocher, C. (1984). *Proceedings of the 6th International Zeolite Conference*. Butterworth: London. pp. 823-833. 'The possibilities and the limitations of the powder method in zeolite structure analysis; the refinement of the silica end-member of TPA-ZSM-5'.

Baerlocher, C., Meier, W. M. & Olson, D. H. (2001). *Atlas of Zeolite Framework Types*. Elsevier, Amsterdam.

Barrett, P. A., Boix, E. T., Cambor, M. A., Corma, A., Díaz-Cabañas, M. J., Valencia, S. & Villaescusa, L. A. (1999) *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference* Vol. III. Material Research Society: Warrendale, PA. pp. 1495-1502. 'Synthesis of defect-free pure silica polymorphs of low framework density in aqueous fluoride media'.

Barrett, P. A., Cambor, M. A., Corma, A., Jones, R. H. & Villaescusa, L. A. (1998). *J. Phys. Chem.* **102**, 4147-4155. 'Synthesis and Structure of As-Prepared ITQ-4, A Large Pore Pure Silica Zeolite: The Role and Location of Fluoride Anions and Organic Cations'.

Becker, P. J. & Coppens, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417-425. 'Extinction within the limit of validity of the Darwin transfer equations. III. Non-spherical crystals and anisotropy of extinction'.

Becker, P. & Coppens, P. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 254-258. 'About the Coulomb Potential in Crystals'.

Beitone, L., Loiseau, T. & Férey, G. (2002). *Acta Cryst.* **C58**, i103-i105. 'Rb[Ga₂(PO₄)₂(OH)(H₂O)].H₂O: a hydrated rubidium gallium phosphate analogue of GaPO₄.2H₂O and leucophosphate'.

Bertaut, E. F. (1952). *J. Phys. Rad.* **13**, 499-505. 'L'énergie électrostatique de réseau ioniques'.

Bertaut, E. F. (1978). *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 97-102. 'Electrostatic potentials, fields and fields gradients'.

Bichara, C; Raty, J. Y. & Pellenq, R. J. M. (2002). *Phys. Rev. Lett.* **89**, 16101 1-16101 4. 'Adsorption of Selenium Wires in Silicalite-1 Zeolite: A First Order Transition in a Microporous System'.

Bilger, S., Soulard, M., Kessler, H. & Guth, J. L. (1991). *Zeolites*, **11**, 784-791. 'Identification of the volatil products resulting from the thermal decomposition of tetra-, tri-, di-, and mono-*n*-propylammonium cations occluded in MFI type zeolites'.

Blažek, A. (1973). *Thermal Analysis*. Van Nostrand Reinhold.

Blessing, R. H. (1989). *J. Appl. Cryst.* **22**, 396-397. 'DREADD - data reduction and error analysis for single-crystal diffractometer data'.

Blessing, R. H. (1995). *Acta Cryst.* **A51**, 33-38. 'An Empirical Correction for Absorption Anisotropy'.

Blessing, R. H. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 421-426. 'Outlier Treatment in Data Merging'.

Blessing, R. H. & Lecomte, C. (1991). *The Application of Charge Density Research to Chemistry and Drug Design*. Jeffrey, G. A. & Piniella, J. F. éditeurs. Plenum Press, New York. 'Experimental requirements for charge density analysis' pp. 155-183.

Boily, J-M (2002). *J. Phys. Chem. A* **106**, 4718-4724. 'Intramolecular Bonding and Charge Distributions in XO_4 (X = Si, P, S, Cl and Ge As, Se, Br) Oxyanions from Topological Analyses of the Electron Density'.

Boldog, I. I., Golub, A. M. & Kalininichenko, A. M. (1976). *Russ. J. Inorg. Chem.* **21**, 368-372. 'PMR and Infrared Absorption Spectra and Thermal Decomposition of Various Double Hydroxide Orthophosphates of Aluminium and the Alkali Metals'.

Bondi, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441-451. 'van der Waals Volumes and Radii'.

Bouhaida, N. (1993). Thèse de l'Université H. Poincaré Nancy I, France. 'Modélisation du Potentiel Electrostatique Calculé à Partir de la Densité Electronique de Déformation X-X dans les Cristaux Moléculaires. Application aux Composés Peptidiques'.

Boxhoorn, G., Santen, R. A. van, Erp, W. A. van, Hays, G. R., Huis, R. & Clague, D. (1982). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 264-265. 'An Investigation into the Structure and Position of Organic Bases in ZSM-5-type Zeolites by High-resolution Solid-state ^{13}C N.M.R. Spectroscopy'.

Brown, P. J., Fox, A. G., Maslen, E. N., O'Keefe, M. A., Sabine, T. M. & Willis, B. T. M. (1995). *International Tables for Crystallography, Vol. C*. Wilson, A. J. C. éditeur. Kluwer Academic Publishers : Dordrecht, The Netherlands. 'Interpretation of diffracted intensities, Tables 6.1.1.1 & 6.1.1.3' pp.476-536.

Brünger, A. T. (1992). *Nature* **355**, 472-475. 'Free R value: a novel statistical quantity for assessing the accuracy of crystal structures'.

Buckingham, A. D. (1978). *Intermolecular Interactions: from Diatomics to Biopolymers*. Pullman, B. éditeur. Wiley, New York. pp. 1-67.

Bull, I., Villaescusa, L. A., Teat, S. J., Cambor, M. A., Wright, P. A., Lightfoot, P. & Morris, R. E. (2000). *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 7128-7129. 'Imposition of Polarity on a Centrosymmetric Zeolite Host: The Effect of Fluoride Ions on Template Ordering in Zeolite IFR'.

C

Cambor, M. A., Díaz-Cabañas, M. J., Perez-Pariente, J., Teat, S. J., Clegg, W., Shannon, I. J., Lightfoot, P., Wright, P. A. & Morris, R. E. (1998). *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 2122-2126. 'SSZ-23: An Odd Zeolite with Pore Openings of Seven and Nine Tetrahedral Atoms'.

Cambor, M. A., Villaescusa, L. A. & Díaz-Cabañas, M. J. (1999). *Topics in Catal.* **9**, 59-76. 'Synthesis of all-silica and high-silica molecular sieves in fluoride media'.

Caro, J. & Girnus, I. (2001). *Verified syntheses of zeolitic materials*. Editeur Robson, H. Elsevier, Amsterdam. pp 90-91, 'AFI AlPO₄-5'.

Caullet, P., Guth, J.L., Hazm, J., Lamblin, J.M., & Gies, H. (1991). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **28**, 345-361. 'Synthesis, characterization and crystal structure of the new clathrasil phase octadecasil'.

Chao, K-J., Lin, J-C., Wang, Y. & Lee, G. H. (1986). *Zeolites* **6**, 35-38. 'Single crystal structure refinement of TPA ZSM-5 zeolite'.

Chézeau, J. M., Delmotte, L., Guth, J. L. & Gabelica, Z. (1991a). *Zeolites* **11**, 598-606. 'Influence of synthesis conditions and postsynthesis treatments on the nature and quantity of structural defects in highly siliceous MFI zeolites: A high-resolution solid-state ²⁹Si n.m.r. study'.

Chézeau, J. M., Delmotte, L., Guth, J. L. & Souldard, M. (1989). *Zeolites* **9**, 78-80. 'High-resolution solid-state ²⁹Si and ¹³C n.m.r. on highly siliceous MFI-type zeolites synthesized in nonalkaline fluoride medium'.

Chézeau, J. M., Delmotte, L., Hasebe, T. & Chanh, N. B. (1991b). *Zeolites* **11**, 729-731. 'Low temperature orthorhombic-monoclinic transition in as-synthesized MFI siliceous zeolites'.

Chomel, P. & Rocher, A. (1989). *Microcaractérisation des solides. Méthodes d'observation et d'analyse*. Editeur Ammou, M.. CRAM-LPSES-CNRS. pp. 137-251. 'Optique électronique et microscopie électronique à balayage'.

Clementi, E. & Roetti, C. (1974). *Atomic data and nuclear data table* **14**, 177-478.

Coker, E. N. & Jansen, J. C. (1998). *Molecular Sieves Vol. 1 Science and Technology Synthesis*. Editeurs Karge, H. G. & Weitkamp, J. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. pp. 121-155. 'Approaches for the Synthesis of Ultra-Large and Ultra Small Zeolite Crystals'.

Coppens, P. (1993). *International Tables for Crystallography, Vol. B*. Shmueli, U. éditeur. Kluwer Academic Publishers : Dordrecht, The Netherlands. 'The Structure factor' pp. 10-22.

Coppens, P. (1997). *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding*, IUCr Texts on Crystallography. Oxford : New York.

Coppens, P., Guru Row, T. N., Leung, P., Stevens, E. D., Becker, P. J. & Yang, Y. W. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 63-72. 'Net Atomic Charges and Molecular Dipoles Moments from Spherical-Atom X-ray Refinements, and the Relation between Atomic Charges and Shape'.

Coppens, P., Leiserowitz, L. & Rabinovich, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035-1038. 'Calculation of absorption corrections for camera and diffractometer data'.

Corà, F., Catlow, C. R. A. & D'Ercole, A. (2001). *J. Mol. Catal. A: Chem.* **166**, 87-99. 'Acid and redox properties of Co-substituted aluminium phosphates'.

Cowley, J. M. (1992). *International Tables for Crystallography, Vol. C*. Wilson, A. J. C. éditeur. Kluwer Academic Publishers : Dordrecht, The Netherlands. 'Scattering factors for the diffraction of electrons by crystalline solids' pp. 223-245.

D

Demuth, D., Stucky, G. D., Unger, K. K. & Schüth, F. (1995). *Micropor. Mater.* **3**, 473-487. 'Synthesis of large optically clear silicoaluminophosphate crystals with AFI structure'.

DeTitta, G. T. (1985). *J. Appl. Cryst.* **18**, 75-79. 'ABSORB: An Absorption Correction Program for Crystals Enclosed in Capillaries with Trapped Mother Liquor'.

Dettlaff-Weglikowska, U., Hey-Hawkins, E. & Schnering, H. G. von (1991). *Z. Naturforsch.* **46B**, 609. 'Einfluß des Kations auf die Struktur des $[\text{Si}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{F}]^-$ -Anions: Struktur von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})][\text{Si}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{F}]$ '.

Dick, S. & Zeiske, T. (1997). *J. Solid State Chem.* **133**, 508-515. 'Leucophosphate $\text{K}[\text{Fe}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$: Hydrogen Bonding and Structural Relationships'.

Downs, R. T., Gibbs, G. V., Boisen Jr, M. B. & Rosso, K. M. (2002). *Phys. Chem. Minerals* **29**, 369-385. 'A comparison of procrystal and ab initio model representations of the electron-density distributions of minerals'.

Dunitz, J. D. & Seiler, P. (1983). *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7056-7058. 'The Absence of Bonding Electron Density in Certain Covalent Bonds As Revealed by X-Ray Analysis'.

E

Espinosa, E., Lecomte, C. & Molins, E. (1999a). *Chem. Phys. Lett.* **300**, 745-748. 'Experimental electron density overlapping in hydrogen bonds: topology vs. energetics'.

Espinosa, E., Molins, E. & Lecomte, C. (1998). *Chem. Phys. Lett.* **285**, 170-173. 'Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities'.

Espinosa, E., Souhassou, M., Lachekar, H. & Lecomte, C. (1999b). *Acta Cryst.* **B55**, 563-572. 'Topological analysis of the electron density in hydrogen bonds'.

F

Feyereisen, M. W., Feller, D. & Dixon, D. A. (1996). *J. Phys. Chem.* **100**, 2993-2997. 'Hydrogen Bond Energy of the Water Dimer'.

Ferraris, G. & Franchini-Angela, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3572-3583. 'Survey of the Geometry and Environment of Water Molecules in Crystalline Hydrates Studied by neutron Diffraction'.

Fischer, R. X. & Tillmanns, E. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 775-776. 'The equivalent isotropic displacement factor'.

Flanigen, E. M., Bennett, J. M., Grose, R. W., Cohen, J. P., Patton, R. L., Kirchner, R. M. & Smith, J. V. (1978). *Nature* **271**, 512-516. 'Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve'.

Fonseca, A., Nagy, J. B., El Hage-Al Asswad, J., Mostowicz, R., Crea, F. & Testa, F. (1995). *Zeolites*, **15**, 259-263. 'The effect of thermal treatment and of grinding on silicalite-1 synthesized in the presence of fluoride ions'.

French, S. & Wilson, K. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 517-525. 'On the Treatment of Negative Intensity Observations'.

Fyfe, C. A. & Brouwer, D. H. (2000). *Micropor. Mesopor. Mater.* **39**, 291-305. 'Solid-state NMR and X-ray diffraction structural investigations of the *p*-nitroaniline/ZSM-5 complex'.

Fyfe, C. A., Brouwer, D. H., Lewis, A. R. & Chézeau, J-M. (2001). *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 6882-6891. 'Location of the Fluoride Ion in Tetrapropylammonium Fluoride Silicalite-1 Determined by $^1\text{H}/^{19}\text{F}/^{29}\text{Si}$ Triple Resonance CP, REDOR, and TEDOR NMR Experiments'.

Fyfe, C. A., Brouwer, D. H., Lewis, A. R., Villaescusa, L. A. & Morris, R. E. (2002). *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 7770-7778. 'Combined Solid State NMR and X-ray Diffraction Investigation of the Local Structure of the Five-Coordinate Silicon in Fluoride-Containing As-Synthesized STF Zeolite'.

Fyfe, C. A., Lewis, A. R., Chézeau, J. M. & Grondey, H. (1997). *J Am. Chem. Soc.* **119**, 12210-12222. '¹⁹F/²⁹Si Distance Determinations in Fluoride-Containing Octadecasil from Solid-State NMR Measurements'.

G

Gabe, E. J., Le Page, Y., Charland, J. -P, Lee, F. L. & White, P. S. (1989). *J. Appl. Cryst.* **22**, 384-387. '*NRCVAX* - an interactive program system for structure analysis'.

Gajdardziska-Josifovska, M., McCartney, M. R., de Ruijter, W. J., Smith, D. J., Weiss, J. K. & Zuo, J. M. (1993). *Ultramicroscopy* **50**, 285-299. 'Accurate measurements of mean inner potential of crystal wedges using digital electron holograms'.

Galli, E., Vezzalini, G., Quartieri, S., Alberti, A. & Franzini, M. (1997). *Zeolites* **19**, 318-322. 'Mutinaite, a new zeolite from Antarctica: The natural counterpart of ZSM-5'.

Gatti, C., Saunders, V. R. & Roetti, C. (1994). *J. Chem. Phys.* **101**, 10686-10696. 'Crystal field effects on the topological properties of the electron density in molecular crystals: The case of Urea'.

Gavezzotti, A. (2002). *J. Phys. Chem. B* **106**, 4145-4154. 'Calculation of Intermolecular Interaction Energies by Direct Numerical Integration over Electron Densities. I. Electrostatic and Polarization Energies in Molecular Crystals'.

Gavezzotti, A. (2003). *J. Phys. Chem. B* **107**, 2344-2353. 'Calculation of Intermolecular Interaction Energies by Direct Numerical Integration over Electron Densities. 2. An Improved Polarization Model and the Evaluation of Dispersion and Repulsion Energies'.

George, A. R. & Catlow, C. R. A. (1997). *Zeolites*, **18**, 67-70. 'A computational study of the role of F⁻ ions in the octadecasil structure'.

Geus, E. R. & Bekkum, H. van (1995). *Zeolites* **15**, 333-341. 'Calcination of large MFI-type single crystals, Part 2: Crack formation and thermomechanical properties in view of the preparation of zeolite membranes'.

Geus, E. R., Jansen, J. C. & Bekkum H. van (1994). *Zeolites* **14**, 82-88. 'Calcination of large MFI-type single crystals: Part 1. Evidence for the occurrence of consecutive growth forms and possible diffusion barriers arising thereof'.

Ghermani, N., Bouhaida, N. & Lecomte, C. (1992). *ELECTROS : Computer Program to calculate Electrostatic Properties from High resolution X-ray Diffraction*. Rapport interne LCM³B URA CNRS 809. Université H. Poincaré, Nancy I, France.

Ghermani, N., Lecomte, C. & Bouhaida, N. (1993). *Z. Naturforsch. Teil. A*, **48**, 91-98. 'Electrostatic Potential from High-Resolution X-Ray Diffraction. Application to a Pseudo-Peptide Molecule'.

Gibbs, G. V., Hill, F. C. & Boisen Jr, M. B. (1997). *Phys. Chem. Minerals* **24**, 167-178. 'The SiO bond and electron density distributions'.

Gillespie, R. J. & Johnson, S. A. (1997). *Inorg. Chem.* **36**, 3031-3039. 'Study of Bond Angles and Bond Lengths in Disiloxanes and Related Molecules in Terms of the Topology of the Electron Density and Its Laplacian'.

Gilli, G. (1992) *Fundamentals of Crystallography*, IUCr Texts on Crystallography. Giacobozzo, C. éditeur. Oxford University Press. 'Molecules and molecular crystals' p465-534.

Giuseppetti, G., Mazzi, F., Tadini, C., Ferloni, P., Zabinska, G. & Torre, S. (1997). *Z. Kristallogr.* **211**, 367-371. 'The crystal structure and disorder in tetrapropylammonium tetrafluoroborate, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{NBF}_4$ '.

Goor, van de, Freyhardt, C. C. & Behrens, P. (1995). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621**, 311-322. 'The Cobalticinium Cation $[\text{Co}^{\text{III}}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$: A Metal-organic Complex as a Novel Template for the Synthesis of Clathrasils'.

Gougeon, R., Chézeau, J.-M. & Meurer, B. (1995). *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **4**, 281-293. '¹H Solid-state nuclear magnetic resonance study of the mobility of the tetrapropylammonium template in a purely siliceous MFI-type zeolite'.

Gougeon, R., Delmotte, L., Reinheimer, P., Meurer, B. & Chézeau, J. M. (1998). *Magn. Res. Chem.* **36**, 415-421. 'High-Resolution Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Study of the Tetrapropylammonium Template in a Purely Siliceous MFI-Type Zeolite'.

Guillot, B. (2002). Thèse de l'Université H. Poincaré, Nancy I. 'Extension des méthodes d'affinement multipolaire de petites molécules aux macromolécules biologiques. Application à la structure de l'Aldose Réductase Humaine résolue à 0.66Å'.

Guillot, B., Muzet, N., Artacho, E., Lecomte, C. & Jelsch, C. (2003). *J. Phys. Chem. B* **107**, 9109-9121. 'Experimental and Theoretical Electron Density Studies in Large Molecules: NAD⁺, β-Nicotinamide Adenine Dinucleotide'.

Guillot, B., Viry, L., Guillot, R., Lecomte, C. & Jelsch, C. (2001). *J. Appl. Cryst.* **34**, 214-223. 'Refinement of proteins at subatomic resolution with MOPRO'.

Guth, J. L., Kessler, H., Caullet, P., Hazm, J., Merrouche, A. & Patarin, J. (1993). *in Proceedings from the Ninth International Zeolite Conference*, Vol. I. Editeurs R. von Ballmoos, J. B. Higgins & M. M. J. Treacy. Butterworth-Heinemann, pp. 215-222, 'F⁻ : A multifonctional tool for microporous solids a) Mineralizing, structure directing and templating effects in the synthesis'.

Guth, J. L., Kessler, H. & Wey, R. (1986). *in Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 28. Editeurs Y. Murakami, A. Iijima & J. W. Ward. Elsevier, Amsterdam. pp. 121-128, 'New Route to Pentasil-Type Zeolites Using a Non Alkaline Medium in the Presence of Fluoride Ions'.

H

Handbook of Chemistry and Physics, 52^{ième} édition, 1971-1972. R. C. Weast éditeur. The Chemical Rubber CO, Cleveland, Ohio.

Hansen, N. K. (1996). *Jimmy, Sally*. Programmes Internes LCM³B. Université Henri Poincaré, Nancy I, France.

Hansen, N. K. & Coppens, P. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 909-921. 'Testing Aspherical Atom Refinements on Small-Molecule Data Sets'.

Harris, F. E. (1975). *Theoretical Chemistry, Advances and Perspectives*, Vol. 1 147-218. Editeurs H. Eyring & D. Henderson. New-York : Academic.

Hay, D. G., Jaeger, H. & Wilshier, K. G. (1990). *Zeolites* **10**, 571-576. 'Systematic intergrowth in crystals of ZSM-5 zeolite'.

Hill, R. J. & Gibbs, G. V. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 25-30. 'Variation in $d(T-O)$, $d(T...T)$ and $\langle TOT \rangle$ in Silica and Silicate Minerals, Phosphates and Aluminates'.

Hill, F. C., Gibbs, G. V. & Boisen J.R., M. B. (1997). *Phys. Chem. Minerals* **24**, 582-596. 'Critical point properties of electron density distributions for oxide molecules containing first and second row cations'.

Hirshfeld, F. L. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 239-244. 'Can X-ray Data Distinguish Bonding Effects from Vibrational Smearing?'.

Hirshfeld, F. L. (1977). *Theoret. Chim. Acta* **44**, 129-138. 'Bonded-Atom Fragments for Describing Molecular Charge Densities'.

Hoffmann, K., Resch-Genger, U. & Marlow, F. (2000). *Micropor. Mesopor. Mater.* **41**, 99-106. 'Photoinduced switching of nanocomposites consisting of azobenzene and molecular sieves: investigation of the switching states'.

J

Jelsch, C., Teeter, M. M., Lamzin, V., Pichon-Pesme, V., Blessing, R. H. & Lecomte, C. (2000). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **97**, 3171-3176. 'Accurate Protein Crystallography at Ultra-high Resolution: Valence Electron Distribution in Crambin'.

Johnson, C. K. (1976). ORTEPII. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.

K

Keatch, C. (1969). *An Introduction to Thermogravimetry*. Heyden / Sadtler.

Kirfel, A. & Gibbs, G. V. (2000). *Phys. Chem. Minerals* **27**, 270-284. 'Electron density distributions and bonded interactions for the fibrous zeolites natrolite, mesolite and scolecite and related materials'.

Kirfel, A., Krane, H.-G., Blaha, P., Schwarz, K. & Lippmann, T. (2001). *Acta Cryst.* **A57**, 663-677. 'Electron-density distribution in stishovite, SiO₂: a new high-energy synchrotron-radiation study'.

Kiseleva, I., Navrotsky, A., Belitsky, I. A. & Fursenko, B. A. (1996). *Am. Miner.* **81**, 658-667. 'Thermochemistry and phase equilibria in calcium zeolites'.

Kniep, R., Mootz, D (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2292-2294. 'Metavariscite - A Redetermination of its Crystal Structure'.

Kniep, R., Mootz, D. & Vegas, A. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 263-265. 'Variscite'.

Koegler, J. H., Bekkum, H. van & Jansen, J. C. (1997). *Zeolites* **19**, 262-269. 'Growth model of oriented crystals of zeolite Si-ZSM-5'.

Kokotailo, G. T., Lawton, S. L., Olson, D. H. & Meier, W. M. (1978). *Nature* **272**, 437-438. 'Structure of synthetic zeolite ZSM-5'.

Koller, H., Lobo, R. F., Burkett, S. L. & Davis, M. E. (1995). *J. Phys. Chem.* **99**, 12588-12596. 'SiO⁻...HOSi Hydrogen Bonds in As-Synthesized High-Silica Zeolites'.

Koller, H., Wölker, A., Eckert, H., Panz, C. & Behrens, P. (1997). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 2823-2825. 'Five-Coordinate Silicon in Zeolites: Probing SiO_{4/2}F⁻ Sites in Nonasil and ZSM-5 with ²⁹Si Solid-State NMR Spectroscopy'.

Koller, H., Wölker, A., Villaescusa, L. A., Díaz-Cabañas, M. J., Valencia, S. & Cambor, M. A. (1999). **121**, 3368-3376. 'Five-Coordinate Silicon in High-Silica Zeolites'.

Koningsveld, H. van (1990). *Acta Cryst.* **B46**, 731-735. 'High-Temperature (350 K) Orthorhombic Framework Structure of Zeolite H-ZSM-5'.

Koningsveld, H. van, Bekkum, H. van & Jansen, J.C. (1987a). *Acta Cryst.* **B43**, 127-132. 'On the Location and Disorder of the Tetrapropylammonium (TPA) Ion in Zeolite ZSM-5 with improved Framework Accuracy'.

Koningsveld, H. van, Jansen, J. C. & Bekkum, H. van (1987b). *Zeolites* **7**, 564-568. 'The orthorhombic / monoclinic transition in single crystals of zeolite ZSM-5'.

Koningsveld, H. van, Jansen, J. C. & Bekkum, H. van (1990). *Zeolites*, **10**, 235-242. 'The monoclinic framework structure of zeolite H-ZSM-5. Comparison with the orthorhombic framework of as-synthesized ZSM-5'.

Koningsveld, H. van & Koegler, J. H. (1997). *Micropor. Mater.* **9**, 71-81. 'Preparation and structure of crystals of zeolite H-ZSM-5 loaded with *p*-nitroaniline'.

Koningsveld, H. van, Tuinstra, F., Bekkum, H. van & Jansen, J. C. (1989). *Acta Cryst.* **B45**, 423-431. 'The Location of *p*-xylene in a Single Crystal of Zeolite H-ZSM-5 with a New, Sorbate-Induced, Orthorhombic Framework Symmetry'.

Kuntzinger, S. (1999). Thèse de l'Université H. Poincaré, Nancy I. 'Distribution et Topologie de la densité électronique et Potentiel électrostatique à partir de la diffraction X haute résolution dans trois Aluminosilicates modèles : natrolite, scolécite et spodumène'.

Kuntzinger, S. & Ghermani, N. E. (1999). *Acta Cryst.* **B55**, 273-284. 'Electron density distribution and Madelung potential in α -spodumene, $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$, from two-wavelength high-resolution X-ray diffraction data'.

Kuntzinger, S., Ghermani, N. E., Dusausoy, Y. & Lecomte, C. (1999). *Acta Cryst.* **B54**, 819-833. 'Distribution and Topology of the Electron Density in an Aluminosilicate Compound from High-Resolution X-ray Diffraction Data: the Case of Scolecite'.

Kuperman, A., Nadimi, S., Oliver, S., Ozin, G. A., Garcés, J. M. & Olken, M. M. (1993). *Nature* **365**, 239-242. 'Non-aqueous synthesis of giant crystals of zeolites and molecular sieves'.

Kvick, Å, Artioli, G. & Smith, J. V. (1986). *Zeit. Krist.* **174**, 265-281. 'Neutron diffraction study of the zeolite yugawaralite at 13 K'.

L

Larin, A. V., Leherte, L. & Vercauteren, D. P. (1998). *Chem. Phys. Lett.* **287**, 167-177. 'Approximations of the Mulliken-type charges for the oxygen atoms of all-siliceous zeolites'.

Larin, A. V. & Vercauteren, D. P. (1998). *Int. J. Quant. Chem.* **70**, 993-1001. 'Approximations of the Mulliken Charges for the Oxygen and Silicon Atoms of Zeolite Frameworks Calculated with a Periodic Hartree-Fock Scheme'.

Larin, A. V. & Vercauteren, D. P. (2001). *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **166**, 73-85. 'Approximation of the Mulliken charges and dipoles moments of the oxygen atoms of aluminophosphate sieves'.

Launois, P., Moret, R., Le Bolloc'h, D., Albouy, P. A., Tang, Z. K., Li, G. & Chen, J. (2000). *Solid State Commun.* **116**, 99-103. 'Carbon nanotubes synthesised in channels of AlPO₄-5 single crystals: first X-ray scattering investigations'.

Lecomte, C., Souhassou, M. & Pillet, S. (2003). *J. Mol. Struct.* **647**, 53-64. 'Topology of experimental charge density: a tool for understanding atomic interactions'.

Lermer, H., Draeger, M., Steffen, J. & Unger, K. K. (1985). *Zeolites* **5**, 131-134. 'Synthesis and structure refinement of ZSM-5 crystals'.

Li, G. D., Tang, Z. K., Wang, N., Wong, K. H. & Chen, J. S. (2001). *Proceedings of the 13th International Zeolite Conference*. Elsevier: Amsterdam. 'Generating the narrowest single-walled carbon nanotubes in the channels of AlPO₄-5 single crystals'.

Li, X., Wu, G., Abramov, Y. A., Volkov, A. V. & Coppens, P. (2002). *Proc. Nat. Sci. Acad.* **99**, 12132-12137. 'Application of charge density methods to a protein model compound: Calculation of Coulombic intermolecular interaction energies from the experimental charge density'.

Loiseau, T. & Férey, G. (1994). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **31**, 575-581. 'Crystal structure of NH₄[Ga₂(PO₄)₂(OH)(H₂O)],H₂O, isotypic with AlPO₄-15'.

Loiseau, T., Paulet, C. & Férey, G. (1998). *C. R. Acad. Sci. Paris t1*, Série IIc, 667-674. 'Crystal structure determination of the hydrated gallium phosphate GaPO₄.2H₂O, analog of variscite'.

M

Marsh, K. N. (Editor) (1987). *Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties*, Blackwell, Oxford, 1987 in CRC Handbook of Chemistry and Physics 80th Edition. Editeurs D. R. Lide, CRC Press.

Maxwell, I. E. & Stork, W. H. J. (2001). in *Introduction to Zeolite Science and Practice, Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 137. Editeurs H. van Bekkum, E. M. Flanigen,

P. A. Jacobs & J. C. Jansen. Elsevier, Amsterdam. pp. 747-813, 'Hydrocarbon processing with zeolites'.

Mentzen, B. F., Sacerdote-Peronnet, M., Guth, J-L. & Kessler, H. (1991). *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. **313**, Série II, 177-182. 'Caractérisation par diffraction X sur poudres de l'anion fluor dans un matériau zéolithique MFI/TPAF synthétisé en milieu fluorure'.

Milanesio, M., Lamberti, C., Aiello, R., Testa, F., Piana, M. & Viterbo, D. (2000). *J. Phys. Chem. B* **104**, 9951-9953. 'Iron Location in Fe-Silicalites by Synchrotron Radiation Single Crystal X-ray Diffraction'.

O

O'Keeffe, M. O. & Spence, J. C. H. (1994). *Acta Cryst.* **A50**, 33-45. 'On the Average Coulomb Potential (ϕ_0) and Constraints on the Electron Density in Crystals'.

Olson, D. H., Kokotailo, G. T. & Lawton, S. L. (1981). *J. Phys. Chem.* **85**, 2238-2243. 'Crystal Structure and Structure-Related Properties of ZSM-5'.

Otwinowski, Z., Minor, W., Raynor, J., Henderson, K., Majewski, W., Mohanty, N., Cymborowski, M. HKL2000, 2000.

P

Palin, L., Lamberti, C., Kvick, Å, Testa, F., Aiello, R., Milanesio, M. & Viterbo, D. (2003). *J. Phys. Chem. B* **107**, 4034-4042. 'Single-Crystal Synchrotron Radiation X-ray Diffraction Study of B and Ga Silicalites Compared to a Purely MFI: A Discussion of the Heteroatom Distribution'.

Parise, J. B. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 1641-1643. 'Preparation and Structure of the Aluminium Phosphate Dihydrate $\text{Al}_2[\text{NH}_4](\text{OH})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: A tunnel Structure with Ammonium Ions in the Channels'.

Pérès, N. (1997). Thèse de l'Université H. Poincaré, Nancy I. 'Contribution à l'étude du phosphate diacide d'ammonium $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ dans sa phase paraélectrique : densité électronique et propriétés optiques'.

Pérès, N., Boukhris, A., Souhassou, M., Gavaille, G. & Lecomte, C. (1999). *Acta Cryst.* **A55**, 1038-1048. 'Electron density in ammonium dihydrogen phosphate: non-uniqueness of the multipolar model in simple inorganic structures'.

Pérès, N., Souhassou, M., Wyncke, B., Gavaille, G., Cousson, A. & Paulus, W. (1997). *J. Phys.: Condens. Matter.* **9**, 6555-6562. 'Neutron diffraction study of the paraelectric phase of ammonium dihydrogen phosphate (ADP): hydrogen bonding of NH_4^+ '.

Petříček, V. & Dušek, M. The crystallographic computing system JANA2000, 2000, Institute of Physics, Praha, Czech Republic.

Pichon-Pesme, V., Lecomte, C. & Lachekar, H. (1995). *J. Phys. Chem.* **99**, 6242-6250. 'On Building a Data Bank of Transferable Experimental Electron Density Parameters: Application to Polypeptides'.

Pillet, S. (1998). Rapport de DEA de l'Université H. Poincaré, Nancy I. Etude de la densité électronique du corindon : comparaison entre données théoriques et expérimentales'.

Pillet, S., Souhassou, M., Lecomte, C., Schwarz, K., Blaha, P., Rérat, M., Lichanot, A. & Roversi, P. (2001). *Acta Cryst.* **A57**, 290-303. 'Recovering experimental and theoretical electron densities in corundum using the multipolar model: IUCr Multipole Refinement Project'.

Pluth, J. J., Smith, J. V., Bennett, J. M. & Cohen, J. P. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 2008-2011. 'Structure of $\text{NH}_4\text{Al}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, the Ammonium-Aluminium Analog of $\text{Ga PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ and Leucophosphate'.

Popelier, P. L. A., Joubert, L. & Kosov, D. S. (2001). *J. Phys. Chem.* **105**, 8254-8261. 'Convergence of the Electrostatic Interaction Based on Topological Atoms'.

Porcher *et al.* (2003). En préparation.

Porcher, F., Launois, P., Aubert, E. & Tang, Z. K. (2002). Affiche présentée aux 8^{èmes} Journées de la Matière Condensée, Marseille, 27-30 Août 2002. 'Utilisation de la diffraction/diffusion des rayons X pour l'étude de nanotubes de carbone dans des cristaux de zéolithe AFI'.

Price, G. D., Pluth, J. J., Smith, J. V., Araki, T. & Bennett, J. M. (1981). *Nature* **292**, 818-819. 'Crystal structure of tetrapropylammonium fluoride-silicalite'.

Price, G. D., Pluth, J. J., Smith, J. V., Bennett, J. M. & Patton, R. L. (1982). *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5971-5977. 'Crystal Structure of Tetrapropylammonium Fluoride Containing Precursor to Fluoride Silicalite'.

R

Radaev, S. F., Joswig, W. & Baur, W. H. (1996). *J. Mater. Chem.* **6**, 1413-1418. 'Synthesis and precise characterization of large single crystals of as-synthesized CrAPO-5, $H_{2.1}[Cr_{0.08}Al_{11.62}P_{12}O_{48}].1.6TEA$ '.

Rakoczy, R. A., Ernst, S., Hartmann, M., Traa, Y. & Weitkamp, J. (1999). *Catal. Today* **49**, 261-266. 'Synthesis of large molecular sieve crystals with the AFI (AlPO₄-5) topology'.

Reck, G., Marlow, F., Kornatowski, J., Hill, W. & Caro, J. (1996). *J. Phys. Chem.* **100**, 1698-1704. 'Structure of Dipole Chains in an MFI Type Molecular Sieve'.

Robson, H. (2001). *Verified syntheses of zeolitic materials*. Editeur Robson, H. Elsevier, Amsterdam, et pp 45-46, 'Safety considerations for zeolite synthesis'.

S

Saldin, D. K. & Spence, J. C. H. (1994). *Ultramicroscopy* **55**, 397-406. 'On the mean inner potential in high- and low-energy electron diffraction'.

Schulz-Ekloff, G., Wöhrle, D., Duffel, B. van & Schoonheydt, R. A. (2002). *Micropor. Mesopor. Mater.* **51**, 91-138. 'Chromophores in porous silicas and minerals: preparation and optical properties'.

Schunk, S. A., Demuth, D. G., Schulz-Dobrick, B., Unger, K. K. & Schüth, F. (1996). *Micropor. Mater.* **6**, 273-285. 'Element distribution and growth mechanism of large SAPO-5 crystals'.

Schwarzenbach, D. & Thong, N. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 652-658. 'The Use of Electric Field Gradient Calculations in Charge Density Refinements. I. Hirshfeld-Type Deformation Functions and the Calculation of Electric Field Gradients by Fourier Series'.

Scordari, F. (1992). *Fundamentals of Crystallography*, IUCr Texts on Crystallography. Giacobazzo, C. éditeur. Oxford University Press. 'Ionic Crystals' p403-464.

Shannon, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751-767. 'Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides'.

Shao, C., Li, X., Qiu, S., Xiao, F-S & Terasaki, O. (2000). *Micropor. Mesopor. Mater.* **39**, 117-123. 'Size-controlled synthesis of silicalite-1 single crystals in the presence of benzene-1,2-diol'.

Shao, C., Qiu, S., Xiao, F-S, Li, X., Zhai, Q., Zheng, S. & Zhang, Z. (1999). *in Proceedings of the 12th International Zeolite Conference*, Vol. III. Editeurs M. M. J. Treacy, B. K. Marcus, M. E. Bisher & J. B. Higgins. Materials Research Society, Warrendale, PA. pp. 1701-1706. 'Synthesis of large single crystals of silica-sodalite and silicalite-I in the presence of pyrocatechol'.

Shim, S-H., Navrotsky, A., Gaffney, T. R. & MacDougall, J. E. (1999). *Am. Miner.* **84**, 1870-1882. 'Chabazite: Energetics of hydration, enthalpy of formation, and effect of cations on stability'.

Shimizu, S. & Hamada, H. (1999). *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 2725-2727. 'Synthesis of Giant Zeolite Crystals by a Bulk-Material Dissolution Technique'.

Shimizu, S. & Hamada, H. (2000). *Adv. Mater.* **12**, 1332-1335. 'Direct Conversion of Bulk Materials into MFI Zeolites by a Bulk-Material Dissolution Technique'.

Simmen, A., Patarin, J. & Baerlocher, C. (1993). in *Proceedings from the Ninth International Zeolite Conference*, Vol. I. Editeurs R. von Ballmoos, J. B. Higgins & M. M. J. Treacy. Butterworth-Heinemann, pp. 433-440, 'Rietveld refinement of F⁻-containing GaPO₄-LTA'.

Sommer-Larsen, P., Kadziola, A. & Gajhede, M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 343-351. 'Determination of Electrostatic Potential in Crystalline Compounds. The Application to Boric Acid'.

Souhassou, M. (2002). NewProp, programme interne LCM³B, Université H. Poincaré Nancy1, France.

Souhassou, M. & Blessing, R. H. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 210-217. 'Topological analysis of experimental electron densities'.

Souhassou, M., Espinosa, E., Lecomte, C. & Blessing, R. H. (1995). *Acta Cryst.* **B51**, 661-668. 'Experimental electron density in crystalline H₃PO₄'.

Spackman, M. A. (1986a). *J. Chem. Phys.* **85**, 6579-6586. 'Atom-atom potentials via electron gas theory'.

Spackman, M. A. (1986b). *J. Chem. Phys.* **85**, 6587-6601. 'A simple quantitative model of hydrogen bonding'.

Spackman, M. A. (1987). *J. Phys. Chem.* **91**, 3179-3186. 'A Simple Quantitative Model of Hydrogen Bonding. Application to More Complex Systems'.

Spackman, M. A. (1999). *Chem. Phys. Lett.* **301**, 425-429. 'Hydrogen bond energetics from topological analysis of experimental electron densities: Recognising the importance of the promolecule'.

Spackman, M. A. & Maslen, E. N. (1985). *Acta Cryst.* **A41**, 347-353. 'Electron Density and the Chemical Bond. A Reappraisal of Berlin's Theorem'.

Spackman, M. A. & Stewart, R. F. (1981). *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials*, pp. 407-425. Plenum Press : New York. 'Electrostatic Potentials in Crystals'.

Spackman, M. A., Weber, H. P. & Craven, B. M. (1988). *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 775-782. 'Energies of Molecular Interactions from Bragg Diffraction Data'.

Spence, J. C. H. (1993). *Acta Cryst.* **A49**, 231-260. 'On the Accurate Measurement of Structure-Factor Amplitudes and Phases by Electron Diffraction'.

Spence, J. C. H. & Zuo, J. M. (1992). *Electron microdiffraction*. Plenum Press, New York. pp. 104-106.

Steiner, T. (2002). *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 48-76. 'The Hydrogen Bond in the Solid State'.

Stewart, R. F. (1977). *Chem. Phys. Lett.* **49**, 281-284. 'Electric field gradients from generalized X-ray scattering factors'.

Stewart, R. F. (1979). *Chem. Phys. Letters* **65**, 335-342. 'On the mapping of electrostatic properties from Bragg diffraction data'.

Stewart, R. F. (1982). *God. Jugosl. cent. kristalogr.* **17**, 1-24. 'Mapping Electrostatic Potentials from Diffraction Data'.

Stewart, R. F., Davidson, E. R. & Simpson, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 175-187. 'Coherent x-ray scattering for the hydrogen atom in the hydrogen molecule'.

Szostak, R. (1992). *Handbook of Molecular Sieves*, New York : Van Nostrand Reinhold.

T

Tang, Z. K., Loy, M. M. T., Goto, T., Chen, J. & Xu, R. (1997). *Solid State Commun.* **101**, 333-336. 'Polarized raman spectra of Se chains isolated in channels of AlPO₄-5 single crystals'.

Tang, Z. K., Zhang, L., Wang, N., Zhang, X. X., Wen, G. H., Li, G. D., Wang, J. N., Chan, C. T. & Sheng, P. (2001). *Science* **292**, 2462-2465. 'Superconductivity in 4 Angstrom Single-Walled Carbon Nanotubes'.

Tsirelson, V. G., Evdokimova, O. A., Belokoneva, E. L & Urusov, V. S. (1990). *Phys. Chem. Minerals* **17**, 275-292. 'Electron Density Distribution and Bonding in Silicates. A Review of Recent Data'.

V

Vezzalini, G., Quartieri, S., Galli, E., Alberti, A., Cruciani, G. & Kvik, Å (1997). *Zeolites* **19**, 323-325. 'Crystal structure of the zeolite mutinaite, the natural analog of ZSM-5'.

Villaescusa, L. A., Wheatley, P. S., Bull, I., Lightfoot, P. & Morris, R. E. (2001). *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 8797-8805. 'The Location and Ordering of Fluoride Ions in Pure Silica Zeolites with Framework Types IFR and STF; Implications for the Mechanism of Zeolite Synthesis in Fluoride Media'.

Viterbo, D. (1992). *Fundamental of Crystallography*, IUCr Texts on Crystallography. Editeur C. Giacovazzo. Oxford University Press, p319-401. 'Solution and refinement of crystal structures'.

W

Weh, K., Noack, M., Hoffmann, K., Schröder, K. P. & Caro, J. (2002). *Micropor. Mesopor. Mater.* **54**, 15-26. 'Change of gas permeation by photoinduced switching of zeolite-azobenzene'.

Weidenthaler, C., Fischer, R. X., Shannon, R. D. & Medenbach, O. (1994). *J. Phys. Chem.* **98**, 12687-12694. 'Optical Investigation of Intergrowth Effects in the Zeolite Catalysts ZSM-5 and ZSM-8'.

Weiß, Ö, Ihlein, G; & Schüth, F. (2000). *Micropor. Mesopor. Mater.* **35-36**, 617-620. 'Synthesis of millimeter-sized perfect $\text{AlPO}_4\text{-15}$ crystals'.

Willis, B. T. M. & Prior, A. W. (1975). *Thermal Vibrations in Crystallography*. Cambridge University Press.

Wilson, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318-321. 'The Probability Distribution of X-ray Intensities'.

Wu, E. L., Lawton, S. L., Olson, D. H., Rohrman Jr, A. C. & Kokotailo, G. T. (1979). *J. Phys. Chem.* **83**, 2777-2781. 'ZSM-5-Type Materials. Factors Affecting Crystal Symmetry'.

Z

Zecchina, A., Bordiga, S., Spoto, G., Marchese, L., Petrini, G., Leofanti, G. & Padovan, M. (1992a). *J. Phys. Chem.* **96**, 4985-4990. 'Silicalite Characterization. 1. Structure, Adsorptive Capacity, and IR spectroscopy of the Framework and Hydroxyl Modes'.

Zecchina, A., Bordiga, S., Spoto, G., Marchese, L., Petrini, G., Leofanti, G. & Padovan, M. (1992b). *J. Phys. Chem.* **96**, 4991-4997. 'Silicalite Characterization. 2. IR Spectroscopy of the Interaction of CO with Internal and External Hydroxyl Groups'.

