



**HAL**  
open science

# Adsorption de dichlorobenzènes par des zéolithes cationiques en présence d'eau

Tarik Ammouli

► **To cite this version:**

Tarik Ammouli. Adsorption de dichlorobenzènes par des zéolithes cationiques en présence d'eau. Chimie théorique et/ou physique. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2022. Français. NNT : 2022MULH4688 . tel-03888267

**HAL Id: tel-03888267**

**<https://theses.hal.science/tel-03888267>**

Submitted on 7 Dec 2022

**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.

Année 2022

N° d'ordre : (attribué par le SCD)

UNIVERSITÉ DE HAUTE-ALSACE  
UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

# THÈSE

Pour l'obtention du grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE HAUTE-ALSACE  
ÉCOLE DOCTORALE : PHYSIQUE ET CHIMIE-PHYSIQUE (ED 182)

Discipline : **Chimie physique**

Présentée et soutenue publiquement  
par

**TARIK AMMOULI**

Le 03 février 2022

---

## ADSORPTION DE DICHLOROBENZÈNES PAR DES ZÉOLITHES CATIONIQUES EN PRÉSENCE D'EAU

---

**Jury :**

<b>Dr. JEAN-LOUIS PAILLAUD</b>	Université de Haute-Alsace - IS2M	Président du jury
<b>Dr. MOUNA BEN YAHIA</b>	Université de Montpellier - ICGM	Rapporteur
<b>Dr. JEAN-MARC SIMON</b>	Université de Bourgogne - ICB	Rapporteur
<b>Prof. PASCAL BOULET</b>	Aix-Marseille Université - MADIREL	Examineur
<b>Dr. IRENA DEROCHE</b>	Université de Haute-Alsace - IS2M	Examinatrice
<b>Dr. MARIE-CHRISTINE HANF</b>	Université de Haute-Alsace - IS2M	Invitée
<b>Dr. HABIBA NOUALI</b>	Université de Haute-Alsace - IS2M	Invitée
<b>Dr. RÉGIS STEPHAN</b>	Université de Haute-Alsace - IS2M	Co-directeur de thèse
<b>Prof. PHILIPPE SONNET</b>	Université de Haute-Alsace - IS2M	Directeur de thèse

# Table des matières

<b>Introduction générale</b> . . . . .	<b>1</b>
<b>1 Matériau modèle</b>	<b>5</b>
1.1 Zéolithes . . . . .	6
1.2 Faujasite . . . . .	11
1.3 Conclusion . . . . .	18
<b>2 Méthodes de simulation à l'échelle atomique</b>	<b>24</b>
2.1 Introduction . . . . .	25
2.2 Méthodes de Simulation classique . . . . .	25
2.3 Méthodes de Simulation quantique . . . . .	47
2.4 Conclusion . . . . .	54
<b>3 Description microscopique des modèles faujasites activés</b>	<b>58</b>
3.1 Introduction . . . . .	59
3.2 Méthodologie . . . . .	62
3.3 Résultats et discussion . . . . .	69
3.4 Conclusion . . . . .	88
<b>4 Adsorption d'eau dans des faujasites cationiques</b>	<b>93</b>
4.1 Introduction . . . . .	94
4.2 État de l'art : adsorption d'eau dans la KX, LaX . . . . .	95
4.3 Méthodologies . . . . .	98
4.4 Simulation de l'adsorption de l'eau dans la KX . . . . .	103
4.5 Étude <i>ab-initio</i> de l'adsorption de l'eau dans la LaX . . . . .	115
4.6 Étude expérimentale d'adsorption d'eau dans les faujasites cationiques . . . . .	124
4.7 Conclusion . . . . .	127
<b>5 Adsorption des isomères de dichlorobenzènes dans des faujasites cationiques</b>	<b>134</b>
5.1 Introduction . . . . .	135
5.2 État de l'art : adsorption des composées polychlorés dans la FAU . . . . .	136
5.3 Méthodologies . . . . .	138
5.4 Adsorption des molécules de DCIB dans la KX . . . . .	142
5.5 Adsorption des molécules de DCIB dans la LaX activée . . . . .	163
5.6 Conclusion . . . . .	168
<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>172</b>

# Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M). Je remercie Vincent Roucoules, directeur de l'Institut pour m'avoir accueilli pendant ces trois années.

Je tiens à remercier les membres du jury qui ont accepté d'examiner cette thèse, et tout particulièrement les rapporteurs : Mouna Ben Yahia et Jean-Marc Simon. Je remercie aussi Pascal Boulet pour avoir accepté de faire partie du jury de thèse.

Il m'est difficile de trouver les mots pour exprimer ma reconnaissance et mon intime gratitude à mes directeurs de thèse et mes encadrants, pour avoir placé leurs espoirs en moi en me confiant ce travail de recherche ainsi que leur dévouement tout au long de cette thèse.

C'est avec une grande joie que je tiens à remercier Irena Deroche, Philippe Sonnet, Régis Stephan, Marie-Christine Hanf. C'est grâce à vous que j'ai pu mener cette thèse à son terme. Vos remarques et corrections ont été essentielles pour que ce manuscrit voie le jour. J'ai passé trois merveilleuses années durant lesquelles j'ai pu acquérir de nouvelles connaissances, aiguiser mes compétences, et apprendre la valeur et l'esprit de travailler en équipe. Trois années durant lesquelles leurs qualités humaines m'ont été d'un grand appui surtout dans les moments les plus difficiles. J'espère que ce travail est à la hauteur de leurs attentes tant en qualité qu'en contenu.

Mes remerciements les plus vifs vont à Irena Deroche, qui m'a encadrée depuis le stage M2. Elle m'a non seulement initié à la recherche et fait découvrir le monde fascinant des zéolithes, mais elle m'a aussi transféré la passion de ce domaine, qui m'a beaucoup apporté au niveau scientifique, et elle m'a partagé ses brillantes intuitions. Que tu sois remerciée pour ta gentillesse, ta générosité et ta disponibilité ainsi que pour toutes les discussions que je n'oublierai jamais.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse, Philippe Sonnet, d'avoir dirigé ce travail. Les discussions avec toi ont toujours permis de m'aiguiller dans mes idées. Que tu sois remercié pour ta gentillesse, ta disponibilité permanente, et pour les nombreux encouragements que tu m'as prodigué, durant ces trois années..

Je remercie mon co-directeur de thèse Régis Stephan. Tu avais toujours des idées de génie à chaque fois je me sentais bloqué. Merci pour la qualité de ton encadrement, pour ton support psychique pendant les moments difficiles, et ta disponibilité pendant toute cette durée de thèse.



J'exprime ma gratitude à Marie-Christine Hanf, qui m'a encadré pendant cette thèse et avec qui j'ai partagé le bureau. Merci pour toute ton aide, ta gentillesse, ta générosité et pour toutes les discussions qui duraient toujours plus que les 5 minutes prévues. Je suis ravi d'avoir travaillé en ta compagnie.

Grand merci à Jean-Louis Paillaud, grâce à qui toute la partie expérimentale a été réalisée. Cette thèse est le fruit d'une collaboration de plus de trois ans. C'est à tes côtés que j'ai appris beaucoup de choses sur les zéolithes, et j'ai compris ce que rigueur et précision voulaient dire. Je te remercie pour ta bonne humeur, ta gentillesse et ta disponibilité. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler à tes côtés.

Je n'omet pas d'adresser mes remerciements à Habiba Nouali, la responsable de la plateforme d'adsorption, et grâce à qui toutes les mesures d'isothermes d'adsorption ont été réalisées. Merci pour ta bienveillance, ta patience, ta disponibilité et pour toutes les discussions scientifiques.

Enfin, je ne pourrai oublier tous les collègues du laboratoire. Leur sincérité m'a vraiment touché. Ils ont contribué à cette réussite et je tiens également à leur souhaiter le meilleur.

À mes parents, mes soeurs, mon petit frère et mes amis sans qui je ne serai pas la personne que je suis aujourd'hui, je ne saurai jamais assez vous remercier pour tous les sacrifices que vous avez faits pour moi et pour votre amour inconditionnel qui m'a permis de franchir tous les obstacles que j'ai pu rencontrer. Cette thèse vous est dédiée.

# Introduction générale

Les dioxines sont des composés organiques chlorés semi-volatils (SVOCs) qui font partie de la famille des polluants organiques persistants (POPs). En effet, ces substances persistent dans l'environnement pendant de longues périodes et s'accumulent dans les tissus animaux et humains car elles sont hydrophobes, lipophiles et possèdent une grande stabilité thermique, chimique et biologique. Les POPs ont été classés par l'Agence Internationale de la Recherche sur le Cancer (IARC) et l'Organisation Mondiale de Santé (OMS) comme des substances cancérigènes, tératogènes et des perturbateurs endocriniens. Ils provoquent des problèmes au niveau de la procréation, du système immunitaire et de lésions sévères de la peau. Ils sont omniprésents dans l'environnement en tant que produits de la combustion incomplète de composés chlorés. Les sources principales de dioxines identifiées par le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) comprennent essentiellement les procédés industriels à hautes températures tels que l'incinération des déchets, la fabrication de pesticides, d'herbicides et de solvants, la sidérurgie, la production de pâte à papier ou le chauffage au bois.

À l'échelle internationale, de nombreux pays ont introduit des normes strictes pour les émissions de dioxines. La directive européenne (transcription 2000/76/CE) a réglementé en décembre 2002 les rejets de ces substances par les incinérateurs à une valeur de 0,1 ng TEQ/m<sup>3</sup> (TEQ, coefficient de toxicité équivalent). Afin de répondre à cette réglementation stricte, plusieurs technologies de réduction des dioxines ont été développées, notamment la pyrolyse par plasma, la déchloration chimique, la destruction infrarouge, la photolyse ultraviolette, l'extraction par solvant ou l'élimination par l'adsorption dans les matériaux poreux.

Parmi ces technologies, c'est celle basée sur l'adsorption qui fait l'objet de ce travail. Historiquement, le concept d'adsorption a été introduit par Kayser en 1881 pour décrire le phénomène de condensation des molécules de gaz sur les surfaces observé par Scheele et Fontana en 1777. Actuellement, l'adsorption par les matériaux à grande surface spécifique constitue une technologie verte et économique. Parmi ces matériaux, on trouve les zéolithes, les matériaux hybrides de type MOF (Metal-Organic Framework), les matériaux organiques covalents de type COF (Covalent-Organic Framework), les oxydes métalliques, les argiles, les nanotubes de carbone (CNTs), les charbons actifs et leurs composites. Le charbon actif est un adsorbant efficace pour la dioxine en raison de sa surface spécifique et de sa réactivité chimique très élevées, mais il souffre d'une régénération et recyclabilité médiocre due à la faible stabilité thermique de sa matrice organique, et à l'irréversibilité des réactions avec la surface. De plus, du fait de sa structure amorphe, ce matériau n'est pas le modèle idéal pour étudier le phénomène d'adsorption d'un point de vue fondamental. En revanche, les zéolithes semblent être des adsorbants prometteurs, car elles présentent une stabilité thermique, chimique et mécanique adaptées à l'échelle industrielle. De plus, leurs propriétés texturales et structurales les rendent plus appropriés à des études fondamentales détaillées. En effet, elles possèdent, notamment une structure cristalline bien connue et identifiée, une surface spécifique élevée, une composition chimique modulable, une porosité de dimension moléculaire.

En outre, depuis l'observation des propriétés réversibles d'échange d'ions de la chabazite par le chimiste H.Eichorn en 1858, les zéolithes cationiques ont été largement utilisées dans plusieurs domaines tels que la catalyse, la séparation des gaz, la pétrochimie, l'agriculture et dans la radioprotection. On peut citer la décontamination des déchets nucléaires de leurs

éléments radioactifs comme le césium ou le strontium. Plus récemment, plusieurs études expérimentales et théoriques ont montré que les propriétés d'adsorption des zéolithes dépendent de la nature chimique et de la distribution des espèces cationiques extra-charpente, de la phase cristalline, de la composition chimique, de la topologie zéolithique ainsi que des conditions thermodynamiques de l'application en question. Parmi les candidats potentiels, les zéolithes cationiques à larges pores, et plus particulièrement la faujasite (FAU) de faible rapport Si/Al, sont particulièrement adaptées au piégeage de ces polluants par adsorption sélective. Pour un rapport Si/Al donné, l'affinité d'une faujasite activée envers une molécule donnée dépend de la nature chimique du cation extra-charpente. Les paramètres majeurs pour décrire les cations dans la zéolithe sont leur concentration et leur localisation dans la charpente. Ces deux facteurs modulent l'interaction adsorbat-cation.

Cependant, les cations dans la charpente favorisent l'adsorption d'eau, car ils constituent des sites actifs d'adsorption. Cette hydrophilicité dépend aussi de plusieurs paramètres tels que, la nature chimique, la concentration et la localisation des cations dans la porosité, le rapport Si/Al, le volume poreux disponible et les défauts de surface comme les EFALs ("*Extra-Framework Aluminium*") et les groupes silanol. Ainsi, les molécules d'eau présentes dans l'air peuvent s'adsorber dans la zéolithe, et ainsi impacter profondément la stabilité, la composition, la structure et la réactivité du matériau. Par conséquent, le phénomène d'adsorption dans les zéolithes est un processus complexe et spécifique pour chaque couple molécule/adsorbant, qui nécessite une compréhension à l'échelle moléculaire des mécanismes d'adsorption des molécules gazeuses (H<sub>2</sub>O, POPs) à la surface de la zéolithe. Notamment, il s'agit de déterminer les sites d'adsorption des molécules et d'établir un lien entre les propriétés d'adsorption (quantité adsorbée, affinité. . .) et les caractéristiques à la fois structurales (taille et géométrie des pores) et chimiques du système étudié (nature de l'adsorbat et du cation de compensation de charge, et quantité d'eau présente). Pour répondre à ces objectifs en tenant compte de tous ces paramètres, l'outil expérimental seul ne permet pas de fournir une image microscopique complète des mécanismes d'adsorption, car il est difficile de contrôler la quantité d'eau par maille d'une zéolithe cationique, de localiser avec précision les sites d'adsorption préférentiels et de mesurer les énergies d'adsorption.

La problématique qui motive une grande partie de ce travail est de comprendre par simulation à l'échelle atomique l'adsorption des dioxines dans les zéolithes cationiques, en étudiant l'effet, d'une part, de la nature chimique du cation de compensation de charge, et d'autre part, de la présence de molécules d'eau, sur les propriétés d'adsorption. Pour cela, les isomères du dichlorobenzène (DCIB) ont été choisis comme des adsorbats modèles, et des faujasites de faible rapport Si/Al et échangées avec les cations K<sup>+</sup>, La<sup>3+</sup>, et Y<sup>3+</sup> comme des adsorbants modèles. Les molécules de DCIB sont utilisées comme des adsorbats modèles, car elles imitent le comportement des dioxines, du fait de leurs compositions chimiques et leurs géométries similaires. De plus, les molécules de DCIB permettent de réaliser des mesures expérimentales, contrairement aux dioxines à cause de leur toxicité. Le faible rapport Si/Al de la faujasite a été choisi car il est relié à de meilleures performances d'adsorption. D'autre part, les cations K<sup>+</sup>, La<sup>3+</sup> et Y<sup>3+</sup> ont été sélectionnés comme cations extra-charpente pour comparer les différentes natures cationiques en termes de concentration et de localisation dans la charpente. Une autre raison provient des travaux expérimentaux publiés dans la littérature où il a été montré que les faujasites échangées avec ces cations présentent des affinités remarquables envers les dioxines.

Dans ce travail, nous avons dans un premier temps étudié l'adsorption des DCIB dans les faujasites cationiques activées. Ensuite, nous avons considéré la présence de molécules d'eau dans la charpente de la faujasite pendant l'adsorption des molécules de DCIB, afin de remonter aux propriétés d'adsorption dans des conditions hydratées. La compréhension de l'adsorption des DCIB dans ces conditions permettrait d'envisager des économies d'énergie en optimisant les conditions d'activation de la zéolithe.

L'objectif central de ce travail, est de quantifier l'influence de différents paramètres sur l'adsorption des POPs dans la zéolithe en termes de nature du cation de compensation de charge et du taux d'hydratation, afin d'assurer une adsorption sélective et optimale des polluants organiques visés. Les principales questions auxquelles nous souhaitons explicitement répondre à travers cette étude sont les suivantes :

- **Quelles sont les distributions cationiques associées à chaque cation dans la faujasite ?**
- **Quels sont les sites d'adsorption préférentiels de la molécule d'eau pour les différents cations ?**
- **Quelle est l'influence de l'adsorption d'eau sur la distribution cationique en fonction de différents cations ?**
- **Quel est l'effet de nature chimique du cation sur les propriétés d'adsorption des DCIBs dans les faujasites cationiques activées ?**
- **Quel est l'effet de la présence d'eau sur les propriétés d'adsorption des DCIBs dans les faujasites cationiques ?**

Afin de répondre à ces questions, une approche basée essentiellement sur les méthodes numériques de simulation à l'échelle atomique accompagnées de quelques mesures expérimentales a été mise en place. En effet, l'évolution considérable de la puissance de calcul des ordinateurs, et le développement fulgurant des codes de calcul traitant les systèmes à l'échelle atomique ont donné naissance à la physique et à la chimie computationnelles. La validité des résultats obtenus par les calculs sur les systèmes à l'échelle atomique prouve qu'ils sont non seulement capables d'interpréter les résultats expérimentaux, mais aussi de caractériser et de prédire certaines propriétés comme celles du transport ou d'adsorption. Cependant, ces arguments ne discréditent pas l'outil expérimental, en revanche, ils expliquent pourquoi l'outil numérique permet de fournir une image des processus microscopiques complémentaire aux résultats expérimentaux .

Deux grandes familles de simulation à l'échelle atomique sont mises en jeu dans ce travail : d'abord les méthodes dites classiques qui sont basées sur les paramètres d'un champ de force. Ces méthodes sont la mécanique moléculaire et le Monte Carlo (MC). L'autre méthode est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger. D'autre part, des mesures d'isotherme d'adsorption, de distribution des différents cations dans la faujasite et d'analyses thermogravimétriques ont été effectuées et comparées aux résultats obtenus par simulation.

Ce travail a été réalisé au sein de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) dans le cadre d'une collaboration entre les chercheurs impliqués dans les thématiques "simulation numérique multi-échelles" et "matériaux à porosité contrôlée". Le manuscrit de

thèse se compose de cinq chapitres, dont chacun a été rédigé de manière qu'il puisse être lu indépendamment des autres. Ces chapitres ont été organisés comme suit :

- Dans le premier chapitre, nous introduisons brièvement les zéolithes et leurs applications, en détaillant particulièrement la topologie de la FAU (matériau modèle).
- Le deuxième chapitre aborde les notions de base des méthodes de simulation numérique à l'échelle atomique, constituées des méthodes de simulation classiques et quantiques.
- Le troisième chapitre est une étude par simulations classique et quantique combinées à quelques expériences qui vise à localiser les cations de potassium, de lanthane et d'yttrium dans la topologie de la faujasite. La stabilité structurale et énergétique des faujasites en présence de différents cations, ainsi que la distribution de ceux-ci, sont analysées afin de constituer des modèles de futurs adsorbants.
- Le quatrième chapitre décrit à l'échelle microscopique l'adsorption d'eau dans les FAU échangées avec les cations  $K^+$  et  $La^{3+}$  par simulations classique et quantique avec quelques mesures expérimentales (manométrie, thermogravimétrie et calorimétrie) afin d'obtenir une image microscopique de l'adsorption d'eau dans ces matériaux.
- Le dernier chapitre reporte les résultats obtenus par simulation MC et DFT de l'adsorption de l'ortho-dichlorobenzène (o-DCIB) et la méta-dichlorobenzène (m-DCIB) (comme des polluants modèles) dans la FAU KX partiellement et totalement hydratée et la FAU LaX activée.

À la fin du manuscrit, nous présentons une conclusion générale qui résume les résultats essentiels en répondant aux questions posées précédemment. Ceux-ci sont complétés par quelques perspectives.

# Chapitre 1

## Matériau modèle

### Contents

---

<b>1.1</b>	<b>Zéolithes</b>	<b>6</b>
1.1.1	Généralités	6
1.1.2	Synthèse hydrothermale	7
1.1.3	Propriétés des zéolithes	8
1.1.3.1	Propriétés physico-chimiques générales	8
1.1.3.2	Propriétés structurales	9
1.1.3.3	Applications	10
<b>1.2</b>	<b>Faujasite</b>	<b>11</b>
1.2.1	Composition chimique	11
1.2.2	Structure	11
1.2.3	Cations de compensation de charge dans la faujasite	14
<b>1.3</b>	<b>Conclusion</b>	<b>18</b>

---

# 1.1 Zéolithes

## 1.1.1 Généralités

L'histoire des zéolithes a commencé avec la découverte d'un minéral appelé **la stilbite** en 1756 par le minéralogiste suédois (Baron) Friedrich Axel Crönstedt. Cette roche avait pour originalité de gonfler quand elle était chauffée dans une flamme [1]. En raison de cette propriété spécifique, il appela cette nouvelle famille de minéraux « **Zeolithos** » (zéolithes en français). Ce nom d'origine grecque est composé des termes 'zeo' qui signifie bouillir, et 'lithos' qui signifie pierre. Ainsi, l'appellation se traduit littéralement par "**la pierre qui bout**".

Ces matériaux sont restés ignorés des chimistes pendant près de 200 ans. Cependant, certaines zéolithes nouvelles étaient découvertes à cette période, comme la chabazite, décrite et caractérisée en 1792 [2] et une vingtaine d'autres types de zéolithes identifiés en 1850 [3]. Ensuite, pendant les deux siècles après la découverte de Crönstedt, les seuls échantillons disponibles pour l'étude étaient des zéolithes naturelles, qui, à l'époque, étaient considérées comme des minéraux relativement rares, trouvés principalement sous forme de gros cristaux isolés dans les roches basaltiques, mais jamais sous la forme de matériaux purs. Aucune voie n'avait été proposée pour synthétiser ou purifier ces minéraux.

D'autre part, en 1857 Damour démontra que la perte d'eau observée par Crönstedt était réversible et que les zéolithes subissaient des cycles de déshydratation-hydratation apparemment infinis [4]. L'année suivante, le chimiste allemand, Eichorn, a rendu compte des propriétés réversibles d'échange d'ions des zéolithes de type chabazite [5].

La première synthèse d'une zéolithe fut réalisée par le français Deville, en 1862 qui prétendit avoir préparé de la levynite (levyne) [6]. Friedel, en 1896, qui a observé l'adsorption de liquides organiques par les zéolithes déshydratées, est peut-être le premier à énoncer le concept d'une zéolithe comme un matériau poreux ressemblant à une éponge. Ces explorations ont été poursuivies par Grandjean en 1909, qui a observé l'adsorption des molécules d'air, d'ammoniac, hydrogène dans la chabazite déshydratée. [7].

Les zéolithes sont apparues pour la première fois sur le marché en 1905 [8, 9], lorsque le chimiste allemand Gans a utilisé des zéolithes à l'échelle industrielle pour adoucir l'eau. Gans, insatisfait des capacités d'adsorption des zéolithes naturelles, a synthétisé des matériaux échangeurs d'ions aluminosilicates, qu'il a surnommé "Permutits". Il a préparé ces matériaux en mélangeant les argiles, du carbonate de sodium et du quartz [10]. Il a été récompensé par la médaille Cresson de l'Institut Franklin en 1916 pour la découverte du procédé d'adoucissement de l'eau Permutit.

En 1913, la société Permutit (depuis 1993 faisant partie de US Filter, une entreprise de Siemens), a introduit les premières zéolithes synthétiques sur le marché américain en tant qu'adoucisseurs d'eau avec une efficacité supérieure à celle des zéolithes naturelles [11]. En 1925, Weigel et Steinhoff ont reporté pour la première fois l'effet de tamisage moléculaire [12]. Ils ont noté que la chabazite déshydratée adsorbe rapidement l'eau et l'acide formique, mais exclue essentiellement l'acétone, l'éther ou le benzène.

En 1946, Barrer a préparé du quartz synthétique pour la première fois [13], et a décidé de synthétiser la chabazite et la mordénite. En 1948, pensant qu'il avait besoin de reproduire les conditions géologiques probables nécessaires à l'obtention des zéolithes naturelles, il fit réagir des réactifs connus, les aluminosilicates précipités, avec des solutions concentrées de sels

de baryum ou de potassium en portant le mélange réactionnel à haute température (170-270 °C), sous pression autogène (pression fournie par le milieu réactionnel dans des conditions thermodynamiques spécifiques à la synthèse). Ainsi le premier matériau synthétique sans contrepartie naturelle, mais avec des caractéristiques de tamisage moléculaire analogues à celles de la zéolithe naturelle, a été produit : la chabazite. Barrer a obtenu deux matériaux zéolithiques, qui avaient la même charpente d'aluminosilicate, mais qui contenaient du chlorure ou du bromure de baryum, qu'il appelait les espèces P et Q respectivement. Ceux-ci se sont révélés plus tard avoir la structure de la zéolithe synthétique ZK-5 [14, 15].

Il a également préparé un échantillon de mordénite à partir d'un mélange de  $\text{NaAlO}_2$  et de gel de silice en 1948, en chauffant le mélange à 265-295 °C sous pression autogène. En 1950, Milton avait synthétisé des zéolithes A et X. En 1954, Breck a synthétisé la zéolithe Y.

Au cours des années suivantes, des progrès spectaculaires ont été accomplis dans la synthèse de solides microporeux non aluminosiliciques par l'utilisation de sources de phosphore et d'aluminium. La modification des atomes de charpente "traditionnels" a révélé des voies de recherche encore inédites jusqu'ici. Le premier solide de type aluminophosphate (AlPO) a été synthétisé par Flanigen *et al.* en 1982 [16].

S'inspirant de ces résultats, des chercheurs ont ensuite incorporés dans les milieux de synthèse d'autres éléments trivalents (gallium), ou divalents (zinc, cobalt), donnant naissance aux familles de matériaux que sont les GaPO, MeAPO (metallo-aluminophosphate) et SAPO (silicoaluminophosphate). Des structures remarquables, notamment par leurs tailles de pores, ont pu être obtenues comme l'AlPO VPI-5 [17].

La substitution, partielle ou totale, des atomes de silicium et/ou d'aluminium constitue un axe de recherche pour la découverte des nouveaux matériaux microporeux cristallisés de type zéolithique. On peut alors noter l'utilisation d'autres atomes tels que des éléments trivalents (T = Ga [18], T = Fe [19], ou tétravalents T = Ge [20], Ti [21]).

Enfin, comme le démontre les millions de structures zéolithiques hypothétiques listées dans les bases de données [22], il reste encore aujourd'hui la possibilité de synthétiser un nombre élevé de nouvelles topologies zéolithiques.

### 1.1.2 Synthèse hydrothermale

Parmi les 253 zéolithes existantes, seules 40 existent à l'état naturel. Ces dernières souffrent de quelques limitations qui contraignent leur potentiel d'application, comme la présence d'impuretés chimiques qui dégradent leur activité catalytique ou la toxicité de quelques matériaux comme l'érieronite [23]. En effet, en 1942, Barrer et ses collègues ont montré qu'il est possible de synthétiser certaines zéolithes par voie hydrothermale [24]. Dans cette voie de synthèse, le gel est préparé en présence d'un agent structurant (SDA) appelé aussi 'template' qui est formé de cations soit de nature organique [25, 26] (par exemple : cations organiques aminés/ammonium), soit métalliques [27]. Les SDA permettent d'orienter l'architecture de l'édifice zéolithique. Ils sont aussi responsables de la stabilité thermochimique de la zéolithe. Les réactifs comprennent généralement des sources d'atomes tétraédriques (Al, Si, P, etc.), le SDA, le minéralisateur  $\text{OH}^-$  ou  $\text{F}^-$ , le solvant. Le mélange est ensuite chauffé dans un autoclave en acier inoxydable sous pression autogène [28] à une température inférieure à 250 °C pendant une durée qui dépend de la cinétique de cristallisation de chaque zéolithe (allant de quelques jours à des semaines). La cristallisation peut être divisée en trois phases,



la sursaturation, la nucléation (ou germination), et la croissance cristalline. Ces trois phases peuvent être influencées par plusieurs facteurs, tels que les matériaux sources, le solvant, le SDA, la composition du gel, le pH, la température, et le temps de cristallisation [29, 30]. Après le filtrage et le séchage du produit final, la zéolithe récupérée n'est pas prête pour les applications en raison de la présence du SDA dans les pores. Afin de libérer cette porosité, une phase de calcination (élimination du SDA par thermolyse) est requise.

### 1.1.3 Propriétés des zéolithes

#### 1.1.3.1 Propriétés physico-chimiques générales

Les zéolithes sont des minéraux cristallins qui font partie des tectosilicates. L'architecture de leur charpente est composée de tétraèdres  $TO_4$  ( $T = Si, Al, Ge...$ ) reliés par des atomes d'oxygène. Pour une structure purement silicique, la combinaison d'unités  $TO_4$  ( $T = Si$ ) conduit à la silice de composition chimique ( $SiO_2$ ). La substitution d'un silicium (au degré d'oxydation +IV) par un aluminium (au degré d'oxydation +III) induit une charge négative dans la charpente qui est compensée par des espèces cationiques dites extra-charpente (de nature inorganique et/ou organique). La composition chimique des zéolithes peut être exprimée par la formule suivante :



Avec : A, B, C... différents cations extra-charpente de valences respectives a, b, c . . . et qui vérifient l'équation suivante :

$$x \times a + y \times b + z \times c + \dots = n \quad (1.1)$$

m est le nombre de molécules d'eau adsorbées dans la charpente et qui solvatent les espèces cationiques extra-charpente. Généralement, cette quantité d'eau dépend de la nature chimique des cations et de leur concentration, des conditions thermodynamiques (P, T) du milieu environnant et de la topologie zéolithique.

Par convention, la composition chimique d'une zéolithe est décrite à l'aide du rapport (Si/Al) compris dans l'intervalle  $[1, \infty[$ . Le rapport Si/Al = 1 où le nombre d'atomes d'aluminium par maille élémentaire est identique au nombre d'atomes de silicium traduit une stricte alternance de tétraèdres de silicium et d'aluminium dans les charpentes. Expérimentalement, c'est le rapport Si/Al le plus faible que l'on peut obtenir dans une zéolithe. La règle connue sous le nom de «Loewenstein» interdit les liaisons Al-O-Al [31]. Il est à noter que la composition chimique des zéolithes peut être modifiée en post-synthèse, ainsi le rapport Si/Al peut être augmenté en dealuminant la structure [32, 33].

Cette modification du rapport Si/Al impacte largement les propriétés de la zéolithe, comme la stabilité thermique, le caractère acido-basique de Lewis et de Brønsted [34], le caractère hydrophile [35], sa réactivité chimique, sa capacité d'échange cationique [36]. . . Voilà quelques exemples qui montrent dans quelle mesure ces propriétés changent avec le rapport Si/Al :

- En ce qui concerne la stabilité thermique, les zéolithes de faible rapport Si/Al se dégradent à partir 700 °C, alors que celles purement siliciques (Si/Al  $\approx \infty$ ), telle que la silicalite, sont stables jusqu'à 1300°C.

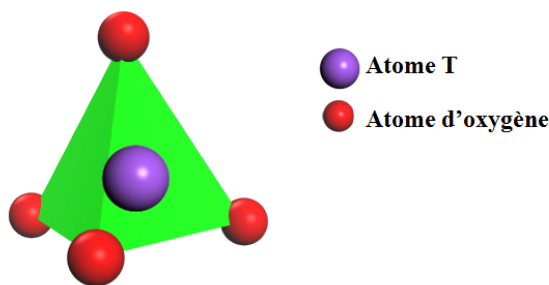


FIGURE 1.1 – Représentation d'un tétraèdre  $TO_4$ .

- Les zéolithes de faible rapport Si/Al sont instables en milieu acide, tandis que les zéolithes à haute teneur en silice sont stables dans les acides minéraux, mais instables en solution basique.
- Bien que la concentration des sites acides diminue avec l'augmentation du rapport Si/Al, la force de l'acide et les coefficients d'activité protonique augmentent avec la diminution de la teneur en aluminium.
- Les zéolithes à faible teneur en silicium sont hydrophiles, tandis que les zéolithes à haute teneur en silicium sont hydrophobes.

### 1.1.3.2 Propriétés structurales

L'architecture zéolithique est formée d'un arrangement tridimensionnel de tétraèdres  $TO_4$  (où T désigne l'atome central du tétraèdre qui est le plus souvent Si ou Al (figure 1.1)) interconnectés par des atomes d'oxygène qui se situent aux sommets de ces tétraèdres. Ces derniers, sont appelés communément unités primaires de construction 'PBUs (Primary Building Units)'. Généralement, ces tétraèdres sont considérés rigides avec un angle T-O-T proche de  $109^\circ$ , et une longueur de liaison T-O qui dépend de l'atome T. Dans le cas du tétraèdre  $[SiO_4]$ , la longueur  $d(Si-O) \approx 1,58-1,64 \text{ \AA}$  [24], et dans le cas du tétraèdre  $[AlO_4]$ , la longueur  $d(Al-O) \approx 1,73 \text{ \AA}$  [37, 38].

L'enchaînement de ces tétraèdres donne naissance à des unités secondaires de construction ('SBUs' Secondary Building Units), qui sont des fenêtres de différentes formes [39], dont les plus fréquentes sont formés respectivement par un enchaînement de 4, 6, 8, 12, et 14 atomes T (figure 1.2). L'arrangement des SBUs forme des unités composites de construction 'CBU' [40] qui forment les 253 topologies zéolithiques avec des micropores en forme de canaux et/ou de cages (figure 1.4) de taille inférieure à  $20 \text{ \AA}$  (figure 1.3) [41].

D'après les règles établies par l'IUPAC en 1978 [43], chaque topologie est désignée par un code composé de trois lettres majuscules. Ces codes sont généralement dérivés des noms des matériaux types. L'attribution de ces codes à une topologie donnée est soumise à l'examen et à l'approbation de la Commission de structure de l'IZA (Association Internationale des Zéolithes) [44]. Pour les charpentes distordues, le code à 3 lettres est précédé d'un tiret [45]. Ces topologies zéolithiques sont caractérisées par la densité de la charpente 'FD (Framework Density)', définie par le nombre d'atomes T dans un volume de  $1000 \text{ \AA}^3$ . Ce nombre se situe entre 12,6 et 20,6 atomes T pour les structures zéolithiques avec une porosité entièrement

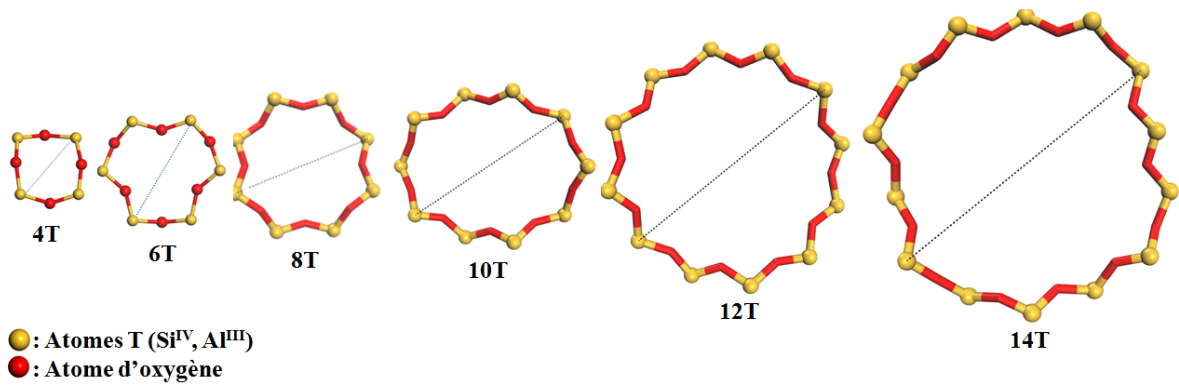


FIGURE 1.2 – Représentation des unités secondaires de construction SBUs.

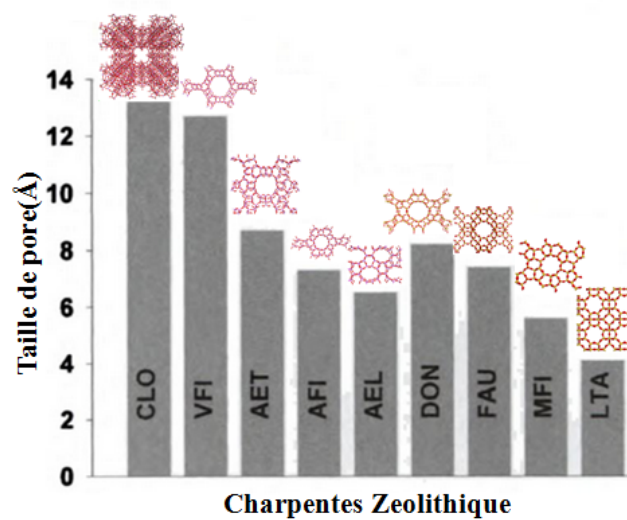


FIGURE 1.3 – Représentation des exemples de charpentes zéolithiques avec leur taille de pore [42].

interconnectée.

Les zéolithes sont classées soit selon les dimensions des pores, qui peut être mono- (1D), bi- (2D) ou tridimensionnelle (3D) (figure 1.5) [42].

Une autre façon de classer les zéolithes est celle basée sur le nombre d'atomes T dans les ouvertures de pores les plus larges. Il y a généralement quatre catégories, les zéolithes à petits, moyens, larges, et extra-larges pores qui possèdent respectivement sur leurs ouvertures, 8, 10, 12, et plus que 12 atomes T (figure 1.6).

### 1.1.3.3 Applications

Les zéolithes sont des matériaux versatiles avec un grand potentiel d'application, ils sont largement impliqués dans la protection environnementale en tant qu'adsorbants sélectifs des polluants toxiques. Cette propriété est aussi exploitée dans la catalyse, les procédés de traitement de gaz, comme la séparation, par exemple l'adsorption par inversion de pression

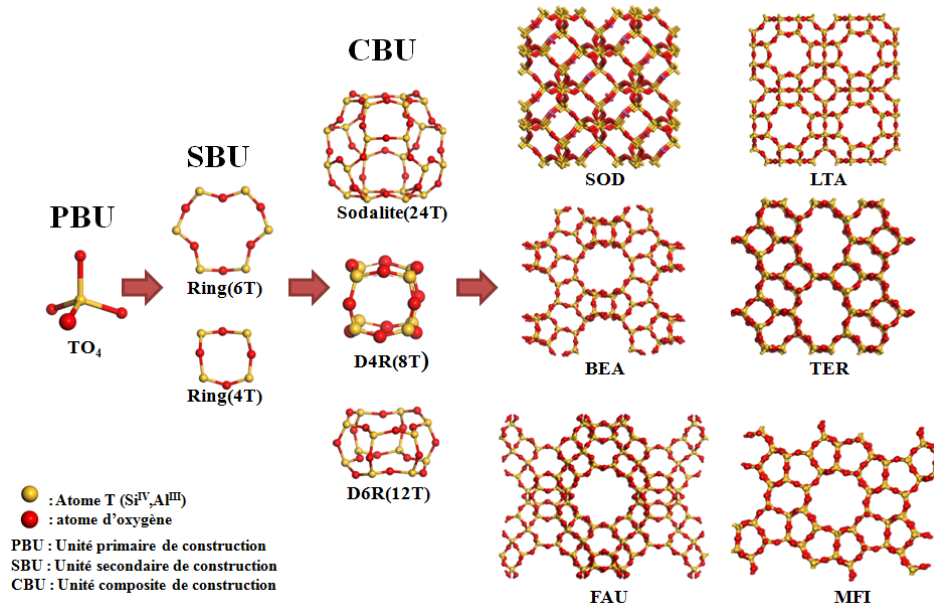


FIGURE 1.4 – Exemples des différentes topologies zéolithiques avec leurs unités de construction.

désignée en anglais par l'acronyme PSA 'Pressure Swing Adsorption' [46], la purification et le séchage des gaz. Ils sont également utilisés comme agents détergents, dans l'industrie pétrochimique en tant que catalyseurs hétérogènes [47], dans le domaine biomédical en tant que détoxifiants ou comme matrices pour transporter du principe actif, dans l'agriculture en tant que fertilisants du sol, dans le stockage d'énergie thermochimique ou mécanique [48]. . . la table 1.1 regroupe quelques exemples d'application des zéolithes.

## 1.2 Faujasite

### 1.2.1 Composition chimique

La faujasite (code international FAU) fait partie des zéolithes les plus étudiées, en particulier pour sa large porosité et la possibilité de faire varier le rapport Si/Al dans un grand intervalle. Ce matériau existe à l'état naturel [57] comme à l'état synthétique [58]. La formule chimique générale d'une maille élémentaire s'écrit :

$$M_{x/m}^{m+} [Si_{192-x} Al_x O_{384}] \cdot y H_2O \quad (1.2)$$

où M représente le cation extra-charpente, et y la quantité d'eau.

Les différents types de la FAU sont reportés dans la table 1.2 en fonction du rapport Si/Al [59]. En particulier, la FAU de rapport Si/Al égal à 4 est appelé EMO.

### 1.2.2 Structure

La charpente de la faujasite (figure 1.7) est le résultat de l'enchaînement séquence de cages sodalites séparées par des prismes hexagonaux. Une cage sodalite est un octaèdre tronqué

TABLE 1.1 – Exemples d’application de différentes zéolithes et leur description.

Type	Application	Description
LTA	Détergent	Cette application exploite la capacité des zéolithes à échanger leurs cations pour éliminer et encapsuler d’autres cations comme $\text{Ca}^{2+}$ et $\text{Mg}^{2+}$ qui durcissent l’eau de lavage, plutôt que les polyphosphates qui provoquent la prolifération d’algues dans les lacs et les rivières. La même propriété est utilisée pour l’élimination des métaux lourds toxiques (exemple $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , et $\text{Zn}^{2+}$ ) présents dans l’environnement [49].
FAU, ZSM-5, FER, MOR	Pétrochimie	Les zéolithes de faible rapport Si/Al sont largement utilisées comme catalyseurs hétérogènes dans les processus de craquage [50], alkylation [34], isomérisation [51], hydratation et condensation [47]. . .
ZSM-5, MFI	Dépollution d’air	L’élimination des formes $\text{NO}_x$ émises par des véhicules, grâce à des zéolithes [52].
NiY	Dépollution d’air	Les zéolithes échangées au $\text{Ni}^{2+}$ adsorbent sélectivement les composés soufrés afin de réduire les émissions de $\text{SO}_2$ liées aux transports, et donc les effets néfastes des « pluies acides » sur les rivières et les façades des bâtiments [53].
LTA, MFI	Capteurs de gaz	L’adsorption de gaz modifie la constante diélectrique des zéolithes. Ainsi, ces matériaux peuvent être exploités comme capteurs pour déterminer la concentration d’un gaz donné [54].
HEU	Agriculture	Les zéolithes échangées avec $\text{K}^+$ et $\text{NH}_4^+$ peuvent être utilisées comme fertilisants qui fournissent des minéraux aux plantes à partir de sols avec une cinétique de libération contrôlée [55].
FAU	Séparation de gaz	L’azote ( $\approx 80\%$ de l’air) est préférentiellement adsorbé par rapport à l’oxygène par une zéolithe en raison de son moment quadripolaire électrique moléculaire beaucoup plus grand et permet ainsi à l’oxygène de se séparer de l’air [56].

TABLE 1.2 – Différents types de la FAU en fonction du rapport Si/Al.

Si/Al	Type
1	LSX (Low Silica X)
$1 < \text{Si/Al} \leq 1,5$	X
$1,5 < \text{Si/Al} \leq 3$	Y
$3 < \text{Si/Al} \leq 5,6$	HSY (High Silica Y)
$> 5,6$	USY (Ultra Stable Y)

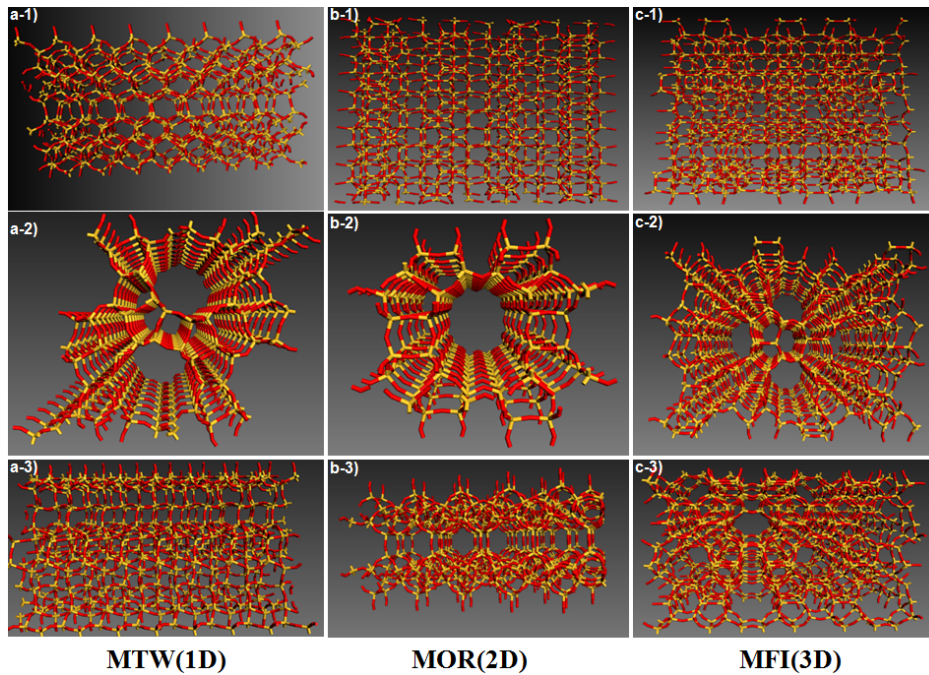


FIGURE 1.5 – Exemples de zéolithes avec des systèmes poreux 1D, 2D ou 3D. Chaque ligne correspond à une directions dans l'espace.

formé de 24 tétraèdres  $TO_4$ . Le diamètre de la cavité sodalite dépend du rapport Si/Al, il est d'environ 6,5 Å. Cet arrangement des cages donne naissance à des supercages d'un diamètre de 12,5 Å environ. Les supercages sont interconnectées par des fenêtres dodécagonales de diamètre approximatif 7,4 Å. L'accessibilité est liée à la taille de la fenêtre que la molécule doit traverser (ici la fenêtre à 12T) et le diamètre cinétique de cette molécule. Ce diamètre est lié à la possibilité qu'une molécule entre en collision avec une autre molécule (libre parcours moyen).

La symétrie de la maille élémentaire est cubique, de groupe de symétrie  $Fd3m$ , d'environ 25 Å de côté (selon le rapport Si/Al). La maille s'organise en 16 prismes hexagonaux, 8 cages sodalites et 8 supercages, dans lesquelles les cations extra-charpente peuvent être localisés sur plusieurs sites cristallographiques. On peut distinguer les sites principaux regroupés dans la table 1.2.2 et visualisés sur la figure 1.8.

Le nombre total des localisations cationiques disponibles est supérieur au nombre des cations extra-charpente nécessaires pour assurer l'électroneutralité de la maille zéolithique. Alors, toutes les positions ne sont pas occupées simultanément, par conséquent, plusieurs distributions cationiques sont possibles. La distribution la plus probable dépend des conditions de température et de pression, ainsi que de la nature chimique du cation de compensation. Ainsi, elle est un des facteurs clefs pour comprendre le mécanisme d'adsorption et la sélectivité de la faujasite.

Comme mentionné précédemment, les cations extra-charpente peuvent être de différentes natures (monovalents, bivalents ou/et trivalents). Le plus souvent les zéolithes cationiques sont synthétisées dans une forme sodique, avec  $Na^+$  pour cation compensateur de charge. La zéolithe peut par la suite subir un échange cationique où les cations compensateurs de charge  $Na^+$  sont remplacés entièrement ou partiellement par des cations différents.



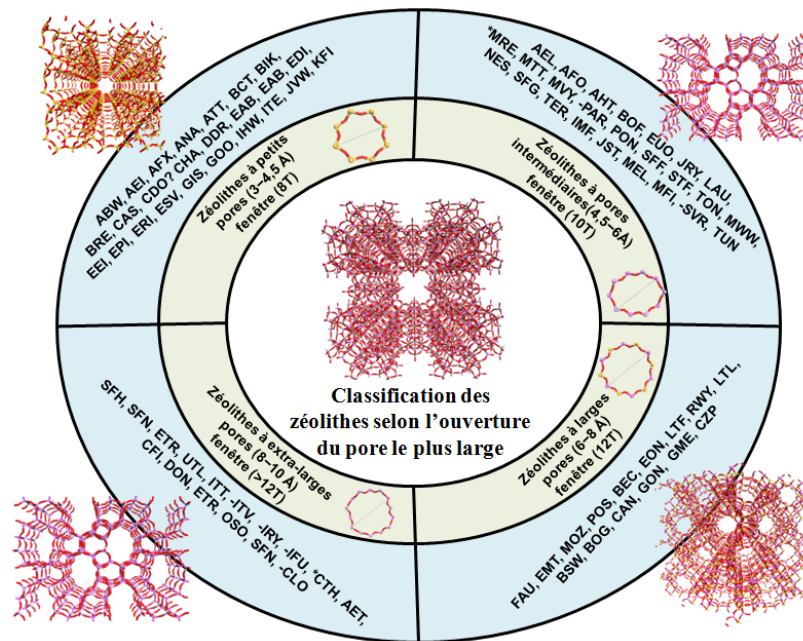


FIGURE 1.6 – Classification des topologies zéolithiques selon l'ouverture de pore le plus large.

### 1.2.3 Cations de compensation de charge dans la faujasite

Les faujasites échangées avec les cations de différente nature chimique ont été largement étudiées au cours des quarante dernières années, en raison de leur utilisation dans les procédés de séparation de gaz et de catalyse dans les industries pétrochimiques. La distribution de ces cations dans la charpente est l'un des aspects clés pour la compréhension des mécanismes d'adsorption. De nombreuses méthodes expérimentales et, plus récemment, de simulation, ont été mises en œuvre pour localiser les cations dans différents cas de figure : zéolithes déshydratées, hydratées, chargées d'adsorbats [60, 61].

Globalement, la distribution cationique se fait de telle façon que les interactions cation-charpente soient maximisées et les répulsions électrostatiques cation-cation minimisés.

La distribution des cations de sodium dans la faujasite est la distribution la plus étudiée dans la littérature, ce qui peut s'expliquer par le fait que le faujasite sodique représente le précurseur de presque toutes les zéolithes échangées. La localisation des cations est effectuée soit par voie expérimentale en utilisant des méthodes analytiques comme la DRX, la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire), la diffraction de neutrons, ou l'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), soit par simulation atomique classique grâce aux paramètres de champ de force disponibles pour ce cation.

Généralement, la localisation des cations de sodium dépend du rapport Si/Al, et à la présence ou non de molécules d'eau. La table 1.4 recense la distribution des cations  $\text{Na}^+$  dans la FAU déshydratée en fonction du rapport Si/Al. La présence des adsorbats de taille importante dans la supercage de la charpente perturbe cette distribution cationique, car ces molécules tendent à attirer les cations vers la supercage, d'autant plus si ces adsorbats sont polaires ou polarisables [61]. Le cas de la molécule d'eau est un peu plus complexe, car c'est une molécule polaire de petite taille qui peut également accéder à la cage sodalite, ce qui a pour

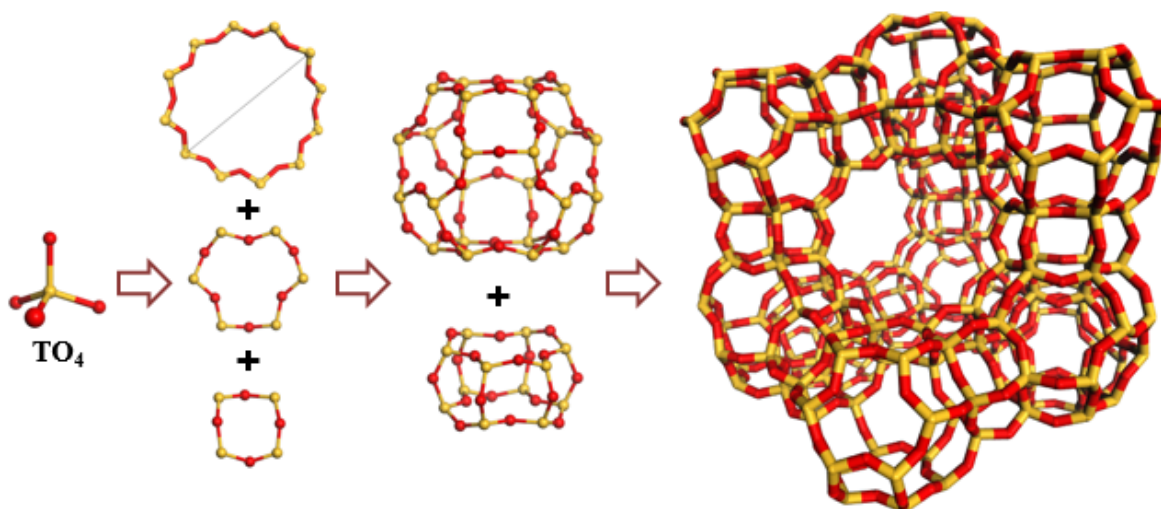


FIGURE 1.7 – Représentation des PBU, SBU, CBU, et la maille élémentaire de la faujasite.

TABLE 1.3 – Les différents sites cristallographiques dans la faujasite.

Site cristallographique	Description	Multiplicité
I	situé au centre du prisme hexagonal reliant deux cages sodalites	16
I'	situé à l'intérieur d'une cage sodalite près d'une fenêtre hexagonale la reliant à une cage sodalite voisine	32
U	situé au centre de la cage sodalite	8
II	situé à l'intérieur d'une supercage près d'une fenêtre hexagonale d'une cage sodalite	32
II*	situé dans le plan d'une fenêtre hexagonale connectant une supercage à une cage sodalite	32
III	situé dans une supercage près d'une fenêtre carrée d'un prisme hexagonal connectant deux cages sodalites.	48
III'	ce site correspond au site III parfois dégénéré situé près d'un côté connectant deux fenêtres carrées.	96 ou 192
IV	situé au centre d'une supercage	8
V	situé au centre d'une fenêtre à 12 atomes T	12



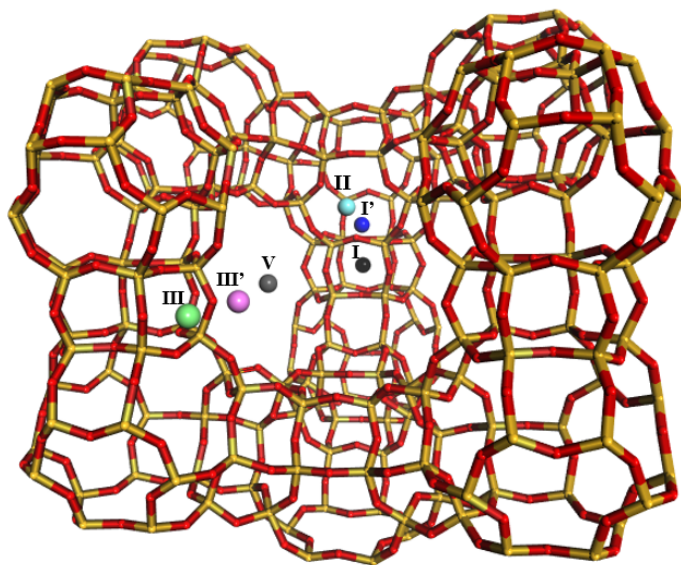


FIGURE 1.8 – Représentation tridimensionnelle de la faujasite et la localisation des sites cationiques.

conséquence que dans les échantillons hydratés, le site I' est souvent occupé même pour un faible nombre de cations par maille (Si/Al important) [63].

Les cations de lithium  $\text{Li}^+$  n'occupent pas les centres des prismes, mais ils occupent préférentiellement les sites I' et II ainsi que le site III [64]. Les sites II sont également les sites préférentiels pour les cations de rubidium.

Dans le cas des cations  $\text{Cs}^+$ , ils n'accèdent pas au prisme hexagonal dû à l'encombrement stérique. Contrairement aux cations  $\text{Na}^+$  qui peuvent y accéder (site I). Il en est de même pour les sites I' et II où les cations  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Na}^+$  coexistent dans certains cas, plus souvent au site I' qu'au site II. Les sites II' et III semblent être majoritairement occupés par des cations  $\text{Cs}^+$ . Les distributions cationiques dans les échantillons hydratés sont rares dans la littérature. La faujasite échangée particulièrement avec le potassium et les lanthanides comme  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Y}^{3+}$  est abordée en détail au chapitre 3.

Quelques exemples de distributions des cations alcalins, sont reportés dans la table 1.5 :

TABLE 1.4 – La distribution des cations de sodium dans les sites cristallographiques de la faujasite selon le rapport Si/Al.

Rapport Si/Al	N <sup>cation</sup> /maille	Description
Si/Al > 5	<32	Les sites II sont préférentiels, car ils minimisent les répulsions électrostatiques cations-cations.
3 < Si/Al ≤ 5	33 ≤ N < 48	Les sites I sont les deuxièmes sites préférentiels où les cations de sodium disposent d'un environnement tétraédrique afin de maximiser les interactions cation-charpentes [62].
2 < Si/Al ≤ 3	48 < N ≤ 64	La préférence des cations vers les sites I diminue au profit des sites I' qui deviennent plus stables avec l'interdiction de l'occupation simultanée des sites I et I' du même prisme hexagonal en raison de la répulsion cation-cation.
Si/Al < 2	> 64	L'occupation des sites III et III' commence, avec une occupation maximale des sites II et I'.

TABLE 1.5 – Quelques distributions cationiques dans les sites cristallographiques de la faujasite X et Y avec leurs références.

système(Nombre de cations)	Si/Al	I	I'	II	III+III'	Réf
NaX(Na <sup>+</sup> =88)	1,18	9,0	8,0	31		[65]
NaY(Na <sup>+</sup> =57)	2,36	2,6	10,9	13,4		[66]
NaY(Na <sup>+</sup> =22)	4,9		6,2	15,6		[67]
Li-LSX(Li <sup>+</sup> =82)	1		32	32	15,4(III)+16,3(III')	[68]
LiY(Li <sup>+</sup> =39)	2,42		32	7,2		[69]
RbNaY(Rb <sup>+</sup> =28)	2,42		5,4	22,4		[70]
CsNaY(Cs <sup>+</sup> =38)	2,62		1,1	30	1,1	[71]

## 1.3 Conclusion

Ce chapitre bibliographique a introduit un bref aperçu historique des zéolithes, depuis leur découverte jusqu'à la mise en place d'un protocole de synthèse. Après, nous avons présenté de façon générale le protocole de la synthèse hydrothermale de ces matériaux. Ensuite, nous avons exposé quelques exemples de topologies zéolithiques avec leurs unités structurales primaires, secondaires et composées. L'intérêt industriel de ces matériaux et quelques exemples d'applications ont été exposés. Pour conclure ce chapitre, la topologie de la faujasite a été particulièrement présentée en détail avec notamment la structure, les principaux sites cristallographiques et la distribution de quelques cations alcalins dans la charpente.

# Bibliographie

- [1] A. F. Cronstedt. *Rön och beskrifning om en obekant bärg art, som kallas Zeolites*. 1756.
- [2] A. F. Masters and T. Maschmeyer. *Zeolites—From curiosity to cornerstone*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 142(2-3) :423–438, 2011.
- [3] J. Cejka and H. van Bekkum. *Zeolites and ordered mesoporous materials : progress and prospects : the 1st FEZA School on Zeolites, Prague, Czech Republic, August 20-21, 2005*, volume 157. Gulf Professional Publishing, 2005.
- [4] A. Damour. *über das Bleigummi und thonerdhaltiges phosphorsaures Bleioxyd von Huelgoat*. *Ann. Mines*, 17 :191, 1840.
- [5] J. Cejka and H. van Bekkum. *Ion-exchange properties of zeolites*. *Zeolites and Ordered Mesoporous Materials : Progress and Prospects : The 1st FEZA School on Zeolites, Prague, Czech Republic, August 20-21, 2005*, 157 :181, 2005.
- [6] H. d. S. C. Deville and H. Debray. *Comptes Rendus Acad. Sci*, 54 :324, 1862.
- [7] F. Grandjean. *Optical study of the absorption of the heavy vapors by certain zeolites*. *CR Acad. Sci*, 149 :866–868, 1910.
- [8] R. Gans. *Zeolithe und ähnliche Verbindungen, ihre Konstitution und Bedeutung für Technik und Landwirtschaft*. *Jahrb der Königlich Preuss Geol Landesanstalt*, 26 :179–211, 1905.
- [9] R. Gans. *Konstitution der Zeolithe, ihre Herstellung und technische Verwendung*. *Jahrb der Königlich Preuss Geol Landesanstalt*, 27 :63–94, 1906.
- [10] W. Hamor. *The Purification and Softening of Water by Permutite*. *Industrial & Engineering Chemistry*, 4(4) :240–241, 1912.
- [11] F. J. Desilva. *Essentials of ion exchange*. In *25th annual WQA conference*, volume 17. 1999.
- [12] O. Weigel and E. Steinhoff. *Adsorption of organic liquid vapors by chabazite*. *Z. Kristallogr*, 61 :125–154, 1925.
- [13] R. Barrer. *Preparation of synthetic quartz*. *Nature*, 157(3996) :734–734, 1946.
- [14] R. Barrer and D. Robinson. *The structures of the salt-bearing aluminosilicates, Species P and Q*. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 135(5-6) :374–390, 1972.
- [15] W. Meier and G. Kokotailo. *The crystal structure of synthetic zeolite ZK-5*. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 121(2-4) :211–219, 1965.
- [16] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, and E. M. Flanigen. *Alumino-phosphate molecular sieves : a new class of microporous crystalline inorganic solids*. *Journal of the American Chemical Society*, 104(4) :1146–1147, 1982.

- [17] M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, and C. Crowdert. *A molecular sieve with eighteen-membered rings*. *Nature*, 331(6158) :698–699, 1988.
- [18] G. Giannetto, R. Monque, J. Perez, J. Papa, and L. Garcia. *Comparison of crystallization rates of [Al]-and [Ga]-MFI-type zeolites*. *Zeolites*, 13(7) :557–560, 1993.
- [19] J. Patarin, H. Kessler, and J. Guth. *Iron distribution in iron MFI-type zeolite samples synthesized in fluoride medium : Influence of the synthesis procedure*. *Zeolites*, 10(7) :674–679, 1990.
- [20] T. Blasco, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, F. Rey, J. A. Vidal-Moya, and C. M. Zicovich-Wilson. *Preferential location of Ge in the double four-membered ring units of ITQ-7 zeolite*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(10) :2634–2642, 2002.
- [21] J. S. Reddy and R. Kumar. *Crystallization kinetics of a new titanium silicate with MEL structure (TS-2)*. *Zeolites*, 12(1) :95–100, 1992.
- [22] D. J. Earl and M. W. Deem. *Toward a database of hypothetical zeolite structures*. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(16) :5449–5454, 2006.
- [23] G. D. Guthrie Jr. *Mineral properties and their contributions to particle toxicity*. *Environmental Health Perspectives*, 105(suppl 5) :1003–1011, 1997.
- [24] R. M. Barrer. *Hydrothermal chemistry of zeolites*. Academic press, 1982.
- [25] R. Barrer and P. Denny. *201. Hydrothermal chemistry of the silicates. Part IX. Nitrogenous aluminosilicates*. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pages 971–982, 1961.
- [26] B. Lok, T. Cannan, and C. Messina. *The role of organic molecules in molecular sieve synthesis*. *Zeolites*, 3(4) :282–291, 1983.
- [27] M. Xiangju, X. Bin, and X. Feng-Shou. *Organotemplate-free routes for synthesizing zeolites*. *Chinese Journal of Catalysis*, 30(9) :965, 2009.
- [28] L. Smart and E. Moore. *Química del estado Sólido : Una introducción*. Addison-Wesley Iberoamericana, 1995.
- [29] E. Feijen, B. Matthijs, P. Grobet, J. Martens, and P. Jacobs. *Structure directing role of Na<sup>+</sup> and TMA<sup>+</sup> cations in 18-crown-6 ether mediated crystallization of EMT, MAZ and SOD aluminosilicate zeolites*. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, volume 105, pages 165–172. Elsevier, 1997.
- [30] A. Čižmek, B. Subotica, D. Kralj, V. Babić-Ivančić, and A. Tonejc. *The influence of gel properties on the kinetics of crystallization and particulate properties of MFI-type zeolites. I. The influence of time and temperature of gel ageing on the particulate properties of silicalite-1 microcrystals*. *Microporous Materials*, 12(4-6) :267–280, 1997.
- [31] W. Loewenstein. *The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates*. *American Mineralogist : Journal of Earth and Planetary Materials*, 39(1-2) :92–96, 1954.
- [32] M. R. Apelian, A. S. Fung, G. J. Kennedy, and T. F. Degnan. *Dealumination of zeolite  $\beta$  via dicarboxylic acid treatment*. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(41) :16577–16583, 1996.
- [33] J. Datka, W. Kolidziejewski, J. Klinowski, and B. Sulikowski. *Dealumination of zeolite Y by H<sub>4</sub> EDTA*. *Catalysis letters*, 19(2) :159–165, 1993.

- [34] T. Armaroli, L. Simon, M. Digne, T. Montanari, M. Bevilacqua, V. Valtchev, J. Patarin, and G. Busca. *Effects of crystal size and Si/Al ratio on the surface properties of H-ZSM-5 zeolites*. Applied Catalysis A : General, 306 :78–84, 2006.
- [35] C. Beauvais, A. Boutin, and A. H. Fuchs. *Adsorption of water in zeolite sodium-faujasite : A molecular simulation study*. Comptes Rendus Chimie, 8(3-4) :485–490, 2005.
- [36] J. Dêdeček, V. Gabova, and B. Wichterlova. *The effect of dealumination on the Al distribution in pentasil ring zeolites*. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, volume 142, pages 1817–1824. Elsevier, 2002.
- [37] J. Kornatowski. *Growth of large crystals of ZSM-5 zeolite*. Zeolites, 8(1) :77–78, 1988.
- [38] J. J. Pluth and J. V. Smith. *Accurate redetermination of crystal structure of dehydrated zeolite A. Absence of near zero coordination of sodium. Refinement of silicon, aluminum-ordered superstructure*. Journal of the American Chemical Society, 102(14) :4704–4708, 1980.
- [39] IZA, <http://asia.iza-structure.org/IZA-SC/SBUList.html>.
- [40] IZA, <http://asia.iza-structure.org/IZA-SC/CBUList.html>.
- [41] J. Rouquerol, D. Avnir, C. Fairbridge, D. Everett, J. Haynes, N. Pernicone, J. Ramsay, K. Sing, K. Unger et al. *Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)*. Pure and applied chemistry, 66(8) :1739, 1994.
- [42] S. M. Auerbach, K. A. Carrado, and P. K. Dutta. *Handbook of zeolite science and technology*. CRC press, 2003.
- [43] R. Barrer. *Chemical nomenclature and formulation of compositions of synthetic and natural zeolites*. Pure Appl. Chem, 51(5) :1091–1100, 1979.
- [44] IZA, <http://asia.iza-structure.org>.
- [45] IZA, <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/ftctable.php>.
- [46] S. Farooq, D. Ruthven, and H. Boniface. *Numerical simulation of a pressure swing adsorption oxygen unit*. Chemical Engineering Science, 44(12) :2809–2816, 1989.
- [47] K. Tanabe and W. F. Hölderich. *Industrial application of solid acid–base catalysts*. Applied Catalysis A : General, 181(2) :399–434, 1999.
- [48] C. J. Rhodes. *Properties and applications of zeolites*. Science progress, 93(3) :223–284, 2010.
- [49] H. Upadek, B. Kottwitz, and B. Schreck. *Zeolites and novel silicates as raw materials for detergents*. Tenside Surfactants Detergents, 33(5) :385–392, 1996.
- [50] M. Misono and N. Nojiri. *Recent progress in catalytic technology in Japan*. Applied catalysis, 64 :1–30, 1990.
- [51] W. Hölderich. *New reactions in various fields and production of specialty chemicals*. Studies in Surface Science and Catalysis, 75 :127–163, 1993.
- [52] A. A. Tomlinson. *Modern zeolites : structure and function in detergents and petrochemicals*, volume 3. Trans Tech Publication, 1998.

- [53] S. Velu, C. Song, M. H. Engelhard, and Y.-H. Chin. *Adsorptive removal of organic sulfur compounds from jet fuel over K-exchanged NiY zeolites prepared by impregnation and ion exchange*. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(15) :5740–5749, 2005.
- [54] K. Sahner, G. Hagen, D. Schönauer, S. Reiß, and R. Moos. *Zeolites—Versatile materials for gas sensors*. *Solid State Ionics*, 179(40) :2416–2423, 2008.
- [55] K. Ramesh and D. D. Reddy. *Zeolites and their potential uses in agriculture*. *Advances in agronomy*, 113 :219–241, 2011.
- [56] W. Jia and S. Murad. *Molecular dynamics simulations of gas separations using faujasite-type zeolite membranes*. *The Journal of chemical physics*, 120(10) :4877–4885, 2004.
- [57] W. H. Baur. *On the cation and water positions in faujasite*. *American Mineralogist : Journal of Earth and Planetary Materials*, 49(5-6) :697–704, 1964.
- [58] G. H. Köhl. *Crystallization of low-silica faujasite (SiO<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.0)*. *Zeolites*, 7(5) :451–457, 1987.
- [59] H. v. Bekkum, J. Jansen, and E. Flanigen. *Introduction to zeolite science and practice*. 1991.
- [60] D. Plant, G. Maurin, I. Deroche, L. Gaberova, and P. L. Llewellyn. *CO<sub>2</sub> adsorption in alkali cation exchanged Y faujasites : a quantum chemical study compared to experiments*. *Chemical physics letters*, 426(4-6) :387–392, 2006.
- [61] G. Maurin, D. Plant, F. Henn, and R. G. Bell. *Cation migration upon adsorption of methanol in NaY and NaX faujasite systems : A molecular dynamics approach*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(37) :18447–18454, 2006.
- [62] C. Beauvais, X. Guerrault, F.-X. Coudert, A. Boutin, and A. H. Fuchs. *Distribution of sodium cations in faujasite-type zeolite : a canonical parallel tempering simulation study*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(1) :399–404, 2004.
- [63] T. Frising and P. Leflaive. *Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites : A review*. *Microporous and Mesoporous materials*, 114(1-3) :27–63, 2008.
- [64] N. D. Hutson and R. T. Yang. *Structural effects on adsorption of atmospheric gases in mixed Li, Ag-X-zeolite*. *AIChE journal*, 46(11) :2305–2317, 2000.
- [65] D. H. Olson. *Reinvestigation of the crystal structure of the zeolite hydrated NaX*. *The Journal of Physical Chemistry*, 74(14) :2758–2764, 1970.
- [66] G. Eulenberger, D. P. Shoemaker, and J. Keil. *Crystal structures of hydrated and dehydrated synthetic zeolites with faujasite aluminosilicate frameworks. I. The dehydrated sodium, potassium, and silver forms*. *The Journal of Physical Chemistry*, 71(6) :1812–1819, 1967.
- [67] J. J. Van Dun, K. Dhaeze, W. J. Mortier, and D. E. Vaughan. *The influence of isomorphous substitution on the cation distribution in faujasite-type zeolites ; the structures of dehydrated Na-LZ210 and hydrated KGaY*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 50(5) :469–477, 1989.
- [68] J. Plevert, F. Di Renzo, F. Fajula, and G. Chiari. *Structure of dehydrated zeolite Li-LSX by neutron diffraction : evidence for a low-temperature orthorhombic faujasite*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(49) :10340–10346, 1997.

- [69] C. J. Heard, L. Grajciar, and P. Nachtigall. *The effect of water on the validity of Löwenstein's rule*. *Chemical science*, 10(22) :5705–5711, 2019.
- [70] G. Marra, A. Fitch, A. Zecchina, G. Ricciardi, M. Salvalaggio, S. Bordiga, and C. Lamberti. *Cation location in dehydrated Na- Rb- Y zeolite : an XRD and IR study*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(50) :10653–10660, 1997.
- [71] P. Norby, F. I. Poshni, A. F. Gualtieri, J. C. Hanson, and C. P. Grey. *Cation Migration in Zeolites : An in Situ Powder Diffraction and MAS NMR Study of the Structure of Zeolite Cs (Na)- Y during Dehydration*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(5) :839–856, 1998.



# Chapitre 2

## Méthodes de simulation à l'échelle atomique

### Contents

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>25</b>
<b>2.2</b>	<b>Méthodes de Simulation classique</b>	<b>25</b>
2.2.1	Énergie potentielle pour le couple adsorbat/adsorbant	25
2.2.1.1	Contributions intramoléculaires	26
2.2.1.2	Contributions intermoléculaires	29
2.2.2	Techniques pour le calcul des interactions à longue portée	31
2.2.2.1	Conditions aux limites périodiques	31
2.2.2.2	Troncature de l'interaction	33
2.2.2.3	Méthodes de sommation d'Ewald	34
2.2.3	Minimisation d'énergie par l'approche de mécanique moléculaire	34
2.2.3.1	Méthode de la descente du gradient	35
2.2.3.2	Méthode du gradient conjugué	36
2.2.3.3	Méthode de Newton-Raphson	37
2.2.4	Monte Carlo	39
2.2.4.1	Ensemble canonique	39
2.2.4.2	Ensemble isobare-isotherme	41
2.2.4.3	Ensemble grand canonique	42
2.2.4.4	Ensemble de Gibbs	43
2.2.4.5	Méthode Monte Carlo Configurationnelle Biaisé	45
<b>2.3</b>	<b>Méthodes de Simulation quantique</b>	<b>47</b>
2.3.1	Approximation de Born-Oppenheimer	47
2.3.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité	48
2.3.2.1	Fonctionnelles d'échange et de corrélation	49
2.3.2.2	Forces dispersives : corrections et fonctionnelles	50
2.3.2.3	Base d'ondes planes	52
2.3.2.4	Méthode des pseudo orbitales	53
2.3.2.5	Méthode des ondes augmentées par projecteurs	53
<b>2.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>54</b>

---

## 2.1 Introduction

L'évolution considérable de la puissance du calcul des machines qui double quasiment tous les deux ans suivant la loi empirique de Moore [1] associée au développement fulgurant des méthodes numériques, et des logiciels de calcul, a donné naissance à une physique et une chimie dites numériques. Cette science sur ordinateurs a prouvé son utilité, elle est non seulement capable de valider et interpréter les résultats expérimentaux, mais aussi de caractériser, simuler et prédire certaines propriétés, par exemple celles du transport ou d'adsorption. Ainsi, l'outil numérique est devenu incontournable et permet de compléter les résultats obtenus expérimentalement.

Dans ce chapitre, nous allons aborder les méthodes utilisées durant ce travail de thèse. Le point commun à toutes ces méthodes est une description à l'échelle atomique du système étudié. Deux grandes familles peuvent être définies. Tout d'abord les méthodes dites classiques qui sont basées sur la connaissance des paramètres d'un champ de force à savoir la **Mécanique Moléculaire (MM)** et **le Monte Carlo (MC)**. L'autre famille de méthodes est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger, comme **la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)**.

## 2.2 Méthodes de Simulation classique

### 2.2.1 Énergie potentielle pour le couple adsorbat/adsorbant

Pour les méthodes classiques, il est nécessaire de décrire les interactions mises en jeu entre le couple adsorbat/adsorbant au cours de l'adsorption. Pour cela, on fait appel aux paramètres de champ de force qui représentent un ensemble homogène de constantes d'origine empirique, ou bien extraites des calculs *ab-initio* qui reproduisent minutieusement les interactions dites verticales (adsorbat-adsorbant) et latérales (adsorbat-adsorbat et adsorbant-adsorbant).

Bien entendu, la partie onéreuse en temps de calcul est celle qui correspond à la contribution électronique reposant sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ainsi, le fait d'approximer la Surface d'Énergie Potentielle (PES) au voisinage de l'équilibre par rapport aux coordonnées internes (distance, angle, rotation) permet de déduire une expression de la fonction d'énergie potentielle qui simule le mieux possible la vraie PES du système. Certes, cette stratégie ne prend en compte qu'implicitement l'information sur les électrons de valence. Ceci se traduit par une perte au niveau de la réactivité chimique et/ou du transfert électronique entre adsorbat et adsorbant, mais en contrepartie, permet d'économiser énormément de temps de calcul. La construction et la qualité du champ de force développé dépend de sa forme analytique, de la topologie du système en question, et de la nature des liaisons mises en jeu. Ceci explique la disponibilité de plusieurs champs de force relatifs aux différents domaines d'application. On invoquera à la fin de cette partie quelques exemples de champs de force spécifiques à la faujasite avec différents adsorbats.

Généralement, l'énergie potentielle du couple adsorbat/adsorbant contient deux contributions : intramoléculaire et intermoléculaire. L'expression générale s'écrit comme :

$$E_{totale} = E_{intramoléculaire} + E_{intermoléculaire} \quad (2.1)$$

Dans la partie qui suit, chaque contribution va être présentée séparément.

### 2.2.1.1 Contributions intramoléculaires

Les interactions intramoléculaires sont de nature liante, c'est-à-dire, qu'elles se manifestent entre les atomes liés par une ou plusieurs liaisons covalentes au sein de la même molécule. Ces interactions sont responsables de la stabilité, de la rigidité et/ou de la flexibilité intrinsèque de l'adsorbat ou de l'adsorbant durant l'adsorption. Puisque la configuration change selon plusieurs coordonnées internes (distance interatomique, angle entre deux liaisons, angle de torsion) selon la figure 2.1, l'interaction intramoléculaire contient elle-même quatre contributions, dont l'expression est :

$$E_{\text{intramolécule}} = E_{\text{élongation}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{core-shell}} \quad (2.2)$$

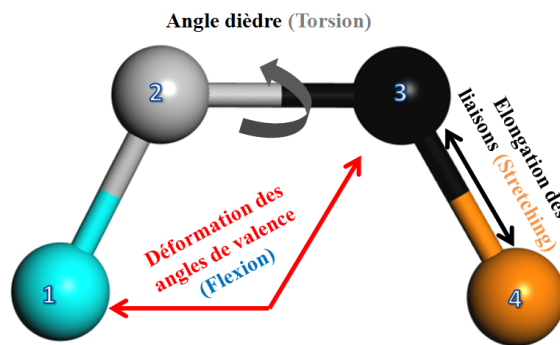


FIGURE 2.1 – Schématisation des différentes contributions intramoléculaires où les atomes 1,2,3,4 sont représentés par des sphères colorées et les liaisons par des traits.

$E_{\text{élongation}}$  : contribution à deux corps, dont l'énergie est associée à l'élongation d'une liaison par rapport à sa distance d'équilibre, par exemple, sur la figure 2.1, entre les atomes 3 et 4. Selon l'ordre de développement du potentiel, on trouve différentes formes pour modéliser cette élongation, le plus simple est la forme harmonique, qui s'écrit par une sommation des termes quadratiques qui porte sur toutes les liaisons du système étudié :

$$E_{\text{élongation}} = \frac{1}{2} \sum_i K_{r,i} (r_i - r_{0,i})^2 \quad (2.3)$$

Avec :

$r_i$  : distance entre les atomes liés exprimée en Å.

$r_{0,i}$  : distance d'équilibre pour la liaison  $i$  exprimée en Å

$K_{r,i}$  : constante de force d'élongation de la liaison  $i$ . Elle s'exprime en  $\text{kJ.mol}^{-1} \cdot \text{Å}^{-2}$  ou  $\text{kcal.mol}^{-1} \cdot \text{Å}^{-2}$

Si l'on tient compte de l'énergie de dissociation à longue portée, le potentiel de Morse (figure 2.2) est le meilleur candidat dont l'énergie s'écrit sous la forme :

$$E_{\text{élongation}} = \sum_i D_{i,e} [1 - e^{-\alpha(r_i - r_{0,i})}]^2 \quad (2.4)$$

Avec :

$r_i$  : distance entre les atomes liés exprimée en Å

$r_{0,i}$  : distance d'équilibre pour la liaison  $i$  exprimée en Å

$D_{i,e}$  : profondeur du potentiel et qui représente l'énergie de dissociation.

$\alpha = \sqrt{\frac{K_e}{D_e}}$  : paramètre mathématique qui contrôle la vibration de liaison avec  $K_e$  une constante de la force au minimum du potentiel.

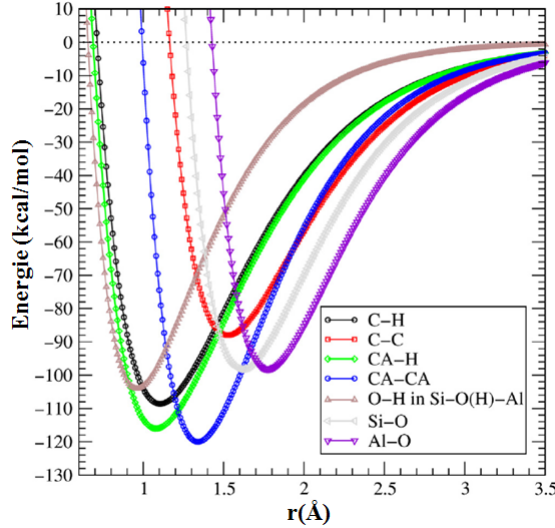


FIGURE 2.2 – Représentation du potentiel de Morse pour différentes liaisons [2].

$E_{\text{angle}}$  : contribution à 3 corps qui a été développée pour pouvoir relaxer la charpente, et qui est associée à la déformation angulaire par rapport aux angles de valence standards (figure 2.1 entre les atomes 1, 2, et 3). En l'occurrence, dans le cas de la faujasite, ces deux séries d'atomes représentent les liaisons Si-O-T avec T(Al,Si). Qui est également modélisée de façon standard par un potentiel harmonique exprimé par une sommation de termes quadratiques, comme le montre l'équation suivante :

$$E_{\text{torsion}} = \sum_{i,j,k} K_{\theta,i,j,k} (\theta_{i,j,k} - \theta_{0,i,j,k})^2 \quad (2.5)$$

avec :

$\theta_{i,j,k}$  : l'angle de valence séparant les atomes  $i$ ,  $j$  et  $k$  (figure 2.3) exprimé en degrés

$\theta_{0,i,j,k}$  : l'angle de valence d'équilibre séparant les mêmes atomes  $i$ ,  $j$  et  $k$  exprimé en degrés

$K_{\theta,i,j,k}$  : la constante de force de déformation angulaire. Elle s'exprime en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-2}$  ou  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-2}$

$E_{\text{torsion}}$  : terme à 4 corps qui correspond à l'énergie de torsion diédrale, qui concerne la rotation de l'angle  $\phi_{1,2,3,4}$  (figure 2.4) entre les plans P1 et P2 définis par les atomes 1-2-3 et 2-3-4 respectivement. Pour le modéliser, plusieurs champs de forces utilisent une série de Fourier à 3 termes afin de rendre compte du potentiel d'interaction 1-4, dont l'expression s'écrit :

$$E_{\text{angle}} = \sum_i V_{n,i} (1 + \cos(n'_i \phi_i - \phi_{0,i})) \quad (2.6)$$

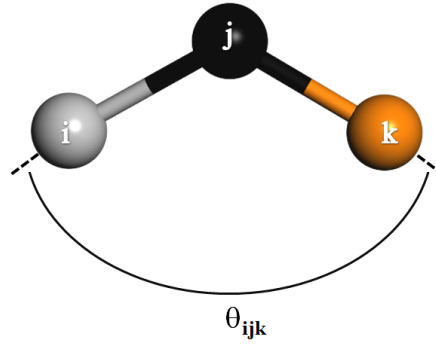


FIGURE 2.3 – Représentation de l’angle de valence entre les atomes i, j et k.

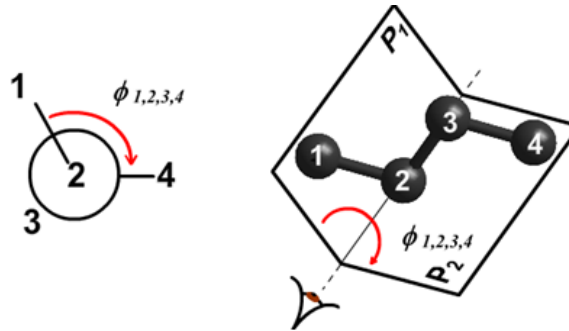


FIGURE 2.4 – Représentation conventionnelle de Neumann vue de 2 vers 3.

Avec :

$\phi_i$  : angle dièdre considéré exprimé en degrés

$\phi_{0,i}$  : angle de phase exprimé en degrés

$n_i$  : périodicité de la rotation (ordre de la série de Fourier). Souvent,  $n = 1, 2, 3$  ou  $4$ .

$V_{n,i}$  : la constante de torsion, elle s’exprime en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ou  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ces paramètres ( $\phi_{0,i}$ ,  $n_i$  et  $V_{n,i}$ ) dépendent de la nature de la liaison et de celle des atomes liés.

$E_{\text{core-shell}}$  : contribution intra-atomique, qui a été développée par [3], afin de reproduire les propriétés diélectriques des polymorphes de quartz, et qui est transférable aux zéolithes et à d’autres matériaux siliciques. C’est un terme qui est associé à la polarisabilité atomique des solides de caractère ionique, comme dans le cas de l’oxygène dans une charpente zéolithique. Dans ce modèle (figure 2.5) l’atome d’oxygène réalise le couplage d’une entité chargée positivement qu’on appelle *core* (noyau + les électrons de cœur) lié à un *shell* de masse nulle et chargé négativement (les électrons de valence) par un ressort de constante de raideur  $k$ . L’expression mathématique de ce couplage s’écrit comme :

$$E_{\text{core-shell}} = k(r_{\text{core}} - r_{\text{shell}})^2 \quad (2.7)$$

Avec  $k$  une constante de force exprimée en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-2}$  ou  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-2}$ , tandis que,  $r_{\text{core}}$  et  $r_{\text{shell}}$  représentent respectivement le rayon du *core* et du *shell*.

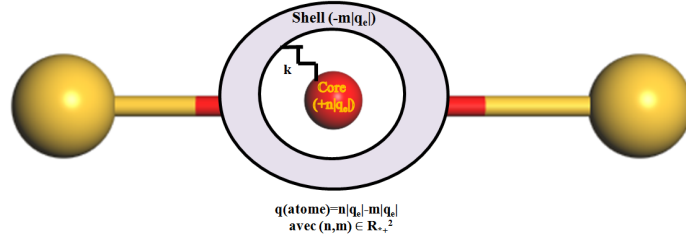


FIGURE 2.5 – Représentation schématique du modèle *core-shell* pour un atome polarisable.

### 2.2.1.2 Contributions intermoléculaires

Après avoir décrit les principales interactions intramoléculaires responsables de la stabilité et la flexibilité de l'adsorbat et l'adsorbant séparément, il est temps d'entamer une description de la contribution intermoléculaire qui est responsable de la condensation des fluides sur les surfaces. Ces interactions ont lieu entre les systèmes non liés chimiquement (y compris les atomes non liés de la même molécule), dont la nature de la force de liaison peut être attractive et/ou répulsive. On cite principalement les interactions de Van der Waals et de polarisation qui se produisent quel que soit le couple adsorbat/adsorbant, par conséquent, elles peuvent être considérées comme des interactions non spécifiques. À l'inverse, l'interaction coulombienne, et l'interaction hydrogène sont classées comme des interactions spécifiques, car la première ne se produit que dans le cas où se manifestent des charges électrostatiques, alors que la deuxième implique la présence d'un atome d'hydrogène près d'un atome très électronégatif comme l'oxygène, l'azote, ou le fluor. L'expression générale du potentiel intermoléculaire peut s'écrire comme :

$$E_{\text{intermoléculaire}} = E_{VdW} + E_{\text{répulsive}} + E_{\text{polarisation}} + E_{\text{électrostatique}} + E_{\text{hydrogène}} \quad (2.8)$$

La partie suivante contient des explications générales et non exhaustives de chaque terme et leur rôle au cours de l'adsorption.

$E_{VdW}$  : contribution attractive, associée aux interactions de faibles intensités qui agissent à longue portée entre les multipôles (induits et/ou permanents), dont l'expression générale va jusqu'à l'interaction dipôle-octopôle s'écrit comme :

$$E_{VdW} = -\frac{A}{r^6} - \frac{B}{r^8} - \frac{C}{r^{10}} \quad (2.9)$$

où  $r$  est la distance entre l'adsorbat et l'adsorbant exprimée en Å, tandis que,  $A$ ,  $B$ , et  $C$  sont des constantes caractéristiques du couple adsorbat-adsorbant.

Le premier terme en  $r^{-6}$  dans l'équation 2.9 décrit les interactions dipôle-dipôle, le deuxième en  $r^{-8}$  décrit l'interaction dipôle-quadrupôle en cas d'adsorbats avec un moment quadripolaire (où les barycentres des charges positives et négatives coïncident) comme dans les molécules  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{F}_2$  [4]. Le troisième terme en  $r^{-10}$  décrit le couple d'interaction quadripôle-quadripôle et dipôle-octopôle comme pour le cas du méthane [5], [6] et [7].

$E_{\text{répulsive}}$  : contribution répulsive, associée à l'interaction à très courte distance entre l'adsorbat et d'adsorbant due à la superposition des nuages électroniques qui peut s'expliquer par le principe d'exclusion de Pauli [8]. Ce principe interdit la coexistence de deux fermions (généralement deux électrons) dans le même état quantique. Cette contribution est le plus

souvent modélisée par une fonction exponentielle de Born–Mayer [9] (l’expression 2.10), ou tout simplement par un terme en  $r^{-12}$  (l’expression 2.11) :

$$E_{répulsive} = B.e^{-br} \quad (2.10)$$

ou :

$$E_{répulsive} = \frac{B}{r^{12}} \quad (2.11)$$

avec B, et b des constantes caractéristiques du couple adsorbat-adsorbant. En outre, il existe des formes de potentiels hybrides qui regroupent les deux contributions attractive et répulsive dans la même fonction, notamment, le potentiel le plus célèbre de Lennard-Jones (LJ) 12-6 (figure 2.6). Ce dernier peut se définir par trois expressions mathématiquement différentes, mais physiquement équivalentes :

$$E_{LJ} = \frac{B}{r_{ij}^{12}} - \frac{A}{r_{ij}^6} \quad (2.12)$$

$$E_{LJ} = \epsilon_{ij} \left( \left( \frac{r_{e,ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_{e,ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (2.13)$$

$$E_{LJ} = 4\epsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (2.14)$$

$\epsilon_{ij}$  représente l’énergie du système à la position d’équilibre (l’énergie minimale),  $\sigma_{ij}$  et  $r_{e,ij}$  représentent le diamètre de collision (la distance pour laquelle l’énergie s’annule) et la distance à laquelle l’énergie du système est minimale ( $r = r_{e,ij} = 2^{1/6} \times \sigma_{ij}$ ) respectivement (figure 2.6). Les paramètres  $\epsilon_{ij}$ ,  $\sigma_{ij}$ , et  $r_{e,ij}$  sont spécifiques à chaque couple adsorbat/adsorbant. Cependant, ils sont souvent présentés pour chaque particule (atome, ion. . .) séparément. Pour le couple adsorbat/adsorbant, ils sont généralement calculés suivant les règles de combinaison de Lorentz-Berthelot exprimées par :

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (2.15)$$

et

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (2.16)$$

D’autre part, le potentiel de Buckingham est une autre forme possible qui permet de décrire l’interaction dispersion-répulsion, dont l’expression s’écrit :

$$E_{buck} = B.e^{-br} - \frac{A}{r^6} \quad (2.17)$$

**$E_{polarisation}$**  : cette contribution est le résultat de la redistribution de la densité de charge de l’adsorbat sous l’effet du champ électrique local créée par l’adsorbant [10], son expression mathématique générale s’écrit comme :

$$E_{polarisation} = -\frac{1}{2} \sum_i \mu_i E_i^0 = -\frac{1}{2} \sum_i \alpha_i E_i E_i^0 \quad (2.18)$$

$E_i$  représente le champ électrique total créée par l’adsorbant,  $E_i^0$  le champ électrique local sur l’atome dû aux atomes de voisinage et  $\mu_i$  le moment dipolaire induit de l’adsorbat. Ce dernier est relié au tenseur de polarisabilité  $\alpha_i$  de l’adsorbat par la relation suivante :

$$\mu_i = \alpha_i E_i \quad (2.19)$$

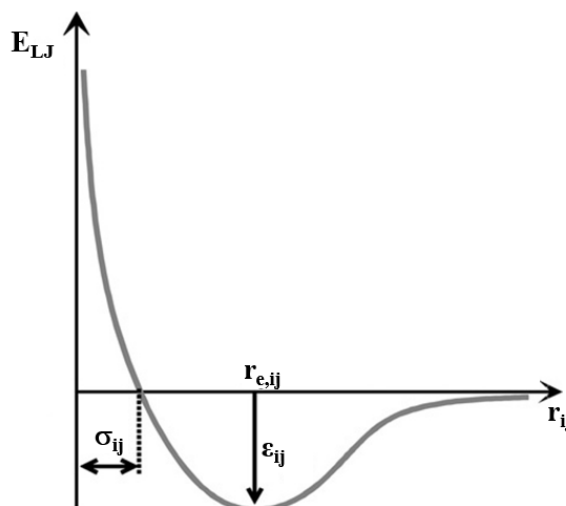


FIGURE 2.6 – Représentation graphique du potentiel de Lennard-Jonnes.

$E_{\text{électrostatique}}$  : contribution à longue portée, qui est associée à l'interaction entre les charges électriques. Elle est calculée par la loi du Coulomb :

$$E_{\text{électrostatique}} = \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.20)$$

$q_i$  et  $q_j$  sont les charges des particules  $i$  et  $j$  respectivement,  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide, et  $r_{ij}$  la distance séparant les particules.

$E_{\text{hydrogène}}$  : La liaison hydrogène est essentiellement de type électrostatique, pour au moins 2/3 de l'énergie de liaison. Elle implique spécifiquement et uniquement les atomes d'hydrogène dont la très petite taille et la tendance à se polariser positivement permettent une interaction assez intense avec les atomes électronégatifs voisins, dont l'énergie est généralement comprise entre 10 et 40  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La liaison hydrogène est plus forte que les liaisons de Van der Waals (1 à 4  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), mais largement plus faible que les liaisons covalentes (100 à 800  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

## 2.2.2 Techniques pour le calcul des interactions à longue portée

Dans cette partie, nous présentons quelques techniques numériques utilisées afin de surmonter les difficultés et les contraintes imposées sur les simulations, comme les effets de bord (l'effet de taille) et l'effet de l'application du rayon de coupure sur les interactions à longue portée, notamment pour les interactions électrostatiques. Ces techniques seront utilisées pour les méthodes classiques et pour les méthodes *ab-initio*.

### 2.2.2.1 Conditions aux limites périodiques

L'un des objectifs principaux de la simulation moléculaire est de calculer les observables macroscopiques du système à étudier à l'équilibre, mais il reste quelques contraintes qui empêchent les résultats des calculs d'être suffisamment représentatifs par rapport à l'expérience. On pense en particulier à la limite de la capacité calculatoire des machines sur des



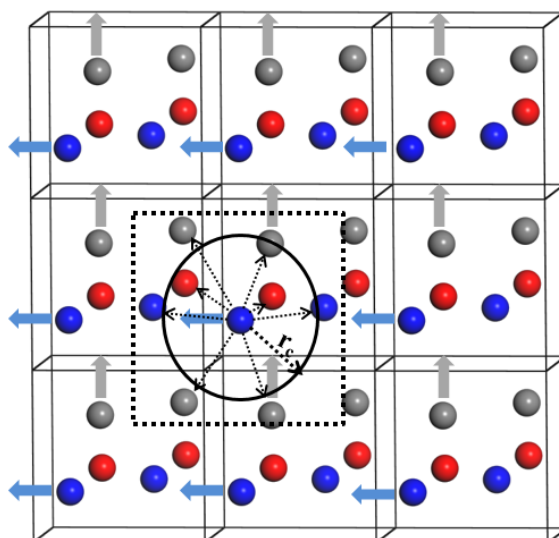


FIGURE 2.7 – Représentation schématique des conditions aux limites périodiques.

systèmes dont la taille varie de quelques centaines pour les calculs quantiques à quelques millions d'atomes pour les calculs classiques. Cela implique que les résultats obtenus pour ces tailles sont statistiquement loin de la limite thermodynamiques obtenues lorsque le nombre de particules est de l'ordre de  $\approx 10^{23}$  dans une mole de matière.

La deuxième difficulté, de nature fondamentale, est celle de la taille de l'échantillon macroscopique où les phénomènes de volume sont prépondérants du fait de la présence de la majorité des particules à l'intérieur du volume. Au contraire, pour systèmes simulés la taille est nanométrique, donc les effets de surfaces ne sont plus négligeables [11] du fait de la présence d'un nombre important de particules au niveau de la surface par rapport au nombre total de particules.

Afin de simuler le comportement volumique et surmonter ces obstacles, on applique des conditions aux limites périodiques, dont le principe est de considérer une boîte de simulation avec  $N$  particules qui se réplique à l'infini dans toutes les directions spatiales. Les nouvelles boîtes sont appelées "boîtes images", tandis que la boîte principale est appelé "boîte primitive" qui correspond à la maille élémentaire de l'adsorbant. Le principe est schématisé sur la figure 2.7.

Une fois que les particules (exemple les sphères bleues ou grises) quittent la boîte principale (la maille), elles sont instantanément remplacées par leurs images sur le côté opposé de la même boîte. Par conséquent, chaque particule de la boîte primitive interagit non pas seulement avec les  $(N-1)$  particules de la même boîte, mais également avec toutes les particules dans les boîtes images. Dans ce cas, l'expression générale de l'énergie d'interaction intermoléculaire totale s'écrit :

$$E_{inter-totale} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,v} E_{intermoléculaire}(|\vec{r}_{ij} + \vec{v}(a,b,c)L|) \quad (2.21)$$

où  $L$  la taille de la boîte primitive, et  $\vec{v}(a,b,c)$  un vecteur arbitraire avec  $a, b, c$  des entiers qui localisent les boîtes images du système. Par convention le vecteur  $v(0,0,0)$  représente la boîte primitive.

$E_{\text{intermoléculaire}}$  : représente la contribution intermoléculaire (figure 2.8). Cette approximation a un prix sur nos calculs qu'on discutera dans la section suivante.

### 2.2.2.2 Troncature de l'interaction

L'application des Conditions aux Limites Périodiques (CLP) élimine le problème des effets de bords, mais en revanche, multiplie la taille du système à l'infini, ce qui implique une infinité d'interactions de paire (l'expression 2.21). Ainsi, il apparaît des corrélations non physiques comme montré dans les travaux de [12]. Ces derniers ont mis en évidence une erreur systématique dans les prédictions obtenues par simulation MC et de dynamique moléculaire sur des fluides denses, due à l'anisotropie de la fonction de distribution radiale  $g(r)$ .

L'interaction va donc être tronquée à une distance donnée pour surmonter ce problème. Cette troncature est faite soit de manière sphérique ou par la convention d'image minimum. La troncature sphérique permet de considérer une sphère de rayon " $r_c$ " appelé communément rayon de coupure (typiquement entre 8-12 Å). Cette sphère est centrée sur la particule à considérer. En ce qui concerne cette méthode, il existe deux façons possibles pour tronquer l'interaction. La plus simple propose que le potentiel s'annule au-delà de  $r_c$ , dont l'expression peut s'écrire comme :

$$E_{\text{inter}}^{\text{tronquée}}(r) = \begin{cases} E_{\text{intermoléculaire}}(r) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (2.22a)$$

$$(2.22b)$$

Il faut être vigilant dans l'application de cette troncature pour les calculs de dynamique moléculaire, car il peut résulter des erreurs sur le potentiel intermoléculaire dues à la discontinuité à la position  $r_c$ . Au contraire dans les calculs MC, Cette stratégie est tolérable, mais en conjonction avec les méthodes de sommation d'Ewald (voir 2.2.2.3) pour le calcul des contributions à longue portée sensible à cette coupure, notamment, l'interaction électrostatique.

Cette façon de procéder n'est pas valide pour les calculs MD, car il en résulte une contribution divergente à la pression dont l'expression est proportionnel à  $r_c^{-n}$ . Cette divergence peut fausser largement les propriétés thermodynamiques du système comme prouvé par Smit *et al.* [13] qui ont montré que le caractère critique du système (température et pression critiques) sont modifiés en appliquant cette coupure. Pour contourner cela, ils ont proposé une correction constante  $E_{\text{intermoléculaire}}^{\text{tail}}(r_c)$  à l'expression du potentiel, qu'on peut exprimer de la manière suivante :

$$E_{\text{inter}}^{\text{tronquée}}(r) = \begin{cases} E_{\text{intermoléculaire}}(r) - E_{\text{intermoléculaire}}^{\text{tail}}(r_c) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (2.23a)$$

$$(2.23b)$$

La deuxième stratégie de troncature possible est celle qu'on appelle la convention d'image minimum (Minimum Image Convention), où l'on considère une boîte fictive centrée sur la particule, dont la distance de coupure maximum doit être inférieure à la moitié de la taille de la boîte. Ceci va impliquer que la particule n'entre pas en interaction avec ses images dans les boîtes voisines (figure 2.7).

Ainsi, la réduction du nombre d'interactions rend les calculs techniquement faisables, mais fait perdre de l'information sur les interactions à longue portée. C'est pourquoi l'on applique les méthodes de sommation d'Ewald.

### 2.2.2.3 Méthodes de sommation d'Ewald

Les méthodes de sommation d'Ewald ont été introduites en 1921 par [14] pour calculer correctement les interactions à longues portées dans les systèmes périodiques avec un potentiel tronqué. Notamment la contribution électrostatique dont l'expression peut s'écrire pour un système de N particules avec une maille cubique de taille L et de volume V :

$$E_{\text{électrostatique}} = \frac{1}{2} \sum'_v \sum_i^N \sum_j^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_{ij,v}|} \quad (2.24)$$

avec  $|\vec{r}_{ij,v}| = |\vec{r}_{ij} + v(a, b, c)L| = |\vec{r}_i - \vec{r}_j + aL\vec{x} + bL\vec{y} + cL\vec{z}|$  la distance interparticulaire,  $v(a, b, c)$  le vecteur qui caractérise chaque boîte du système (par convention  $v(0, 0, 0)$  caractérise la boîte primitive), et le prime sur la sommation représente la somme d'interaction sur toutes les boîtes images  $v$  et sur toutes les particules  $i$  et  $j$ . Cette méthode propose de décomposer la série de l'expression 2.24 en deux séries qui convergent rapidement, plus une constante donnée par les expressions :

$$E_{\text{electro}}^{\text{Ewald}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \sum_v \frac{q_i q_j \text{erfc}(\alpha |\vec{r}_{ij,v}|)}{|\vec{r}_{ij,v}|} + \frac{1}{2\pi V} \sum_{i,j}^N q_i q_j \sum_{m \neq 0} \frac{e^{-(\frac{m\pi}{\alpha})^2 + 2mi\pi(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}}{m^2} - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_i^N q_i^2 \quad (2.25)$$

avec  $\vec{m}(i, j, k)$  un vecteur de l'espace réciproque, et  $\text{erfc}(r) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^r \exp(-u^2) du$  qui représente la fonction d'erreur complémentaire [15].

L'interprétation physique de cette décomposition, est que pour un système électriquement neutre ( $\sum_i q_i = 0$ ), chaque charge ponctuelle est représentée dans l'espace réel par une distribution de charge gaussienne centrée sur la particule et de même intensité de charge, mais de signe opposé tel que  $\rho(r) = -\rho(q)$  (figure 2.8), avec  $\rho(r)$  donné par l'expression [16] :

$$\rho_i^{\text{Gauss}}(r) = q_i \alpha^3 \frac{\exp(-(\alpha r)^2)}{\sqrt{\pi^3}} \quad (2.26)$$

avec  $\alpha$  paramètre positif qui contrôle la largeur de la distribution. Ces distributions de charges introduites permettent un écrantage des interactions de longue portée entre les charges ponctuelles et leurs images. Par conséquent, les sommes dans l'expression 2.25 convergent rapidement. Pour contrebalancer l'effet des distributions gaussiennes introduites, d'autres distributions de charge sont introduites. Ces derniers sont de mêmes intensités, mais de signes opposés.

### 2.2.3 Minimisation d'énergie par l'approche de mécanique moléculaire

En classique, l'une des premières techniques de simulation moléculaire appliquée sur les zéolithes est celle de la MM. L'objectif de cette technique est la minimisation de l'énergie totale en utilisant un champ de force adapté au système. Le calcul de ce minimum n'est pas toujours trivial, car il faut s'assurer que le système ne soit pas dans un minimum local (figure 2.2.3). Du point de vue pratique, cette méthode est moins coûteuse en termes du temps de calcul. Il en résulte une conformation optimale, c'est-à-dire que les positions des atomes de la zéolithe correspondent à l'énergie la plus basse. Cette minimisation se fait à 0 K, c'est-à-dire

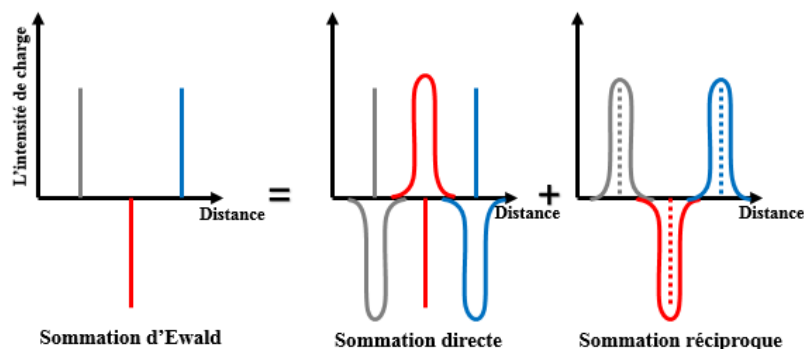


FIGURE 2.8 – Représentation schématique de la décomposition des interactions électrostatiques par la méthode d’Ewald [17].

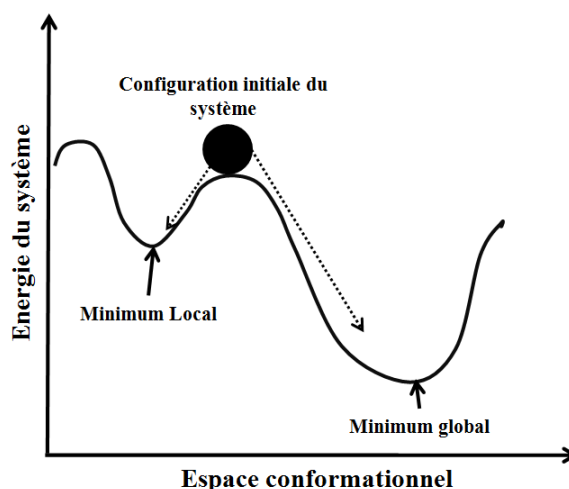


FIGURE 2.9 – Représentation de l’énergie potentielle dans l’espace conformationnel à une dimension.

que l’énergie libre calculée correspond à l’énergie interne. Alors, les résultats peuvent être utilisés pour faire une description qualitative et non quantitative, car pour  $T \neq 0$ , les effets d’entropie vont contribuer à la thermodynamique du système.

La MM est utilisée comme moyen d’optimisation de géométrie en se basant sur des algorithmes de minimisation usuels. Ce sont les mêmes algorithmes qui sont utilisés dans les calculs d’optimisation de géométrie quantique.

### 2.2.3.1 Méthode de la descente du gradient

C’est une méthode itérative considérée comme la plus simple dans l’analyse numérique, utilisée pour optimiser la géométrie d’un système en localisant le minimum de l’énergie potentielle. Les étapes à suivre dans cette méthode peuvent être présentées par l’organigramme 2.10 :

avec :

1. Donner une configuration initiale  $r_i$
2. Calculer l’énergie potentielle  $E(r_i)$  et son gradient  $\nabla E(r_i)$  dans la position initiale.

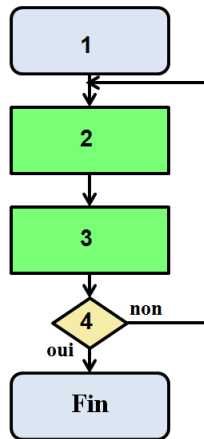


FIGURE 2.10 – Organigramme qui présente les différentes étapes de la méthode de la descente du gradient.

3. Générer une nouvelle position telle que  $r_{i+1} = r_i - \gamma_i \nabla E(r_i)$
4. Vérifier la convergence :
  - si oui, donc  $r_f = r_{i+1}$
  - si non, refaire la même chose pour la nouvelle position à partir de l'étape 2

Le paramètre  $\gamma$  est un facteur d'échelle ajustable [18], qui contrôle le déplacement de l'énergie potentielle vers le minimum (figure 2.12). La convergence est vérifiée en se basant sur les critères suivants :

- Le gradient :  $\|\nabla E(r_i)\| \approx 0$
- L'énergie :  $|E(r_i) - E(r_{i+1})| \approx 0$
- Le déplacement :  $|r_i - r_{i+1}| \approx 0$

Cependant, cette méthode souffre de quelques limitations telles que :

1. Une convergence très lente et le mauvais choix du paramètre  $\gamma$  peut faire rater le minimum.
2. Si on l'applique sur une fonction comme l'énergie potentielle, la minimisation peut finir sur un point d'équilibre instable.
3. La grande mémoire requise pour les systèmes de grande taille.

Pour répondre à cela, la méthode du gradient conjugué a été proposée.

### 2.2.3.2 Méthode du gradient conjugué

Cette méthode a été introduite pour la première fois en 1950 par Cornelius Lanczos, Eduard Stiefel et Magnus Hestenes [19], c'est une méthode itérative qui utilise l'histoire des itérations pour accélérer la convergence vers le minimum. L'algorithme à suivre dans cette méthode peut se résumer par l'organigramme comme suit :

avec :

1. Donner une configuration initiale  $r_i$

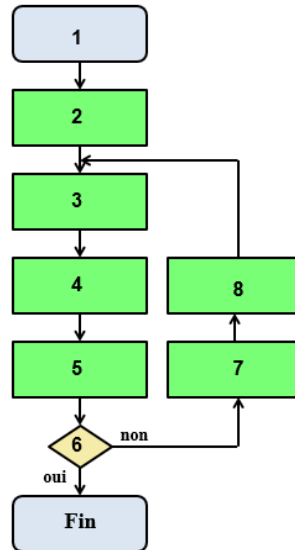


FIGURE 2.11 – Organigramme qui résume les étapes de la méthode du gradient conjugué.

2. Calculer l'énergie potentielle  $E(r_i)$  et son gradient  $\nabla E(r_i)$  dans la position initiale, et mettre  $F_i = -\nabla E(r_i)$  et  $g_i = F_i$ ,  $h_i = F_i$ , et  $\alpha = \alpha_i = \frac{r_i^T \times r_i}{h_i^T A r_i}$  où  $A$  est une matrice carrée symétrique définie positive.
3. Générer une nouvelle position telle que  $r_{i+1} = r_i + \alpha F_i$
4. Calculer le potentiel dans la nouvelle position  $E(r_{i+1})$
5. Vérifier la convergence telle que :
  - Si  $E(r_{i+1}) \geq E(r_i)$ , retourner de nouveau à l'étape 3, avec  $\alpha = \frac{\alpha}{2}$
  - Si  $|E(r_{i+1}) - E(r_i)| \leq \epsilon$ , arrêt du calcul ( $\epsilon$  est le critère de convergence)
6. Calculer le facteur d'échelle par une des méthodes :
  - $\gamma_i = \frac{(g_{i+1} - g_i) g_{i+1}}{g_i g_i}$  (Méthode de Polak-Ribierre)
  - $\gamma_i = \frac{(g_{i+1} + g_i) g_{i+1}}{g_i g_i}$  (Méthode de Fletcher-Reeves)
7. Poser  $g_{i+1} = -F_i$
8. Poser  $h_{i+1} = g_{i+1} + \gamma h_i$  et  $F_{i+1} = -h_{i+1}$

Cette méthode est instable, si le système est très loin du minimum. Il est généralement conseillé d'utiliser la méthode de la descente pour les premiers pas de la minimisation.

### 2.2.3.3 Méthode de Newton-Raphson

Pour un système à  $N$  particules, le meilleur scénario possible, si on utilise les méthodes basées sur le gradient, c'est d'avoir une convergence après  $N$  pas de minimisation. En revanche, la méthode de Newton-Raphson peut converger idéalement en un seul pas, en utilisant à la fois, le gradient pour déterminer la direction, et la dérivée seconde pour définir la courbure de la fonction de l'énergie potentielle. Puisque la matrice de la dérivée seconde complète définit la courbure dans chaque direction du gradient, cette dérivée seconde peut être multipliée par

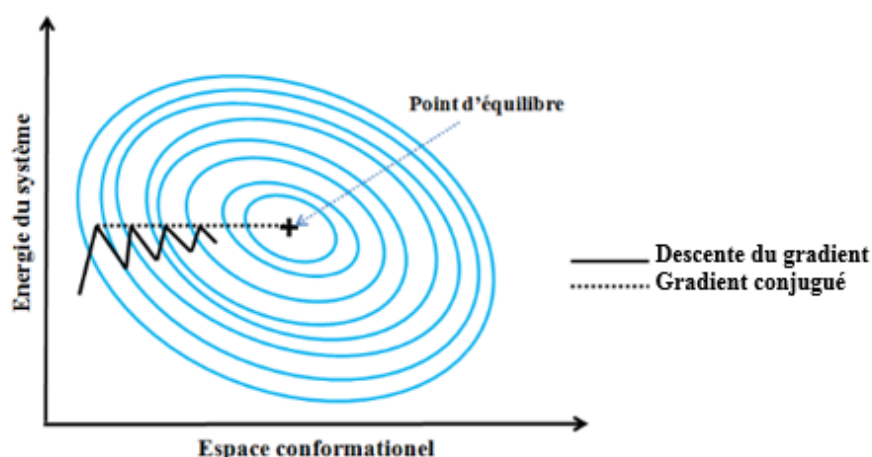


FIGURE 2.12 – Représentation schématique de la méthode de la descente du gradient et celle du gradient conjugué sur un plan bidimensionnel.

le gradient pour obtenir un vecteur qui se traduit directement par le minimum le plus proche. Ceci est exprimé mathématiquement par :

$$r_{min} = r_0 - H^{-1}(r_0)\nabla E(r_0) \quad (2.27)$$

où  $r_{min}$  est le minimum prédit,  $r_0$  est un point initial arbitraire, et  $H(r_0)$  est la matrice de la dérivée seconde de l'énergie potentielle à la position  $r_0$  (connue comme la matrice Hessienne). Elle est donnée par l'expression suivante :

$$H(E(r)) = \begin{pmatrix} u(x_1) & u(x_2) & \dots & u(x_n) \\ \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2}{\partial x_1 x_2} & \dots & \frac{\partial^2}{\partial x_1 x_n} \\ \frac{\partial^2}{\partial x_2 x_1} & \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} & \dots & \frac{\partial^2}{\partial x_2 x_n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial^2}{\partial x_n x_1} & \frac{\partial^2}{\partial x_n x_2} & \dots & \frac{\partial^2}{\partial x_n^2} \end{pmatrix} \begin{matrix} E_1 \\ E_2 \\ \vdots \\ E_n \end{matrix} \quad (2.28)$$

Puisque l'énergie potentielle est de nature anharmonique, on peut appliquer cette méthode de manière itérative comme :

$$r_{i+1} = r_i - H^{-1}(r_i)\nabla E(r_i) \quad (2.29)$$

Aussi élégant que cet algorithme puisse paraître, son application à la modélisation moléculaire présente plusieurs inconvénients. Premièrement, les termes de la matrice Hessienne sont difficiles à dériver et sont coûteux en temps de calcul pour les champs de force moléculaires complexes. De plus, lorsqu'une structure est loin du minimum (où la surface d'énergie est anharmonique), la minimisation peut devenir instable. Cette méthode, est principalement réservée aux calculs où une convergence rapide à un minimum extrêmement précis est requise.

## 2.2.4 Monte Carlo

De point de vue pratique, une simulation de MM à 0 K n'est pas représentative pour décrire l'adsorption d'un couple adsorbant/adsorbé dans des conditions thermodynamiques standards. Ainsi, l'effet de la température (effets entropiques) dans ces conditions joue un rôle important dans le comportement de l'adsorbé vis-à-vis de l'adsorbant. Le deuxième obstacle technique est celui du gap entre la description expérimentale du phénomène, qui fournit une information macroscopique moyennée sur un grand nombre de particules et sur le temps de mesure et de l'information extraite de la simulation atomique qui fournit une information microscopique instantanée (densité locale, vitesse de chaque particule, l'énergie interne...). Pour répondre à ces obstacles (et bien d'autres), on fait appel à la méthode MC qui représente l'outil de choix pour décrire les propriétés d'équilibre d'adsorption (affinité, capacité d'adsorption, sélectivité...). La technique MC a été introduite la première fois en physique de la matière en 1953 par Nicholas Métropolis *et al.* [20]. C'est une approche stochastique qui utilise les fonctions génératrices de nombres aléatoires dans le but d'échantillonner l'espace des configurations, afin d'estimer par voie numérique des moyennes de grandeurs physiques macroscopiques à partir des données microscopiques (nombre de particules, énergie . . .). La relation symbiotique entre la technique MC et l'expérience est assurée par la thermodynamique statistique qui permet de lier la description microscopique du système à la description macroscopique. Selon la nature du système et son échange d'énergie et de matière avec son environnement, on trouve différents ensembles statistiques possibles (canonique, ensemble de Gibbs, grand canonique...) dont chacun étant adapté à une description spécifique de ces échanges permettant de prédire les moyennes des observables macroscopiques résultantes. Dans la partie qui suit les ensembles usuels utilisés dans cette thèse seront décrits.

### 2.2.4.1 Ensemble canonique

Le premier ensemble développé pour cette méthode, est l'ensemble canonique (NVT) où le nombre de molécules  $N$ , le volume  $V$  et la température  $T$  sont fixés. Cet ensemble modélise un système fermé qui n'échange que de l'énergie avec son milieu extérieur (réservoir d'énergie). La probabilité de Boltzmann associée à une configuration  $i$  dans l'ensemble canonique a comme expression :

$$P_i = \frac{e^{-\beta U_i}}{Q_{NVT}} \quad (2.30)$$

où :

$\beta = \frac{1}{k_B T}$  avec  $k_B \approx 1,38064910 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  (constante de Boltzmann).

$U_i$  : potentiel intermoléculaire de la  $i$ ème configuration dans l'espace de phase.  $Q_{NVT}$  est la fonction de partition du système représentant la somme des facteurs de Boltzmann de tous les états possibles dans l'espace des phases. L'expression de la fonction de partition pour un système fermé s'écrit comme suit :

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \sum_{r_i} \sum_{p_i} e^{-\beta U_i(r_i, p_i)} \quad (2.31)$$

$r_i$  et  $p_i$  sont respectivement la position et la quantité de mouvement de la  $i$ ème configuration dans l'espace de phase. Cette technique a été construite sur l'algorithme Metropolis qui suit un processus de Markov stochastique qui postule que l'information utile et nécessaire



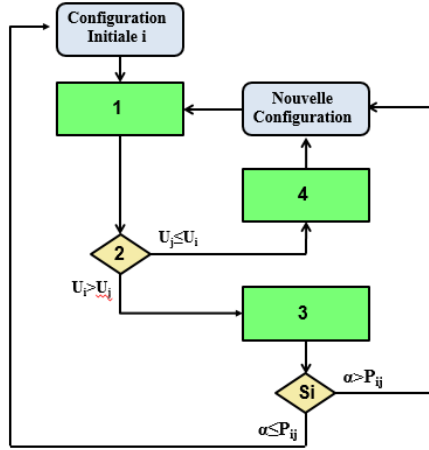


FIGURE 2.13 – Organigramme de l'algorithme de Metropolis.

pour la prédiction du futur est entièrement contenue dans l'état présent du processus et n'est pas dépendante des états antérieurs. Dans la pratique, on peut résumer cette méthode selon l'organigramme 2.13 dont les différentes étapes sont :

1. Génération d'une nouvelle configuration aléatoire  $j$  à partir d'une configuration  $i$
2. Si  $U_j > U_i$  : la nouvelle configuration  $j$  est acceptée selon la probabilité :

$$P_{ij} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{e^{-\beta U_i}}{e^{-\beta U_j}} = e^{-\beta \Delta U_{ij}} \quad (2.32)$$

avec  $\Delta U_{ij}$  la différence d'énergie potentielle entre les configurations  $i$  et  $j$ .

3. Pour accepter ou non la nouvelle configuration  $j$ , un nombre aléatoire  $\alpha$  compris entre  $[0,1]$  est généré dans une distribution uniforme, puis on le compare avec  $P_{ij}$  :
  - Si  $\alpha \leq P_{ij}$ , on refuse la nouvelle configuration  $j$ .
  - Si  $\alpha > P_{ij}$ , on l'accepte. (voir la figure 2.14)
4. Si  $U_j \leq U_i$ , la nouvelle configuration  $j$  est toujours acceptée.

On peut résumer ainsi : le passage du système d'un état  $i$  vers un état  $j$  est gouverné par la probabilité d'acceptation donnée par la relation suivante :

$$P_{acc}(r_i \rightarrow r_j) = \min\left(1, \frac{\exp(-\beta U_i)}{\exp(-\beta U_j)}\right) = \min(1, \exp(-\beta \Delta U_{ij})) \quad (2.33)$$

Les différentes configurations tout au long d'une simulation MC dans cet ensemble sont générées par les déplacements MC, usuellement appelés les « pas Monte Carlo » qui peuvent être généralement, une translation (a), une rotation (b) ou/et un saut (c) (figure 2.15). Dans la méthode originale de Metropolis, un atome choisi au hasard, est déplacé pour générer une nouvelle configuration. Une fois la méthode de Metropolis établie, une propriété configurationnelle  $A(r)$  est évaluée dans cet ensemble à travers une moyenne non pondérée telle que :

$$\langle A_i \rangle = \langle A_i \rangle_{NVT} = \frac{1}{N_{\text{etats}}} \sum_{\text{etats}} A(r) \quad (2.34)$$

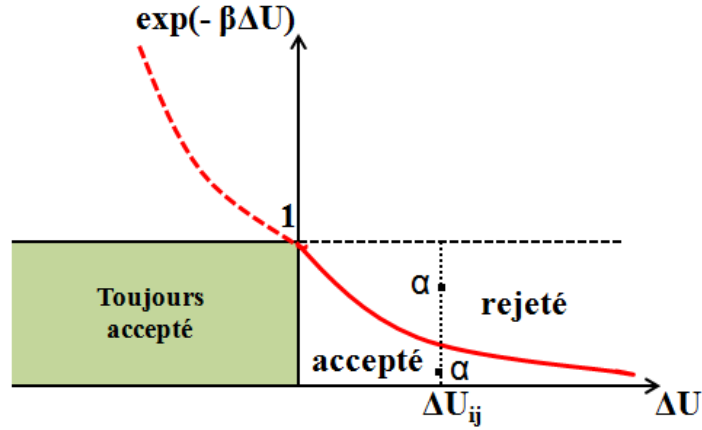


FIGURE 2.14 – Représentation des domaines d’acceptation et du rejet de la nouvelle configuration j par rapport l’ancienne configuration i selon Markov.

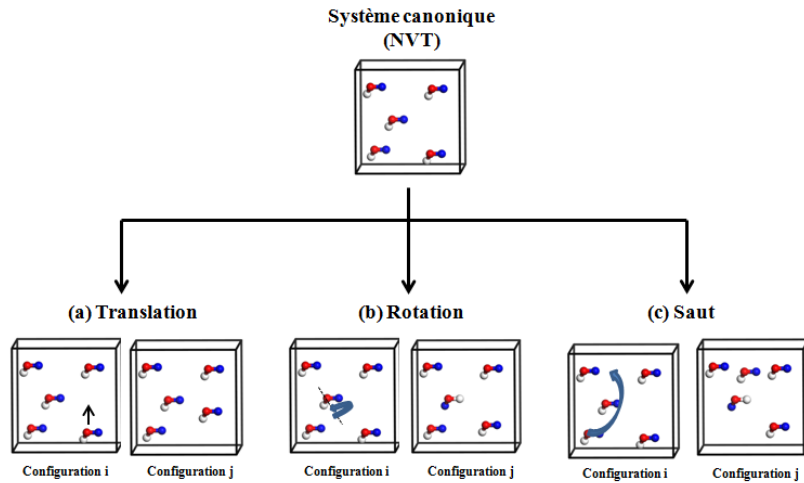


FIGURE 2.15 – Les pas Monte Carlo usuels dans l’ensemble NVT.

La fluctuation autour de la valeur moyenne  $\langle A_i \rangle$  est calculée par :

$$\sigma_{A_i} = \langle A_i^2 \rangle - \langle A_i \rangle^2 = \frac{\partial^2 Q_{NVT}}{\partial \beta^2} \quad (2.35)$$

la fonction de corrélation entre deux grandeurs  $A_i$  et  $A_j$  est définie par :

$$\sigma_{A_i, A_j} = \langle A_i \cdot A_j \rangle - \langle A_i \rangle \langle A_j \rangle = \frac{\partial^2 Q_{NVT}}{\partial \beta_i \partial \beta_j} \quad (2.36)$$

#### 2.2.4.2 Ensemble isobare-isotherme

Wood [21] été le premier à montrer que la technique MC est applicable dans l’ensemble NPT. Cet ensemble est largement utilisé, car la majorité des expériences se font dans des conditions de température et de pression contrôlées. Il modélise un système ouvert en équilibre thermodynamique, qui échange en plus de l’énergie, également de la matière avec son milieu

extérieur, dans lequel le nombre de particules  $N$ , la pression  $P$  et la température  $T$  sont fixés. On a ici un système formé de deux boîtes de simulation, une qui correspond à la phase gaz et l'autre à la phase adsorbée. Les configurations sont générées par des mouvements MC appliquées aux molécules du système. La probabilité de Boltzmann associée à une configuration  $i$  est donnée par :

$$P_i = \frac{e^{-\beta U_i + \alpha V_i}}{Q_{NPT}} \quad (2.37)$$

avec,  $Q_{NPT}$  la fonction de partition dans cet ensemble,  $V_i$  est le volume du système étudié,  $\beta$  et  $-\alpha$  sont des multiplicateurs de Lagrange liés respectivement aux contraintes sur l'énergie et le nombre de particules. Le coefficient  $\frac{\alpha}{\beta}$  peut être interprété comme la pression qu'il faut exercer pour maintenir le volume du système à la valeur  $V$ .

### 2.2.4.3 Ensemble grand canonique

Dans l'ensemble grand canonique ( $\mu VT$ ) le potentiel chimique  $\mu$ , le volume  $V$  et la température  $T$  du système sont fixés, mais le nombre de particules peut varier. Cet ensemble est particulièrement adapté à la simulation de phénomènes d'adsorption à température constante (figure 2.16). Dans cet ensemble, la phase des molécules adsorbées est considérée comme un système ouvert, de volume constant, en équilibre avec un réservoir fictif infini de particules en phase gazeuse. Le potentiel chimique de la phase adsorbée est égal au potentiel du réservoir. Les configurations sont générées dans cet ensemble par les déplacements MC cités précédemment avec deux mouvements supplémentaires qui sont : la création d'une nouvelle particule et la destruction d'une particule déjà existante. La probabilité de Boltzmann associée à une configuration  $i$  est donnée par :

$$P_i = \frac{e^{-\beta U_i - \mu N_i}}{Q_{\mu VT}} \quad (2.38)$$

La probabilité d'accepter un déplacement de translation ou de rotation est donnée de la même manière que dans l'ensemble canonique :

$$P_{acc}(r_i \rightarrow r_j) = \min(1, e^{-\beta \Delta U_{ij}}) \quad (2.39)$$

De même, la probabilité d'accepter une création a comme expression :

$$P_{acc}(r_i \rightarrow r_j) = \min(1, \frac{zV}{N_i + 1} e^{-\beta \Delta U_{ij}}) \quad (2.40)$$

où  $z$  est l'activité totale reliée au potentiel chimique par la relation :

$$z = \frac{e^{\mu k_B T}}{\Lambda^3} \quad (2.41)$$

avec  $\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{mk_B T}}$  longueur de Broglie associée à l'atome en question. La probabilité d'accepter une destruction, (c'est-à-dire passer d'un système de  $N$  particule à  $N-1$  particules) est donnée par :

$$P_{acc}(r_i \rightarrow r_j) = \min(1, \frac{N_i}{zV} \exp(-\beta \Delta U_{ij})) \quad (2.42)$$

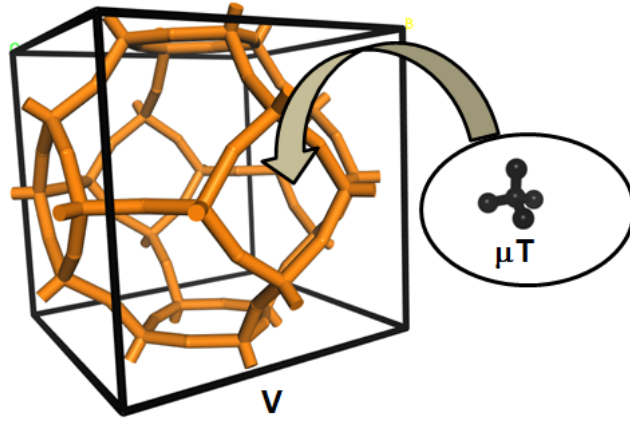


FIGURE 2.16 – Principe d’une simulation du phénomène d’adsorption par la méthode MC dans l’ensemble grand-canonique. Une zéolithe en contact indirect avec un réservoir fictif, qui impose le potentiel chimique et la température en échangeant des particules et de l’énergie.

#### 2.2.4.4 Ensemble de Gibbs

L’ensemble de Gibbs a été développé la première fois par Panagiotopoulos *et al.* [22] pour simuler le diagramme de phase d’un mélange de deux fluides. Cet ensemble représente une extension de l’ensemble canonique (NVT) dans la mesure où le système total est formé de deux (ou plusieurs) boîtes de simulation en contact entre elles sans aucune interface réelle et qui sont en équilibre thermique (dans notre cas les deux boîtes représentent l’adsorbant et le réservoir des gaz). Chaque boîte  $i$  de volume  $V_i$  contient un nombre de particules  $N_i$  tel que le volume et le nombre de particules du système total s’écrit comme :

$$\begin{cases} N_T = N_I + N_{II} & (2.43a) \\ V_T = V_I + V_{II} & (2.43b) \end{cases}$$

Ces deux boîtes sont perméables entre elles, c’est-à-dire que l’échange des particules est permis avec un possible réarrangement de volume de chaque boîte. La figure 2.17 représente les pas MC fréquemment utilisés dans cet ensemble qui peuvent être classifiés comme suit :

- Déplacement des particules : Une nouvelle configuration est générée par l’algorithme Metropolis en déplaçant (translation ou rotation) une particule dans la même boîte.
- Réarrangement de volume : dans ce pas Monte Carlo, les deux boîtes sont parfaitement corrélées. Pour expliquer cela, si on considère que la boîte 1 fait partie d’un ensemble  $N_I PT$ , une variation  $\Delta V$  uniforme de volume qui amène le système d’un état  $i$  vers un état  $j$  s’effectue selon la probabilité suivante :

$$P_{vol}^I = \frac{\exp(-\beta P(V_I + \Delta V) - \alpha V_I(P_i) + N_I \ln(V_I + \Delta V))}{\exp(-\beta P V_I - \alpha V_I(P_j) + N_I \ln V_I)} \quad (2.44)$$

Cette expression peut être simplifiée de la manière suivante :

$$P_{vol}^I = \exp(-\beta P \Delta V - \alpha \delta V_{ij}^I + N_2 \ln(V_I + \Delta V) - N_I \ln(V_I)) \quad (2.45)$$

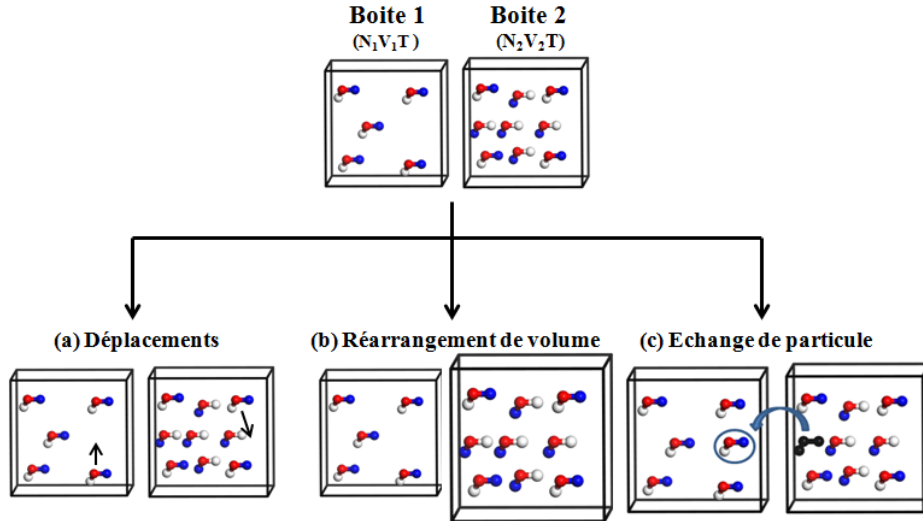


FIGURE 2.17 – Représentation schématique des principaux pas MC dans l'ensemble de Gibbs.

Puisque les chaînes de Markov dans les deux boîtes sont indépendantes, alors on peut écrire la probabilité totale de changement de volume dans les deux boîtes comme produit de probabilité dans chacune, telle que :

$$P_{vol} = P_{vol}^I P_{vol}^{II} \quad (2.46)$$

Le premier terme dans l'exponentiel dans l'expression 2.45, est le travail associé au changement de volume par rapport à la pression extérieure  $P$ . Le second terme représente la variation d'énergie potentielle due au changement d'échelle. Le troisième et le quatrième terme sont des Jacobiens associés aux volumes disponibles aux atomes dans la nouvelle et l'ancienne configuration  $i$  et  $j$  respectivement. Ce changement de volume dans la boîte 1 est accompagné d'un changement  $-\Delta V$  simultané dans la boîte 2, telle que la probabilité :

$$P_{vol}^{II} = \exp(+\beta P \Delta V - \beta \delta V_{ij}^{II} + N_1 \ln(V_{II} - \Delta V) - N_{II} \ln(V_{II})) \quad (2.47)$$

A l'équilibre, la pression est identique dans les deux boîtes et le réarrangement de volume est accepté selon la règle  $\min(1, P_{vol})$

- Échange des particules : comme avant, ce pas est parfaitement corrélé dans les deux boîtes. Dans ce cas, la boîte 1 représente le système dans l'ensemble grand canonique  $\mu V_I T$  où le pas Monte Carlo correspond à une insertion ou une destruction d'une particule dans la boîte 1 qui mène le système d'un état  $i$  vers un état  $j$ , avec une probabilité :

$$P_{ech}^I = \exp(-\beta(\delta U_{ij}^I - k_B T \ln(\frac{z V_I}{N_I + 1}))) \quad (2.48)$$

Ici,  $z = \frac{e^{\beta \mu}}{\lambda^3}$  représente l'activité, avec  $\mu$  le potentiel chimique et  $\lambda$  la longueur d'onde de Broglie associée à l'atome en question.

Dans une simulation normale dans l'ensemble grand canonique, ce type de pas est accepté selon la règle  $\min(1, P_{ech}^I)$ , et il n'est pas corrélé à un pas de destruction.

Dans l'ensemble de Gibbs, chaque pas de création (ou destruction) dans la boîte 1 est associé à une destruction (création) dans la boîte 2, afin de garder le nombre total de particule fixe durant la simulation. La probabilité de la destruction (création) d'une particule dans la boîte 2 s'écrit :

$$P_{ech}^{II} = exp(-\beta(\delta U_{II}^{ij} - k_B T \ln(\frac{N_{II}}{z V_{II}}))) \quad (2.49)$$

La probabilité de l'état i et j lors de l'échange de particule s'écrit comme :

$$P_{ech} = P_{ech}^I \times P_{ech}^{II} \quad (2.50)$$

Une tentative de création ou de destruction est acceptée selon la règle  $min(1, P_{ech})$  en assurant l'équiprobabilité (équilibre statistique).

#### 2.2.4.5 Méthode Monte Carlo Configurationnelle Biaisé

La technique MC est très efficace pour les molécules de petite taille comme les gaz rares, par contre, pour les molécules plus larges, il s'avère que cette dernière perd son utilité et devient même très exigeante en termes de CPU, comme le cas des hydrocarbures linéaires et branchés, les fluides denses ou les mélanges asymétriques [23]. Comme discuté plus haut, la probabilité d'acceptation d'une nouvelle configuration j à partir d'une configuration i dépend de la différence d'énergie potentielle. Une configuration j dans laquelle l'atome de l'adsorbant se superpose avec un atome de la zéolithe(adsorbant) serait forcément refusée, car l'énergie potentielle associée  $U_j$  serait plus importante que celle d'avant  $U_i$  (figure 2.14).

Dans la pratique, la probabilité pour insérer une molécule de méthane dans une zéolithe avec la méthode MC conventionnelle est de l'ordre d'une fois pour 1000 essais, pour une molécule d'éthane, ça serait une fois pour  $10^6$ , et pour une molécule d'octane la probabilité d'acceptation est de l'ordre d'une fois pour  $10^{24}$ , donc cette méthode n'est pas la plus adaptée pour ce type d'étude.

La méthode Monte Carlo Configurationnelle biaisée (CBMC) a été développée par Rosenbluth *et al.* [24] pour résoudre le problème de la restriction que subit la marche aléatoire des hydrocarbures à longues chaînes. Elle permet de simuler efficacement l'adsorption des molécules à longues chaînes dans les zéolithes. Le principe de cette méthode, est de faire croître la molécule dans les pores de la zéolithe de façon orientée pour éviter toute superposition avec les atomes de l'adsorbant, contrairement à la MC standard qui insère la molécule dans la porosité d'un seul coup de façon aléatoire. Cette croissance est assurée en introduisant un biais, qu'on supprime en ajustant les règles d'acceptation.

On peut résumer la méthode de Rosenbluth permettant la génération d'une molécule dans la porosité, par les étapes suivantes :

1. Génération de façon aléatoire du premier atome dans la zéolithe en calculant son énergie désignée par  $u_1$ .
2. Pour l'atome i suivant, un ensemble de k tentatives d'orientations possibles est généré (figure 2.18) dans les positions  $b=(b_1, b_2, \dots, b_k)$  tout en calculant l'énergie associée à chaque position, en comparant avec les énergies des atomes qui sont déjà générés et ceux de l'adsorbant.

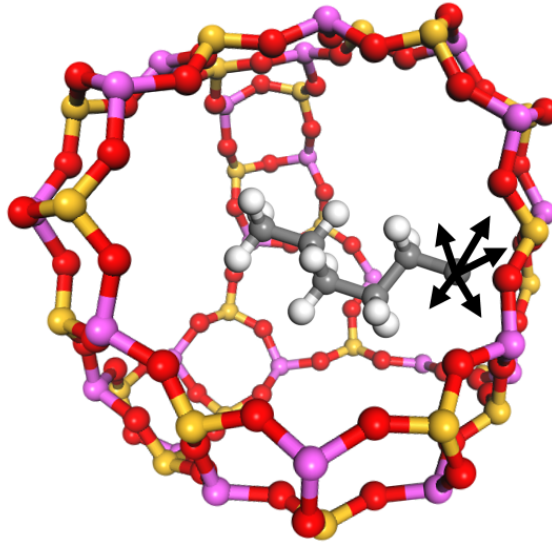


FIGURE 2.18 – Représentation de l’algorithme du Monte Carlo Configurationnelle Biased (CBMC), où une molécule d’hydrocarbure de type alcane est en train de croître dans les pores d’une zéolithe. Les flèches représentent les orientations possibles.

3. En comparant des positions et ces énergies associées, une tentative  $j$  est sélectionnée, avec une probabilité notée :

$$p_i(b_j)db_j = \frac{e^{-\beta u_i(b_j)} db_j}{w(i)} \quad (2.51)$$

Avec :

$$w(i) = \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k \exp(-\beta u_i(b_j)) \quad (2.52)$$

L’équation 2.51 assure une sélection de l’ensemble de positions qui correspond à l’énergie la plus basse, c’est-à-dire qui est fort probablement acceptée.

4. Refaire l’étape 2 jusqu’à obtenir la molécule entière, puis on calcule le facteur de Rosenbluth de la nouvelle configuration qui s’écrit comme :

$$w(n) = \exp(-\beta u_1) \prod_{i=2}^M w(i) \quad (2.53)$$

On utilise, un algorithme similaire pour calculer le facteur de Rosenbluth  $w(o)$  pour l’ancienne conformation. Après avoir généré la nouvelle conformation, et calculée les facteurs de la nouvelle et de l’ancienne configuration. Il est important de supprimer ce biais de sélection en ajustant les règles d’acceptation. On peut montrer à titre d’exemple cet ajustement des règles d’acceptation dans le cas d’une simulation dans l’ensemble NVT :

$$P(o \rightarrow n) = \min\left(1, \frac{w(n)}{w(o)}\right) \quad (2.54)$$

Frenkel *et al.* [17] ont montré que l’expression 2.54 comparée à l’expression 2.33 permet de supprimer totalement ce biais, et proposent des nouvelles règles similaires pour les autres ensembles statistiques.

## 2.3 Méthodes de Simulation quantique

### 2.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

La description quantique des systèmes composés de  $n$  noyaux  $a$  et  $N$  électrons  $i$  de coordonnées  $R$  et  $r$  respectivement repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger qui s'écrit dans le cadre stationnaire comme :

$$H(R, r)\Psi(R, r) = E_{tot}\Psi(R, r) \quad (2.55)$$

où  $\Psi(R, r)$  est la fonction d'onde qui contient toutes l'information sur le système. Max Born [25] a proposé une interprétation probabiliste au carré de cette fonction. Selon cette interprétation,  $|\Psi(R, r)|^2$  est proportionnel à la densité électronique qui correspond à la probabilité de trouver un électron au voisinage d'une position  $r$  dans un volume  $V$ . Alors que  $E_{tot}$  représente l'énergie totale du système et la valeur propre de l'opérateur hamiltonien  $H(R, r)$  du système dont l'expression s'écrit comme :

$$H(R, r) = - \sum_a^n \frac{\hbar^2 \Delta_a}{2M_a} + H_{el}(R, r) + \sum_{a < b}^n \frac{Z_a Z_b e^2}{|R_a - R_b|} = T_n + H_{el} + V_{nn} \quad (2.56)$$

L'expression  $H(R, r)$  comprend l'énergie cinétique des noyaux  $T_n$  qui s'exprime à l'aide des opérateurs laplaciens  $\Delta_a$  par rapport aux coordonnées nucléaires, l'énergie d'interaction coulombienne entre noyaux  $V_{nn}$ , et l'hamiltonien électronique  $H_{el}(R, r)$  qui s'écrit comme :

$$H_{el}(R, r) = \sum_i^N \left( -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_e} - \sum_{a,i}^{n,N} \frac{Z_a e^2}{|r_i - R_a|} \right) + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} = T_e + V_{en} + V_{ee} \quad (2.57)$$

La formule inclut l'énergie cinétique des électrons  $T_e$ , l'interaction coulombienne  $V_{en}$  des électrons avec les noyaux et enfin l'interaction électron-électron  $V_{ee}$ . L'approximation de Born-Oppenheimer se base sur la différence des masses  $M_a \gg m_e$  afin de découpler les mouvements des noyaux et des électrons. Elle suppose ainsi que les noyaux, plus lents, peuvent être considérés comme fixes à l'échelle du temps de la dynamique électronique. Cette approximation est généralement pertinente pour l'état fondamental et les excitations de basse énergie, tout au moins tant que les vitesses nucléaires restent faibles. Le premier stade de ce découplage consiste à résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire électronique pour des positions fixes  $R$  des noyaux considérées comme des variables paramétriques :

$$(H_{el} + V_{nn})\phi_{el}(R, r) = E_{el}\phi_{el}(R, r) \quad (2.58)$$

Ce n'est qu'à la deuxième étape que l'on cherche à traiter les mouvements nucléaires. Dans un traitement quantique des noyaux, l'approximation de Born-Oppenheimer consiste à écrire la fonction d'onde globale comme le produit d'une fonction nucléaire par une fonction électronique donné par :

$$\Psi(R, r) = \phi_{el}(R, r)\psi_n(R) \quad (2.59)$$

On obtient alors une équation de Schrödinger pour le mouvement des noyaux :

$$\left( - \sum_a^n \frac{\hbar^2 \Delta_a}{2M_a} + E_{el}(R, r) \right) \psi_n(R) = E_n(R) \psi_n(R) \quad (2.60)$$



Cette approximation est aussi appelée adiabatique dans le sens où la fonction d'onde électronique s'adapte rigoureusement à chaque configuration géométrique des atomes. Les  $E_{el}(R)$  représentent l'énergie potentielle des forces exercées sur les noyaux du système. A chaque configuration géométrique  $R$ , les forces s'obtiennent par la dérivation par rapport aux coordonnées nucléaires :

$$F_a^m = -\nabla_a E_{el}(R) \quad (2.61)$$

Les surfaces d'énergie potentielle électronique, déterminent donc les propriétés structurales et dynamiques dans cette approximation. Certes, cette approximation facilite relativement les calculs, mais devient rapidement coûteuse et insuffisante pour les systèmes avec un grand nombre d'électrons.

### 2.3.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs *ab-initio* à savoir la résolution de l'équation de Schrödinger électronique à partir des principes de la mécanique quantique (first principle calculation) sans l'introduction de paramètres empiriques. Cette méthode a été utilisée pour le calcul de la structure des atomes, des molécules, des cristaux, des surfaces... Elle propose une alternative qui privilégie la densité électronique pour le calcul de l'énergie et les propriétés électroniques. Au lieu de la fonction d'onde multiélectronique qui est une fonction complexe et qui dépend de  $R^{3N}$  variables et est donc un problème à  $N$  corps, c'est une approche qui réduit la complexité du système en termes de dimensionnalité en introduisant la densité électronique d'une particule :

$$\rho(r) = \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} \int \Psi(r, r_2, \dots, r_N) d\sigma_1 \dots d\sigma_N, dr_2 \dots dr_N \quad (2.62)$$

où l'intégrale porte sur toutes les  $(N-1)$  variables d'espace et le spin. La densité normalisée au nombre d'électrons  $\int \rho(r) dr = N$  est une fonction de l'espace  $R^{3N}$  de structure plus simple que la fonction d'onde polyélectronique. D'après le théorème d'Hohenberg et Kohn [26], l'énergie fondamentale d'un système électronique s'exprime comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$E_{el}[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext} \rho(r) dr \quad (2.63)$$

Dans cette équation,  $F[\rho]$  est une fonctionnelle qui représente les contributions énergétiques intrinsèques au système électronique, c'est-à-dire l'énergie cinétique, l'énergie de coulomb, l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation. La valeur de cette fonctionnelle dépend donc de la distribution de la densité dans l'espace  $R^3$ . Cette fonctionnelle est de nature universelle, c'est-à-dire qu'elle est la même pour tous les systèmes électroniques et ne dépend pas de l'environnement externe aux électrons, représenté par  $V_{ext}$  qui décrit les forces de Coulomb exercées sur les électrons par les noyaux et imposées au système. Malheureusement, cette fonctionnelle n'est pas connue exactement et seules des formes approchées sont disponibles. Kohn et Sham [27] ont eu l'idée de décomposer la fonctionnelle  $E_{el}[\rho]$  en faisant apparaître la contribution cinétique notée  $T$  d'un système fictif d'électrons sans interactions dans le potentiel  $V_{ext}$  dont la fonction d'onde est donc réductible à un déterminant de Slater unique et dont la densité :

$$\rho(r) = \sum_i f_i |\phi_i(r)|^2 \quad (2.64)$$

serait identique à celle du système réel. Les coefficients  $f_i$  sont les nombres d'occupation des orbitales  $\phi_i(r)$ . Cette décomposition de l'énergie se fait comme suit :

$$E_{el}[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] + \int V_{ext}\rho(r)dr \quad (2.65)$$

dans laquelle le second terme représente la contribution de Coulomb classique d'un système d'électrons de densité  $\rho$ .  $E_{xc}$  contient alors les contributions d'échange et de corrélation, mais aussi d'autres corrections, en particulier la correction de l'énergie cinétique liée à l'interaction entre les électrons  $T[\rho] - T_0[\rho]$ . En minimisant l'énergie totale par rapport à la densité définie par les orbitales occupées  $\phi_i(r)$ , et en imposant l'orthogonalité  $\int \phi_i^*(r)\phi_j(r) = \delta_{ij}$ , on obtient l'équation de Kohn Sham[KS] :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} + V_{ext}(r)\right)\phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (2.66)$$

Les équations KS décrivent le mouvement de chaque électron dans un potentiel effectif  $V_{eff}$ . La fonction multiélectronique DFT-KS ne doit pas être assimilée à la fonction réelle, mais considérée comme un rapport qui est alors pertinent pour calculer l'énergie via la fonctionnelle. De nombreuses approximations existent pour la fonctionnelle inconnue ou sa dérivée fonctionnelle :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.67)$$

### 2.3.2.1 Fonctionnelles d'échange et de corrélation

Parmi les différentes approximations possibles, la plus simple, est l'approximation dite locale (LDA) qui se base sur le modèle du gaz uniforme d'électrons et suppose donc une densité électronique uniforme, dans laquelle l'énergie d'échange corrélation se met sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int V_{xc}^{LDA}[\rho] dr \quad (2.68)$$

$V_{xc}^{LDA}[\rho]$  est l'énergie d'échange corrélation par particule d'un gaz d'électrons de densité homogène. La variante **LSDA (Local Spin Density Approximation)** autorise des densités électroniques  $\rho_\alpha \neq \rho_\beta$  et donc des orbitales polarisées en spin. Cependant, les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes, c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites **GGA (Generalized Gradient Approximation)**, parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première) dont l'énergie d'échange-corrélation est définie dans cette approximation comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int V_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla \rho_\alpha \nabla \rho_\beta] dr \quad (2.69)$$

Globalement, les fonctionnelles GGA sont construites selon deux types de procédures différentes. L'une est de nature empirique et consiste en une interpolation numérique des

résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules. On peut citer comme exemple de fonctionnelle construite selon ce processus les fonctionnelles d'échange noté B (Becke88), PW Perdew-Wang [28] ou bien encore mPW (modified Perdew-Wang) [29]. La deuxième procédure consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique. Les fonctionnelles d'échange B88 (Becke88) [30] ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [31] sont construites de cette manière.

### 2.3.2.2 Forces dispersives : corrections et fonctionnelles

Les forces de dispersion qui font partie des forces attractives de Van der Waals, sont omniprésentes dans les interactions molécule-surface. Elles sont le résultat de la fluctuation instantanée de la densité électronique responsable de l'interaction dipôle instantané-dipôle induit qui décroît en  $-\frac{1}{r^6}$  en fonction de la distance interatomique.

Malgré le succès de la théorie de la fonctionnelle de la densité de Kohn-Sham depuis ces 30 dernières années, elle reste incapable de décrire précisément comment les électrons interagissent entre eux. Cette incapacité est due au fait que les fonctionnelles d'échange-corrélation standard (LDA, GGA, et hybrides) ne prennent pas en compte la fluctuation instantanée de la densité de charge. Elles sont de nature dite locale, c'est-à-dire qu'elles ne donnent une réponse que dans le cas de la superposition des couches électroniques des particules en interaction [32]. Avec ce handicap, les études faites avec ces fonctionnelles dans leurs approximations standards souffrent de l'imprécision qui peut conduire à de fausses interprétations.

Pour pallier ce problème, plusieurs solutions ont été proposées, en partant des corrections les plus simples, en passant par des corrections sophistiquées, jusqu'à de nouvelles fonctionnelles dites à longue portée.

La qualité de chaque correction est traduite par sa capacité à simuler le comportement asymptotique  $-\frac{1}{r^6}$  de l'interaction des particules en fonction de la distance qui les sépare. La correction la plus simple communément appelée (DFT-D), consiste à rajouter un terme à l'énergie totale du système telle que :

$$E_{tot} = E_{DFT} + E_{disp} \quad (2.70)$$

Avec  $E_{DFT}$  l'énergie obtenue par les fonctionnelles d'échange-corrélation. Le terme dispersif  $E_{disp}$  est donné par :

$$E_{disp} = - \sum_{A,B} \frac{C_6^{AB}}{r_{AB}^6} \quad (2.71)$$

$C_6^{AB}$  représente les coefficients de dispersion qui dépendent des particules A et B en interaction. Dans cette approche, ces coefficients sont considérés constants et de nature isotrope. Bien que cette correction soit simple, elle souffre au moins de quatre inconvénients. D'abord, elle ne tient compte que d'une paire principale et néglige les effets dispersifs multicorps, et elle décroît rapidement comme le cas d'interactions  $C_8$  ou  $C_{10}$ . Deuxièmement, il n'y a pas de méthode claire et directe pour calculer ces coefficients. Quelques formules de nature expérimentale sont proposées, basées sur le potentiel d'ionisation et la polarizabilité [33]. Le troisième inconvénient, est que ces coefficients restent constants lors de la simulation, cela veut dire que la correction néglige l'environnement. Le dernier inconvénient, est que ces

termes divergent rapidement pour les courtes distances.

La deuxième correction est celle appelée DFT-D2 proposée par Grimme [34]. Dans cette approche, les coefficients de dispersion sont calculés par une formule qui dépend du potentiel d'ionisation et de la polarisabilité des atomes isolés. Le terme dispersif dans cette correction s'écrit :

$$E_{disp} = - \sum_{A,B} \frac{f(r_{AB}, A, B) C_6^{AB}}{r_{AB}^6} \quad (2.72)$$

L'originalité de cette correction repose sur l'introduction du coefficient d'atténuation  $f(r_{AB}, A, B)$  responsable de la convergence du terme  $E_{disp}$  vers 0 pour les faibles distances. Rehak *et al.* [35] ont montré que cette correction donne des résultats comparables aux résultats obtenus par les fonctionnelles de Van der Waals en comparant l'énergie d'adsorption pour différents couples adsorbat/adsorbant.

Ces deux corrections ci-dessus négligent l'état d'oxydation et d'hybridation des atomes. Ainsi Grimme *et al.* [36] ont proposé une correction plus sophistiquée communément appelée DFT-D3 qui prend en compte l'environnement, les états d'hybridation des particules en interaction, et les effets dispersifs à plusieurs corps. L'expression de cette correction s'écrit comme :

$$E_{disp} = E^{(2)} + E^{(3)} \quad (2.73)$$

$E^{(2)}$  : terme qui tient en compte les interactions de paires, dont l'expression :

$$E^{(2)} = - \sum_{A,B} \sum_n \frac{s_n C_6^{AB} f_{d,n}(r_{AB})}{r_{AB}^6} \quad (2.74)$$

$s_n$  : facteur d'échelle.

$f_{d,n}(r_{AB})$  : facteur d'atténuation qui s'écrit comme :

$$f_{d,n}(r_{AB}) = \frac{1}{1 + 6 \left( \frac{r_{AB}}{s_{r,n} R_0^{AB}} \right)^{\alpha_n}} \quad (2.75)$$

$E^{(3)}$  : terme qui tient en compte l'interaction à 3 corps. Il s'écrit comme :

$$E^{(3)} = \sum_{ABC} f_{d,3}(r_{ABC}) E^{ABC} \quad (2.76)$$

Avec :

$$E^{ABC} = \frac{C_9^{ABC} (3 \cos \theta_a \cos \theta_b \cos \theta_c + 1)}{(r_{AB} r_{BC} r_{AC})^3} \quad (2.77)$$

Avec  $\theta_a, \theta_b$  et  $\theta_c$  sont les angles internes du triangle formé respectivement par  $r_{AB}, r_{BC}$  et  $r_{AC}$ . La constante  $C_9^{ABC}$  représente le triple dipôle constant défini par :

$$C_9^{ABC} = - \sqrt{C_6^{AB} C_6^{BC} C_6^{AC}} \quad (2.78)$$

Les approches DFT-D, DFT-D2, et DFT-D3 exigent des constantes prédéfinies qui dépendent des paramètres empiriques ou semi-empiriques. Il est possible de tenir compte de la dispersion directement à partir de la densité électronique, comme le cas des fonctionnelles de corrélation

dites non locales (longue portée). Dans cette approche, l'énergie d'échange-corrélation s'écrit comme :

$$E_{xc} = E_x^{GGA} + E_c^{LDA} + E_c^{nl} \quad (2.79)$$

avec  $E_c^{nl}$  : l'énergie de corrélation non locale calculée par l'intégrale suivante :

$$E_c^{nl} = \int \int dr_1 dr_2 n(r_1) \phi(r_1, r_2) n(r_2) \quad (2.80)$$

avec  $\phi(r_1, r_2)$  le kernel analogue à l'interaction de Coulomb classique. Cette méthode est aussi connue sous le nom de la fonctionnelle de la densité de Van der Waals. Dans cette thèse, nous avons utilisé les fonctionnelles optB86b-vdW, et optB88-vdW.

### 2.3.2.3 Base d'ondes planes

Le choix de la base est une étape clés lors d'un calcul quantique, car celle-ci impacte fortement la précision, et les ressources, et le temps de calculs. Plus la base utilisée est petite et moins le temps et les ressources des calculs impliqués seront importants.

Les orbitales dites de Kohn et Sham (KS) en DFT s'écrivent comme **Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (CLOA)**. Dans cette approximation, la structure électronique est décrite numériquement en décomposant les orbitales moléculaires  $\phi_i(r, R)$  par un nombre restreint de fonctions de base  $\xi_v$  telles que :

$$\phi_i(r, R) = \sum_i c_{i,v} \xi_v \quad (2.81)$$

avec  $c_{i,v}$  le coefficient CLOA.

les fonctions de base  $\xi_v$  sont définies par rapport à un jeu de fonctions centrées sur chacun des atomes composant le système et forment ainsi une base d'orbitales atomiques.

Les premières orbitales utilisées sont les Orbitales de Slater (STO) ou Gaussiennes (GTO) qui présentent une partie radiale et une partie angulaire de type harmonique sphérique.

Cependant, pour les systèmes zéolithiques où la périodicité spatiale doit être prise en compte, ces fonctions de base atomiques ne sont pas les plus adaptées, car elles ne décrivent pas correctement les états électroniques ayant une forte délocalisation, et elles introduisent des termes supplémentaires dans le calcul des forces, induisant un coût supplémentaire non négligeable en termes de temps de calcul.

Pour pallier cet obstacle, des bases d'ondes planes de nature fixe sont utilisées afin de tenir compte de la périodicité du système lors de cette étude. Ces ondes sont données par l'expression :

$$\xi_v = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (2.82)$$

avec  $\Omega$  le volume de la maille et  $k$  un vecteur d'onde de l'espace réciproque relié au nombre d'ondes planes utilisées lors des calculs. Ces ondes sont réparties sur tout l'espace du système afin de décrire la densité électronique du système dans tout son espace avec une grande précision.

La précision des calculs dépend du nombre d'ondes planes utilisées. Ce nombre est limité via un rayon de coupure qui fixe l'énergie maximale qu'une onde plane peut prendre. L'énergie de coupure est définie par :  $E_{coupure} \geq \frac{|k|^2}{2}$ .

D'autre part, imposer une énergie de coupure revient à restreindre les degrés de liberté de la minimisation d'énergie. En effet, plus l'énergie de coupure est élevée, plus il y a de coefficients disponibles pour la minimisation. Par conséquent, lorsque l'énergie de coupure augmente, l'énergie totale diminue. Ainsi, plus les calculs seront précis, mais plus le temps des calculs sera important. Pour réduire le temps de calculs tout en conservant une bonne précision des résultats, des pseudopotentiels atomiques sont utilisés.

### 2.3.2.4 Méthode des pseudo orbitales

Au voisinage des noyaux et en raison du grand nombre d'électrons de cœur, les fonctions d'ondes planes varient très rapidement tandis que, loin de ceux-ci, elles ont un comportement plus monotone. Ainsi, un grand nombre d'ondes planes est nécessaire pour décrire convenablement les fonctions d'ondes proches du noyau. Les pseudopotentiels sont utilisés pour contourner ce problème.

L'approche du pseudopotentiel (dite du « cœur gelé ») découple les électrons de valence à ceux de cœur en considérant ces derniers comme gelés [37]. La justification est que les électrons de cœur sont peu sensibles à l'environnement chimique de l'atome, comparés à ceux de valence qui sont les responsables essentiels de l'interaction avec le milieu environnant.

Dans cette approximation, les électrons de cœur sont décrits implicitement via un pseudopotentiel effectif ionique afin de tenir compte des effets des électrons des couches internes sur les électrons de valence. La fonction d'onde exacte devient alors une pseudo fonction d'onde sans oscillation qui peut ainsi être efficacement développée en ondes planes.

Les orbitales de valence sont remplacées par des pseudo orbitales qui varient lentement lorsque  $r < r_{\text{coupure}}$ , et qui reproduisent les orbitales réelles lorsque  $r > r_{\text{coupure}}$ .

### 2.3.2.5 Méthode des ondes augmentées par projecteurs

La méthode PAW (Projector Augmented Wave) consiste à séparer la fonction d'onde exacte en deux parties :

- Dans une sphère  $\Omega_R$  située autour du noyau, appelée sphère PAW délimitée par un rayon de coupure, la fonction d'onde est développée sur une base d'ondes partielles, calculées par résolution de l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé.
- En dehors de cette sphère, la fonction d'onde est plus lisse, et elle est développée sur une base d'ondes planes.

Le formalisme mathématique de cette méthode relie la fonction d'onde de Kohn-Sham monoélectronique  $\Psi$  réelle à une pseudo fonction d'onde  $\widehat{\Psi}$  grâce à une transformation linéaire  $T$  telle que :

$$|\Psi\rangle = (1 + \sum_R T_R) |\widehat{\Psi}\rangle \quad (2.83)$$

les  $T_R$  sont des contributions locales, appelées corrections PAW, centrées sur un atome à la position  $R$  et qui n'ont d'action (non nulles) qu'à l'intérieur de la sphère PAW. Au-delà de cette sphère  $|\Psi\rangle = |\widehat{\Psi}\rangle$ . Ces corrections représentent les expressions de la fonction d'onde réelle et de la pseudo fonction d'onde à l'intérieur de la sphère PAW. L'expression de la

pseudo fonction d'onde à l'intérieur de sphère PAW s'écrit :

$$|\widehat{\Psi}\rangle = \sum_i c_i |\widehat{\phi}_i\rangle \quad (2.84)$$

les coefficients  $c_i$  sont extraits par projection des  $|\widehat{\Psi}\rangle$  dans une base de fonctions dites projecteurs  $|p\rangle$  tel que :

$$c_i = \langle p_i | \widehat{\Psi} \rangle \quad (2.85)$$

## 2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé en détail notre boîte à outils constituée des méthodes de simulation classique et quantique. En ce qui concerne les méthodes classiques, nous avons décrit les différentes contributions à l'énergie potentielle qui modélisent les interactions entre un adsorbat et la zéolithe. Les méthodes d'optimisation de géométrie ont été présentées avec quelques algorithmes de minimisation d'énergie. Ensuite, la méthode Monte Carlo (MC) a été décrite dans différents ensembles statistiques en présentant les stratégies pour calculer les interactions à longue portée et la méthode CBMC utilisée pour les adsorbats de géométrie complexe.

À la fin, nous avons présenté, la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) comme méthode de simulation quantique, avec quelques exemples de fonctionnelles d'échanges et corrélations, en expliquant les corrections dispersives, la méthode pseudopotentiels et la méthode PAW.

# Bibliographie

- [1] G. E. Moore et al. *Progress in digital integrated electronics*. In *Electron devices meeting*, volume 21, pages 11–13. Maryland, USA, 1975.
- [2] G. Sastre. *Molecular dynamics of hydrocarbons in zeolites : historical perspective and current developments*. In *Modelling and Simulation in the Science of Micro-and Meso-Porous Materials*, pages 27–62. Elsevier, 2018.
- [3] M. Sanders, M. Leslie, and C. Catlow. *Interatomic potentials for SiO<sub>2</sub>*. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (19) :1271–1273, 1984.
- [4] A. Buckingham, R.-L. Disch, and D. Dunmur. *Quadrupole moments of some simple molecules*. *Journal of the American Chemical Society*, 90(12) :3104–3107, 1968.
- [5] I. Mitxelena and M. Piris. *Molecular electric moments calculated by using natural orbital functional theory*. *The Journal of chemical physics*, 144(20) :204108, 2016.
- [6] A. Stone. *Intermolecular forces*. In *Molecular Liquids*, pages 1–34. Springer, 1984.
- [7] G. Bruylants. *Van der Waals Forces*. *Encyclopedia of Astrobiology*, page 2941, 2015.
- [8] M. Massimi. *Pauli’s exclusion principle : The origin and validation of a scientific principle*. Cambridge University Press, 2005.
- [9] V. Gaydaenko and V. Nikulin. *Born-Mayer interatomic potential for atoms with  $Z= 2$  to  $Z= 36$* . *Chemical Physics Letters*, 7(3) :360–362, 1970.
- [10] F. J. Luque, F. Dehez, C. Chipot, and M. Orozco. *Polarization effects in molecular interactions*. *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science*, 1(5) :844–854, 2011.
- [11] M. Born and T. Von Kármán. *Über schwingungen in raumgittern*. 1967.
- [12] M. Mandell. *On the properties of a periodic fluid*. *Journal of statistical physics*, 15(4) :299–305, 1976.
- [13] B. Smit. *Phase diagrams of Lennard-Jones fluids*. *The Journal of chemical physics*, 96(11) :8639–8640, 1992.
- [14] P. Ewald. *Evaluation of optical and electrostatic lattice potentials*. *Ann. Phys.*, 64 :253–287, 1921.
- [15] C. Kittel, P. McEuen, and P. McEuen. *Introduction to solid state physics*, volume 8. Wiley New York, 1996.
- [16] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer simulation in chemical physics*, volume 397. Springer Science & Business Media, 2012.
- [17] D. Frenkel, B. Smit, J. Tobochnik, S. R. McKay, and W. Christian. *Understanding molecular simulation*. *Computers in Physics*, 11(4) :351–354, 1997.



- [18] J. Barzilai and J. M. Borwein. *Two-point step size gradient methods*. IMA journal of numerical analysis, 8(1) :141–148, 1988.
- [19] M. R. Hestenes, E. Stiefel et al. *Methods of conjugate gradients for solving linear systems*, volume 49. NBS Washington, DC, 1952.
- [20] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. *Equation of state calculations by fast computing machines*. The journal of chemical physics, 21(6) :1087–1092, 1953.
- [21] W. Wood. *Monte carlo calculations for hard disks in the isothermal-isobaric ensemble*. The Journal of Chemical Physics, 48(1) :415–434, 1968.
- [22] A. Z. Panagiotopoulos, N. Quirke, M. Stapleton, and D. Tildesley. *Phase equilibria by simulation in the Gibbs ensemble : alternative derivation, generalization and application to mixture and membrane equilibria*. Molecular Physics, 63(4) :527–545, 1988.
- [23] R. L. June, A. T. Bell, and D. N. Theodorou. *Molecular dynamics studies of butane and hexane in silicalite*. The Journal of Physical Chemistry, 96(3) :1051–1060, 1992.
- [24] M. N. Rosenbluth and A. W. Rosenbluth. *Monte Carlo calculation of the average extension of molecular chains*. The Journal of Chemical Physics, 23(2) :356–359, 1955.
- [25] M. Born. *The interpretation of quantum mechanics*. The British Journal for the Philosophy of Science, 4(14) :95–106, 1953.
- [26] P. Hohenberg and W. Kohn. *Density functional theory (DFT)*. Phys. Rev, 136 :B864, 1964.
- [27] L. J. Sham and W. Kohn. *One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas*. Physical Review, 145(2) :561, 1966.
- [28] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Perdew, burke, and ernzerhof reply*. Physical Review Letters, 80(4) :891, 1998.
- [29] J. F. Dobson, G. Vignale, and M. P. Das. *Electronic density functional theory : recent progress and new directions*. 2013.
- [30] C. Adamo and V. Barone. *Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters : The  $m$  PW and  $m$  PWIPW models*. The Journal of chemical physics, 108(2) :664–675, 1998.
- [31] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Generalized gradient approximation made simple*. Physical review letters, 77(18) :3865, 1996.
- [32] J. P. Perdew and M. Levy. *Comment on “Significance of the highest occupied Kohn-Sham eigenvalue”*. Physical Review B, 56(24) :16021, 1997.
- [33] M. Elstner, P. Hobza, T. Frauenheim, S. Suhai, and E. Kaxiras. *Hydrogen bonding and stacking interactions of nucleic acid base pairs : A density-functional-theory based treatment*. The Journal of Chemical Physics, 114(12) :5149–5155, 2001.
- [34] S. Grimme. *Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction*. Journal of computational chemistry, 27(15) :1787–1799, 2006.
- [35] F. R. Rehak, G. Piccini, M. Alessio, and J. Sauer. *Including dispersion in density functional theory for adsorption on flat oxide surfaces, in metal–organic frameworks and in acidic zeolites*. Physical Chemistry Chemical Physics, 22(14) :7577–7585, 2020.

- [36] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg. *A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu*. The Journal of chemical physics, 132(15) :154104, 2010.
- [37] V. Heine. *The pseudopotential concept*. Solid state physics, 24 :1–36, 1970.

# Chapitre 3

## Description microscopique des modèles faujasites activés

### Contents

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>59</b>
3.1.1	Pourquoi les faujasites cationiques KX, LaX et YNaX	59
3.1.2	Distribution des $K^+$ , $La^{3+}$ , et $Y^{3+}$ dans la FAU : état de l'art	60
<b>3.2</b>	<b>Méthodologie</b>	<b>62</b>
3.2.1	Modèles de faujasites et paramètres de calcul	62
3.2.1.1	Description des modèles de départ : FAU (K, La, et YNa)X	62
3.2.1.2	Paramètres des simulations classique et quantique	65
3.2.2	Protocole expérimental de l'échange cationique	68
<b>3.3</b>	<b>Résultats et discussion</b>	<b>69</b>
3.3.1	Faujasite échangée avec $K^+$	69
3.3.1.1	Distribution cationique	69
3.3.1.2	Optimisation de paramètres de maille	69
3.3.1.3	Monte Carlo	72
3.3.1.4	Expérience : échange cationique	73
3.3.2	Faujasite échangée avec $La^{3+}$	77
3.3.2.1	Distribution cationique et analyse énergétique	77
3.3.2.2	Analyse géométrique et optimisation de paramètres de maille	78
3.3.2.3	Expérience : échange cationique	82
3.3.3	Faujasite échangée avec $Y^{3+}$	82
3.3.3.1	Distribution cationique	82
3.3.3.2	Développement des paramètres champ de force pour $Y^{3+}$ -O(FAU)	83
<b>3.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>88</b>

---

## 3.1 Introduction

### 3.1.1 Pourquoi les faujasites cationiques $KX$ , $LaX$ et $YNaX$

Depuis l'observation du chimiste allemand, H.Eichorn en 1858 [1], qui a décrit des propriétés réversibles d'échange d'ions de la chabazite, les zéolithes cationiques ont été largement utilisées dans plusieurs domaines tels que l'adsorption, la catalyse, la séparation des gaz, la pétrochimie, l'agriculture. . . [2], et dans la décontamination des éléments radioactifs comme le césium, strontium... des déchets nucléaires [3]. Plus récemment, plusieurs études expérimentales et de simulation ont montré que les propriétés d'adsorption dépendent de la nature chimique et la distribution des espèces cationiques présentes dans les zéolithes [4, 5]. À titre d'exemple, Beerdsen *et al.* [6] ont montré que la capacité d'adsorption et la sélectivité des alcanes linéaires varient avec le nombre des cations  $Na^+$ . Néanmoins, la nature de cette variation est propre à chaque topologie zéolithique. Ce comportement peut s'expliquer par les interactions spécifiques et locales entre les adsorbats et les cations qui occupent des sites bien définis selon leur concentration, leur nature chimique et la topologie zéolithique en question [7]. Par conséquent, une prédiction des propriétés d'adsorption de la zéolithe cationique passe par une description à l'échelle atomique de la distribution cationique dans la charpente. La simulation s'impose comme un outil essentiel et complémentaire à l'expérience pour une telle caractérisation.

La zéolithe FAU a attiré une attention particulière en raison de ses propriétés structurales, texturales et chimiques intéressantes telles que : (1) sa structure à larges pores adaptée et son volume microporeux important sont accessibles aux polluants de différentes tailles moléculaires [8], (2) sa composition chimique qui est ajustable sur une large gamme de rapports  $Si/Al$  ( $1 < Si/Al < \infty$ ) [9, 10] et (3) la propriété d'échange-ion qui permet d'optimiser le choix du cation de compensation de charge selon l'application visée.

La formule chimique d'une faujasite synthétique activée est donnée par  $Na_x[Al_xSi_{192-x}O_{384}]$  avec  $0 \leq x \leq 96$ . Les cations de compensation de charge se distribuent principalement dans la FAU sur cinq sites différents : I, I', II, III et III' (figure 3.1). Dans la littérature, la distribution cationique la plus étudiée dans la FAU est celle associée aux cations  $Na^+$  ( $NaX$ ,  $NaY$ ,  $EMO$ ...). Les faujasites échangées avec d'autres cations ont été peu traitées. Cependant, les échanges au potassium ont montré des performances considérablement améliorées dans divers procédés catalytiques [11, 12], et de chimie verte [13]. Il est facilement échangeable avec le sodium [10] et détectable par DRX dans une FAU avec concentration cationique élevée.

D'autre part, les FAU échangées avec les terres-rares sont considérées de nos jours parmi les meilleurs catalyseurs et appliquées dans le craquage catalytique des fluides (FCC), et dans d'autres procédés catalytiques hétérogènes comme l'alkylation [14-16] et l'hydroisomérisation [17]. . . Cela provient de leur stabilité dans les conditions hydrothermales et dans les milieux acides due à la présence cations de terres rares dans des sites spécifiques [18]. En particulier, la présence du lanthane même à faible quantité, améliore remarquablement la stabilité hydrothermale de la zéolithe en limitant sa désalumination [19-23]. Ces échanges avec des cations  $La^{3+}$  peuvent être également des candidats potentiels pour la dépollution d'air par l'adsorption sélective des polluants organiques persistants (POPs) comme les molécules polychlorées. Ben Abda *et al.* ont montré expérimentalement que la présence des cations  $La^{3+}$  montre une affinité très élevée des molécules polychlorées comme la dioxine 1,2,3,4-

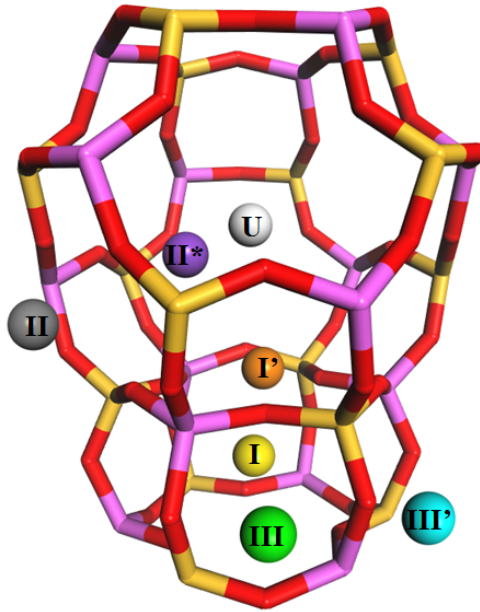


FIGURE 3.1 – Représentation des différents sites cristallographiques.

tetrachlorodibenzo-p-dioxine (1,2,3,4-TeCDD) envers la zéolithe FAU. Par contre, la localisation et la nature des lanthanes (atomique ou complexe) dans la FAU restent incertaines. En outre, Shu *et al.* [24] ont montré que la FAU échangée avec les cations d'yttrium est plus stable dans les conditions hydrothermales et dans les milieux acides que celle échangée avec d'autres terres rares. Guzzinati *et al.* [25] ont montré que l'échange avec les cations d'yttrium est favorable. De plus, il limite la désalumination de la FAU X lors de l'échange cationique comparée à d'autres cations trivalents comme le néodyme qui induit une hydrolyse partielle de la FAU lors de l'échange cationique et par conséquent forme des clusters d'aluminium extra-charpentes (EFAs) qui réduisent la cristallinité du matériau.

Dans ce chapitre, une étude par simulation combinée à quelques expériences vise à déterminer la localisation optimale des cations de potassium, de lanthane et d'yttrium sous forme monoatomique dans la faujasite. La stabilité structurale et énergétique des faujasites en présence de différents cations et la distribution de ceux-ci est analysée pour des modèles de futurs adsorbants.

### 3.1.2 Distribution des $K^+$ , $La^{3+}$ , et $Y^{3+}$ dans la FAU : état de l'art

Paillaud *et al.* [26] ont localisé expérimentalement par l'analyse de Rietveld, les cations de potassium au sein de la KLSX déshydratée. En particulier, ils ont observé un abaissement de la symétrie, de cubique à orthorhombique, triplant ainsi le nombre de sites cristallographiques T (Si, Al) (également prouvé par  $^{29}Si$  MAS RMN) avec une occupation simultanée des sites cristallographiques I' et Ia adjacents (ce dernier correspondant à un site I légèrement décentré, initialement situé au milieu du centre du prisme). Cette observation a été confirmée à l'aide de simulations classiques par Gibbs *et al.* [27] basées sur le champ de force développé par Jackson et Catlow [28]. Ils ont montré que la co-occupation des sites voisins I et I' est favorable

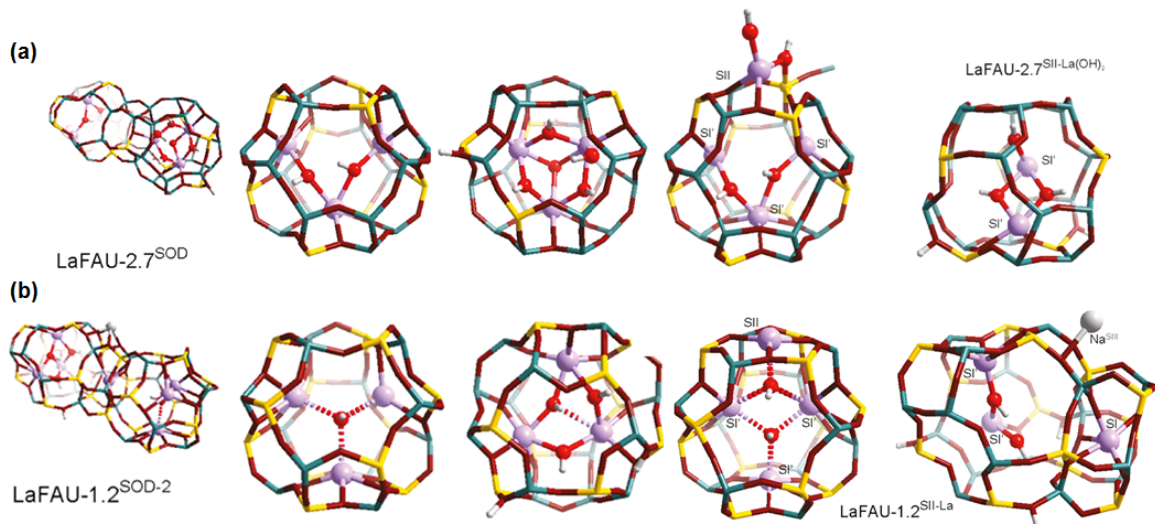


FIGURE 3.2 – (a) : Structures optimisées du modèle LaFAU-2.7 avec tous les cations  $\text{La}^{3+}$  logés dans les cages sodalites, les prismes hexagonaux (D6R) et  $[\text{La}(\text{OH})_2]^+$  dans les supercages (LaFAU-2.7<sup>SOD</sup> et LaFAU-1.2<sup>SII-La(OH)<sub>2</sub></sup>). De gauche à droite la vue générale des cages sodalites reliées entre elles par une unité (D6R). [32] (b) : Structures optimisées du modèle LaFAU-1.2 avec tous les cations  $\text{La}^{3+}$  logés dans les cages sodalites, les prismes hexagonaux (D6R) et les supercages (LaFAU-1.2<sup>SOD-1</sup>, LaFAU-1.2<sup>SOD-2</sup> et LaFAU-1.2<sup>SII-La</sup>). De gauche à droite la vue générale des cages sodalites reliées entre elles par une unité D6R. (Reprinted (adapted) with permission from [32]. Copyright 2011 American Chemical Society.).

du point de vue énergétique pour la LSX échangée avec les cations  $\text{K}^+$ . L'origine de cette co-occupation a été expliquée par Guesmi *et al.* à travers des calculs DFT sur un cluster [29] où ils ont montré que la distribution cationique avec occupation simultanée des sites Ia et I' voisins, possède un minimum d'énergie avec la distance  $\text{K}^+(\text{Ia})-\text{K}^+(\text{I}')=3,59\text{\AA}$  qui correspond à la distance observée expérimentalement. Zhu et Seff [30] ont également déterminé par une analyse Rietveld la distribution des cations  $\text{K}^+$  pour une FAU KX monocristalline déshydratée avec un rapport  $\text{Si}/\text{Al} = 1,09$  comme suit : 10 cations en sites Ia, 16  $\text{K}^+$  en sites I', 28 cations en sites II et 23  $\text{K}^+$  en sites III+III' [31].

En ce qui concerne la FAU échangée avec les cations  $\text{La}^{3+}$ , Bennett *et al.* [33] ont montré expérimentalement que dans une FAU X déshydratée et dehydroxylée, les cations  $\text{La}^{3+}$  occupent les sites I et II alors que dans les conditions hydratées les sites I' dans la cage sodalite sont les sites préférentiels. Schüßler *et al.* [32] ont confirmé par une étude *ab-initio* que les cations  $\text{La}^{3+}$  se stabilisent dans les cages sodalites sous forme des complexes hydroxylés, et dans les sites I sous forme monocationique  $\text{La}^{3+}$  (figure 3.2). Dans les faujasites riches en silice ( $\text{Si}/\text{Al} = 4$ ), les espèces monomères  $[\text{La}(\text{OH})_2]^+$  et  $[\text{La}(\text{OH})_3]^+$  n'ont été trouvées qu'à faibles concentrations aux sites II, tandis que la majeure partie des cations  $\text{La}^{3+}$  est présente dans les cages sodalites sous forme des complexes multi-nucléaires interconnectés par des groupements  $\text{OH}^-$ . Dans la LaX ( $\text{Si}/\text{Al} = 1,2$ ), les sites I' sont peuplés d'espèces cationiques  $\text{La}^{3+}$  hydroxylées sous la forme d'amas bi- et trinucéaires interconnectés par des ponts  $\text{OH}^-$ , de formules chimiques  $[\text{La}_3(\mu\text{-OH})_2]^{7+}$  et  $[\text{HOLa}_3(\mu\text{-OH})_3(\mu_3\text{-OH})]^{4+}$  (la notation  $\mu_n$  spécifie le ligand pont avec n nombre de ponts). Les cations  $\text{La}^{3+}$  qui restent sous forme monocationique, migrent vers les supercages en occupant les sites II. L'interaction avec

ces derniers induit une forte polarisation des molécules d'hydrocarbures adsorbées dans la FAU comme le cas de l'isobutane dans la LaX. Alors que Lee et Rees [34, 35] ont montré que le traitement thermique (calcination) des FAU de type Y partiellement échangées avec  $\text{La}^{3+}$  (LaNaY) et  $\text{Ce}^{3+}$  (CeNaY) provoque une migration du lanthane et du cérium des cages sodalites vers les supercages.

Pour les cations  $\text{Y}^{3+}$ , contrairement aux cations  $\text{La}^{3+}$ , Guzzinati *et al.* [25] ont confirmé par DRX en conjonction avec l'analyse Rietveld que les 8,6 cations par maille introduit par l'échange cationique dans une faujasite sodique de type X ( $\text{Si}/\text{Al}=1,26$ ) se localisent en sites II sous forme monocationique.

## 3.2 Méthodologie

### 3.2.1 Modèles de faujasites et paramètres de calcul

#### 3.2.1.1 Description des modèles de départ : FAU (K, La, et YNa)X

**FAU KX** : afin de préparer un modèle microscopique réaliste pour la zéolithe KX déshydratée, nous avons appliqué un processus de calcul en deux étapes. À partir de la structure expérimentale de NaX décrite par Zhu *et al.* [30] nous avons remplacé les cations  $\text{Na}^+$  par  $\text{K}^+$ . La structure est de symétrie cubique de groupe d'espace  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  avec un paramètre de maille égale à 25,08 Å dont la composition chimique est donnée par la formule  $\text{Na}_{92}[\text{Si}_{100}\text{Al}_{92}\text{O}_{384}]$ . Les cations  $\text{Na}^+$  sont distribués sur quatre sites cristallographiques tels que les sites I' et II sont entièrement occupés, alors que les sites III et III' sont partiellement occupés. Les coordonnées atomiques des constituants sont reportés sur la table 3.1. Pour avoir une stricte alternance Al :Si dans l'affinement, les auteurs [30] ont fixé les taux d'occupation des atomes Si et Al à 1 soit 96 Si et 96 Al, ce qui ne change pas réellement l'affinement.

**FAU LaX** : la formule chimique de la LaX est  $\text{La}_{31}[\text{Al}_{93}\text{Si}_{99}\text{O}_{384}]$ . Afin de pouvoir introduire un nombre entier de cations de  $\text{La}^{3+}$  et garder la maille globale électriquement neutre, il a fallu substituer un atome de Si par un atome d'Al de façon à respecter la règle de Lowenstein. Ensuite, les 31 cations  $\text{La}^{3+}$  ont été distribués de plusieurs façons dans la charpente afin d'explorer la stabilité thermodynamique de plusieurs distributions cationiques. Ces structures de départ sont regroupées dans la table 3.2. Les dénominations « homo », et « hétéro » désignent respectivement des distributions homogènes, où chaque cage contient le même nombre de cations, et hétérogènes où il y a des cages totalement remplies et des cages vides.

**FAU YNaX** : la formule chimique de la faujasite sodique échangée partiellement avec  $\text{Y}^{3+}$  est  $\text{Y}_5\text{Na}_{71}[\text{Si}_{106}\text{Al}_{86}\text{O}_{384}]$ . Dans nos modèles initiaux, les 76 cations sont distribués de différentes manières dans la charpente afin de préparer plusieurs structures de départ (voir la table 3.4). Les positions atomiques expérimentales sont reportées pour la X ( $\text{Si}/\text{Al}=1,19$ ) dans la table 3.3

TABLE 3.1 – Positions atomiques (en coordonnées internes) selon le modèle de Zhu [30]. Les chiffres entre parenthèses représentent l'erreur standard en Å.  $\tau$  et N représentent respectivement le taux d'occupation et le nombre d'atomes ou de cations par maille.

Atome	x	y	z	$\tau$	N
Si	-0,0545(1)	0,1257(1)	0,0353(1)	1	96
Al	-0,0553(1)	0,0360(1)	0,1246(1)	1	96
O(1)	-0,1098(4)	-0,0001(2)	0,1068(2)	1	96
O(2)	-0,0014(2)	-0,0024(2)	0,1413(2)	1	96
O(3)	-0,0349(2)	0,0750(2)	0,0724(2)	1	96
O(4)	-0,0697(2)	0,0716(2)	0,1797(2)	1	96
Na(I')	0,0475(2)	0,0475(2)	0,0475(2)	1	32
Na(II)	0,2298(2)	0,2298(2)	0,2298(2)	1	32
Na(III)	0,334(71)	0,0675(44)	0,4138(42)	0,2083	10
Na(III')	0,0692(32)	0,0407(41)	0,4073(13)	0,1875	18

TABLE 3.2 – Distributions cationiques initiales des modèles LaX.

Distribution initiale/u.c	Site I	Site I'	Site II	Site III	Site III'
homo-15SI16SI'2/cage $\alpha$	15	16	-	-	-
homo-15SI16SII2/cage $\beta$	15	-	16	-	-
hétéro-15SI16SII4/cage $\beta$	15	-	16	-	-
homo-15SI'16SII2/cage $\beta$	-	15	16	-	-
hétéro-15SI'16SII4/cage $\beta$	-	15	16	-	-
31SI'	-	31	-	-	-
31SII	-	-	31	-	-
31SIII	-	-	-	31	-
31SIII'	-	-	-	-	31



TABLE 3.3 – Positions atomiques x, y, et z du modèle la YNaX. Les chiffres entre parenthèses représentent l'erreur standard en Å. Les taux d'occupation et le nombre d'atomes ou de cations par maille sont donnés respectivement par  $\tau$  et N.

Label	x	y	z	$\tau$	N
Si1	-0,0537(8)	0,1237(8)	0,0356(8)	1,000	96
Si2	-0,0536	0,0348	0,1238	0,104	9
Al2	-0,0536(22)	0,0348(19)	0,1238(18)	0,896	86,016
O1	-0,1087(9)	-0,0009(9)	0,1078(8)	1,000	96
O2	-0,0017(9)	-0,0047(7)	0,1414(6)	1,000	96
O3	-0,0340(6)	0,0711(8)	0,0685(7)	1,000	96
O4	-0,0677(6)	0,0765(9)	0,1751(8)	1,000	96
Na(II)	0,2289(16)	0,2289	0,2289	1,000	32
Y(I)	0,00000	0,00000	0,00000	0,29(5)	4,64
Na(I'a)	0,043(7)	0,043	0,043	0,37(15)	11,84
Na(I'b)	0,067(9)	0,067	0,067	0,25(13)	8
Na(III)	0,166(7)	0,127(10)	0,396(8)	0,15(4)	14,4
Na(IV)	0,340(12)	0,340	0,340	0,10(8)	3,2

TABLE 3.4 – Distributions cationiques initiales du modèle LaX.

Distribution initiale/u.c	Site I	Site I'	Site II	Site III	Site V
5Y(SI)-11Na(SI)-28(SI')-32(SII)	5(Y)+11(Na)	28(Na)	32(Na)	-	-
5Y(SI)-27Na(SI')-32(SII)12(SIII)	5(Y)	27(Na)	32(Na)	12(Na)	-
5YSI-32NaSI'-32SII-7SIII	5(Y)	32(Na)	32(Na)	7(Na)	-
5YSI-32NaSI'-32SII-7SV	5(Y)	32(Na)	32(Na)	-	7(Na)
5YSI-20NaSI'(a)-32NaSII-19NaSIII	5(Y)	20(Na)	32(Na)	19(Na)	-
5YSI-20NaSI'(b)-32NaSII-19NaSIII	5(Y)	20(Na)	32(Na)	19(Na)	-

### 3.2.1.2 Paramètres des simulations classique et quantique

Les géométries des modèles KX, LaX et YNaX ont été optimisées par la mécanique moléculaire en utilisant le code GULP [36]. L'optimisation a été effectuée à volume constant et sans aucune contrainte sur la symétrie, c'est-à-dire en relaxant tous les atomes de la zéolithe et en gardant les angles et les paramètres de maille constants. Le critère de convergence sur les forces interatomique a été égal à  $10^{-3} \text{eV.Å}^{-1}$ .

Les paramètres de champ de force sont décrits par Jackson et Catlow pour les atomes de la charpente et les cations  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$  [28], et par Lewis et Catlow pour les cations  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Y}^{3+}$  [37]. L'expression mathématique du potentiel interatomique est donnée par l'expression 3.1 :

$$E(r)_{ij} = \sum_{i,j} \left( A_{ij} e^{-r_{ij}/\rho_{ij}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon r} \right) + \sum_{i,j,k} \frac{1}{2} K_{\theta,ijk} (\theta_{ijk} - \theta_{0,ijk})^2 \quad (3.1)$$

Les valeurs des paramètres  $A_{ij}$ ,  $\rho_{ij}$ ,  $C_{ij}$ ,  $\theta_{0,ijk}$ ,  $K_{\theta,ijk}$  et  $q_i$  associés aux constituants des systèmes étudiés [28, 37] sont regroupés respectivement dans les tables 3.5 et 3.6.

TABLE 3.5 – Paramètres du champ de force employés en optimisation de géométrie classique.

Inter paire	$A_{ij}$ (eV)	$\rho_{ij}$ (Å)	$C_{ij}$ (eV.Å <sup>-6</sup> )	$\theta_{0,ijk}$ (deg)	$K_{\theta,ijk}$ (eV/rad <sup>2</sup> )
Si-O	1283,907	0,32052	10,66158	-	-
Al-O	1460,300	0,29912	0,00000	-	-
O-O	22764,000	0,14900	27,88000	-	-
K(+I)-O(-II)	1000,300	0,36198	10,56900	-	-
La(+III)-O(-II)	1439,700	0,36510	0,00000	-	-
Na(+I)-O(-II)	1226,840	0,30650	0,00000	-	-
Y(+III)-O(-II)	1345,100	0,34910	0,00000	-	-
O-T(Al,Si)-O	-	-	-	109,47	2,0972

Ensuite, les calculs MC dans l'ensemble NVT sont réalisés à température ambiante (T=298,15 K) en appliquant le code TOWHEE [38] pour étudier la distribution cationique dans la charpente. Les CPL (Conditions Périodiques aux Limites) ont été appliquées avec une distance de coupure égale à 12,5 Å. La charpente de la FAU est maintenue rigide et puisque la charge négative de la charpente est portée par les oxygènes de la charpente, les seules interactions considérées sont celles entre : cation-O(Charpente) et cation-cation. Le potentiel d'interaction qui décrit ces interactions est celui de Lennard-Jones qui est donné par l'équation 3.2.

$$E_{LJ} = \sum_{i,j} 4\epsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (3.2)$$

Les paramètres de champ de force utilisés pour la charpente et les cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  sont décrits par Cygan *et al.* [39]. Les cations  $\text{Y}^{3+}$  sont décrits par Rappe *et al.* [40]. Les paramètres

TABLE 3.6 – Ensemble des charges électrostatiques portées par les différents constituants des systèmes étudiés.

Élément chimique	$q_i(\text{lel})$
Si	+4
Al	+4
O(core)	+2,8690
O(shell)	-0,8690
K	+1
Na	+1
La	+3
Y	+3

propres à chaque constituant du système sont regroupés dans la table 3.7 et les termes croisés sont calculés suivant les règles de combinaison de Lorentz-Berthelot (voir les équations 3.3 et 3.4).

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (3.3)$$

et

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (3.4)$$

Nous avons extrait à partir des résultats des calculs MC dans cet ensemble, la fonction de distribution radiale (RDF), qui correspond à un rapport de la densité locale sur la densité globale, et qui est définie par l'expression suivante :

$$g(r) = \frac{\rho^{locale}(r)}{\rho^{globale}} = \frac{dn_r}{4\pi r^2 dr \rho^{globale}} \quad (3.5)$$

Avec  $dn_r$  le nombre de particules contenues dans une coquille sphérique de volume  $4\pi r^2 dr$  centrée sur une particule de référence donnée (figure 3.3). Ce nombre définit la densité locale  $\rho^{locale}(r)$ , alors que la densité globale  $\rho^{globale}$  correspond au rapport du nombre de molécules (ou atomes) sur le volume global du système. Cette fonction  $g(r)$  est reliée à la probabilité de trouver une particule à une distance  $r$  d'une particule de référence donnée.

Après la détermination de la distribution cationique des modèles KX et LaX par des calculs classiques, les paramètres de maille ont été ajustés en appliquant l'équation de Murnaghan [41]. Pour cela, les différentes structures ont été optimisées à volume constant avec différents facteurs d'échelle par DFT périodique en appliquant le code VASP (Vienna *ab-initio* Simulation Package) [42]. Ensuite, les résultats d'énergie en fonction du volume  $E(V)$  ont été extrapolés par l'équation de Murnaghan. Cette dernière permet d'extraire le volume de la maille qui correspondant à l'énergie minimale [41], donc le paramètre de maille optimal. Le gradient conjugué a été utilisé comme algorithme de minimisation des ions. La fonctionnelle PBE-GGA [43] avec la correction dispersive D2 [43] a été utilisé, car elle a fait ses

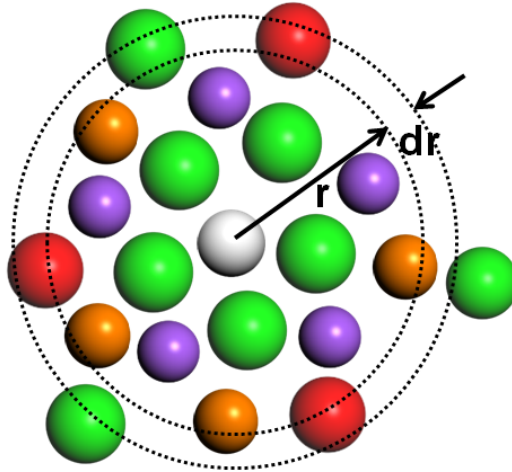


FIGURE 3.3 – Représentation de la coquille sphérique centrée sur la particule de référence.

TABLE 3.7 – Paramètres de Lennard-Jones( $\epsilon, \rho$ ) employés en MC.

Atome	$\epsilon/k_B(K)$	$\sigma(\text{Å})$	q(lel)
O (zéolithe)	78,20	3,17	-1,20
Si (zéolithe)	$0,93 \times 10^{-3}$	3,30	2,40
Al (zéolithe)	$0,93 \times 10^{-3}$	3,30	1,40
K(+I)	65,47	3,33	1,00
Y(+III)	36,38	3,35	3,00
Na(+I)	65,74	2,34	1,00

preuves sur des systèmes similaires [44]. Les interactions électron-ion ont été décrites avec la méthode PAW [45, 46] et pour les électrons de valence, un ensemble d'ondes planes a été appliqué. L'énergie de coupure a été fixée à 500 eV pour assurer la convergence. L'échantillonnage de la zone de Brillouin était limité au point  $\Gamma$  [47]. De tels paramètres de calcul se sont révélés adéquats auparavant pour décrire des propriétés des zéolithes [48-50]. Le critère de convergence basé sur le calcul des forces résiduelles exercées sur les atomes a été fixé à  $0,02 \text{ eV.Å}^{-1}$ .

En raison de l'absence de champ de force spécifique à l'yttrium dans les zéolithes, la dernière partie de ce chapitre a été dédiée au développement des nouveaux paramètres du champ de force pour l'interaction yttrium-oxygène(FAU). Pour cela, deux modèles FAU hypothétiques de même formule chimique  $Y_1[\text{Si}_{189}\text{Al}_3\text{O}_{384}]$ , mais avec deux paramètres de mailles différents ont été utilisés. L'un est extrait par notre collaborateur J-L.Paillaud ( $a=24,92 \text{ Å}$ ) (ce résultat n'est pas encore publié) et l'autre ( $a=24,34 \text{ Å}$ ) est extrait de la base des données IZA [51]. Dans les deux modèles, le cation d'yttrium a été placé initialement sur le site I' et les trois aluminiums sur la fenêtre à 6 atomes T(Si,Al) du prisme hexagonal (figure 3.4).

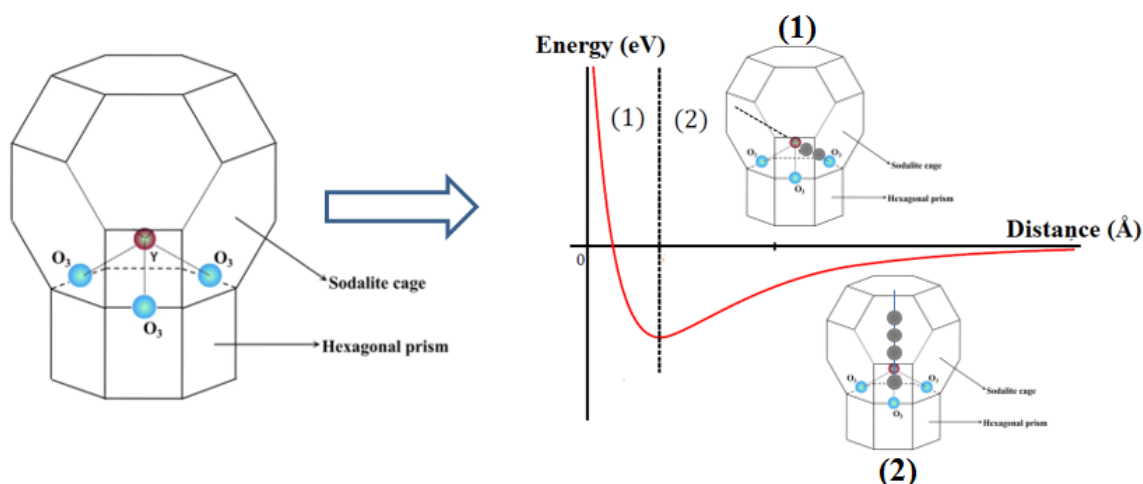


FIGURE 3.4 – Méthodologie suivie pour le calcul de l'énergie de la contribution  $Y^{3+}-O^{FAU}$ .

Les deux modèles ont été d'abord optimisés, puis, on fait varier la distance  $Y^{3+}-O^{FAU}$  et on calcule l'énergie extraite d'une optimisation électronique pour chaque distance. Après, il a fallu paramétrer la courbe obtenue de l'énergie en fonction de la distance  $Y^{3+}-O^{FAU}$ . Dans ce protocole, la contribution  $Y^{3+}-O^{FAU}$  à longue portée a été calculée en éloignant l'yttrium selon la droite normale au plan formé par les trois oxygènes ( $O_1, O_2, O_3$ ), L'interaction à courte distance a été calculée en approchant l'yttrium selon une droite reliant l'yttrium à un des trois oxygènes  $O_1, O_2$ , ou  $O_3$ . Les deux modèles ont été pré-optimisés dans un premier temps à volume et à pression constante par une méthode classique avec les paramètres du champ de force reportés dans la table 3.5. Dans un second temps, ces modèles ont été optimisés par DFT en utilisant les fonctionnelles PBE GGA avec les deux corrections dispersives D2 et D3 [52], et la fonctionnelle non locale de van der Waals OPTB86b-vdW [53] [54].

### 3.2.2 Protocole expérimental de l'échange cationique

Les échantillons de la KX et la LaX ont été préparés par un échange cationique à partir d'une zéolithe NaX commerciale avec un rapport Si/Al de 1,23. Afin d'effectuer un échange cationique pour la KX, une masse de 5g de la NaX a été introduite dans une solution de nitrate de potassium d'une concentration molaire volumique  $[KNO_3]=1$  mol/L. L'échange a été effectué à température ambiante sous un agitateur magnétique pendant 8h dans un milieu basique (pH=12) afin d'éviter la protonation des sites cationiques disponibles. L'étape a été répétée trois fois. La phase suivante est le filtrage, effectué à l'aide d'un système constitué d'une pompe, d'une fiole à vide, d'un entonnoir et d'un papier filtre afin de récupérer les particules zéolithiques échangées. Enfin, l'échantillon filtré doit être séché pendant au moins 24h dans une étuve à la température égale à  $70^\circ C$ .

Pour l'échange avec les cations  $La^{3+}$ , nous avons suivi le protocole proposé par Lercher *et al.* [32] où l'échange est effectué à trois reprises avec une solution de concentration  $[La(NO_3)_3]=0,2$  mol/L à  $80^\circ C$  pour une durée de deux heures. Après chaque échange, l'échantillon est lavé par l'eau distillée et séché à température ambiante puis chauffé à la température

de 450 °C. L'échange est également réalisé avec et sans lavage par l'eau distillé entre les échanges pour comparaison. La table 3.8 regroupe les paramètres utilisés durant les échanges, les formules chimiques, les concentrations (C), les durées (t), les températures (T) et le nombres de reprise (N).

Le degré final d'échange d'ions a été déterminé en utilisant la technique de fluorescence

TABLE 3.8 – Paramètres utilisés durant de l'échange cationique de la NaX avec  $K^+$ , et  $La^{3+}$ .

Sels	C(mol/L)	t(h)	T(°C)	N <sup>échange</sup>
[KNO <sub>3</sub> ]	1	8	25	3
[La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	0,2	1	80	3

X avec un spectromètre PANalytical Zetium XRF, et la phase cristalline de la FAU a été examinée avant et après l'échange par DRX.

### 3.3 Résultats et discussion

#### 3.3.1 Faujasite échangée avec $K^+$

##### 3.3.1.1 Distribution cationique

Afin de déterminer la distribution des cations de potassium de la zéolithe activée, nous avons d'abord effectué l'optimisation classique de la géométrie basée sur le potentiel, suivie de la minimisation de l'énergie basée sur la DFT. La distribution résultante des cations potassium est détaillée dans la table ci-dessous et illustrée sur la figure 3.5.

TABLE 3.9 – Distribution cationique optimale des cations  $K^+$  dans la FAU activé.

Site cationique	Nombre de $K^+$	Taux d'occupation(%)
I	15	94
I'	17	53
II	32	100
III et III'	28	19

##### 3.3.1.2 Optimisation de paramètres de maille

L'optimisation de la KX a été effectuée en faisant varier le volume de l'unité cellulaire cubique, à travers un facteur d'échelle allant de 1,00 jusqu'à 1,03, avec un pas de 0,01. Les valeurs des énergies finales des structures en fonction du facteur d'échelle sont regroupées dans la table 3.10.

Grâce à l'analyse de Murnaghan [41] de la courbe d'énergie totale du système en fonction du volume de la maille, tracée sur la figure 3.6, le paramètre de maille optimal déterminé est de 25,33 Å, ce qui correspond à une augmentation du volume de  $\approx 3\%$  par rapport à la

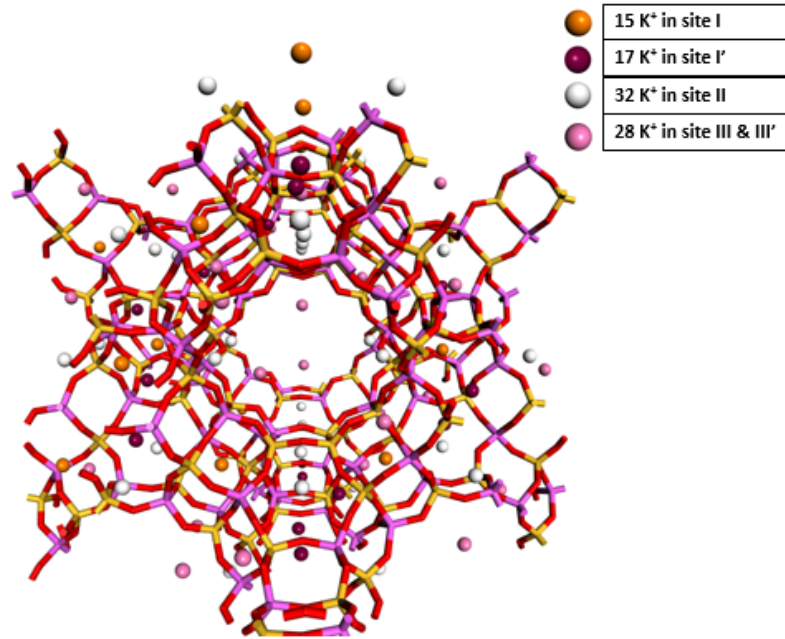


FIGURE 3.5 – Représentation de la distribution cationique obtenue par calculs MM et DFT.

TABLE 3.10 – Énergies totales des structures KX pour différents facteurs d'échelle après relaxation.

Facteur d'échelle	Énergie (eV)
1,00	-4709,389
1,01	-4713,464
1,02	-4713,872
1,03	-4712,569

NaX de départ. Une telle augmentation du volume lors de l'échange de cations Na<sup>+</sup> par K<sup>+</sup> est en parfait accord avec des études expérimentales et de simulation moléculaire pour des matériaux similaires [26, 27, 29].

De plus, la distribution des K<sup>+</sup> dans notre modèle montre une occupation simultanée du site cristallographique I (centre du prisme hexagonal) et du site adjacent I' (cage sodalite). La co-occupation des sites voisins I et I' est presque maximale, c'est-à-dire que presque tous les prismes hexagonaux contiennent un K<sup>+</sup> au site Ia et un voisin K<sup>+</sup> au site I'. Ce degré élevé d'encombrement cationique a d'abord été montré expérimentalement pour la zéolithe K-LSX [26]. La distance mesurée entre deux cations K<sup>+</sup> dans les sites adjacents I et I' est de 3,42 Å (voir figure 3.7), en assez bon accord avec Gibbs *et al.* [27], Guesmi *et al.* (3,51 Å dans K-LSX) [29] (3,59 Å dans K-LSX) et Zhu *et al.* (3,79 Å dans KX) [30].

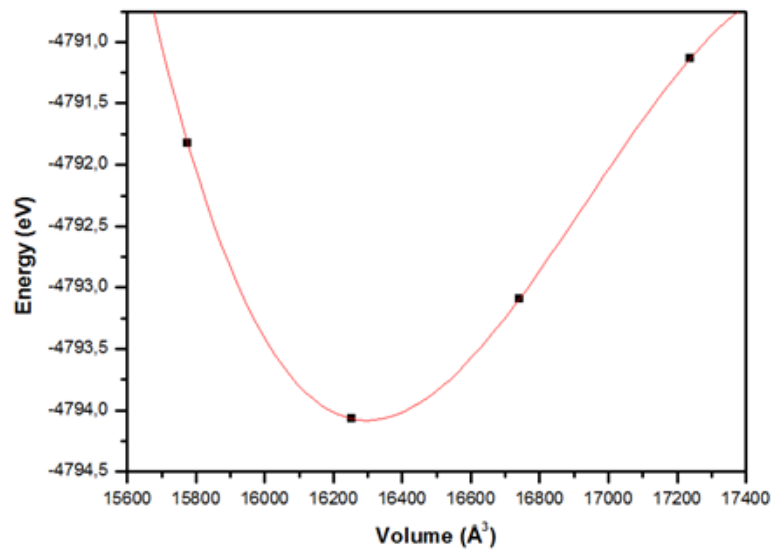


FIGURE 3.6 – Analyse de Murnaghan de l'énergie totale en fonction du volume pour la KX.

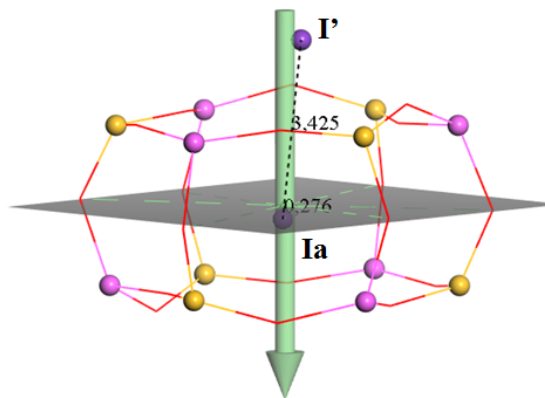


FIGURE 3.7 – Occupation simultanée des sites I et I'. Les distances reportées sur la figure sont en Å.



### 3.3.1.3 Monte Carlo

L'occupation simultanée des cations  $K^+$  des sites Ia et I' obtenue par les calculs MM et DFT a été observée également par les calculs MC dans l'ensemble canonique. Pour cela nous avons reporté le  $g(r)$  de  $K^+(I)$  et les centres des prismes hexagonaux (figure 3.8). Le maximum du pic est observé pour la distance 0,15 Å.

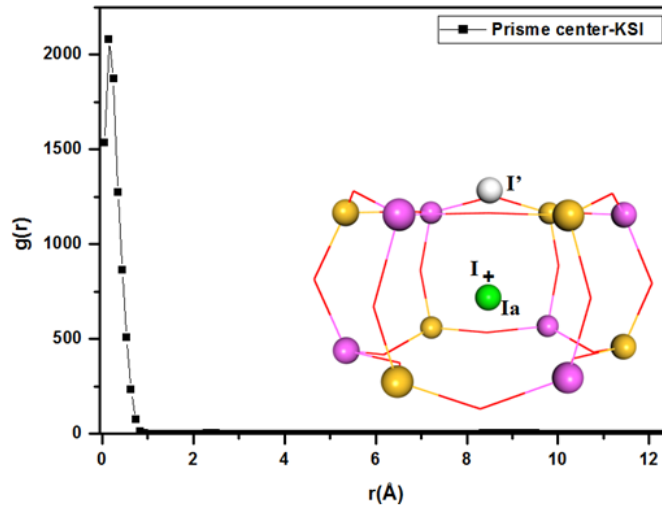


FIGURE 3.8 – Co-occupation simultanée des sites I et I' dans la KX.

Pour vérifier si les sites I' sont occupés, la RDF a été extraite et reportée sur la figure 3.9 pour le centre des prismes avec les autres types de cations  $K^+$ . Cette figure montre que les sites I' sont également occupés. La distance à laquelle se situe le premier pic de la courbe associée aux cations  $K(I')$  correspond bien à la distance entre les sites I et I'. La courbe associée aux cations placés aux sites II est centrée sur une distance  $\approx 6,3$  Å qui correspond bien à la distance entre les centres des sites I et II.

Pour expliquer le dédoublement sur le premier pic de la RDF avec les cations  $K(I')$  et quantifier le nombre des prismes avec l'occupation des sites I et I' adjacent, une décomposition par des fonctions gaussiennes et une intégration sous les pics de cette courbe ont été effectuées (figure 3.10 (a) et table 3.11). La mesure des centres des pics décomposés et leurs aires montre que :

- L'aire et le centre du premier pic (autour  $2,5$  Å  $\approx$  distance entre les sites I-I' vides (figure 3.10 (c))) montrent qu'il existe 2,77 prismes hexagonaux (D6R) vides avec les deux sites I' adjacents occupés par  $K^+$ .
- L'aire et le centre du deuxième pic (autour de  $3,4$  Å qui est comparable à la distance minimale  $K(Ia)-K(I')$ ) montrent que 4 cations  $K^+$  sont légèrement décalée de leurs sites ce qui peut être due à la co-occupation des sites Ia et I' expliquée plus haut (figure 3.10 (b)).
- Le 3<sup>ème</sup> pic indique la présence des cations  $K^+$  légèrement décalés des sites I' vers les sites II\* avec une distance site(I)-K autour de  $4,96$  Å (figure 3.11 (a)).

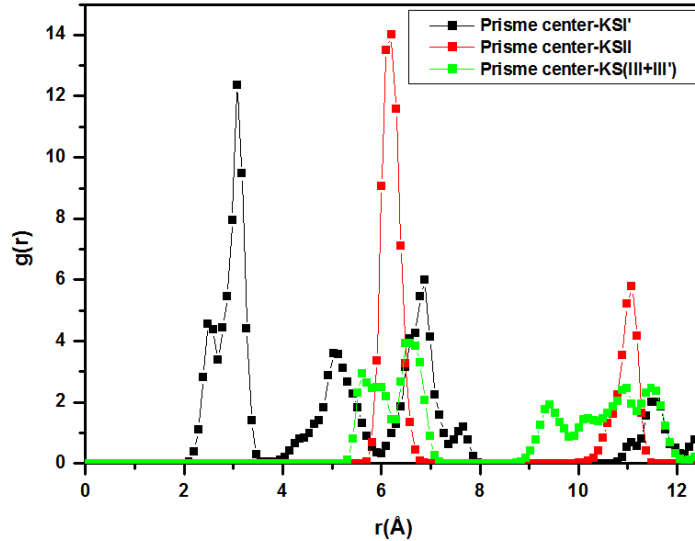


FIGURE 3.9 – RDFs extraites des calculs MC dans l'ensemble NVT des centres des prismes hexagonaux avec les différents cations  $K^+$ .

TABLE 3.11 – Aires des pics décomposés de la RDF associée aux centres des prismes avec les cations  $K(I')$ .

$g(r)$	Aire
Pic 1	2,77
Pic 2	4,24
Pic 3	3,04
Pic 4	3,8

— Le 4<sup>ème</sup> pic montre la distance entre des prismes avec des sites  $I'$  voisins vides et le plus proche cation  $K^+$  occupant un site  $I'$  (figure 3.11 (b)).

### 3.3.1.4 Expérience : échange cationique

Pour déterminer le taux d'échange de la NaX par les cations  $K^+$ , nous avons effectué une analyse élémentaire de nos échantillons par fluorescence X. Les résultats reportés dans la table 3.12 confirment que l'échange est quasi-total. Afin de vérifier la phase cristalline de la FAU après l'échange cationique, on a caractérisé à la fois l'échantillon initial (faujasite sodique, NaX) et final (faujasite potassique, KX) par diffraction des rayons X (figure 3.12). Puis les paramètres de maille sont extraits par l'extrapolation de Le Bail dont le résultat est présenté sur les figures 3.13 et 3.14.

À partir de ces diffractogrammes, on remarque que les pics d'intensités importantes restent quasi-identiques suite à l'échange cationique. La structure cristalline de la zéolithe reste alors inchangée. On observe aussi une variation des intensités relatives de certains pics, liée la présence du potassium.

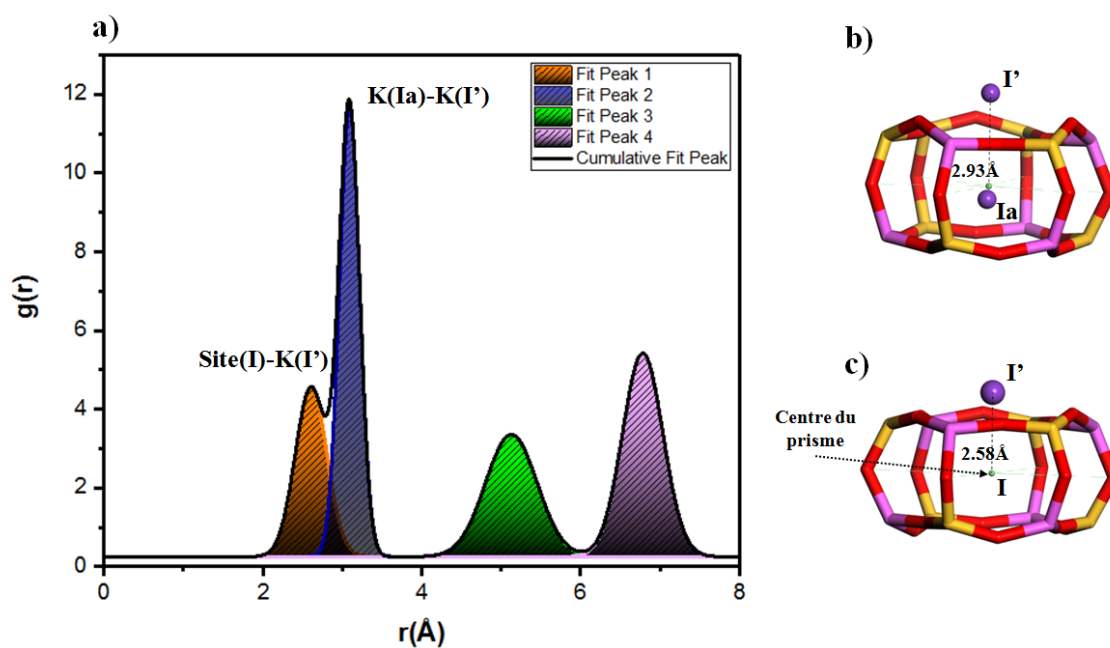


FIGURE 3.10 – a)-Décomposition de la RDF associée aux centres des prismes avec les cations  $K(I')$ . b)-Illustration d'une co-occupation des sites  $Ia$  et  $I'$  voisins. c)-Illustration d'une occupation seul du site  $I'$  avec un site  $I$  vide.

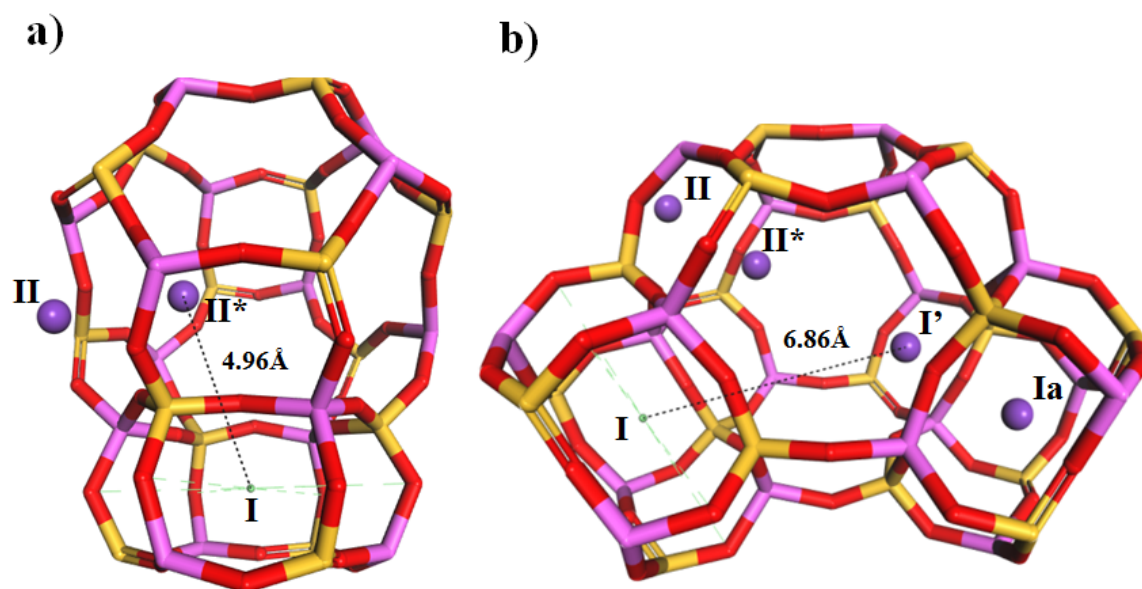


FIGURE 3.11 – a)-Représentation de la distance (en  $\text{\AA}$ ) entre le centre de prisme et un cation  $K^+$  décalé d'un site  $I'$  vers  $II^*$ . b)-Distance (en  $\text{\AA}$ ) entre des prismes avec des sites  $I'$  voisins vides et le plus proche cation  $K^+$  occupant un site  $I'$ .

TABLE 3.12 – Résultats de l'analyse chimique des zéolithes étudiées.

Échantillon	Formule chimique	Paramètres de maille <sup>a,b</sup>
FAU NaX	$\text{Na}_{86}[\text{Si}_{106}\text{Al}_{86}\text{O}_{384}]$	$a = 24,97(3)$
FAU KX	$\text{K}_{81}\text{Na}_1\text{H}_4[\text{Si}_{106}\text{Al}_{86}\text{O}_{384}]$	$a = 24,98(2)$

<sup>a</sup> : Groupe d'espace Fd-3m

<sup>b</sup> : Fit de Lebaill réalisé avec le logiciel GSAS-II [55]

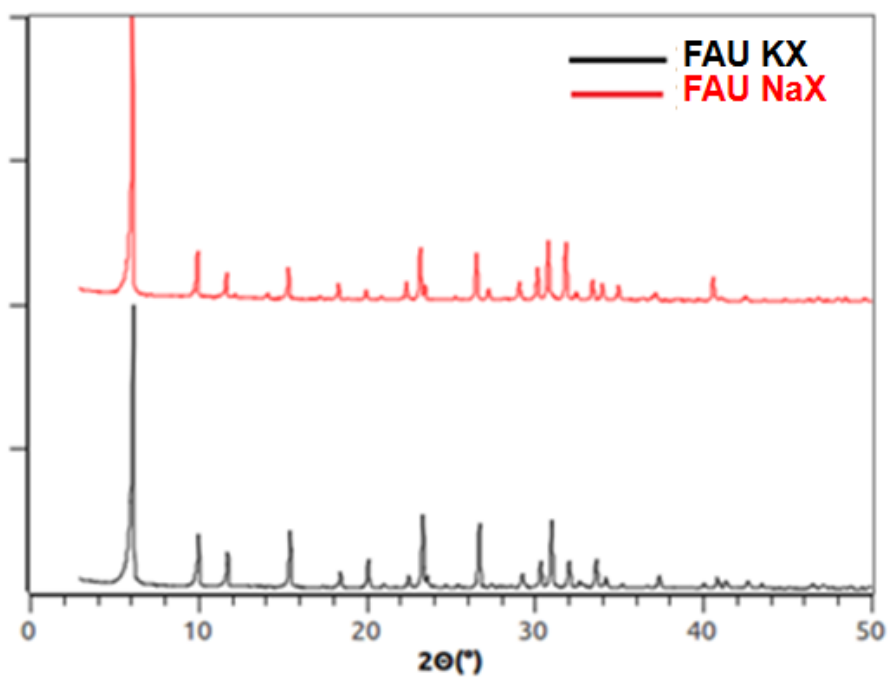


FIGURE 3.12 – Diffractogrammes de la NaX initiale et de la KX finale.

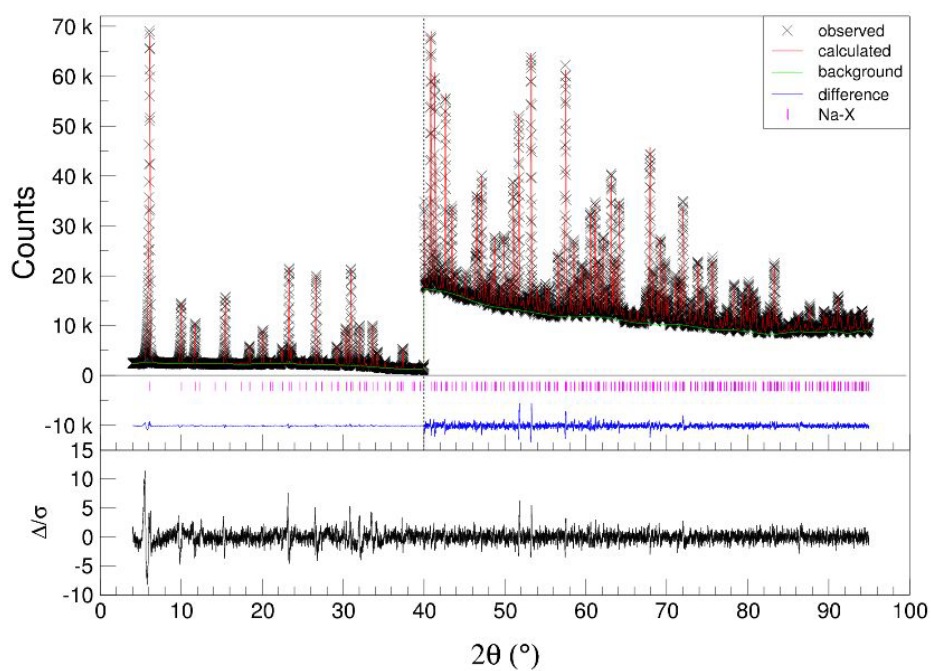


FIGURE 3.13 – Fit de Le Bail de la NaX initiale. Les parties à angles élevés des diagrammes de poudre (40-100°) sont agrandies d'un facteur 15.

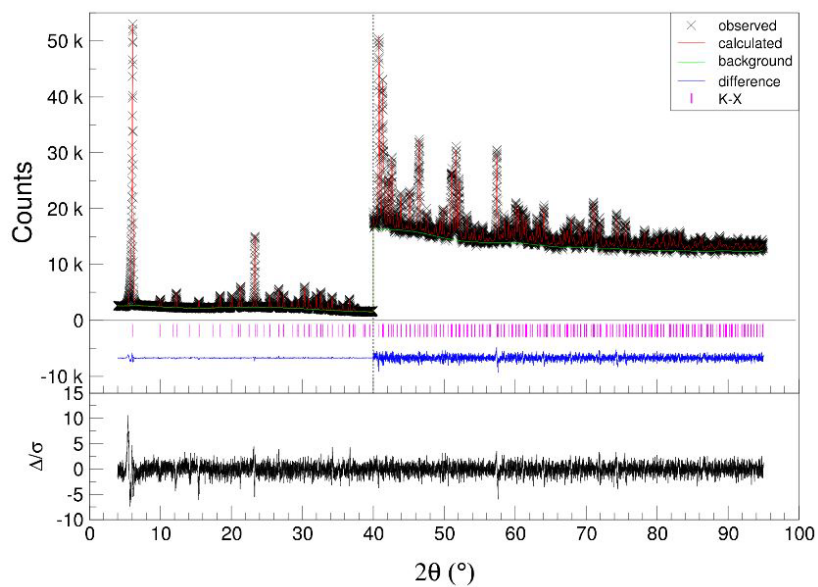


FIGURE 3.14 – Fit de Le Bail de la KX après l'échange. Les parties à angles élevés des diagrammes de poudre (40-100°) sont agrandies d'un facteur 11.

### 3.3.2 Faujasite échangée avec La<sup>3+</sup>

#### 3.3.2.1 Distribution cationique et analyse énergétique

La géométrie des structures de départ LaX décrites dans la table 3.2 a été optimisée à l'aide de la mécanique moléculaire classique en employant le protocole suivant. D'abord, en gardant les atomes de la charpente fixes, nous n'avons optimisé que les positions cationiques. Ensuite, l'ensemble des positions atomiques et les paramètres a,b et c de la maille a été relaxé. Finalement une relaxation à pression constante, où l'ensemble des positions atomiques, les paramètres a, b, c et les angles  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$  de la maille sont optimisées. Les distributions finales obtenues sont classées en fonction de leur stabilité énergétique. Les énergies totales extraites de la minimisation à volume constante sont reportées dans la table 3.13.

TABLE 3.13 – Énergies totales extraites par optimisation à volume constante pour les différentes structures de la LaX.

Distributions initiales	E <sup>u.c</sup> (eV)
31SII	-22069,184
31SI'	-22054,976
homo-15SI'16SII	-22051,508
hetero-15SI'16SII	-22047,996
hetero-15SI16SII	-22041,581
homo-15SI16SII	-22038,227
16SI15SI'-homo	-22033,452
31SIII	-21978,648
31SIII'	-22974,154

La structure la plus stable est celle où les 31 cations La<sup>3+</sup> sont localisés sur les sites II. Dans ce site chaque cation La<sup>3+</sup> maximise son interaction avec la charpente via une coordinence à 3 oxygènes de la fenêtre à 6 atomes T (6MR), et minimise la répulsion électrostatique avec les autres cations La<sup>3+</sup>. La 2<sup>ème</sup> structure la plus stable est celle avec les cations initialement placés aux sites I', Dans cette configuration, le cation La<sup>3+</sup> est coordonné à 3 atomes d'oxygène de la fenêtre hexagonale du prisme (D6R), mais la répulsion électrostatique est augmentée due à la présence de 4 cations La<sup>3+</sup> par cage sodalite. D'autre part, la structure la moins stable est celle où les cations sont tous initialement sur les sites III', suivie de la structure avec les cations sur les sites III. Cela est expliqué par la coordinence plus faible de ces sites.

Ces résultats sont cohérents avec les travaux à Olson *et al.* [56], où ils ont localisé dans une FAU LaX déshydratée 30 La<sup>3+</sup> sur les sites II avec un taux d'occupation égale à 0,98. Par contre, dans des FAU partiellement ou totalement hydratées, la localisation la plus stable observée est celle sur les sites I' à l'intérieur de la cage sodalite [7]. Une hypothèse explicative de cette différence est que les cations de lanthane ne sont pas sous forme monoatomique dans les cages sodalites, mais sous forme des clusters hydroxylés. Les cations La<sup>3+</sup> dans ces clusters sont inter connectés par des ponts (OH)<sup>-</sup> comme montré par Schüßler *et al.* [32] (cf.

la première partie de ce chapitre). Pour comparer la stabilité des différentes structures, les différences d'énergie par rapport à la structure la plus stable sont regroupées dans la table 3.14

L'excès de l'énergie par atome de la structure contenant les cations initialement en sites I'

TABLE 3.14 – Excès d'énergie par rapport à la structure 31SII.

Distributions initiales	$\Delta E^{u.c}$ (eV)	$\Delta E^{atome}$ (eV)	$\Delta E^{atome}$ ( $k_B T$ )	$\Delta E^{cation}$ (eV)	$\Delta E^{catio}$ ( $k_B T$ )
31SII	0,00	0,000	0,00	0,00	0,00
31SI'	14,01	0,023	0,92	0,45	18,08
homo-15SI' 16SII	17,59	0,029	1,16	0,57	22,70
hetero-15SI' 16SII	21,09	0,035	1,39	0,68	27,21
hetero-15SI16SII	27,73	0,046	1,83	0,89	35,78
homo-15SI16SII	30,75	0,051	2,03	0,99	39,68
16SI15SI'-homo	35,37	0,058	2,33	1,14	45,63
31SIII	88,60	0,146	5,84	2,86	114,32
31SIII'	92,39	0,152	6,09	2,98	119,21

$k_B T(25^\circ C)=0,0259$  eV : est l'énergie thermique à température ambiante.

(31SI') par rapport à la structure 31SII est de l'ordre de l'énergie thermique. D'un point de vue purement énergétique, les deux distributions sont susceptibles de coexister à température ambiante. La géométrie de ces structures optimisées par minimisation d'énergie classique et DFT a été analysée. En particulier, nous nous sommes intéressés à la variation de volume au cours de l'optimisation par rapport au volume de la maille initial. Puis, nous avons détaillé les distributions cationiques finales, dans les structures optimisées, car au cours de la minimisation de l'énergie (en particulier classique) les cations peuvent changer de site cristallographique. Les résultats de l'analyse sont reportés dans la table 3.15

Dans un premier temps, on remarque que dans la structure la plus stable, les cations restent sur les sites II. Par contre, pour les autres structures, les cations se sont déplacés de leurs sites initiaux. Par exemple pour la structure 31SI', 18 cations se déplacent vers les sites II, 3 cations vers les sites III, et 4 cations vers les sites I. Ensuite, nous avons cherché à relier les différences d'énergie aux variations de divers paramètres structuraux. Ainsi, nous avons reporté l'excès d'énergie en fonction de la variation de volume (voir figure 3.15).

Selon cette courbe, le volume de la maille unitaire de la structure la plus stable est augmenté de 2% par rapport au volume initial à savoir celui de la NaX. A l'inverse, une contraction de 6% du volume de la maille a été observée pour la structure la moins stable.

### 3.3.2.2 Analyse géométrique et optimisation de paramètres de maille

#### A)-Analyse géométrique

Afin de mettre en évidence l'origine de cette tendance, l'évolution de l'énergie est reportée en fonction des angles T-O-T, entre deux tétraèdres ( $TO_4$ ) adjacents. Dans la faujasite, il n'y a qu'un seul site cristallographique pour les atomes T (Si, Al) et 4 sites cristallographiques

TABLE 3.15 – Variation du volume par rapport au volume initial de la maille et l'excès d'énergie par rapport à la structure 31SII, et les distributions cationiques finales.

Distributions initiales	$V_f (\text{Å}^3)$	$dV/V_i (\%)$	$dE(\text{eV})/u.c$	Distribution Finales
31SII	16084,75	1,96	0,00	31SII
31SI'	15871,57	0,61	14,01	4SI-6SI'-18SII-3SIII
homo-15SI'16SII	15870,11	0,60	17,59	3SI-4SI'-21SII-2SIII-1SIII'
hetero-15SI'16SII	15908,21	0,84	21,09	4SI-4SI'-21SII-2SIII'
hetero-15SI16SII	15843,65	0,43	27,73	2SI-6SI'-19SII-1SIII-3SIII'
homo-15SI16SII	15689,10	-0,55	30,75	6SI-7SI'-13SII-2SIII-3SIII'
16SI15SI'-homo	15536,92	-1,51	35,37	11SI-3SI'-7SII-5SIII-5SIII'
31SII-DFT	15000,54	-4,91	55,16	31SII
31SIII	15114,34	-4,19	88,60	1SI-2SI'-6SII-18SIII-4SIII'
31SIII'	14761,90	-6,43	92,39	5SI'-17SIII-7SIII'

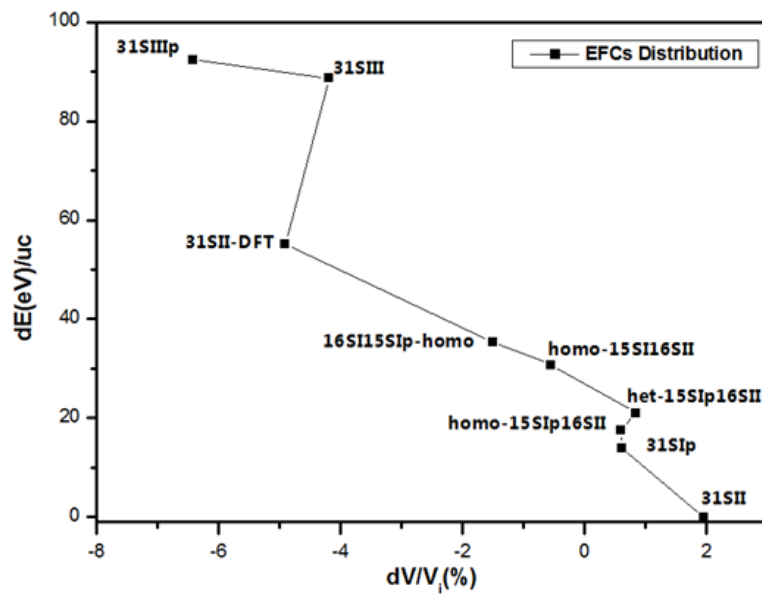


FIGURE 3.15 – Excès d'énergie en fonction du pourcentage de variations du volume de la maille.



pour les atomes d'oxygène, désignés respectivement ( $O_1$ ,  $O_2$ ,  $O_3$  et  $O_4$ ). Les différents sites cristallographiques pour les atomes d'oxygène sont schématisés sur la figure 3.16.

Les valeurs des angles  $T-O_n-T$  moyens (avec ( $T$  : Al, Si) et  $n=1,2,3,4$ ) et des distances  $T-O_n$

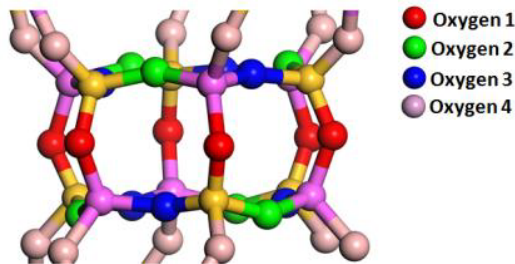


FIGURE 3.16 – Distinction entre les 4 différents oxygènes de la charpente.

moyennes sont reportées dans la table 3.16.

A partir de l'évolution de l'excès d'énergie en fonction des angles et distances moyens, on

TABLE 3.16 – Calcul des angles  $T-O_n-T$  dans la LaX.

Distributions initiales	$\langle T-O_n-T \rangle_{\text{moyen}}$	$T-O_1-T$	$T-O_2-T$	$T-O_3-T$	$T-O_4-T$
31SII	146,88	141,41	149,21	156,07	140,80
31SI'	146,42	138,84	149,65	149,80	147,41
homo-15SI'16SII	141,76	133,53	147,44	146,08	139,99
heter-15SI'16SII	142,12	133,19	148,34	146,04	140,92
homo-15SII16SII	141,65	131,44	147,94	141,90	145,32
16SII15SI'-homo	142,98	129,33	152,5	147,13	142,95
31SII-DFT	137,79	-	-	-	-
31SIII	137,99	124,63	143,16	146,01	138,16
31SIII'	136,72	124,74	141,28	144,1	136,75

déduit que la déformation de la maille unitaire prend son origine dans la variation de l'angle  $T-O_1-T$  (figure 3.17 a et b).

L'évolution de l'excès d'énergie en fonction des angles est similaire à l'évolution de l'excès d'énergie en fonction de la variation de volume : l'augmentation du volume est directement liée à l'augmentation de l'angle  $T-O_1-T$  qui induit un gonflement des prismes hexagonaux.

### B)-Optimisation du paramètre de maille

Grâce aux optimisations de géométrie classique, nous avons sélectionné le modèle LaX avec la distribution cationique en site II qui est le plus stable du point de vue thermodynamique. Dans le but de préoptimiser la géométrie de ce modèle par DFT-D2, la maille primitive a été construite à partir de la maille conventionnelle. Afin de retrouver la maille primitive du système, un cation  $La^{3+}$  a été inséré dans le site II vacant (multiplicité de 32) avec trois

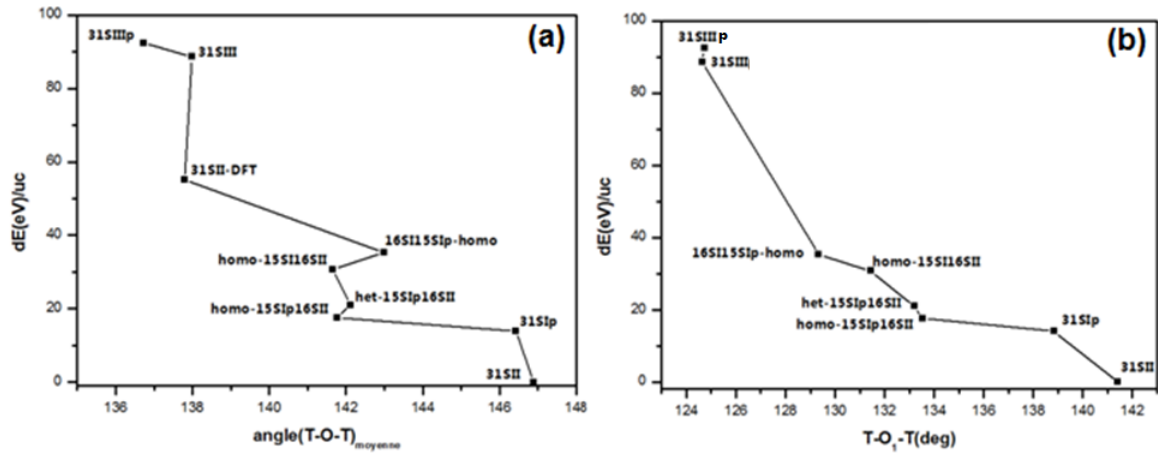


FIGURE 3.17 – Excès d'énergie en fonction de (a) l'angle T-O-T moyen et (b) l'angle T-O<sub>4</sub>-T.

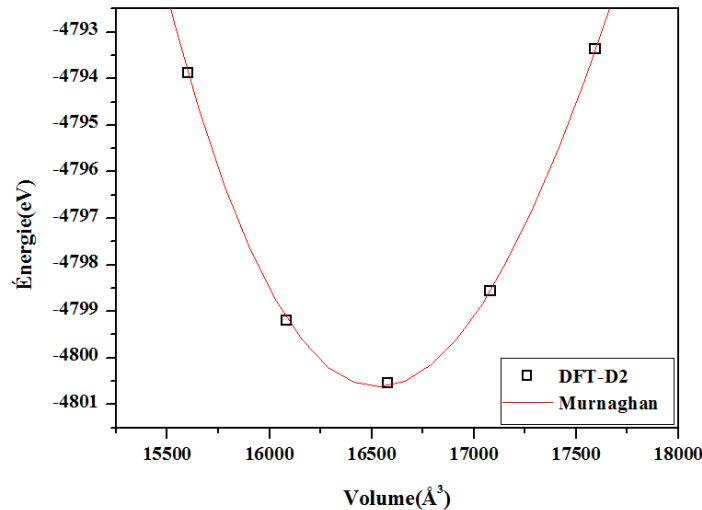


FIGURE 3.18 – Détermination par modélisation de type Murnaghan de la distribution cationique la plus stable de la LaX(SII).

atomes d'aluminium dans la charpente pour garder la neutralité électrique. Cette approche nous a permis ainsi de réduire le temps de calcul DFT, de distribuer les atomes d'aluminium de manière homogène dans la charpente (alternance stricte avec les atomes de silicium) et d'explorer l'occupation totale des sites II. Puis, la maille conventionnelle du modèle a été reconstruite et optimisée par DFT-D2 pour différents facteurs d'échelle (un balayage entre 0,98 et 1,02 par un pas de 0,01). Les énergies totales en fonction des volumes des mailles ont été extrapolées par l'équation de Murnaghan. La courbe de Murnaghan obtenue est reportée sur la figure 3.18 et les résultats extraits de cette analyse sont regroupés dans la table 3.17.

Les résultats des calculs DFT montrent que le paramètre de maille optimal est de 25,47Å. Ce paramètre de maille est relativement plus grand que ceux reportés dans la littérature [32, 56]. Cela peut être expliqué par la désalumination de la zéolithe lors de l'échange cationique qui peut diminuer par conséquent le paramètre de maille comme expliqué par les travaux de Fichtner-Schmittler *et al.* [57].

TABLE 3.17 – Paramètres de maille optimaux obtenus par DFT-D2.

Structure	a=b=c(Å)	$\alpha = \beta = \gamma$ (deg)	$E_{\text{tot}}$ (eV)
LaX(SII)	25,47	90	-4800,544

Le modèle LaX optimisé sera utilisé comme modèle adsorbant dans les chapitres suivants.

### 3.3.2.3 Expérience : échange cationique

Le taux d'échange des cations  $\text{Na}^+$  par les  $\text{La}^{3+}$  a été analysé par XRF (avec et sans lavage par l'eau distillé entre les immersions). Les formules chimiques élémentaires obtenues du produit de départ et des produits finaux sont regroupées dans la table 3.18.

TABLE 3.18 – Résultats de l'analyse chimique des zéolithes étudiées.

Échantillon	Formule chimique
FAU NaX	$\text{Na}_{86}[\text{Si}_{106}\text{Al}_{86}\text{O}_{384}]$
FAU LaX <sup>Sans lavage</sup>	$\text{La}_{26}\text{Na}_8[\text{Si}_{106}\text{Al}_{86}\text{O}_{384}]$
FAU LaX <sup>Avec lavage</sup>	$\text{La}_{33}\text{Na}_5[\text{Si}_{106}\text{Al}_{86}\text{O}_{384}]$

Le taux d'échange sans lavage est de l'ordre de 90%. Dans le cas avec lavage, la maille a été surchargée des cations  $\text{La}^{3+}$ . L'excès de lanthane peut s'expliquer par la présence des complexes hydroxylés de lanthane formés dans les supercages et les cages sodalites comme montré dans littérature [32].

## 3.3.3 Faujasite échangée avec $\text{Y}^{3+}$

### 3.3.3.1 Distribution cationique

En ce qui concerne la FAU sodique de type X échangée partiellement avec les cations  $\text{Y}^{3+}$ , les énergies totales et les distributions finales extraites des calculs MM sur les structures décrites dans la table 3.4 sont reportées sur la table 3.19 du plus stable au moins stable. On remarque qu'avec le champ de force utilisé (table 3.5), les distributions finales dépendent fortement des distributions initiales. Afin d'avoir une distribution moyenne comparable avec la distribution expérimentale décrite dans la table 3.3, on a sélectionné les trois structures les plus stables, puis on a lancé des calculs MC dans l'ensemble canonique. Les RDFs des différents cations avec le centre des cages sodalites sont extraites et reportés sur la figure 3.19. Les figures a), b) et c) sont associés respectivement à la première, deuxième et troisième structures de la table 3.19 avec des énergies totales égales à  $-0,9713 \cdot 10^6$ ,  $-0,9706 \cdot 10^6$  et  $-0,9645 \cdot 10^6$  kJ/mol.

La distribution expérimentale reportée dans la table 3.3 montre une occupation des sites I par les cations d'yttrium, ce qui est différent des résultats de simulations MC, qui montrent des

TABLE 3.19 – Distributions cationiques initiales de la YNaX.

Distributions initiales	E(eV)/u.c	Distribution Finales
5YSI-20NaSI'(b)-32NaSII-19NaSIII	-21886,767	(5Y)SI-20NaSI'(b)-28NaSII-23SIII'
5Y(SI)-27Na(SI')-32(SII)12(SIII)	-21885,626	(2Y+1Na)SI-(3Y+26Na)SI'-29SII-15SIII'
5YSI-32NaSI'-32SII-7SIII	-21884,729	(3Y)SI-(2Y+24)SI'-30SII-17SIII'
5YSI-20NaSI'(a)-32NaSII-19NaSIII	-21883,864	(5Y+1Na)SI-19SI'-26SII-25SIII
5YSI-32NaSI'-32SII-7SV	-21883,813	4SI-(1Y+23Na)SI'-24SII-24SIII'
5Y(SI)-11Na(SI)-28(SI')-32(SII)	-21877,168	(3Y+7Na)SI-(2Y+24)SI'-22SII-18SIII

distributions cationiques différentes pour les trois structures de départ. Cela peut s'expliquer par le choix des paramètres de champ de force employés pour les cations d'yttrium. Ces paramètres sont extraits du champ de force universel (UFF, "Universal Force Field") et ne tiennent pas compte de l'environnement alluminosilicaté des cations de l'yttrium, d'où l'intérêt de développer des nouveaux paramètres de champ de force spécifiques à l'interaction entre les cations de l'yttrium et les atomes d'oxygène de la charpente de la FAU.

### 3.3.3.2 Développement des paramètres champ de force pour Y<sup>3+</sup> - O(FAU)

#### A) - Optimisation de géométrie

La formule chimique des modèles de départ est : Y<sub>1</sub>[Si<sub>189</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>384</sub>] avec le cation Y<sup>3+</sup> est placé sur le site I'. Les résultats de l'optimisation de géométrie des modèles initiaux sont reportés dans la table 3.20.

TABLE 3.20 – Résultats des optimisations classique (MM) sur les deux modèles hypothétiques de départ.

Modèle	CONV		CONP		
	a=b=c(Å)	dE(eV)/atome	a=b=c	Y <sup>3+</sup> site	d(Y <sup>3+</sup> -O(FAU)) (Å)
1	24,92	0,03	-	I'	2,24
2	24,34	0,00	24,25	I'	2,24

Dans les deux modèles avec les paramètres (a=24,92Å) et (a=24,34Å), le cation Y<sup>3+</sup> reste dans son site I' avec un faible excès d'énergie par atome. Les paramètres de maille obtenus pour le modèle 2 sont en parfait accord avec les résultats de diffraction de neutrons reportés par Cheetham *et al.* [58] sur une FAU purement silicatée Y.

Ensuite, une optimisation de géométrie des deux modèles par DFT a été réalisée avec les fonctionnelles PBE-(D2 et D3), et vdW-OPTB86b. Les énergies finales des structures optimisées sont reportées dans les tables 3.21 et 3.22 respectivement. Puis, l'analyse de géométrie est détaillée dans la table 3.23 pour la fonctionnelle PBE, et dans la table 3.24 pour

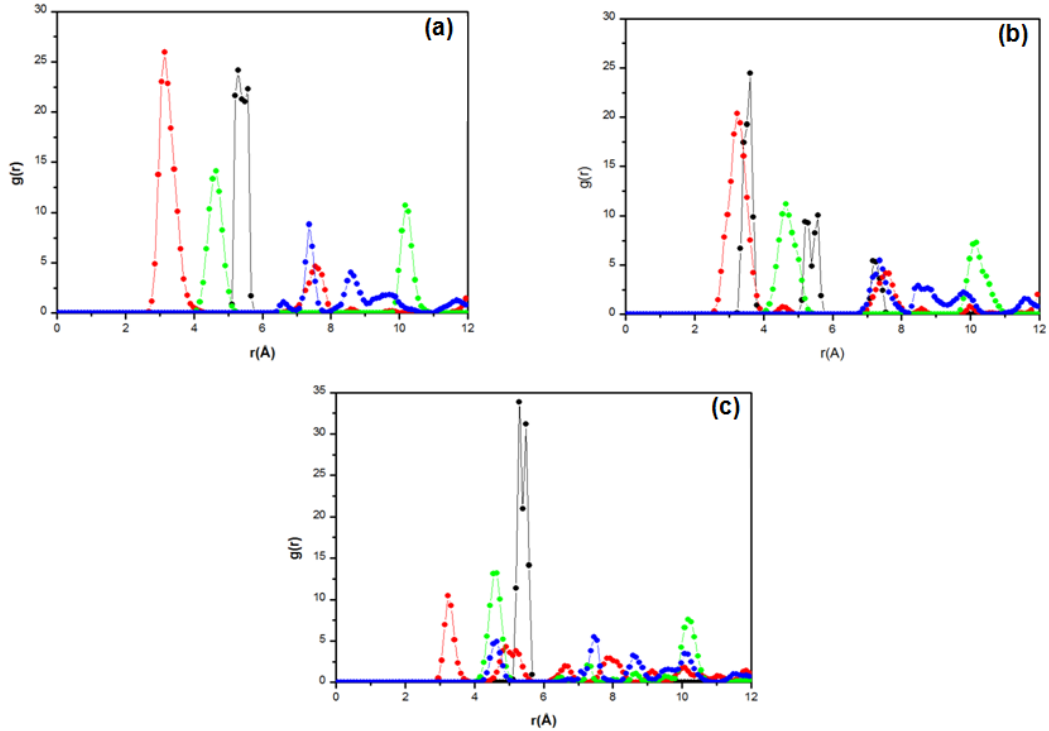


FIGURE 3.19 – RDFs des centres des cages sodalites (CS) avec les différents cations dont les courbes sont représentés par différents couleurs telles que : la noire correspond à CS- $Y^{3+}$ , la rouge à CS-Na(I'), la verte à CS-Na(II), et la bleue à CS-Na(III+III').

la fonctionnelle vdW-OPTB86b.

Dans le cas de la fonctionnelle PBE-D2, le modèle 1 est le plus stable avec un déplacement cationique vers le site I. Par contre, le cation  $Y^{3+}$  reste fixe dans le cas de la correction D3. Pour la fonctionnelle vdW-OPTB86b, le modèle 2 est plus stable, et aucun déplacement du cation  $Y^{3+}$  n'a été observé. La distance moyenne  $Y^{3+}$ -O(FAU) est égale à 2,36 Å en bon accord avec celle obtenue par Sandström *et al.* [59], ainsi cette distance est surestimée par PBE-D2, et comparable avec des distances obtenues par PBE-D3 et vdW-OPTB86b.

TABLE 3.21 – Analyse énergétique des calculs DFT sur les deux modèles 1 et 2 en utilisant la fonctionnelle PBE corrigée avec D2 et D3.

Modèle	PBE-D2			PBE-D3		
	dE(eV)	dE(eV)/atome	$Y^{3+}_{site}$	dE(eV)	dE(eV)/atome	$Y^{3+}_{site}$
1	0	0	I'	0	0	I
2	0,32	$5,47 \cdot 10^{-4}$	I'	0,58	$10,08 \cdot 10^{-4}$	I'

### B)- Optimisation des paramètres de maille

Des analyses de type Murnaghan ont été effectuées sur le modèle 2 avec le paramètre de maille ( $a=24,25 \text{ \AA}$ ) en utilisant les deux fonctionnelles PBE-(D2 et D3) et vdW-OPTB86b. Les courbes de l'énergie des mailles en fonction de volume de la maille sont reportés sur la

TABLE 3.22 – Analyse énergétique des calculs DFT sur les deux modèles 1 et 2 en utilisant la fonctionnelle vdW-OPTB86b.

vdW-OPTB86b				
Modèle	d	dE(eV)	dE(eV)/atome	$Y_{\text{site}}^{3+}$
1		3,86	$6,69 \cdot 10^{-3}$	I'
2		0	0	I'

TABLE 3.23 – Analyse géométrique des calculs DFT sur les deux modèles 1 et 2 avec la fonctionnelle PBE corrigée avec D2 et D3. Le symbole d3 représente la distance (Y-O3); d2 : la distance (Y-O2); d : la distance moyenne (Y-O).

Modèle	PBE-D2			PBE-D3		
	d3(Å)	d2(Å)	d(Å)	d3(Å)	d2(Å)	d(Å)
1	2,24	2,67	2,45	2,24	2,66	2,45
2	2,36	3,47	2,91	2,24	2,56	2,40

TABLE 3.24 – Analyse géométrique des calculs DFT sur les deux modèles 1 et 2 avec la fonctionnelle vdW-OPTB86b.

vdW-OPTB86b			
Modèle	d3(Å)	d2(Å)	d(Å)
1	2,25	2,63	2,44
2	2,23	2,57	2,40

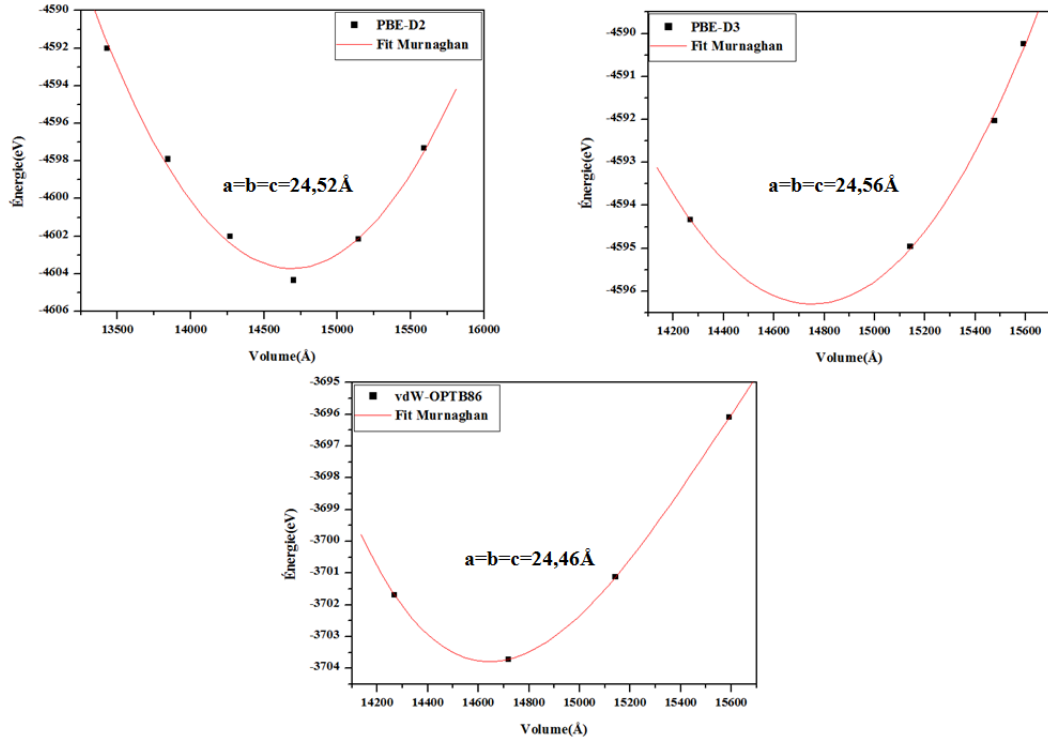


FIGURE 3.20 – Représentation de l’analyse Murnaghan des résultats extraits par des fonctionnelles PBE-D2, PBE-D3 et vdW-OPTB86b.

figure 3.20.

Les paramètres de maille optimaux donnés par l’analyse de Murnaghan sont 24,52 Å, 24,56 Å et 24,46 Å obtenus par la PBE-D2, la PBE-D3 et la vdW-OPTB86b respectivement. Afin de comparer ces trois résultats pour les trois fonctionnelles, la courbe des excès d’énergie en fonction du paramètre de maille est reportée sur la figure 3.21. D’après cette figure, la courbe associée à la fonctionnelle vdW-OPTB86b est celle qui extrapole tous les points avec un paramètre de maille proche du paramètre de maille expérimental d’une FAU purement silicatée [58]. Ainsi, on choisit de garder pour la suite de calculs le paramètre de maille obtenu par la fonctionnelle vdW-OPTB86b.

### C)- Courbe d’énergie potentielle de l’interaction $Y^{3+}$ - O(FAU)

En suivant la méthode décrite sur la figure 3.4, l’énergie potentielle est donnée sur la figure 3.22 en se basant sur les potentiels de Lennard-Jones et de Coulomb donnés par :

$$E_{LJ} = 4\epsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} + y_{\text{offset}} \quad (3.6)$$

Les paramètres extraits de la courbe 3.4 en fittant avec la fonction 3.6 pour la contribution  $Y^{3+}$ - O(FAU) sont reportés sur la table 3.25 :

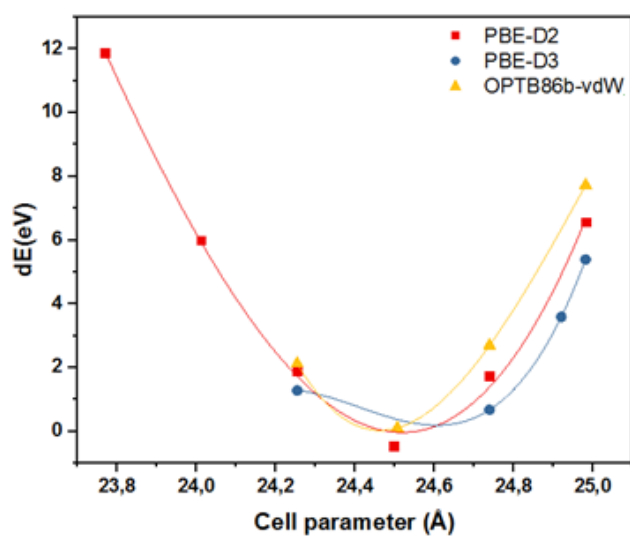


FIGURE 3.21 – Excès d'énergie en fonction du paramètre de maille par rapport au système le plus stable pour les 3 cas considérés.

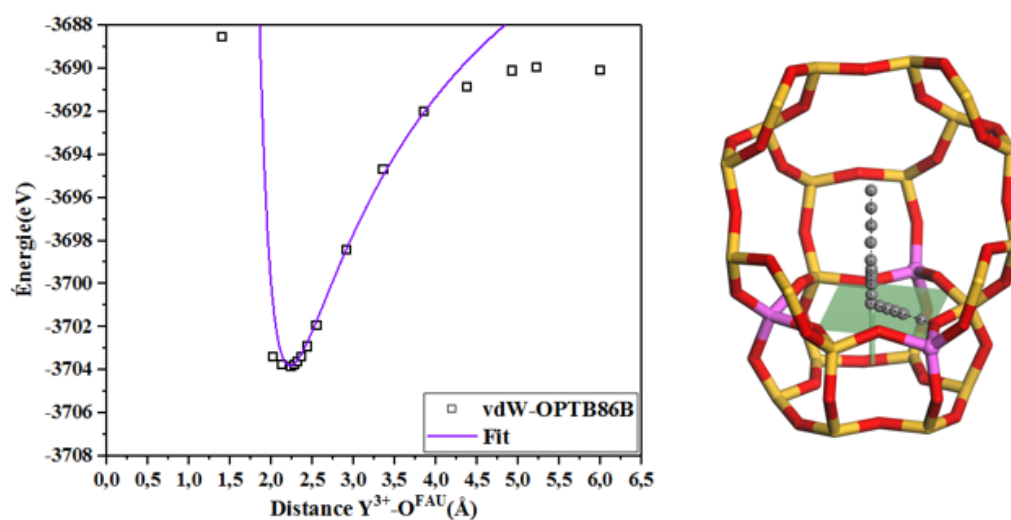


FIGURE 3.22 – Courbe d'énergie potentielle en fonction de la distance  $Y^{3+}$ -O(FAU) extraite des calculs DFT avec la fonctionnelle vdW-OPTB86b. À droite de la courbe l'ensemble des positions Yttrium pour lesquelles l'énergie est calculée.

TABLE 3.25 – Paramètres de Lennard-Jones-Coloumb extraits par intrapolation de l'énergie potentielle du couple  $Y^{3+}$ - O(FAU).

Ion pair	$\epsilon_{ij}/k_B$ (eV)	$\sigma_{ij}$ (Å)	$q_{Oz^*}$ (lel)	$q_{Y^{3+}}$ (lel)	$y_{offset}$ (K)
Y(+III)-O(FAU)	16,5952	3,745	-1.2	4,55	-42613306,0322



## 3.4 Conclusion

L'usage des techniques de simulation à l'échelle atomique avec une description classique et quantique combinées à quelques expériences, a permis de :

### **Simulation :**

1. Déterminer à l'échelle microscopique la distribution cationique des 92 K<sup>+</sup> dans la faujasite déshydratée, qui est en bon accord avec la littérature grâce à une relaxation dans le cadre de la mécanique moléculaire. Les paramètres de maille de la KX ont été optimisés via des calculs ab-initio, donnant lieu à l'occupation simultanée des sites I et I' avec une distance comparable à celle trouvée dans la littérature.
2. Étudier la stabilité de la LaX en fonction des différentes distributions cationiques et montrer que la structure la plus stable est celle où les cations sont en site II accompagnée d'un gonflement de maille de 2%, provenant d'une déformation angulaire au niveau des prismes hexagonaux.
3. Montrer que le champ universel (UFF) ne reproduit pas la distribution des cations d'yttrium dans la FAU, ce qui nous a conduit à développer des nouveaux paramètres de champ de force spécifiques à la contribution yttrium-oxygène(FAU) avec la fonctionnelle vdw-OPTB86b qui tient compte de la dispersion.

### **Expérimentalement :**

1. Échanger à température ambiante la quasi-totalité des cations de sodium de la NaX avec le potassium et confirmer les résultats par la DRX et une analyse élémentaire XRF.
2. Montrer que l'échange cationique avec les La<sup>3+</sup> est partiel qui peut être due à la distribution non homogène des atomes d'aluminium.
3. Montrer que le lavage de l'échantillon entre les échanges entraîne un excès en quantité de lanthane qui peut être dû à la complexation de ceux-ci dans la porosité.

# Bibliographie

- [1] J. Cejka and H. van Bekkum. *Ion-exchange properties of zeolites*. Zeolites and Ordered Mesoporous Materials : Progress and Prospects : The 1st FEZA School on Zeolites, Prague, Czech Republic, August 20-21, 2005, 157 :181, 2005.
- [2] C. J. Rhodes. *Properties and applications of zeolites*. Science progress, 93(3) :223–284, 2010.
- [3] B. Gu, L.-M. Wang, and R. Ewing. *The effect of amorphization on the Cs ion exchange and retention capacity of zeolite-NaY*. Journal of Nuclear Materials, 278(1) :64–72, 2000.
- [4] G. Calleja, J. Pau, and J. Calles. *Pure and multicomponent adsorption equilibrium of carbon dioxide, ethylene, and propane on ZSM-5 zeolites with different Si/Al ratios*. Journal of Chemical & Engineering Data, 43(6) :994–1003, 1998.
- [5] E. Beerdsen, D. Dubbeldam, B. Smit, T. J. Vlugt, and S. Calero. *Simulating the effect of nonframework cations on the adsorption of alkanes in MFI-type zeolites*. The Journal of Physical Chemistry B, 107(44) :12088–12096, 2003.
- [6] E. Beerdsen, B. Smit, and S. Calero. *The influence of non-framework sodium cations on the adsorption of alkanes in MFI-and MOR-type zeolites*. The Journal of Physical Chemistry B, 106(41) :10659–10667, 2002.
- [7] T. Frising and P. Leflaive. *Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites : A review*. Microporous and Mesoporous materials, 114(1-3) :27–63, 2008.
- [8] M. Mercury, R. Denoyel, A. Simon-Masseron, M. Carette, Y. Zerega, J. Patarin, M. Souillard, C. Reynard, and A. Janulyte. *Selective adsorption of 2, 3-DCDD and 1, 2, 3, 4-TCDD on\* BEA, EMT, FAU and MFI-type zeolites as alternative adsorbents for on-line dioxin monitoring*. Adsorption, 17(4) :747–758, 2011.
- [9] G. Maurin, P. Llewellyn, and R. Bell. *CH<sub>4</sub> adsorption in faujasite systems : Microcalorimetry and grand canonical monte carlo simulations*. Studies in surface science and catalysis, pages 335–342, 2006.
- [10] H. S. Sherry. *The ion-exchange properties of zeolites. I. Univalent ion exchange in synthetic faujasite*. The Journal of Physical Chemistry, 70(4) :1158–1168, 1966.
- [11] R. Y. Rohling, E. Uslamin, B. Zijlstra, I. C. Tranca, I. A. Filot, E. J. Hensen, and E. A. Pidko. *An active alkali-exchanged faujasite catalyst for p-xylene production via the one-pot Diels–Alder cycloaddition/dehydration reaction of 2, 5-dimethylfuran with ethylene*. ACS catalysis, 8(2) :760–769, 2018.
- [12] C. Lu, T. Liu, Q. Shi, Q. Li, Y. Xin, L. Zheng, and Z. Zhang. *Plausibility of potassium ion-exchanged ZSM-5 as soot combustion catalysts*. Scientific reports, 7(1) :1–8, 2017.

- [13] B. Yan, L.-Z. Tao, A. Mahmood, Y. Liang, and B.-Q. Xu. *Potassium-ion-exchanged zeolites for sustainable production of acrylic acid by gas-phase dehydration of lactic acid*. *Acs Catalysis*, 7(1) :538–550, 2017.
- [14] A. Feller, J.-O. Barth, A. Guzman, I. Zuazo, and J. A. Lercher. *Deactivation pathways in zeolite-catalyzed isobutane/butene alkylation*. *Journal of catalysis*, 220(1) :192–206, 2003.
- [15] A. Feller, I. Zuazo, A. Guzman, J. O. Barth, and J. A. Lercher. *Common mechanistic aspects of liquid and solid acid catalyzed alkylation of isobutane with n-butene*. *Journal of Catalysis*, 216(1-2) :313–323, 2003.
- [16] A. Feller and J. A. Lercher. *Chemistry and technology of isobutane/alkene alkylation catalyzed by liquid and solid acids*. *ChemInform*, 35(49) :no–no, 2004.
- [17] S. Xiao, R. Le Van Mao, and G. Denes. *Methods for preparing thermally stable and active acid catalysts by incorporation of lanthanum into Y, desilicated Y and X zeolites*. *Journal of Materials Chemistry*, 5(8) :1251–1255, 1995.
- [18] X. Du, X. Gao, H. Zhang, X. Li, and P. Liu. *Effect of cation location on the hydrothermal stability of rare earth-exchanged Y zeolites*. *Catalysis Communications*, 35 :17–22, 2013.
- [19] R. C. Shiery, S. J. McElhany, and D. C. Cantu. *Effect of Lanthanum Ions on the Brønsted Acidity of Faujasite and Implications for Hydrothermal Stability*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021.
- [20] J. N. Louwen, S. Simko, K. Stanciakova, R. E. Buló, B. M. Weckhuysen, and E. T. Vogt. *Role of rare earth ions in the prevention of dealumination of zeolite Y for fluid cracking catalysts*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(8) :4626–4636, 2020.
- [21] G. M. Woltermann, J. S. Magee, and S. D. Griffith. *Commercial preparation and characterization of FCC catalysts*. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 76 :105–144, 1993.
- [22] A. Akah. *Application of rare earths in fluid catalytic cracking : A review*. *Journal of Rare Earths*, 35(10) :941–956, 2017.
- [23] J. Roelofsen, H. Mathies, R. De Groot, P. Van Woerkom, and H. A. Gaur. *Effect of rare earth loading in Y-zeolite on its dealumination during thermal treatment*. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, volume 28, pages 337–344. Elsevier, 1986.
- [24] Y. Shu, A. Travert, R. Schiller, M. Ziebarth, R. Wormsbecher, and W.-C. Cheng. *Effect of ionic radius of rare earth on USY zeolite in fluid catalytic cracking : fundamentals and commercial application*. *Topics in Catalysis*, 58(4-6) :334–342, 2015.
- [25] R. Guzzinati, E. Sarti, M. Catani, V. Costa, A. Pagnoni, A. Martucci, E. Rodeghero, D. Capitani, M. Pietrantonio, A. Cavazzini et al. *Formation of Supramolecular Clusters at the Interface of Zeolite X Following the Adsorption of Rare-Earth Cations and Their Impact on the Macroscopic Properties of the Zeolite*. *Chem. Phys. Chem*, 19 :2208–2217, 2018.
- [26] J. Paillaud, P. Cautlet, L. Delmotte, J. Mougenel, S. Kayiran, and B. Lledos. *09-O-01- Localisation of K<sup>+</sup> ions in (Na, K)-LSX and K-LSX zeolites by Rietveld analysis and 39K NMR spectroscopy. A new cationic site in the orthorhombic dehydrated K-LSX at room temperature*. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 135 :163, 2001.

- [27] T. Gibbs and D. W. Lewis. *Simultaneous occupation of SI and SI cation sites in dehydrated zeolite LSX*. Chemical communications, (22) :2660–2661, 2002.
- [28] R. Jackson and C. Catlow. *Computer simulation studies of zeolite structure*. Molecular Simulation, 1(4) :207–224, 1988.
- [29] H. Guesmi, P. Massiani, H. Nouali, and J.-L. Paillaud. *A combined experimental and theoretical study of the simultaneous occupation of SIa and SI sites in fully dehydrated K–LSX*. Microporous and mesoporous materials, 159 :87–95, 2012.
- [30] L. Zhu and K. Seff. *Cation crowding in zeolites. Reinvestigation of the crystal structure of dehydrated potassium-exchanged zeolite X*. The Journal of Physical Chemistry B, 104(38) :8946–8951, 2000.
- [31] Y. Lee, S. W. Carr, and J. B. Parise. *Phase transition upon K<sup>+</sup> ion exchange into Na-low silica X : combined NMR and synchrotron X-ray powder diffraction study*. Chemistry of materials, 10(9) :2561–2570, 1998.
- [32] F. Schußler, E. A. Pidko, R. Kolvenbach, C. Sievers, E. J. Hensen, R. A. van Santen, and J. A. Lercher. *Nature and location of cationic lanthanum species in high alumina containing faujasite type zeolites*. The Journal of Physical Chemistry C, 115(44) :21763–21776, 2011.
- [33] J. M. Bennett and J. Smith. *Positions of cations and molecules in zeolites with the faujasite framework VI hydrated La-exchanged faujasite*. Materials Research Bulletin, 4(6) :343–347, 1969.
- [34] E. F. Lee and L. V. Rees. *Effect of calcination on location and valency of lanthanum ions in zeolite Y*. Zeolites, 7(2) :143–147, 1987.
- [35] E. F. Lee and L. V. Rees. *Calcination of cerium (III) exchanged Y zeolite*. Zeolites, 7(5) :446–450, 1987.
- [36] J. D. Gale. *GULP : A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 93(4) :629–637, 1997.
- [37] G. Lewis and C. Catlow. *Potential models for ionic oxides*. Journal of Physics C : Solid State Physics, 18(6) :1149, 1985.
- [38] M. G. Martin. *MCCCS Towhee : a tool for Monte Carlo molecular simulation*. Molecular Simulation, 39(14-15) :1212–1222, 2013.
- [39] R. T. Cygan, J.-J. Liang, and A. G. Kalinichev. *Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field*. The Journal of Physical Chemistry B, 108(4) :1255–1266, 2004.
- [40] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. Colwell, W. A. Goddard III, and W. M. Skiff. *UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations*. Journal of the American chemical society, 114(25) :10024–10035, 1992.
- [41] R. J. Needs, R. M. Martin, and O. Nielsen. *Total-energy calculations of the structural properties of the group-V element arsenic*. Physical Review B, 33(6) :3778, 1986.
- [42] G. Kresse and J. Furthmüller. *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. Physical review B, 54(16) :11169, 1996.
- [43] S. Grimme. *Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction*. Journal of computational chemistry, 27(15) :1787–1799, 2006.

- [44] F. R. Rehak, G. Piccini, M. Alessio, and J. Sauer. *Including dispersion in density functional theory for adsorption on flat oxide surfaces, in metal–organic frameworks and in acidic zeolites*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(14) :7577–7585, 2020.
- [45] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen. *Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations*. *Physical Review B*, 49(23) :16223, 1994.
- [46] G. Kresse and D. Joubert. *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*. *Physical review b*, 59(3) :1758, 1999.
- [47] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. *Special points for Brillouin-zone integrations*. *Physical review B*, 13(12) :5188, 1976.
- [48] E. A. Pidko, P. Mignon, P. Geerlings, R. A. Schoonheydt, and R. A. Van Santen. *A periodic DFT study of N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> disproportionation on alkali-exchanged zeolites X*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(14) :5510–5519, 2008.
- [49] E. A. Pidko, R. A. van Santen, and E. J. Hensen. *Multinuclear gallium-oxide cations in high-silica zeolites*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(16) :2893–2902, 2009.
- [50] E. Stavitski, E. A. Pidko, M. H. Kox, E. J. Hensen, R. A. van Santen, and B. M. Weckhuysen. *Detection of Carbocationic Species in Zeolites : Large Crystals Pave the Way*. *Chemistry–A European Journal*, 16(31) :9340–9348, 2010.
- [51] IZA, <http://asia.iza-structure.org>.
- [52] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg. *A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu*. *The Journal of chemical physics*, 132(15) :154104, 2010.
- [53] J. Klimeš, D. R. Bowler, and A. Michaelides. *Chemical accuracy for the van der Waals density functional*. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22(2) :022201, 2009.
- [54] J. Klimeš, D. R. Bowler, and A. Michaelides. *Van der Waals density functionals applied to solids*. *Physical Review B*, 83(19) :195131, 2011.
- [55] B. H. Toby and R. B. Von Dreele. *GSAS-II : the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package*. *Journal of Applied Crystallography*, 46(2) :544–549, 2013.
- [56] D. Olson, G. Kokotailo, and J. Charnell. *The crystal chemistry of rare earth faujasite-type zeolites*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 28(2) :305–314, 1968.
- [57] H. Fichtner-Schmittler, U. Lohse, G. Engelhardt, and V. Patzelova. *Unit cell constants of zeolites stabilized by dealumination determination of Al content from lattice parameters*. *Crystal Research and Technology*, 19(1) :K1–K3, 1984.
- [58] J. Hriljac, M. Eddy, A. Cheetham, J. Donohue, and G. Ray. *Powder neutron diffraction and <sup>29</sup>Si MAS NMR studies of siliceous zeolite-Y*. *Journal of Solid State Chemistry*, 106(1) :66–72, 1993.
- [59] P. Lindqvist-Reis, J. Näslund, I. Persson, and M. Sandström. *Structure of the solvated yttrium (III) ion in the oxygen donor solvents dimethyl sulfoxide, N, N-dimethylformamide and N, N-dimethylpropyleneurea and crystal structures of [Y (OSMe 2) 8] I 3 and [Y (OCN 2 Me 2 (CH 2) 3) 6] I 3*. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (16) :2703–2710, 2000.

# Chapitre 4

## Adsorption d'eau dans des faujasites cationiques

### Contents

---

<b>4.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>94</b>
<b>4.2</b>	<b>État de l'art : adsorption d'eau dans la KX, LaX</b>	<b>95</b>
<b>4.3</b>	<b>Méthodologies</b>	<b>98</b>
4.3.1	Modèles et paramètres des calculs	98
4.3.1.1	Description des modèles microscopiques adsorbant/adsorbat	98
4.3.1.2	Paramètres de simulation classique	99
4.3.1.3	Paramètres de simulation quantique	101
4.3.2	Paramètres expérimentaux	102
4.3.2.1	Manométrie	102
4.3.2.2	Thermogravimétrie	103
4.3.2.3	Calorimétrie à balayage différentielle	103
<b>4.4</b>	<b>Simulation de l'adsorption de l'eau dans la KX</b>	<b>103</b>
4.4.1	Sites préférentiels d'une molécule d'eau par DFT	103
4.4.2	Isothermes et chaleurs isostériques d'adsorption	108
4.4.3	Localisation des molécules d'eau en fonction du taux d'hydratation	109
4.4.4	Effet du taux d'hydratation	110
4.4.4.1	Interaction adsorbat-adsorbant	110
4.4.4.2	Arrangement de l'eau dans la KX	112
4.4.4.3	Redistribution cationique	113
<b>4.5</b>	<b>Étude <i>ab-initio</i> de l'adsorption de l'eau dans la LaX</b>	<b>115</b>
4.5.1	Description de l'interaction de l'eau avec la LaX(SII)	115
4.5.1.1	Étude énergétique	115
4.5.1.2	Interaction H <sub>2</sub> O-LaX	117
4.5.2	Description de l'interaction de l'eau avec la LaX(SI')	120
4.5.2.1	Étude énergétique	120
4.5.2.2	Interaction H <sub>2</sub> O-LaX	120
4.5.3	Discussion	121
<b>4.6</b>	<b>Étude expérimentale d'adsorption d'eau dans les faujasites cationiques</b>	<b>124</b>

4.6.1	Effet de la nature chimique du cation (Na, K, LaNa)X . . . . .	124
4.6.2	Analyse thermogravimétrie . . . . .	124
<b>4.7</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>127</b>

---

## 4.1 Introduction

LE caractère hydrophile des zéolithes cationiques a été mis en évidence pour la première fois par Damour en 1857, qui a démontré que la perte d'eau observée par Crönstedt était réversible, et que les zéolithes subissaient des cycles de déshydratation-hydratation ininterrompus [1]. Cette propriété est le résultat de la charge électrostatique négative de la charpente, l'abondance des cations extra-charpente dans la porosité des zéolithes de faible rapport Si/Al, combinée à l'affinité de certains cations vis-à-vis de l'eau et à leur structure microporeuse. La plupart des zéolithes cationiques présentent une isotherme d'adsorption de l'eau de type I selon l'IUPAC [2]. Cette dernière indique une forte affinité envers les molécules d'eau et caractérise la structure microporeuse des zéolithes. Cette hydrophilicité dépend de plusieurs facteurs liés aux propriétés chimiques et structurales de la zéolithe cationique tels que : la nature chimique, la concentration et la localisation des cations dans la porosité [3], le rapport Si/Al [4], le volume poreux disponible et les défauts de surface (EFALs "*Extra-Framework Aluminium*" et groupes silanol) [5]. Ainsi, les molécules d'eau interagissent avec la zéolithe par différentes manières, et cela peut impacter profondément la stabilité, la composition, la structure et la réactivité de ces matériaux.

Par ailleurs, l'adsorption d'eau dans les zéolithes hydrophiles est un processus important qui joue un rôle décisif dans diverses applications, à savoir la purification des eaux usées, la catalyse [6], la séparation des gaz [7], le stockage d'énergie [8]... La plupart de ces applications se réalisent dans des matériaux anhydres, c'est-à-dire, après une activation de la zéolithe sous haute température ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ) et faible pression afin de libérer la porosité des molécules d'eau. Cette phase d'activation est souvent coûteuse en énergie et en temps. Pourtant, Olson *et al.* [9, 10] ont observé une quantité résiduelle de molécules d'eau qui persiste dans les micropores zéolithiques même après une activation dans des températures supérieures à 673K. En parallèle, plusieurs travaux expérimentaux confirment que la présence d'eau même à l'état de trace influence la sélectivité d'adsorption observée dans les zéolithes [7, 11, 12]. Ainsi, comprendre et prédire l'effet de l'eau sur l'adsorption de divers fluides est considéré comme un défi majeur afin d'améliorer les performances des zéolithes dans diverses applications.

La zéolithe FAU a attiré l'attention de la communauté de l'adsorption en particulier pour sa topologie et ses propriétés chimiques modulables. L'intérêt pour l'étude de l'adsorption d'eau dans les micropores de la FAU remonte aux travaux de Barrer *et al.* en 1960 [13]. Hunger *et al.* [14, 15] ont confirmé expérimentalement que l'interaction de la molécule d'eau avec les zéolithes de type FAU échangées avec les cations alcalins dépend fortement de la nature chimique du cation, et ils ont montré que le profil de désorption de l'eau dans le domaine de température [400K, 450K] est caractéristique du cation de compensation de charge. Mintova *et al.* [16] ont reporté dans leur revue sur l'hydrophilicité des matériaux nanoporeux une table qui compare la capacité d'adsorption de l'eau mesurée à la saturation pour différentes topologies zéolithiques, et ils ont montré que la topologie de la FAU présente la capacité d'adsorption la plus élevée. Di Lella *et al.* [17] ont observé par calculs MC une redistribution des cations  $\text{Na}^+$  entre les sites I et I' dans la FAU (X et Y) induite par l'adsorption des

molécules d'eau. Ils ont confirmé que cette redistribution est corrélée au nombre de molécules d'eau, et que le degré et la nature de la corrélation dépendent du rapport Si/Al et la localisation des cations  $\text{Na}^+$ . Ils ont observé également la formation d'un complexe hexamère cyclique des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  autour de la fenêtre à 12MR. Shirono *et al.* [18] ont décrit par une étude de dynamique moléculaire le mécanisme d'adsorption d'eau dans des FAU sodiques de type X et Y. Ils ont montré que l'adsorption de l'eau dans le cas de la NaX (Si/Al=1,0) s'effectue en 3 étapes : (1) l'adsorption autour des cations  $\text{Na}^+$ , (2) la formation d'un film monocouche sur la surface de la charpente et (3) le remplissage des cages par les molécules d'eau. Ces dernières sont localisées majoritairement sur les fenêtres à 12MR. Le mécanisme d'adsorption dans le cas de la NaY (Si/Al=2,0) suit les mêmes étapes que la NaX sauf à l'étape (2) où un complexe des molécules d'eau a été observé autour des cations  $\text{Na}^+$  au lieu du film monocouche.

D'autre part, plusieurs travaux expérimentaux et de simulation ont confirmé que la présence de terres rares comme cations extra-charpente minimise la désalumination des zéolithes dans les conditions hydrothermales (hautes températures et sous hautes pressions de vapeur d'eau) [19, 20]. Néanmoins, l'adsorption d'eau dans des FAU échangées avec d'autres cations n'est pas autant abordée que dans le cas de la FAU sodique. Jusqu'à présent, il n'existe aucune étude qui détermine la localisation des molécules d'eau en fonction du taux d'hydratation au sein d'une FAU de type X échangée avec du potassium (KX). De plus il manque une explication sur la localisation et l'interaction de la molécule d'eau dans une FAU de type X échangée avec les cations  $\text{La}^{3+}$ , et sur le mécanisme de stabilisation de la LaX en présence d'eau.

Dans ce chapitre, nous décrivons à l'échelle microscopique l'adsorption d'eau dans la KX et la LaX par simulation classique et *ab-initio* combinées à quelques mesures expérimentales (manométrie, thermogravimétrie et calorimétrie) pour obtenir une image microscopique d'adsorption d'eau dans ces matériaux.

## 4.2 État de l'art : adsorption d'eau dans la KX, LaX

**A) KX :** Dans les conditions normales de température et de pression, les molécules d'eau sont omniprésentes dans les FAU cationiques. Après une déshydratation sous hélium, Kirschhock *et al.* [21] ont localisé des molécules d'eau résiduelles dans une FAU sodique de type X partiellement échangée avec  $\text{K}^+$  de formule chimique  $\text{Na}_{22}\text{K}_{66}[\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384}]$ . Les sept molécules d' $\text{H}_2\text{O}$  restantes par maille ont été localisées dans la supercage, en interaction exclusive avec les cations  $\text{Na}^+$  situés dans le site II\* (site II légèrement déplacé en direction du centre de la supercage). Des résultats similaires ont été observés grâce à une étude par thermodesorption programmée (TPD) combinée à une étude de diffraction des rayons X (DRX) [14].

Les histogrammes reportés sur la figure 4.1 sont extraits des travaux de Moise *et al.* [22], où ils reportent le nombre de molécules d'eau par maille mesuré à 25 °C pour une pression relative  $p/p_0 = 0,3$ , dans des faujasites de type X et Y échangées avec différents cations. Ces histogrammes montrent que la capacité d'adsorption pour des faujasites échangées avec les cations monovalent et divalent décroît au fur et à mesure que le rayon cationique augmente ( $\text{LiX} > \text{NaX} > \text{KX} > \text{RbX} > \text{CsX}$  et  $\text{MgY} > \text{CaY} > \text{BaY}$ ). Cela est expliqué par des effets stériques liés à la taille du cation. La capacité plus grande de la BaX par rapport à la NaX est due au nombre réduit (deux fois plus faible que la NaX) de cations  $\text{Ba}^{2+}$  nécessaires pour compenser



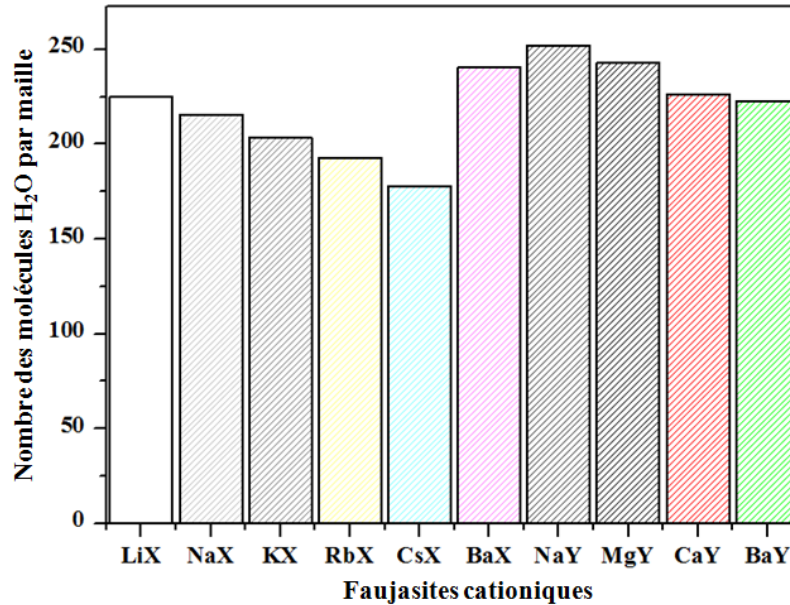


FIGURE 4.1 – Capacité à saturation des faujasites cationiques de type X et Y à T=25°C et  $p/p_0 = 0,3$  [22].

la charge de la charpente. Ainsi, dans la BaX il y a moins d'encombrement stérique lié aux cations dans les supercages, qui diminue l'espace disponible pour les molécules d'eau [23]. Néanmoins, l'inverse a été observé dans la FAU de type Y, c'est-à-dire, même avec moins de cations dans la charpente dans la BaY, CaY et MgY, leurs capacités d'adsorption sont inférieures à celle de la NaY. Cela confirme que la capacité d'adsorption ne dépend pas seulement de la taille ou la concentration du cation, mais également de sa localisation dans la charpente. Pour compenser la charge négative de la zéolithe, les cations divalents sont moins ancrés dans la charpente, comparée aux cations monovalents. Ainsi ils occupent plus d'espace dans les cages et réduisent l'espace disponible pour les molécules adsorbées. Le fait que la capacité de la BaX est plus grande que celle de la NaX est dû au fait que, dans la BaX, aucun des cations  $Ba^{2+}$  n'est sur les sites III [24], alors que ces derniers représentent les sites préférentiels des molécules d'eau dans la FAU de type X.

Hessou *et al.* [25] ont comparé pour tous les cations alcalins, l'énergie d'adsorption calculée par DFT-D2 d'une molécule d'eau dans des FAU de type Y (Si/Al=47), où le seul cation est localisé en site II (table 4.1). L'énergie d'adsorption a la même tendance que celle de la capacité d'adsorption dans la FAU X, c'est-à-dire qu'elle diminue en valeur absolue avec le rayon cationique. Les auteurs expliquent cette observation par la théorie HSAB (Hard Soft Bases and Acids) connue aussi sous le nom acide-base de Pearson [26-28]. Selon cette théorie, les cations alcalins  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$  et  $Cs^+$  sont considérés comme des acides de Lewis durs (voir les valeurs de la dureté chimique associée à chaque cation sur la table 4.1), qui préfèrent être en interaction avec des bases de Lewis dures telles que  $H_2O$  caractérisée par une dureté chimique  $\eta$  égale à 9,5 eV [27]. Hunger *et al.* [14] et Dzhigit *et al.* [29] ont observé expérimentalement des tendances similaires sur des FAU de types X échangées avec les mêmes cations ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ).

L'arrangement des molécules d'eau et des cations extra-charpente dans la zéolithe FAU a

TABLE 4.1 – Énergie d'adsorption d'une molécule H<sub>2</sub>O dans des FAU de type Y (Si/Al=47) échangées avec les cations alcalins, et avec leur dureté chimique d'après Hessou *et al.* [25].

Cation	$\eta$ (eV)	Énergie d'adsorption (kJ/mol)
Li <sup>+</sup>	35,12	-80,5
Na <sup>+</sup>	21,08	-64,0
K <sup>+</sup>	13,64	-64,4
Rb <sup>+</sup>	11,55	-58,5
Cs <sup>+</sup>	10,6	-61,6

TABLE 4.2 – Localisation des cations K<sup>+</sup> dans des FAU de type X et Y activées et hydratées, Les chiffres entre parenthèses représentent le nombre de cations dans les conditions anhydres d'après Mortier *et al.* [33, 34].

Formule élémentaire	Si/Al	a(Å)	I	I'	II	NL*
K <sub>48,5</sub> [Al <sub>48,5</sub> Si <sub>143,8</sub> O <sub>384</sub> ].243H <sub>2</sub> O	2,98	24,69	0,0(6,4)	13,6(14,1)	17,8(26,1)	16,8(1,6)
K <sub>54,7</sub> [Al <sub>54,7</sub> Si <sub>137,3</sub> O <sub>384</sub> ].241H <sub>2</sub> O	2,51	24,73	1,3(5,4)	13,3(18,1)	20,0(26,8)	20,1(4,4)
K <sub>69,8</sub> [Al <sub>69,8</sub> Si <sub>122,2</sub> O <sub>384</sub> ].247H <sub>2</sub> O	1,75	24,92	7,0(9,4)	12,0(16,6)	24,3(28,9)	26,5(14,9)
K <sub>86,5</sub> [Al <sub>86,5</sub> Si <sub>105,5</sub> O <sub>384</sub> ].258H <sub>2</sub> O	1,22	25,11	8,9(9,2)	7,2(13,6)	23,2(25,6)	47,2(38,2)

\* : Le nombre de cations non localisés dans les supercages.

fait l'objet de plusieurs études expérimentales et théoriques, dans lesquelles l'existence de complexes hexamères d'eau confinés a été révélée. Hunger *et al.* [30] ont observé expérimentalement la structuration des cycles hexamères des molécules d'eau (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> autour des fenêtres à 12MR dans la NaX. Cette structuration des molécules H<sub>2</sub>O est stabilisée dans ces fenêtres 12MR par la compétition entre les liaisons hydrogène formées entre H(H<sub>2</sub>O)-O(H<sub>2</sub>O) et H<sub>2</sub>O avec les oxygènes de cette fenêtre et l'interaction électrostatique entre les molécules d'eau avec les cations Na<sup>+</sup> en sites III. Di Iella *et al.* [17] ont confirmé cette structuration par calcul MC dans la NaX et la NaY. Hu *et al.* [31] et Wang *et al.* [32] ont observé respectivement dans une NaY et BaY une structuration tétraédrique (H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> des molécules d'eau dans la cage sodalite. Par ailleurs, il a été montré expérimentalement et par simulation que les cations extra-charpente, changent leur site au cours de l'adsorption des molécules H<sub>2</sub>O [14, 31, 32]. Mortier *et al.* [33, 34] ont étudié systématiquement la localisation des cations K<sup>+</sup> dans une FAU X et Y pour des rapports Si/Al qui varient entre [1,22-2,98]. Cette étude a été effectuée sur des échantillons anhydres et hydratés. La table 4.2 reportent les résultats essentiels de la localisation des K<sup>+</sup> sur les sites I, I', II et l'ensemble des cations non localisés dans les supercages pour quatre échantillons.

Ils ont montré que les cations K<sup>+</sup> changent leurs sites en présence d'eau. Cette redistribution cationique se fait de la manière suivante :

- L'occupation des sites I et I' diminue de façon importante en présence d'eau. La différence d'occupation dans les conditions activées et hydratées est très marquée pour les sites I' dans la FAU X, et pour les sites I dans la FAU Y.

- Dans la FAU X, l'occupation des sites II n'est pas trop affectée par la présence d'eau, alors que pour la FAU Y le taux d'occupation diminue fortement.
- Le nombre de cations  $K^+$  non localisés dans les supercages augmente avec le rapport Si/Al et la quantité d'eau.

**B) LaX :** Bennet *et al.* [35] ont localisé expérimentalement les molécules  $H_2O$  dans une FAU hydratée de type X et de formule chimique  $La_{26,4}Na_{4,6} [Al_{82}]Si_{110}O_{384} \cdot 260H_2O$  au voisinage des sites II et II\*, alors que les cations  $La^{3+}$  ont été localisés sur les sites I', II et V (centre de la fenêtre 12MR). Dans les conditions anhydres avec quelques molécules d'eau résiduelles, ils ont observé que les cations  $La^{3+}$  préfèrent les sites I' sous forme de complexes. Olson *et al.* [36] ont mesuré une capacité à saturation de 270 molécules par maille dans une FAU X échangée avec du lanthane de formule chimique  $La_{29}[Al_{87}Si_{105}O_{384}]$ . Ils ont observé qu'après une déshydratation, tous les cations  $La^{3+}$  occupent les sites II.

La présence inévitable des molécules d'eau dans certaines conditions thermodynamiques pourrait impacter grandement les propriétés structurales de la FAU. Il a été montré que le degré et la nature de l'influence sur la charpente dépend du rapport Si/Al de la nature du cation de compensation de charge et des conditions physico-chimiques de l'application en question. Ravenelle *et al.* [37] ont montré que la présence des molécules d'eau à l'état liquide dans des températures entre 150 et 200°C conduit à une amorphisation de la FAU par l'hydrolyse de la liaison Si-O-Si de la charpente. Cette perte de la cristallinité augmente avec le rapport Si/Al et la température. Ils ont observé également que la présence des cations  $La^{3+}$  augmente la stabilité de la FAU dans ces conditions en préservant sa charpente. D'autre part, en présence d'eau à l'état vapeur dans une FAU de type Y, Beyerlein *et al.* [38, 39] ont montré que la structure se dégrade par hydrolyse de la liaison Al-O, ce qui conduit à l'arrachement de l'atome de l'aluminium de la charpente. Hung *et al.* [40] ont observé suite à une déshydratation des FAU X et Y échangées avec les cations  $La^{3+}$ , une augmentation de la concentration et de la force des sites acides de Brønsted (BAS). Ils ont attribué cela à la dissociation de la molécule d'eau suivant un mécanisme réversible de Hirschler-Plank [41] dans la cage sodalite, cette dissociation est due à l'effet polarisant des cations  $La^{3+}$ . Il se forme ainsi un complexe hydroxyle  $[La(OH)(H_2O)]^{2+}$  et un proton  $H^+$  qui se lie chimiquement à un oxygène de la charpente pour donner le groupement (SiOHAL) qui ainsi génère un site acide de Brønsted. Shiery *et al.* [20] ont montré par une étude *ab-initio* que la présence des cations  $La^{3+}$  augmente la résistance de la FAU Y à la désalumination. Ils ont expliqué cela par le fait que les cations  $La^{3+}$  attirent les molécules d'eau responsables de l'hydrolyse de liaison Al-O [42].

## 4.3 Méthodologies

### 4.3.1 Modèles et paramètres des calculs

#### 4.3.1.1 Description des modèles microscopiques adsorbant/adsorbat

**Molécule d'eau :** les molécules d'eau ont été décrites à l'aide du modèle à cinq sites TIP5P [43] (figure 4.2) initialement développé pour reproduire la densité liquide de l'eau [44]. Dans ce modèle, la structure interne de l'eau est rigide avec la longueur de la liaison OH de 0,9572Å et l'angle  $\widehat{HOH}$  de 104,52° (valeurs expérimentales en phase gaz). Le modèle

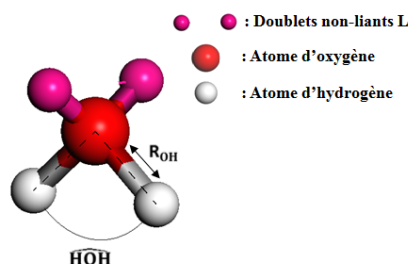


FIGURE 4.2 – Représentation graphique du modèle à 5 sites TIP5P.

distingue les sites porteurs de charges électrostatiques des sites d'interaction répulsion – dispersion. Ainsi, les charges partielles sont réparties comme suit : une charge de  $+0,241 e$  (où  $e = 1,6 \times 10^{-19} C$ ) est placée sur chaque atome d'hydrogène, et des charges de valeur opposée ( $-0,241 e$ ) sont placées sur les doublets non-liants (désignés par le symbole L) de l'atome d'oxygène. Dans ce modèle, l'atome d'oxygène est le seul à interagir via l'interaction répulsion-dispersion.

**FAU KX** : le modèle initial de la KX utilisé dans ce chapitre est celui optimisé dans le chapitre précédent. Nous rappelons que ce dernier possède une maille cubique de paramètre de maille égal à  $25,33 \text{ \AA}$  et de formule chimique  $K_{92}[\text{Si}_{100}\text{Al}_{92}\text{O}_{384}]$ . La distribution cationique la plus stable est reportée dans la table 4.3.

TABLE 4.3 – Distribution cationique optimale des cations  $K^+$  dans la FAU activée.

Site cationique	Nombre de $K^+$	Taux d'occupation(%)
I	15	94
I'	17	53
II	32	100
III et III'	28	19

**FAU LaX** : le modèle LaX de formule chimique  $\text{La}_{32}[\text{Si}_{96}\text{Al}_{96}\text{O}_{384}]$  qui a été optimisé dans le chapitre 3 est choisi comme modèle de départ. La table 4.4 regroupe la distribution cationique, le nombre de cations par site et les taux d'occupation du modèle.

TABLE 4.4 – Distribution cationique optimale des cations  $\text{La}^{3+}$  dans la FAU activée.

Modèle	Site cationique	Nombre de $\text{La}^{3+}$	Taux d'occupation(%)
LaX(SII)	II	32	100

#### 4.3.1.2 Paramètres de simulation classique

L'interaction entre la FAU KX et la molécule d'eau est décrite à l'aide d'un potentiel d'interaction additif de paire. Afin de modéliser ces interactions intermoléculaires, les potentiels

12-6 de Lennard-Jones et Coulomb sont appliqués [45]. Les interactions intermoléculaires eau/eau et eau/zéolithe ont été modélisées à l'aide d'une somme de la répulsion-dispersion et du potentiel électrostatique exprimé via les termes de Lennard-Jones (LJ) et coulombien, comme décrit dans l'équation 4.1.

$$E_{LJ} = \sum_{i<j} 4\epsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) + \sum_{i<j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_{ij}} \quad (4.1)$$

$q_i$  et  $q_j$  sont les charges partielles,  $r_{ij}$  est la distance séparant deux sites d'interaction et  $\epsilon_{ij}$  et  $\sigma_{ij}$  sont les paramètres de potentiel interatomique Lennard-Jones. Les charges partielles et les paramètres interatomiques LJ pour la KX et la molécule d'eau ont été extraits respectivement des champs de force de Cygan *et al.* [46] et Mahoney *et al.* [43]. L'ensemble des paramètres appliqués est dans la table 4.5. Enfin, les paramètres croisés de Lennard-Jones ont été calculés à l'aide des règles de Lorentz-Berthelot.

TABLE 4.5 – Paramètres de Lennard-Jones ( $\epsilon$ ,  $\sigma$ ) employés en MC.

Atome	$\epsilon/k_B(K)$	$\sigma(\text{Å})$	q(1e)
O (zéolithe)	78,20	3,17	-1,20
Si (zéolithe)	$0,93 \times 10^{-3}$	3,30	2,40
Al (zéolithe)	$0,93 \times 10^{-3}$	3,30	1,40
K(+I)	65,47	2,35	1,00
H(H <sub>2</sub> O)	0	0	0,241
L(H <sub>2</sub> O)	0	0	-0,241
O(H <sub>2</sub> O)	80,52	3,12	0

Les calculs MC ont été effectués dans l'ensemble de Gibbs (GEMC) [47] pour simuler l'isotherme d'adsorption d'eau, et dans l'ensemble canonique pour déterminer à la fois la distribution des cations et la localisation des molécules d'eau dans la KX avec différents taux d'hydratation.

L'isotherme d'adsorption absolue d'eau dans la KX a été simulée à 298 K, par MC dans la version isobare—isothe (NPT) de l'ensemble de Gibbs [45], implémentée dans la version 8.0.0 du code Tohwee [48]. Nous avons appliqué la version osmotique de l'ensemble de Gibbs, où seules les molécules d'adsorbat sont autorisées à se déplacer entre le réservoir en phase gaz et la zéolithe. Dans ce type de simulation, la pression du système est imposée à travers un réservoir explicite contenant les espèces d'adsorbat. Dans notre cas, le système utilisé pour toutes les simulations contenait un total de 2000 molécules d'eau, réparties entre la phase gaz et la phase adsorbée. Les simulations GEMC consistaient à évaluer le nombre moyen de molécules d'adsorbat en équilibre avec le réservoir de gaz à pression et température données.

Les distributions des cations K<sup>+</sup> et des molécules d'eau dans la charpente ont été déterminées dans l'ensemble canonique à 298 K avec des teneurs massiques en eau comprises dans l'intervalle  $0 \leq \% \text{H}_2\text{O} \leq 29\%$  qui correspond au nombre de molécules d'eau par maille  $0 \leq N_{\text{H}_2\text{O}} \leq 240$ .

Afin d'améliorer l'efficacité des calculs MC, nous avons appliqué l'algorithme de biais énergétique. Ainsi, en insérant des molécules dans un espace de phase énergétiquement favorable, nous atteignons une meilleure probabilité d'acceptation [49]. De plus, il a été montré par Castillo *et al.* [50] que pour obtenir un échantillonnage correct de l'espace configurationnel, il faut relaxer les cations extra-charpente. Ainsi, alors que tous les atomes de la charpente (Si, Al et O) ont été maintenus fixes tout au long des simulations MC, les cations de potassium peuvent se déplacer. Un calcul typique de MC est fait en deux étapes, la phase d'équilibrage de  $1,0 \times 10^7$  pas, et phase de production de  $2,0 \times 10^7$  pas.

Les pas MC appliqués durant cette simulation permettent :

- La translation et la rotation du centre de masse de la molécule d'eau.
- L'échange (inter et intra)-boîte pour la molécule d'eau.
- Les cations  $K^+$  ont été autorisés à faire une translation et un échange intra-boite.
- Un changement de volume de la boîte (ce mouvement a été appliqué exclusivement entre la phase réservoir et un bain de gaz parfait, pas pour la charpente zéolithique).

Le transfert par un pas d'échange de molécules d'eau s'effectue entre le réservoir explicitement simulé et la boîte contenant la zéolithe (description détaillée dans la partie sur l'ensemble de Gibbs du chapitre 2). Les déplacements maximaux pour la translation, la rotation et les mouvements de volume ont été ajustés tout au long de la période d'équilibrage pour obtenir des taux d'acceptation proches de 50%.

Les conditions périodiques ont été appliquées dans toutes les directions de l'espace. La technique de sommation d'Ewald a été utilisée dans le calcul des interactions électrostatiques à longue distance avec une distance de coupure égale 12,5 Å.

Enfin, la chaleur isostérique d'adsorption a été calculée à partir de la formule de fluctuation (équation 4.2) sur le nombre de molécules d'eau adsorbées  $N$  et l'énergie interne  $U$  de la KX [51].

$$Q_{iso} = RT - \frac{\langle N \times U \rangle - \langle N \rangle \langle U \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2} \quad (4.2)$$

R désigne la constante du gaz parfait, et T la température.

#### 4.3.1.3 Paramètres de simulation quantique

Les optimisations ultérieures ont été réalisées en utilisant les calculs DFT périodiques, effectués sur la KX et la LaX contenant une molécule d'eau par maille. La molécule d'eau a été adsorbée dans les sites I', II et III' pour la KX et dans le site I', II et II\* pour la LaX. Les configurations de départ pour la molécule d'eau ont été sélectionnées comme les plus stables par des calculs de type MC dans l'ensemble canonique (module Sorption [52]).

L'objectif de cette approche est de trouver l'emplacement préférentiel de la molécule d'eau au sein de la KX et de LaX par calcul de l'énergie d'adsorption dans les différentes configurations. Ces optimisations ont été réalisées en appliquant le code VASP (Vienna *ab-initio* Simulation Package) [53] avec une fonctionnelle PBE-GGA [54] avec la correction dispersive D2 [54] sur une base d'ondes planes avec des pseudo potentiels décrits par la méthode PAW [55]. L'énergie de coupure d'onde plane a été fixée à 500 eV pour assurer la convergence. Des mailles conventionnelles ont été utilisées pour la KX et la LaX, avec un nombre total d'atomes par maille égal à 668 et 608 respectivement. Ainsi, en raison de la taille de ces mailles, un

seul point k est utilisé pour échantillonner la zone de Brillouin à savoir le point  $\Gamma$ . Le critère de convergence basé sur le calcul des forces résiduelles (dérivée première de l'énergie par rapport aux coordonnées atomiques) exercées sur les atomes a été fixé à  $0,02 \text{ eV.Å}^{-1}$ .

La géométrie de la molécule d'eau a été également optimisée séparément (dans des boîtes aux dimensions des cellules unitaires KX et LaX). Ensuite, l'énergie d'adsorption pour une molécule d'eau dans les différentes zéolithes a été estimée par la formule :

$$E_{ads} = E_{FAU+H_2O} - [E_{FAU} + E_{H_2O}] \quad (4.3)$$

$E_{FAU+H_2O}$  est l'énergie du système total, c'est-à-dire, l'énergie de la FAU (KX ou LaX) avec la molécule d'eau adsorbée,  $E_{FAU}$  et  $E_{H_2O}$  représentent respectivement, l'énergie de l'adsorbant FAU seul, et celle de l'adsorbat  $H_2O$  seul. Ensuite, afin d'améliorer davantage notre compréhension de l'adsorption de la molécule d'eau dans les faujasites considérées. Les différences de densité électronique  $\Delta\rho$  induite par l'adsorption ont été calculées par la formule 4.4 et visualisée à l'aide du logiciel VMD "Visual Molecular Dynamics" [56].

$$\Delta\rho = \rho_{FAU+H_2O} - (\rho_{FAU} + \rho_{H_2O}) \quad (4.4)$$

$\rho_{FAU+H_2O}$  représente la densité électronique de la FAU (K,La)X avec la molécule d'eau,  $\rho_{FAU}$  et  $\rho_{H_2O}$  sont respectivement les densités de la faujasite et la molécule  $H_2O$  prises séparément, mais sans relaxation ionique. Pour étudier l'effet de l'adsorption sur les géométries locales de l'adsorbat et de l'adsorbant, on extrait leur énergie de déformation qui représente le coût de la déformation structurale due à l'interaction adsorbat-adsorbant. Pour un système donné, cette énergie est calculée pour la FAU et la molécule d'eau par les formules 4.5 et 4.6 respectivement :

$$E_{FAU}^{def} = E_{FAU}(Bloq) - E_{FAU} \quad (4.5)$$

$$E_{H_2O}^{def} = E_{H_2O}(Bloq) - E_{H_2O} \quad (4.6)$$

$E_{FAU}$  ou  $E_{H_2O}$  est l'énergie du système à géométrie optimisée et  $E_{FAU+H_2O}(Bloq)$  représente l'énergie du même système dans un état bloqué (c'est-à-dire, l'énergie extraite de l'optimisation du nuage électronique associé à la géométrie finale du système en phase d'adsorption avec des ions fixes). Pour avoir une idée sur le gain en énergie lié à l'adsorption, on extrait par la formule 4.7 l'énergie d'interaction qui tient compte de l'adsorption et de la déformation.

$$E^{int} = E_{FAU+H_2O} - (E_{H_2O}(Bloq) + E_{FAU}(Bloq)) \quad (4.7)$$

$E_{FAU+H_2O}$  est l'énergie du système total, c'est-à-dire, l'énergie de la FAU (KX ou LaX) avec la molécule d'eau adsorbée,  $E_{FAU}(Bloq)$  et  $E_{H_2O}(Bloq)$  représentent respectivement, l'énergie dans un état bloqué de la FAU seule, et celle de l'adsorbat  $H_2O$ .

## 4.3.2 Paramètres expérimentaux

### 4.3.2.1 Manométrie

Nous avons mesuré les isothermes d'adsorption d'eau à 298 K dans la NaX, KX et LaX obtenues par les échanges cationiques discutés dans le chapitre précédent dont les formules élémentaires sont reportées dans la table 4.6. Cette mesure relie la masse adsorbée de la molécule d'eau par unité de masse de l'adsorbant, en fonction de la pression d'adsorbat en phase

vapeur, en équilibre avec la phase adsorbée. L'instrument de mesure était un Micromeritics ASAP 2020. Avant la mesure d'adsorption d'eau et afin d'éliminer l'eau physisorbée et ainsi activer les échantillons (50-100 mg), ces derniers ont été préalablement dégazés sous vide pendant une heure à la température de 90°C, puis à la température de 300°C sous vide pendant 24 h.

TABLE 4.6 – Composition chimique des zéolithes étudiées expérimentalement.

Échantillon	Formule chimique
FAU NaX	$\text{Na}_{86}[\text{Si}_{106}\text{Al}_{86}\text{O}_{384}]$
FAU KX	$\text{K}_{81}\text{Na}_1\text{H}_4[\text{Si}_{106}\text{Al}_{86}\text{O}_{384}]$
FAU LaX	$\text{La}_{26}\text{Na}_8[\text{Si}_{106}\text{Al}_{86}\text{O}_{384}]$

#### 4.3.2.2 Thermogravimétrie

Expérimentalement, une analyse thermogravimétrie (ATG) suivie de sa dérivée (ATD) ont été effectuées sur la KX afin d'étudier le profil de sa stabilité thermique et de quantifier le pourcentage massique d'eau physisorbée dans la porosité. Cette analyse a été effectuée sous azote en chauffant l'échantillon de 30°C jusqu'à 800°C avec une vitesse de chauffage égale 5°C/min dans un creuset d'alumine.

#### 4.3.2.3 Calorimétrie à balayage différentielle

Afin d'explorer le profil des échanges enthalpiques de la KX au cours de l'activation, la NaX (produit de départ) et la KX (produit échangé) ont été analysées par un calorimètre différentiel à balayage (DSC) sous azote en effectuant deux cycles de chauffage successifs dans un domaine de température [25°C, 600°C] avec une vitesse de chauffage égale 5°C/min dans un creuset d'alumine. Le premier cycle est pour la mesure de l'enthalpie échangée due à la désorption des molécules d'eau, et le deuxième cycle est pour vérifier que les échantillons ont été bien activés.

## 4.4 Simulation de l'adsorption de l'eau dans la KX

### 4.4.1 Sites préférentiels d'une molécule d'eau par DFT

La table 4.7 reporte les énergies d'adsorption et la table 4.8 reporte les énergies d'interaction d'une molécule d'eau occupant les sites I', II et III' de la charpente KX ainsi que les énergies de déformation de la KX et de la molécule d'eau.

La différence entre les énergies d'adsorption de la molécule d'eau sur les trois sites I', II et III ( $|\Delta E_{\text{I-III}}|=33,4$  kJ/mol et  $|\Delta E_{\text{III-II}}|=30,7$  kJ/mol) montre une forte hétérogénéité énergétique de la surface de la KX. D'après les énergies d'adsorption, on constate que les sites d'adsorption dans l'ordre de stabilité décroissante sont le site I', le site III, et finalement le site II. La table 4.8 montre que l'énergie d'interaction H<sub>2</sub>O-KX suit la même tendance que



TABLE 4.7 – Énergies d'adsorption (en eV et kJ/mol) de la molécule d'eau dans les différents sites cristallographiques de la KX.

Système	$E_{\text{ads}}(\text{eV})$	$E_{\text{ads}}(\text{kJ/mol})$
KX+H <sub>2</sub> O (site I')	-1,501	-144,8
KX+H <sub>2</sub> O (site III)	-1,159	-111,8
KX+H <sub>2</sub> O (site II)	-0,840	-81,0

TABLE 4.8 – Énergies de déformation de la KX et de la molécule H<sub>2</sub>O, et énergies d'interaction de la molécule d'eau avec la zéolithe pour les différents sites cristallographiques.

Sites	$E_{\text{déf-KX}}(\text{eV})$	$E_{\text{déf-H}_2\text{O}}(\text{eV})$	$E_{\text{inter}}(\text{eV})$
site I'	0,170	0,020	-1,632
site III'	0,075	0,045	-1,280
site II	0,055	0,013	-0,903

l'énergie d'adsorption, ainsi cette dernière provient essentiellement de l'interaction entre la molécule d'eau et la KX. En effet, on constate que les énergies de déformation sont très faibles. Afin d'expliquer qualitativement la nature et l'origine de cette hétérogénéité énergétique, la figure 4.3 représente l'isosurface de différence de densité électronique induite par l'adsorption de la molécule d'eau dans les différents sites de la KX.

Cela nous permet d'identifier et de déterminer les interactions notables entre la molécule d'eau et la surface de la KX, à savoir pour le cation en site I' (figure 4.3 a et b) :

- Deux liaisons hydrogène formées entre les atomes d'oxygène de la charpente et les deux atomes d'hydrogène de la molécule d'eau avec des distances  $O_{\text{FAU}} - \text{H}(\text{H}_2\text{O})$  égales à 2,05 et 2,29 Å respectivement. Ces liaisons hydrogène sont traduites par la diminution de la densité électronique autour des atomes d'hydrogène de la molécule d'eau (région avec la couleur grise), et l'augmentation de la densité électronique autour des atomes d'oxygène de la charpente (région avec la couleur blanche).
- Trois interactions électrostatiques, à savoir entre l'oxygène de l'eau et chacun des cations  $\text{K}^+$  occupant les sites I' (avec des distances  $\text{O}(\text{H}_2\text{O}) - \text{K}^+(\text{I}')$  comprises entre 2,97 et 3,32 Å). Ces interactions sont visualisées par la diminution de la densité électronique autour des trois cations  $\text{K}^+$  près de la molécule H<sub>2</sub>O (région avec la couleur grise), et l'augmentation de la densité électronique autour de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau (région avec la couleur blanche).

Dans son deuxième emplacement préférentiel, la molécule d'eau est coordonnée à un cation  $\text{K}^+$  dans le site III', placé dans la supercage dans le plan de la fenêtre à 12 atomes T. Comme le montrent les figures 4.3 e et f, la molécule d'eau interagit simultanément via :

- Deux liaisons hydrogène entre la molécule d'eau et l'oxygène de la charpente de longueurs égales à 1,75 et 2,10 Å. Ces liaisons hydrogène sont traduites par la diminution de la densité électronique autour des atomes d'hydrogène de la molécule d'eau (région

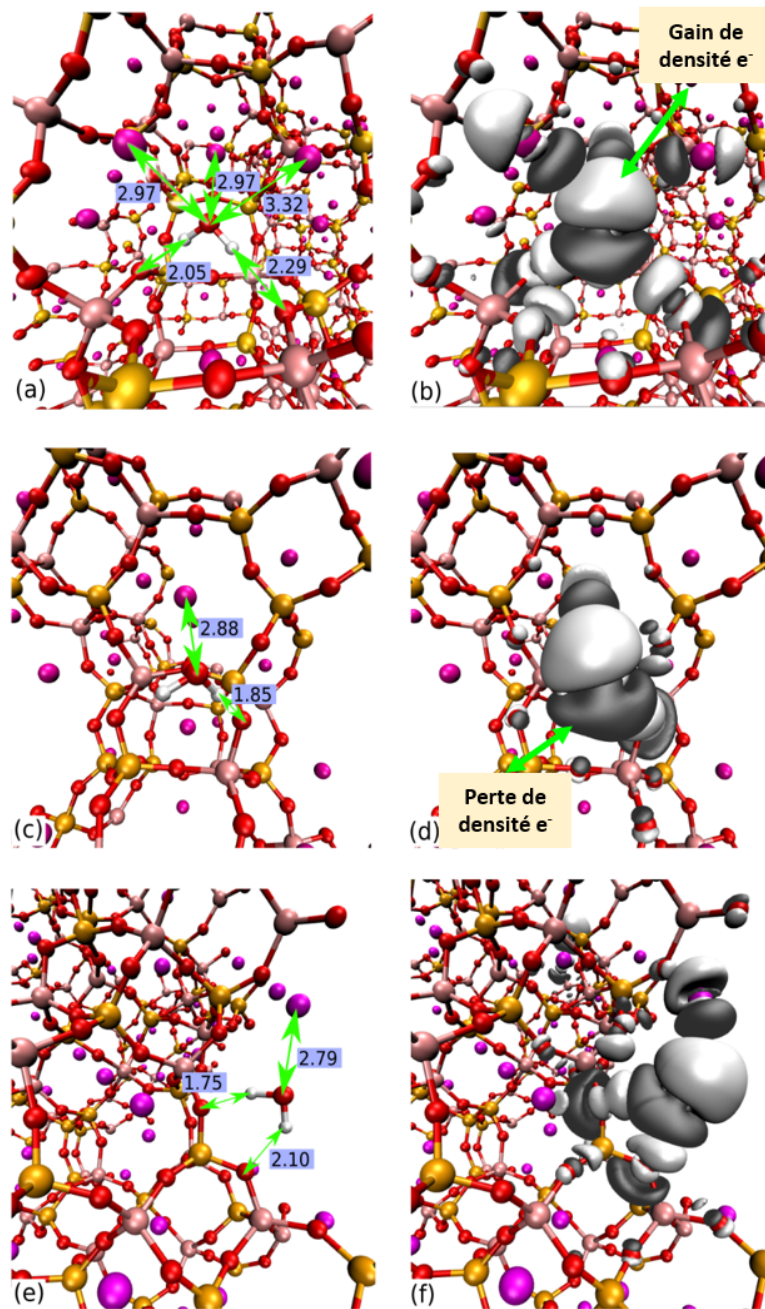


FIGURE 4.3 – À gauche : vue en perspective des structures optimisées par DFT de la zéolithe KX contenant une molécule de  $\text{H}_2\text{O}$ , interagissant avec les cations  $\text{K}^+$  sur le site cristallographique (a) I', (c) II et (e) III'. Les distances interatomiques sélectionnées sont données en angström ( $\text{\AA}$ ). À droite : représentations des isosurfaces de la différence de densité électronique (valeurs d'isosurfaces de  $\pm 0,0035 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ) induite par l'adsorption d'eau dans le KX, au voisinage de  $\text{K}^+$  respectivement dans les sites cristallographiques (b) I', (d) II et (f) III'. L'isosurface grise (blanche) correspond à une diminution (augmentation) de la densité électronique. Les couleurs rouge, jaune, rose, violet et blanc correspondent respectivement aux éléments suivants : O, Si, Al, K et H.

avec la couleur grise), et l'augmentation de la densité électronique autour des atomes d'oxygène de la charpente (région avec la couleur blanche).

- Une interaction électrostatique entre  $K^+(III')$  et O ( $H_2O$ ) de distance égale à 2,79 Å. Ces interactions sont visualisées par la diminution de la densité électronique autour des trois cations  $K^+$  près de la molécule  $H_2O$  (région avec la couleur grise), et l'augmentation de la densité électronique autour de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau (région avec la couleur blanche).

Enfin, dans son dernier site d'adsorption, la molécule d'eau interagit avec le cation  $K^+$  dans le site cristallographique II, à travers :

- Une liaison hydrogène de longueur égale à 1,85 Å.
- Une interaction électrostatique de distance  $K^+(II) - O(H_2O)$  égale à 2,88 Å comme illustré sur les figures 4.3 c et d.

Le site d'adsorption préférentiel pour la molécule d'eau se trouve dans la cage sodalite, car dans cette cage la molécule d'eau maximise son interaction avec la surface de la zéolithe. Cela explique l'énergie d'adsorption importante dans ce site par rapport aux autres localisations. D'après la table 4.8, l'énergie de déformation de la KX avec la molécule d'eau dans la cage sodalite est plus importante que dans les autres cas. Pour expliquer cela, on reporte dans la table 4.9 les angles T-O-T, H-O-H et les distances T-O, H-O locaux de la molécule d'eau et de la KX avant et après l'adsorption. Cela va nous permettre de quantifier également l'effet de la présence d'eau dans cette cage sur les géométries locales de l'adsorbant et de l'adsorbat.

TABLE 4.9 – Angles T-O-T(°) et distances locaux T-O (Å) de la KX et de la molécule de  $H_2O$  dans la cage sodalite avant ( $H_2O$ , KX) et après ( $KX+H_2O$ ) l'adsorption. Les distances moyennes sont indiquées par < > calculées autour du site d'adsorption.

Système	<O-H>(Å)	H-O-H(°)	T-O <sub>1</sub> -T(°)	T-O <sub>2</sub> -T(°)	T-O <sub>3</sub> -T(°)	<T-O <sub>3</sub> >(Å)	<T-O <sub>4</sub> >(Å)
$H_2O$	0,95	104,6	-	-	-	-	-
KX	-	-	130,1	150,9	143,6	1,65	1,73
$KX+H_2O$	0,99	100,8	131,7	129,0	137,6	1,66	1,76

Les résultats de la variation des géométries finales (après l'adsorption d'eau) par rapport aux initiales montrent que l'origine de la déformation de la KX et de la molécule d'eau est de nature angulaire, alors que les longueurs de liaison sont très peu modifiées. Il s'agit d'une contraction de 21,9° qui se fait au niveau de l'angle T-O<sub>2</sub>-T de la KX et de 4,2° au niveau de l'angle H-O-H de la molécule d'eau. Une conséquence de la variation importante de la charpente est un décalage de 0,9 Å des centres des prismes hexagonaux (sites I') par rapport à leurs positions initiales, ainsi les cations  $K^+$  occupant initialement les sites I ont été déplacés vers les nouveaux centres décalés (figure 4.4). Les faibles déformations de la molécule d'eau dans les différents sites de la KX justifient le choix du modèle rigide TIP5P pour les calculs classiques ultérieurs.

Ces résultats sont en accord avec plusieurs travaux de la littérature qui montrent une adsorption préférentielle dans les petites cages. Randrianandraina *et al.* [57] ont montré que dans la

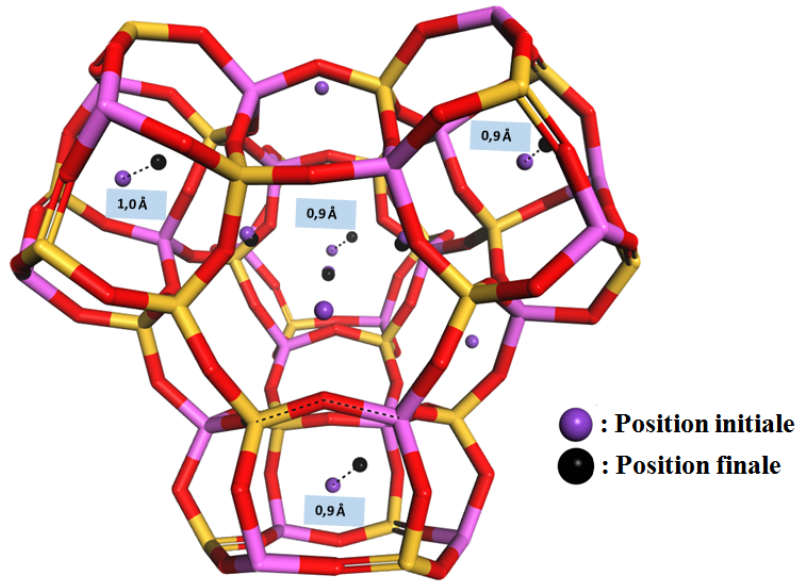


FIGURE 4.4 – Représentation des positions initiales et finales (après l'adsorption d'une molécule d'eau dans la cage sodalite) des cations  $K^+$  dans la cage sodalite de la KX.

zéolithe EMT (de topologie analogue à celle de la FAU), les molécules de dichlorobenzène s'adsorbent préférentiellement dans les petites cages. Castillo *et al.* ont montré également que dans la LTAA4, les molécules s'adsorbent dans les petites cages [50]. De plus, il a été suggéré d'un point de vue expérimental que la cage sodalite est le site d'adsorption le plus favorable énergétiquement [31, 58, 59]. Les simulations effectuées par Abrioux *et al.* [60] pour la faujasite sodique de type Y ( $NaY$ ) donnent les mêmes résultats.

Néanmoins, nous avons abordé la question de l'accessibilité des cages sodalites, pour la molécule d'eau, qui doit passer par la fenêtre à 6 atomes T (6MR), dont le diamètre est compris entre 2,2 Å et 2,8 Å [61], le diamètre cinétique de l'eau qui est égal à 2,65 Å [62] est inclus dans cet intervalle. De plus, l'occupation des sites II par les cations  $K^+$  pourrait en quelque sorte bloquer l'accès et constituer une difficulté supplémentaire que la molécule d'eau devrait surmonter pour accéder à la cage [63]. Dans ce travail, nous considérons que la cage sodalite est accessible aux molécules d'eau pour les raisons suivantes :

- Trois atomes d'aluminium sont présents en moyenne dans la fenêtre à 6 atomes T, en raison d'une alternance presque stricte entre les atomes de Si et d'Al dans la charpente KX, imposée par le faible rapport Si/Al (1,1), augmentant ainsi le diamètre de cette fenêtre ( $\sim 2,8$  Å) par rapport aux zéolithes siliciques ( $\sim 2,2$  Å), ce qui devrait faciliter l'accès des molécules d'eau dans la cage sodalite.
- Le rayon ionique du cation  $K^+$  ( $R_{K^+}=1,34$  Å [64]) est plus grand que celui du  $Na^+$  ( $R_{Na^+}=1,02$  Å [64]). Donc, la distance moyenne cation – oxygène de cette fenêtre est également allongée [65]. Ainsi, le cation  $K^+$  est plus loin du plan de la fenêtre à 6 atomes T, par conséquent, la molécule d'eau pourrait diffuser à travers cette fenêtre.
- L'étude exhaustive par Purdue et Qiao [66] sur l'accessibilité des cages sodalites aux molécules d'eau, montre que ces cages sont accessibles aux molécules d'eau dans le cas de la zéolithe 13X, analogue à la KX (Si/Al = 1,1).

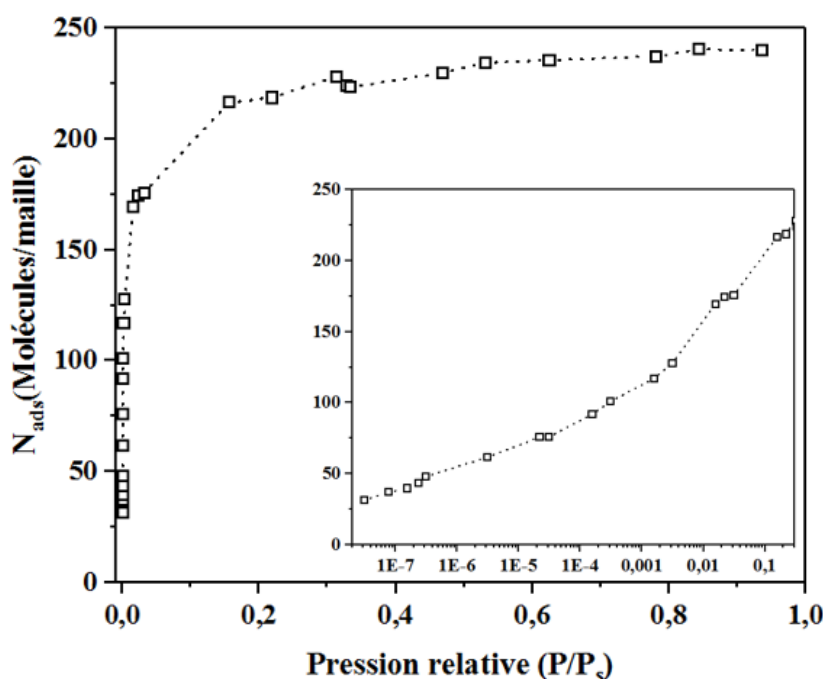


FIGURE 4.5 – Isotherme d’adsorption de l’eau dans la KX extrait des calculs GEMC à  $T=303\text{K}$ .

Dans la supercage, la molécule d’eau interagit de préférence avec le cation  $\text{K}^+$  occupant le site III’ par rapport à celui sur le site II. L’origine de cette préférence peut s’expliquer par la géométrie plus ouverte du site III’, permettant à la molécule d’eau de maximiser les interactions avec la surface de la KX. Cette hypothèse est confirmée par les isosurfaces de différence de charge mise en évidence sur les figures 4.3 d et 4.3 f, montrant une interaction eau/zéolithe plus forte pour la molécule d’eau située à proximité du cation  $\text{K}^+$  du site III’ par rapport à celle au voisinage du site II. Des résultats équivalents ont été déjà publiés dans la littérature pour d’autres molécules polaires, comme le CO dans NaX [67], et pour les dichlorobenzènes dans NaX [68].

#### 4.4.2 Isothermes et chaleurs isostériques d’adsorption

L’isotherme d’adsorption de l’eau dans la KX simulée par la méthode MC dans l’ensemble de Gibbs à température ambiante (303 K) est reportée sur la figure 4.5.

Selon la classification IUPAC [69], il s’agit d’une isotherme de type I prévue pour un adsorbant microporeux, rigide et de caractère hydrophile. Le plateau de saturation est bien défini à des quantités adsorbées de 240 molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  par maille.

La capacité à saturation est comparable aux données publiées pour des systèmes similaires (233 molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  par maille) [22, 29]. De plus, la chaleur isostérique d’adsorption (figure 4.6), estimée par la formule de fluctuation du nombre de molécules adsorbées extrait de la simulation MC dans l’ensemble de Gibbs, diminue avec l’augmentation de la quantité d’eau adsorbée, indiquant une surface énergétiquement hétérogène. Néanmoins, la chaleur isostérique initiale d’adsorption ( $\sim 95\text{ kJ/mol}$ ) surestime celle mesurée expérimentalement par Dzhigit *et al.* [29] ( $\sim 80\text{ kJ/mol}$ ). Cependant, leur faujasite X avait un rapport Si/Al plus

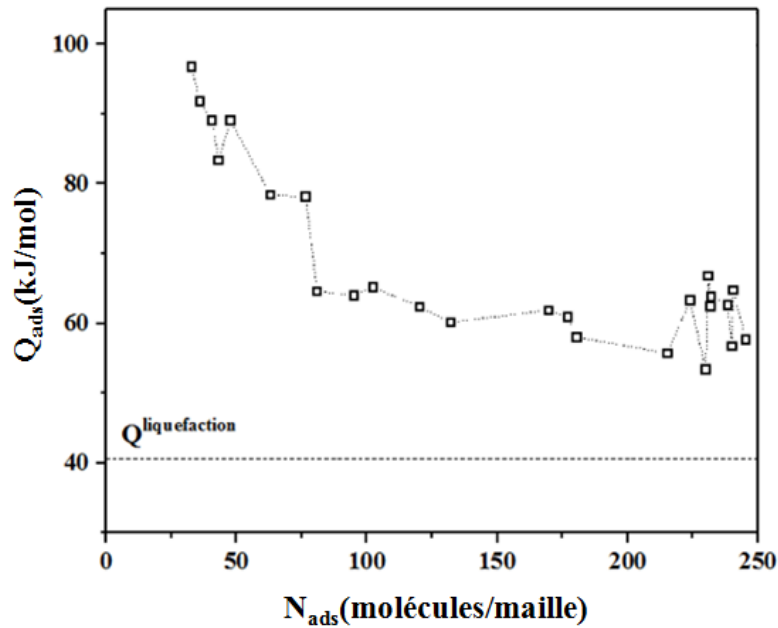


FIGURE 4.6 – Évolution de la chaleur isostérique d’adsorption en fonction du nombre de molécules d’eau par maille.

élevé ( $\text{Si}/\text{Al} = 1,33$ ) et n’était que partiellement échangée avec du potassium (66%).

#### 4.4.3 Localisation des molécules d’eau en fonction du taux d’hydratation

Dans le but de déterminer la localisation des molécules d’eau dans la KX lors de la variation du taux d’hydratation, nous avons effectué un ensemble de calcul MC dans l’ensemble canonique de la KX pour différentes quantités d’eau. En particulier, nous avons exploré la KX avec 8, 20, 40, 80, 120, 160 et 240 molécules d’eau par maille élémentaire, correspondant à des teneurs massiques approximatives de 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 14,3; 19,0 et 28,7 % wt.

La figure 4.7 montre les fonctions de distribution radiale (RDFs), pour les atomes de la molécule d’eau par rapport aux centres de la cage sodalite (cage  $\beta$ ) et de la supercage (cage  $\alpha$ ) pour différents taux d’hydratation. La comparaison des graphiques relatifs à la cage sodalite et à la supercage met en évidence l’adsorption préférentielle des molécules d’eau au sein de la cage sodalite aux faibles taux d’hydratation. La table 4.10 résume pour chaque taux d’hydratation le nombre moyen de molécules d’eau situées dans la cage sodalite et dans la supercage, et les pourcentages respectifs de la prise d’eau totale. Conformément aux observations précédentes, à faible taux d’hydratation (1 % wt), la majorité des molécules d’eau occupent des cages sodalites. En augmentant le taux d’hydratation, les molécules d’eau remplissent les supercages et leur proportion localisée dans les cages sodalite diminue. Près de la saturation, la cage sodalite héberge en moyenne 3,5 molécules d’eau, alors que 88 % des molécules d’eau sont localisées à l’intérieur des supercages avec une occupation moyenne de 26,4 molécules par supercage.

De plus, la figure 4.7 qui reporte les RDFs du centre de la cage sodalite – oxygène(H<sub>2</sub>O) montre un déplacement du maximum  $g(r)$  vers les distances plus élevées avec l'augmentation de la quantité d'eau. Ceci traduit l'évolution de la structuration de la molécule d'eau au sein de la cage sodalite. À faible taux d'hydratation, les molécules d'eau sont situées près de centre de la cage  $\beta$ , et elles se déplacent vers la surface de la charpente lorsque chaque cage sodalite héberge plusieurs molécules d'eau. Un phénomène inverse est observé au sein des supercages (la figure 4.7(c)), où l'augmentation du taux d'hydratation induit un déplacement du maximum de la fonction  $g(r)$  vers les distances plus courtes. En effet, à faible taux d'hydratation, les molécules à l'intérieur des supercages sont séparées de  $\sim 5,5\text{\AA}$  de leurs centres. Ceci indique leur localisation au sein de la fenêtre à 12 atomes T séparant deux supercages. Un tel arrangement des molécules d'eau a été observé expérimentalement dans la zéolithe NaY par Hu *et al.* et Hunger *et al.* [30, 31]. Il permet aux molécules d'eau de se stabiliser à travers (1) deux liaisons hydrogène avec des atomes d'oxygène de charpente et (2) une interaction électrostatique avec un cation K<sup>+</sup> en site III'. Ensuite, aux taux d'hydratation intermédiaires, le maximum se déplace vers des distances plus courtes. Aux taux d'hydratation élevés, un nouveau pic sur la fonction  $g(r)$  apparaît indiquant le remplissage de la supercage avec des molécules d'eau se localisant plus près du centre de la supercage (figure 4.7 (c, d)). Les RDFs des atomes d'hydrogène avec les cages suivent la même évolution que les atomes d'oxygène.

#### 4.4.4 Effet du taux d'hydratation

##### 4.4.4.1 Interaction adsorbat-adsorbant

Les figures 4.8 (a,b et c) reportent la fonction de distribution radiale  $g(r)$  pour le cation K<sup>+</sup> dans les sites I', II et III+III' et l'atome d'oxygène de la molécule d'eau. Le nombre de coordinations  $n(r)$ , pour tous les taux d'hydratation étudiés, est également reporté. Les distributions  $g(r)$  permettent de décrire les interactions H<sub>2</sub>O-K<sup>+</sup> dans différents sites cristallographiques et pour différents taux d'hydratation. À partir du  $n(r)$ , on peut extraire le nombre de molécules d'eau dans la première sphère de coordination du cation K<sup>+</sup> dans chaque site cristallographique et sa variation avec le taux d'hydratation. Ces nombres de coordination sont reportés sur la figure 4.8 (d).

TABLE 4.10 – Nombre moyen et pourcentage de molécules d'eau dans les cages  $\alpha$  et  $\beta$ .

H <sub>2</sub> O/maille	H <sub>2</sub> O/cage $\beta$	% H <sub>2</sub> O/cages $\beta$	H <sub>2</sub> O/cage $\alpha$	% H <sub>2</sub> O/cage $\alpha$
8	0,6	63	0,4	37
20	0,9	35	1,6	65
40	1,2	25	3,8	75
80	2,3	23	7,8	77
120	2,5	17	12,5	83
160	2,8	14	17,3	86
240	3,6	12	26,4	88



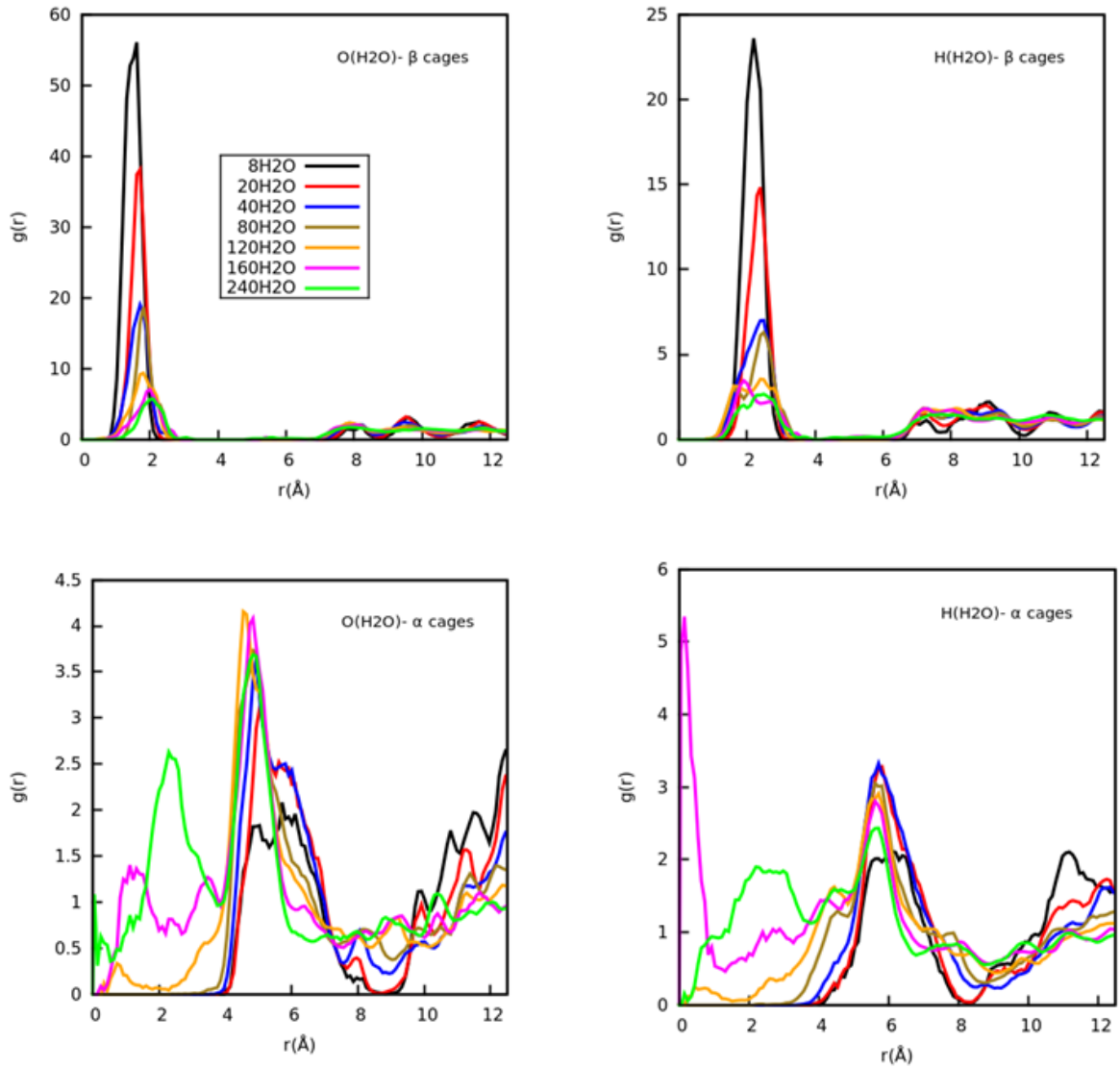


FIGURE 4.7 – Fonctions de distribution radiale pour les atomes H et O de la molécule d’eau avec les centres des cages  $\alpha$  et  $\beta$  pour les différents taux d’hydratation.

En accord avec les données présentées précédemment, les RDFs montrent une interaction majeure pour les faibles quantités d’eau ([8-40]  $\text{H}_2\text{O}$ /maille) entre la molécule d’eau et le cation dans le site I’, dans la cage sodalite, avec une distance caractéristique de 2,7 Å. Ces cations du site I’ ont alors le nombre de coordinations le plus élevé (figure 4.8 (d)). D’autre part, aux faibles taux, aucune molécule d’eau n’interagit avec le cation dans le site II ( $\text{K}^+(\text{II})$ ), comme le confirme le nombre de coordinations presque nul. Ce n’est qu’en augmentant la quantité d’eau jusqu’à 80  $\text{H}_2\text{O}$ /maille (correspondant à une occupation de chaque cation du site III’ par au moins une molécule d’eau) que les cations du site II commencent à être coordonnés par les molécules d’eau. De plus, le nombre de coordinations des molécules d’eau entourant chaque cation augmente avec le taux d’hydratation, et il est toujours plus élevé pour les cations  $\text{K}^+$  du site III’ que ceux du site II. Ces résultats sont parfaitement cohérents avec les observations de Shirono *et al.* [18] via une étude de dynamique moléculaire sur les



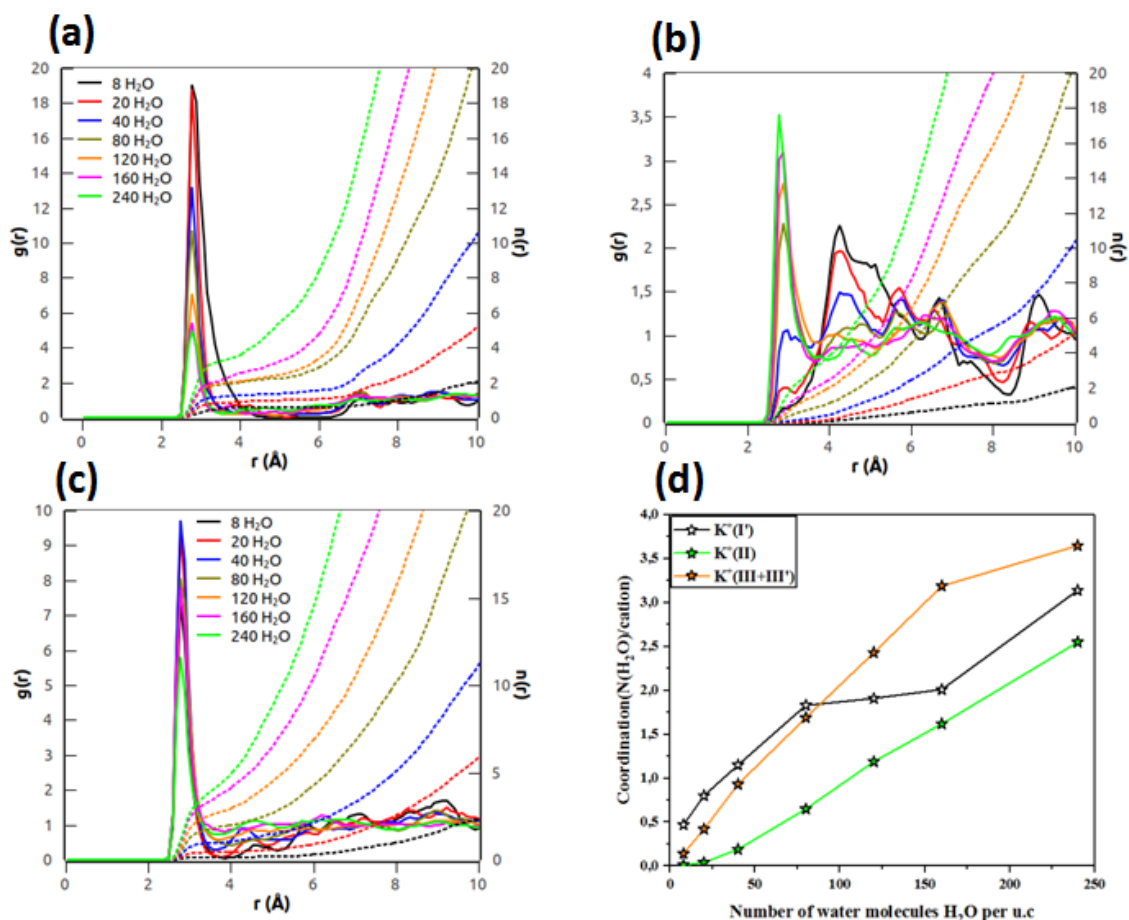


FIGURE 4.8 – Fonctions de distribution radiale (trait plein) pour les interactions,  $K^+(I') - O(H_2O)$  (a),  $K^+(II) - O(H_2O)$  (b)  $K^+(III+III') - O(H_2O)$  (c) et  $n(r)$  est la coordination des cations  $K^+$  par les molécules d'eau (ligne pointillée). (d) nombre de coordinations pour les différents cations en fonction de nombre de molécules de  $H_2O$  par maille.

zéolithes hydratées NaX et NaY.

#### 4.4.4.2 Arrangement de l'eau dans la KX

Afin de décrire la structuration de l'eau adsorbée au sein de la zéolithe KX, les RDFs et les nombres de coordination cumulés pour les atomes d'oxygène et d'hydrogène de la molécule d'eau sont représentés sur la figure 4.9. On observe que les intensités des premiers pics des RDFs et le nombre de coordinations des premières sphères de solvation augmentent avec le taux d'hydratation. L'interaction eau-eau via des liaisons hydrogène commence dans les pores de la zéolithe à partir d'un taux d'hydratation de 20 molécules par maille avec des distances  $O(H_2O) - O(H_2O)$  et  $O(H_2O) - H(H_2O)$  de 2,8 Å et 1,8 Å respectivement. L'apparition du pic à 2,8 Å pour 20  $H_2O$  par maille est expliqué par le fait qu'à partir de ce taux, deux molécules d'eau sont localisées dans la supercage. A fort taux d'hydratation (160 et 240 molécules par maille), ces RDFs montrent que les molécules d'eau confinées forment une structuration analogue à celle dans la phase liquide avec une première sphère de solvation formée de 6

molécules. Cette coordination est supérieure à celle associée à la structuration d'eau sous forme de glace avec une coordination tétraédrique. Cela indique que dans la phase confinée, un atome d'oxygène de la molécule d'eau peut partager plus qu'une liaison hydrogène. Ce phénomène a été également observé dans une NaY par Ahsan *et al.* [70] et dans la phase liquide par Rahman *et al.* et Eisenberg *et al.* [71, 72] où ils ont montré une coordination de 6 molécules de H<sub>2</sub>O.

La figure 4.10 montre 2000 configurations superposées de la molécule H<sub>2</sub>O adsorbée dans la KX, à des quantités respectives de (a) 20 H<sub>2</sub>O / maille, (b) 40 H<sub>2</sub>O / maille, (c) 80 H<sub>2</sub>O / maille, (d) 120 H<sub>2</sub>O / maille, (e) 160 H<sub>2</sub>O / maille et (f) 240 H<sub>2</sub>O / maille. Elle illustre l'emplacement et l'arrangement typiques des molécules d'eau, qui est en parfait accord avec les résultats de la DFT. Au stade initial de l'adsorption les molécules d'eau occupent préférentiellement les cages sodalites (interagissant avec les cations K<sup>+</sup> dans le site I') et partiellement aussi les supercages (exclusivement localisées dans le plan de la fenêtre à 12 atomes T et en interaction avec les cations dans les sites III'). Au fur et à mesure que le taux d'hydratation augmente, les supercages se remplissent de molécules d'eau, interagissant à la fois avec les cations des sites III et III' et par la suite avec les cations des sites II. Enfin, près de la saturation, les molécules d'eau occupent tout l'espace disponible, même le centre des supercages.

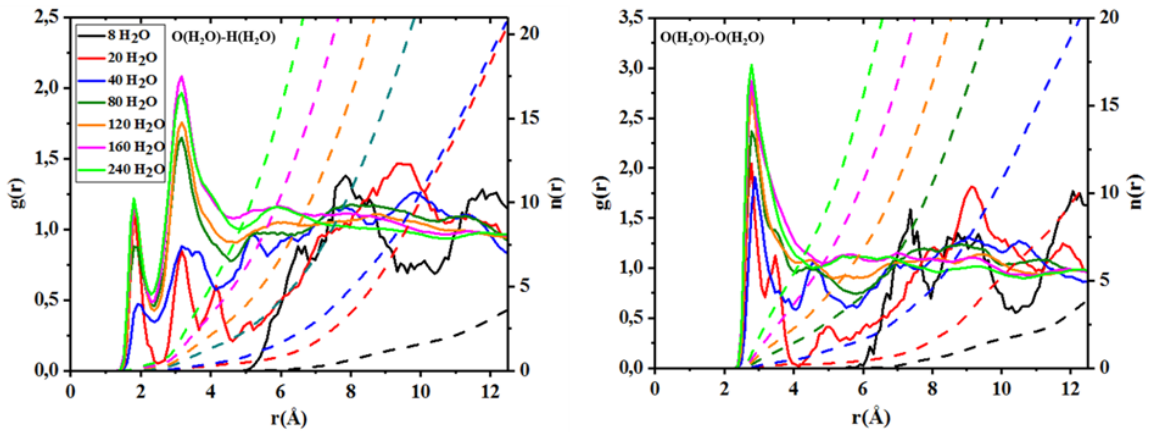


FIGURE 4.9 – Fonctions de distribution radiale (trait plein) pour les interactions entre les atomes de la molécule d'eau pour différents taux d'hydratation.  $n(r)$  est la coordination de molécule d'eau par les autres molécules d'eau (ligne pointillée).

#### 4.4.4.3 Redistribution cationique

Après avoir localisé les molécules d'eau dans la charpente de la KX, une détermination de la distribution des cations K<sup>+</sup> sur tous les sites cristallographiques de la KX hydratée a été effectuée afin d'étudier l'effet de la présence d'eau sur la localisation des cations. Pour cela, on a comparé les coordonnées des sites I, I', II', U, II, III, III', IV et V avec les coordonnées des cations K<sup>+</sup> extraites des calculs MC dans l'ensemble canonique à 25°C pour les différents taux d'hydratation considérés. La figure 4.11 reporte le nombre de cations par site en fonction du nombre de H<sub>2</sub>O par maille. Cette figure montre une redistribution des cations K<sup>+</sup> en présence des molécules d'eau telle que :

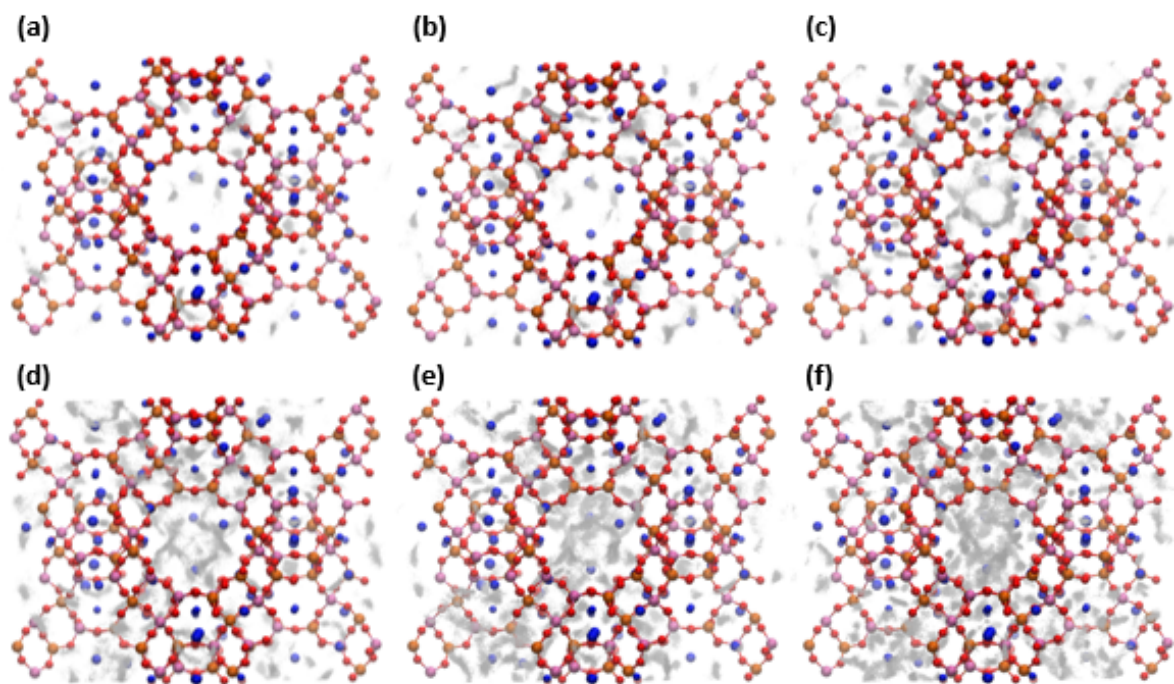


FIGURE 4.10 – Images de 2000 configurations superposées des molécules H<sub>2</sub>O adsorbées dans la KX, à des quantités respectives de (a) 20 H<sub>2</sub>O /maille, (b) 40 H<sub>2</sub>O /maille, (c) 80 H<sub>2</sub>O / maille, (d) 120 H<sub>2</sub>O / maille, (e) 160 H<sub>2</sub>O / maille et (f) 240 H<sub>2</sub>O / maille. Les sphères rouges, jaunes, roses, bleues et blanches correspondent respectivement aux atomes de O, Si, Al, K et H. Chaque position de l'atome d'oxygène des molécules d'eau adsorbées est représentée par un point gris.

- l'occupation des sites I et I' diminue avec l'augmentation du nombre de molécules d'eau par maille. Pour les sites I, l'occupation est passée de 14 cations dans la KX activée à 12 cations à la saturation, ce qui correspond à une diminution du taux d'occupation de 14,7%. Dans le cas des sites I', le nombre de K<sup>+</sup> est passé de 12 à 7 cations. Cela correspond à une diminution du taux d'occupation de 42%.
- l'occupation des sites II ne semble pas très impacté par la présence d'eau, car 87,5% des cations restent immobiles sur leurs sites II. Le nombre de cations en sites II' reste constant jusqu'à la saturation où une augmentation d'occupation de 5 à 9 cations est observée.
- Durant tous les stades d'adsorption d'eau, aucun des cations K<sup>+</sup> n'est localisé au centre de la cage sodalite.
- Le nombre de cations en site III diminue de 56% à la saturation, alors que l'occupation des sites III' augmente de 58 % à la saturation en passant par une occupation maximale de 23 cations pour les taux de 80 et 160 H<sub>2</sub>O par maille. Mais l'occupation des sites III+III' ne diminue que de 2 cations au total.
- Des nouveaux sites sont occupés à partir d'un taux d'hydratation moyen. L'occupation des centres des fenêtres à 12MR (sites V) passe d'un cation en présence de 120 H<sub>2</sub>O par maille jusqu'à 7 cations pour 240 H<sub>2</sub>O par maille, cela correspond à un taux d'occupation de 0,43. Les centres des supercages sont occupés par 3 cations à la saturation.

Ces observations sont cohérentes avec les redistributions décrites dans la table 4.2 extraites des travaux de Mortier *et al.* [33, 34]. On observe les mêmes tendances sur la diminution de l'occupation des sites I, I' et II, ainsi que l'augmentation du nombre de cations dans la supercage à saturation. La redistribution des cations sur les sites IV pourrait expliquer la raison de la localisation des molécules d'eau au centre de la supercage pour les forts taux d'hydratation.

## 4.5 Étude *ab-initio* de l'adsorption de l'eau dans la LaX

### 4.5.1 Description de l'interaction de l'eau avec la LaX(SII)

#### 4.5.1.1 Étude énergétique

Afin d'étudier l'adsorption de la molécule d'eau dans la LaX, une molécule d'eau a été insérée par la méthode MC dans le modèle LaX décrit dans la table 4.4. Deux configurations initiales ont été préparées, une avec la molécule d'eau dans la cage sodalite et l'autre avec la molécule d'eau dans la supercage. Dans ces deux configurations, la molécule d'eau est localisée au voisinage d'un cation La<sup>+</sup> occupant un site II de la fenêtre à 6MR. Afin de caractériser l'adsorption et de déterminer la localisation préférentielle de la molécule d'eau dans la LaX, les énergies d'adsorption, d'interaction et de déformation pour les deux configurations sont reportées dans la table 4.11. Les énergies montrent que l'adsorption de la molécule d'eau dans la LaX semble être une physisorption et que la cage sodalite est la localisation préférentielle. Dans cette dernière, les énergies de déformation, d'adsorption et d'interaction sont supérieures à celles associées à la LaX avec la molécule d'eau dans la supercage. La

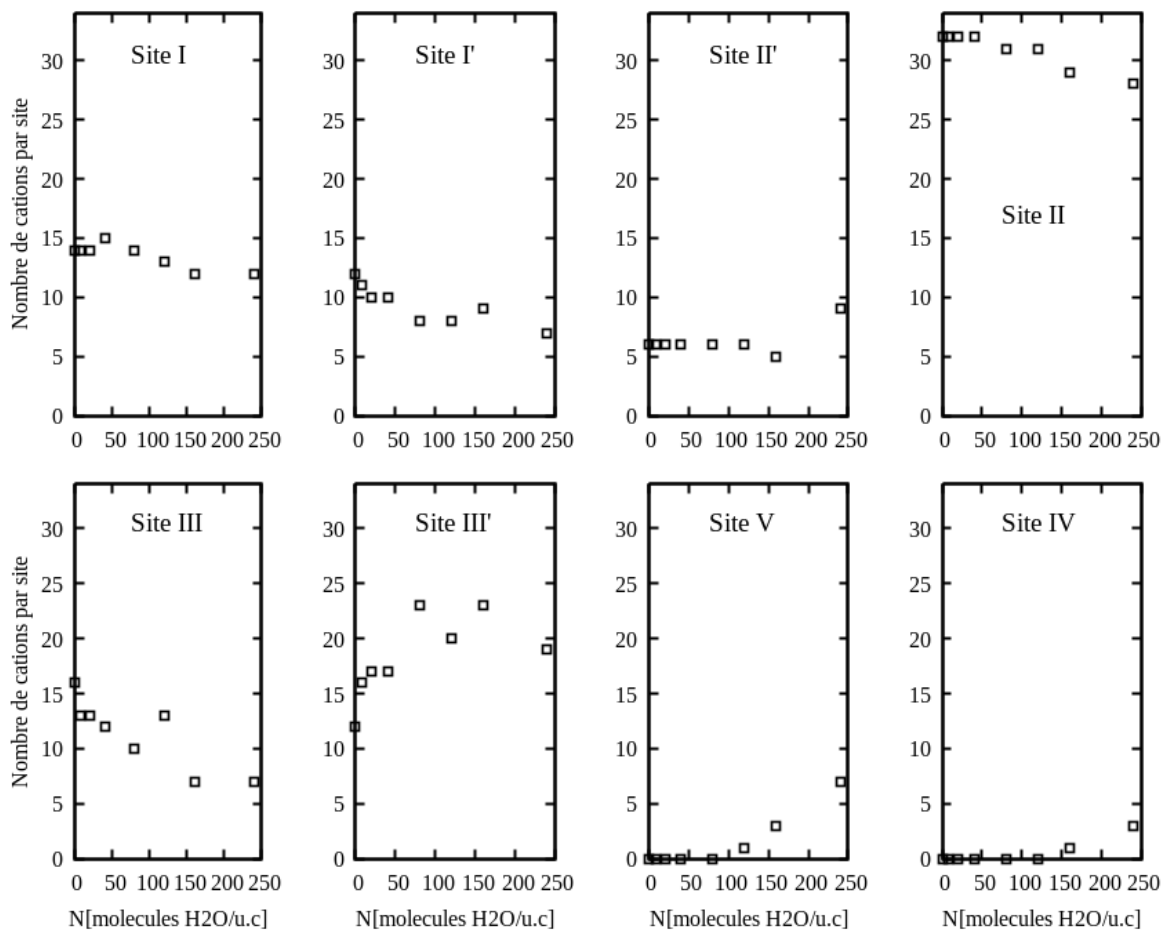


FIGURE 4.11 – Distribution des cations  $K^+$  dans la charpente de la KX en fonction du nombre de molécules  $H_2O$  par maille.

partie 4.5.1 explique qualitativement la nature et l'origine de ces différences d'énergies en faisant le lien avec les paramètres structuraux de la zéolithe LaX et de la molécule d'eau.

TABLE 4.11 – Énergies d'adsorption (en kJ/mol et eV), énergie de déformation de la LaX(SII) avec la molécule H<sub>2</sub>O dans les cages  $\alpha$  ou  $\beta$ , énergie de déformation de la molécule d'eau et énergie d'interaction H<sub>2</sub>O-LaX.

Système	E <sub>ads</sub> (kJ/mol)	E <sub>ads</sub> (eV)	E <sub>déf-LaX</sub> (eV)	E <sub>déf-H<sub>2</sub>O</sub> (eV)	E <sub>inter</sub> (eV)
LaX+H <sub>2</sub> O(cage $\beta$ )	-135,3	-1,444	0,268	0,033	-1,745
LaX+H <sub>2</sub> O(cage $\alpha$ )	-111,1	-1,152	0,075	0,026	-1,255

#### 4.5.1.2 Interaction H<sub>2</sub>O-LaX

Pour expliquer ces différences énergétiques, les géométries locales optimisées de la molécule d'eau dans la LaX avec les deux configurations sont reportées avec les isosurfaces de différence de densité électronique sur les figures 4.12, 4.14 et 4.15. Ces figures correspondent à la localisation de la molécule d'eau aux voisinages des sites II' et II respectivement. En se basant sur ces figures ainsi que les résultats précédents, on peut décrire qualitativement et quantitativement l'interaction de la molécule d'eau avec la LaX comme suit :

**Configuration de la molécule d'H<sub>2</sub>O dans la cage sodalite de la LaX(SII) :** Dans cette configuration (figure 4.12) où la molécule d'eau se localise au voisinage des sites II' (à l'intérieur de la cage sodalite) dans la LaX, les interactions H<sub>2</sub>O-LaX sont les suivantes :

- Une interaction électrostatique entre l'oxygène de la molécule d'eau et le cation La<sup>3+</sup> en site II de voisinage avec une distance O(H<sub>2</sub>O)-La<sup>3+</sup> égale à 2,53 Å (figure 4.12 (a et c) ). Cette interaction est visualisée par la diminution de la densité électronique autour du cation La<sup>3+</sup> près de la molécule H<sub>2</sub>O (région avec la couleur grise sur la figure 4.12 c et d), et l'augmentation de la densité électronique autour de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau (région avec la couleur blanche la figure 4.12 c et d).
- Quatre liaisons hydrogène entre les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau et les atomes d'oxygène de la charpente, correspondent à deux liaisons fortes avec l'oxygène de type O<sub>3</sub> (figure 4.13) qui sont partagées par le prisme hexagonal et la fenêtre à 4MR) (figure 4.12) de longueur moyenne égale à 1,87 Å, et deux liaisons faibles avec les atomes d'oxygène de type O<sub>4</sub> de longueur moyenne égale à 2,66 Å. Ces liaisons hydrogène sont traduites par la diminution de la densité électronique autour des atomes d'hydrogène de la molécule d'eau (région avec la couleur grise), et l'augmentation de la densité électronique autour des atomes d'oxygène de la charpente (région avec la couleur blanche)

Afin de quantifier l'effet de l'adsorption d'eau dans la LaX sur les géométries locales de l'adsorbant et de l'adsorbat, on reporte dans la table 4.12 les distances et les angles locaux de la molécule d'eau et de la LaX avant et après l'adsorption.

D'après les tables 4.11 et 4.12, la faible énergie de déformation de la molécule d'eau signifie que le confinement de cette molécule dans la cage sodalite ne déforme que faiblement sa géométrie. Cette légère déformation provient essentiellement d'une contraction angulaire

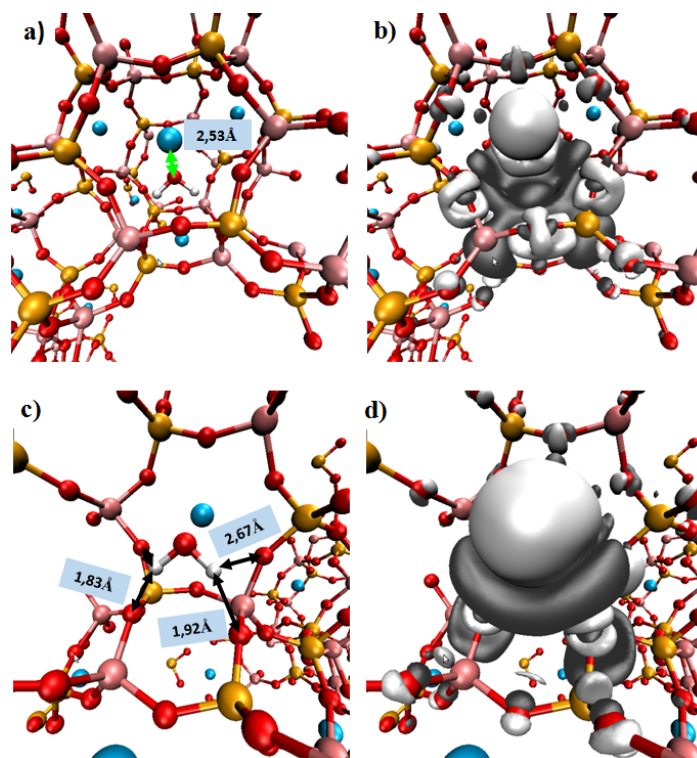


FIGURE 4.12 – À gauche : vue de la structure LaX optimisée par DFT contenant une molécule de  $\text{H}_2\text{O}$ , interagissant avec les cations  $\text{La}^{3+}$  dans le site II' (a) (vue de la supercage), (c) (vue de la cage sodalite). Les distances interatomiques sélectionnées sont données en angström ( $\text{\AA}$ ). À droite : représentations des isosurfaces de différence de densité électronique (valeurs d'isosurfaces de  $\pm 0,0035 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ ) induite par l'adsorption d'eau dans la LaX, au voisinage de  $\text{La}^{3+}$  dans le site II'. L'isosurface grise (blanche) correspond à une diminution (augmentation) de la densité électronique. Les couleurs rouge, jaune, mauve, bleu et blanc correspondent respectivement aux éléments suivants : O, Si, Al, La et H.

de  $3,8^\circ$  pour l'angle H-O-H. En revanche, l'énergie de déformation de la LaX est de 0,268 eV, ce qui correspond à 15% de l'énergie d'interaction en valeur absolue. L'origine de cette déformation provient majoritairement d'une augmentation de  $4^\circ$  pour l'angle T-O<sub>4</sub>-T, et d'une diminution de  $11,1^\circ$  pour l'angle T-O<sub>3</sub>-T due à l'interaction  $\text{H}_2\text{O}$ -charpente via des liaisons hydrogène.

**Configuration de  $\text{H}_2\text{O}$  dans la supercage de la LaX(SII) :** Dans la configuration reportée par les figures 4.14 (a et b), la molécule d'eau est dans la supercage au voisinage d'un cation  $\text{La}^{3+}$  occupant un site II. Les interactions  $\text{H}_2\text{O}$ -LaX dans ce cas sont :

- Une interaction électrostatique entre l'oxygène de la molécule d'eau et le cation  $\text{La}^{3+}$  occupant le site II de voisinage avec une distance égale à 2,56  $\text{\AA}$  (figure 4.14 a). Cette interaction est traduite par la diminution de la densité électronique autour du cation  $\text{La}^{3+}$  en site II près de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  (région avec la couleur grise), et par l'augmentation de la densité électronique autour de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau (région avec la couleur blanche sur la figure 4.14 b).
- Une liaison hydrogène entre les atomes d'oxygène de type O<sub>2</sub> de la charpente et les



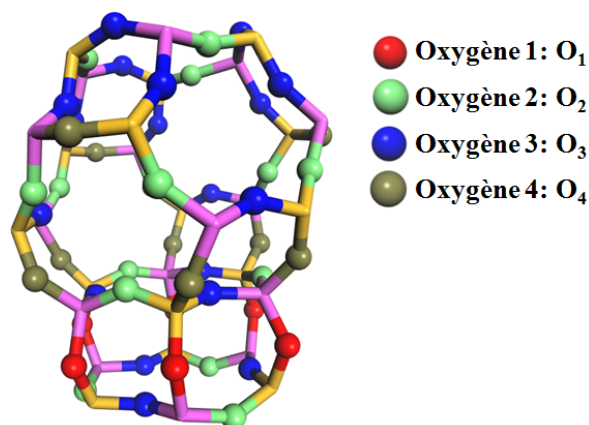


FIGURE 4.13 – Distinction entre les 4 différents atomes d’oxygène de la charpente FAU selon leur site cristallographique.

TABLE 4.12 – Angles T-O-T (°) et les distances locaux T-O (Å) de la LaX et de la molécule de H<sub>2</sub>O dans la cage sodalite avant (H<sub>2</sub>O, LaX(SII)) et après (LaX+H<sub>2</sub>O) l’adsorption. Les distances moyennes sont indiquées par < > calculées autour du site d’adsorption.

Système	<O-H>(Å)	H-O-H(°)	T-O <sub>3</sub> -T(°)	T-O <sub>4</sub> -T(°)	<T-O <sub>3</sub> >(Å)	<T-O <sub>4</sub> >(Å)
H <sub>2</sub> O	0,95	104,6	-	-	-	-
LaX(SII)	-	-	152,1	148,1	1,65	1,73
LaX+H <sub>2</sub> O	1,00	100,8	141,0	154,0	1,69	1,73

atomes d’hydrogène de la molécule d’eau avec une distance H(H<sub>2</sub>O)-O<sub>2</sub>(LaX) égale à 1,83 Å (figure 4.14 a). La liaison hydrogène est traduite par la diminution de la densité électronique autour des atomes d’hydrogène de la molécule d’eau (région avec la couleur grise), et par l’augmentation de la densité électronique autour des atomes d’oxygène de la charpente LaX (région avec la couleur blanche sur la figure 4.14 b)

La table 4.13 reporte les distances et les angles locaux avant et après l’adsorption de la molécule d’eau dans la LaX. Dans cette configuration particulière, les énergies de déformation

TABLE 4.13 – Angles T-O-T et distances T-O locaux de la LaX(SII) et de la molécule d’H<sub>2</sub>O dans la supercage avant (H<sub>2</sub>O, LaX(SII)) et après (LaX+H<sub>2</sub>O) l’adsorption. Les distances moyennes sont indiquées par < > calculées autour du site d’adsorption.

Système	<O-H>(Å)	H-O-H(°)	T-O <sub>2</sub> -T(°)	T-O <sub>4</sub> -T(°)	<T-O <sub>2</sub> >(Å)	<T-O <sub>4</sub> >(Å)
H <sub>2</sub> O	0,95	104,6	-	-	-	-
LaX(SII)	-	-	148,0	135,4	1,73	1,73
LaX+H <sub>2</sub> O	0,98	107,1	146,4	134,2	1,73	1,73

de la LaX et la molécule d’eau sont très faibles, et les géométries locales de la LaX et de la molécule d’eau ne montrent pas des déformations importantes par rapport aux configurations



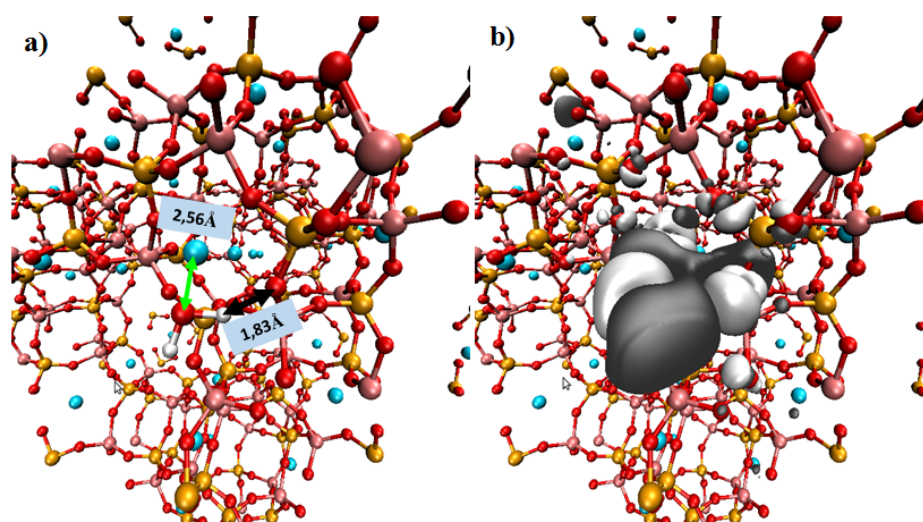


FIGURE 4.14 – (a) : vue de la structure LaX optimisée par DFT contenant une molécule  $\text{H}_2\text{O}$ , interagissant avec les cations  $\text{La}^{3+}$  dans le site II (a) (vue de la supercage). Les distances interatomiques affichées sont données en angström ( $\text{\AA}$ ). (b) : représentations des isosurfaces de différence de charge (valeurs d'isosurfaces de  $\pm 0,0035 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ ) induite par l'adsorption de l'eau dans la LaX, au voisinage de  $\text{La}^{3+}$  dans le site II. L'isosurface grise (blanche) correspond à une diminution (augmentation) de la densité électronique. Les couleurs rouge, jaune, mauve, bleu et blanc correspondent respectivement aux éléments suivants : O, Si, Al, La et H.

initiales.

En outre, pour les deux localisations d'eau dans ce modèle, les cations  $\text{La}^{3+}$  ne changent pas leur site II. La distance moyenne entre ces cations et les atomes d'oxygène de la fenêtre 6MR est de  $2,5 \text{ \AA}$ .

## 4.5.2 Description de l'interaction de l'eau avec la LaX(SI')

Plusieurs travaux dans l'état de l'art reportent que les cations occupent également les sites I' [23]. Nous avons donc voulu décrire l'interaction de la molécule d'eau placée dans la cage sodalite auprès d'un cation  $\text{La}^{3+}$  en site I', en suivant le même protocole que pour le modèle LaX(SII)

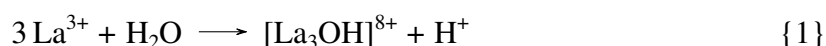
### 4.5.2.1 Étude énergétique

Dans cette configuration particulière, les énergies d'adsorption et d'interaction de la molécule d'eau dans la LaX avec cations  $\text{La}^{3+}$  en sites I' sont égales à  $-4,140 \text{ eV}$  et  $-12,632 \text{ eV}$  respectivement. Alors que les énergies de déformation de la LaX et de la molécule d'eau sont égales à  $1,497 \text{ eV}$  et  $6,984 \text{ eV}$  respectivement. Ces énergies très élevées indiquent un mécanisme d'adsorption différent.

### 4.5.2.2 Interaction $\text{H}_2\text{O}$ -LaX

La figure 4.15 et les énergies très élevées d'adsorption et d'interaction montrent une chimisorption de l'eau dans la LaX. Le mécanisme d'adsorption commence par une dissocia-

tion de la molécule H<sub>2</sub>O en (OH<sup>-</sup>) et H<sup>+</sup>. Un complexe [La<sub>3</sub>OH]<sup>8+</sup> se forme au centre de la cage sodalite avec une distance La<sup>3+</sup>-O(OH<sup>-</sup>) moyenne de 2,66 Å (figures 4.15 (a, b)). Les figures 4.15(b et d) montrent l'augmentation de la densité électronique autour de l'atome d'oxygène du groupement (OH)<sup>-</sup> et la diminution de la densité électronique des 3 cations La<sup>3+</sup> qui forment le complexe. L'atome d'hydrogène du groupement (OH)<sup>-</sup> forme de son côté trois liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène de type O<sub>2</sub> de la fenêtre à 6MR de longueur moyenne H-O<sub>2</sub> égale à 2,76 Å (figures 4.15(c et d)). La réaction suivante se produit au cours de cette chimisorption :



Le proton H<sup>+</sup> résultant de la dissociation de la molécule H<sub>2</sub>O forme une liaison chimique avec l'oxygène O<sub>4</sub> de la charpente, avec une longueur caractéristique de 0,99 Å (figure 4.15 e). Ensuite, l'hydrogène impliqué dans le groupe Si-(OH)-Al interagit de son côté par deux liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène de la charpente. Ces derniers sont de type O<sub>1</sub> où la liaison hydrogène est forte avec une distance moyenne H-O de 2,1 Å (figures 4.15(e et f)).

Par ailleurs, une conséquence de la formation du complexe [La<sub>3</sub>OH]<sup>8+</sup> est un déplacement moyen de 0,2 Å des cations La<sup>3+</sup> vers le centre de la cage sodalite, et un autre déplacement des cations La<sup>3+</sup> occupant les autres cages sodalites du voisinage vers le prisme d'une distance moyenne de 0,1 Å par rapport à leurs positions initiales (figure 4.16). Cela s'explique par l'attraction électrostatique importante appliquée sur les cations La<sup>3+</sup> par le groupement (OH)<sup>-</sup> localisé au centre de la cage sodalite (figures 4.15 (b et d) qui montrent l'augmentation de la densité électronique sur l'oxygène du groupement (OH)<sup>-</sup>).

Afin d'analyser l'interaction du complexe [La<sub>3</sub>OH]<sup>8+</sup> et du site acide de Brønsted (BAS) formé avec la charpente de la LaX, et de déterminer l'effet de la présence du site BAS sur la structure de la zéolithe, la table 4.14 reporte la géométrie locale du site BAS avant et après l'adsorption. Ceci montre que la présence du site BAS déforme de manière importante la structure de la zéolithe LaX. Ces déformations se traduisent par :

- Une augmentation de 0,14 Å pour la liaison Si-O<sub>4</sub> et de 0,16 Å pour la liaison Al-O<sub>4</sub> du groupement (SiOHAl).
- Diminution de 4° pour l'angle Si-O<sub>4</sub>-Al et une augmentation de 4° pour l'angle Si-O<sub>2</sub>-Al.

TABLE 4.14 – Distance (Å) et angles (°) moyens calculés autour du site BAS. Les distances moyennes sont indiquées par < > calculées autour du site BAS.

Système	Si-O <sub>4</sub> (Å)	Al-O <sub>4</sub> (Å)	Si-O <sub>4</sub> -Al(°)	<Si-O <sub>2</sub> -Al>(°)	<T-O <sub>2</sub> >(Å)
LaX(SI')	1,60	1,71	167,6	138,8	1,69
LaX+BAS	1,74	1,87	163,6	142,0	1,69

### 4.5.3 Discussion

Les énergies d'adsorption, les géométries locales et les isosurfaces de la différence de densité électronique induite par l'adsorption de la molécule d'eau dans la LaX nous ont permis

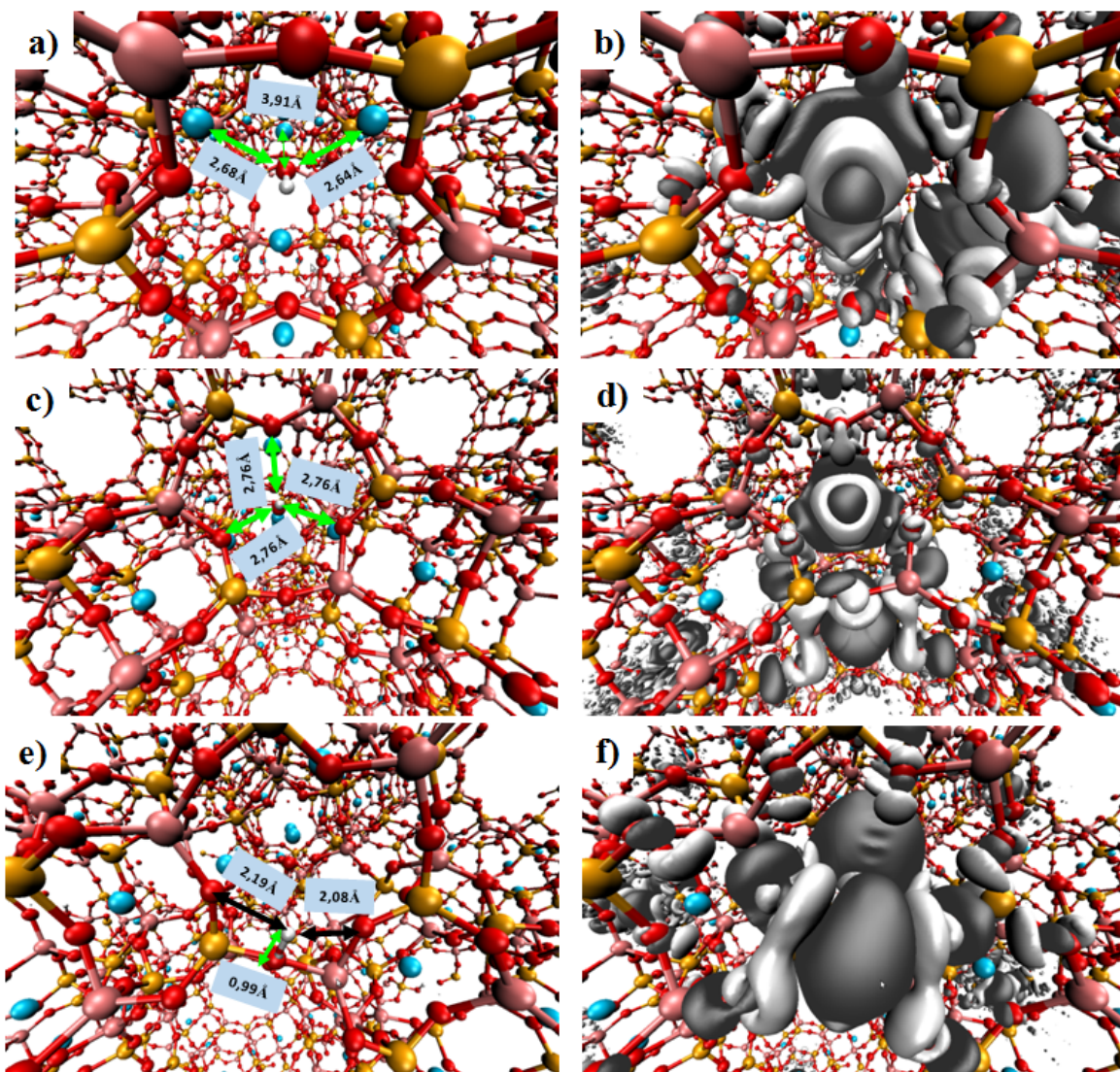


FIGURE 4.15 – À gauche : vue de la zéolithe LaX contenant une molécule  $\text{H}_2\text{O}$ , interagissant avec les cations  $\text{La}^{3+}$  dans le site I' (a) : vue de la supercage qui affiche les distances entre les cations  $\text{La}^{3+}$  avec le groupement  $[\text{OH}]^-$ , (c) : vue qui représente l'interaction de l'hydrogène du groupement  $[\text{OH}]^-$  avec les atomes oxygène de la fenêtre 6MR, (e) : représentation du groupement hydroxyle formé par le proton  $\text{H}^+$  et l'oxygène de la fenêtre 6MR. Les distances interatomiques affichées sont données en angström (Å). À droite : isosurfaces de différence de charge (valeurs d'isosurfaces de  $\pm 0,0035 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ ) induite par l'adsorption d'eau dans la LaX, au voisinage du cation  $\text{La}^{3+}$  en site I'. L'isosurface grise (blanche) correspond à une diminution (augmentation) de la densité électronique. Les couleurs rouge, jaune, mauve, bleu et blanc correspondent respectivement aux éléments suivants : O, Si, Al, La et H.

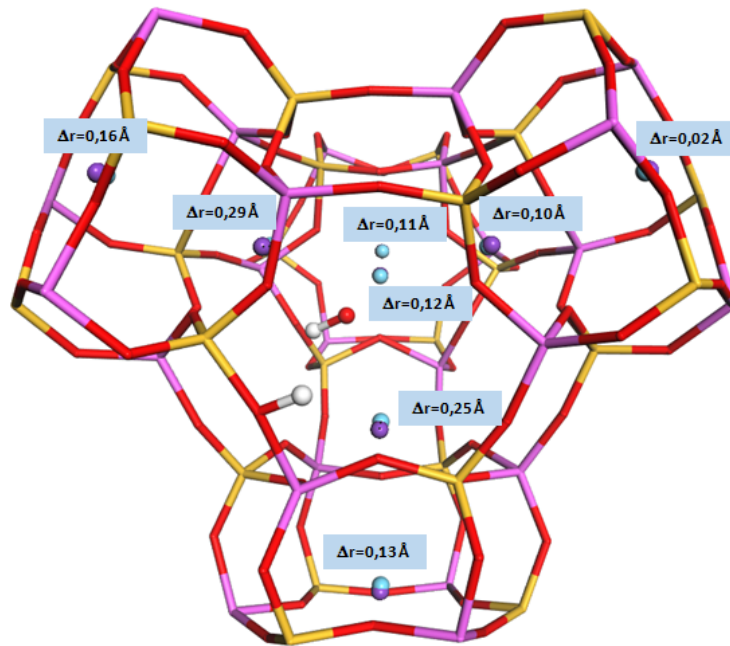


FIGURE 4.16 – Représentation de la cage sodalite avec la molécule d'eau dissociée, ainsi que des positions initiales (sphères bleues) et finales (sphères mauves) des cations  $\text{La}^{3+}$ .

de comprendre la nature et les interactions adsorbat-adsorbant mises en jeu dans l'adsorption de l'eau. Différents scénarios se révèlent possibles lors de l'adsorption d'eau qui attestent d'une forte hétérogénéité énergétique de la surface LaX pour la molécule d'eau.

Pour le modèle LaX(SII), l'adsorption est une physisorption avec une préférence pour la cage sodalite comparée à la supercage. La différence d'énergie d'adsorption entre les deux configurations est égale à 30,65 kJ/mol, celle-ci provient de la spécificité d'interaction  $\text{H}_2\text{O}$ -LaX et du degré de la déformation des géométries locales de la molécule d'eau et la LaX. En effet, la molécule d'eau dans la cage sodalite interagit électrostatiquement avec un cation  $\text{La}^{3+}$  et forme quatre liaisons hydrogène avec les oxygènes de la charpente, et par conséquent une déformation angulaire importante de la LaX. En revanche, dans la supercage, la molécule d'eau ne forme qu'une seule liaison hydrogène avec la charpente et interagit également avec un seul cation  $\text{La}^{3+}$ . Ainsi, les géométries locales ne sont que légèrement déformées. Cela peut expliquer la différence d'énergie qui est de l'ordre de l'énergie de la liaison hydrogène. La comparaison de l'adsorption de l'eau dans la KX et la LaX montre que l'énergie d'adsorption (en valeur absolue) dans la cage sodalite est plus importante que celle associée à la molécule dans la supercage, mais l'énergie d'adsorption dans la LaX est supérieure à celle dans la KX, Ceci est expliqué par la présence des cations  $\text{K}^+$  dans la cage sodalite occupant le site I' qui interagissent avec les atomes d'oxygène de la molécule de  $\text{H}_2\text{O}$ , et la stabilise ainsi au centre de la cage sodalite. Cette localisation ne permet à la molécule d'eau de former que deux liaisons hydrogène avec la charpente au lieu de quatre dans le cas de la LaX. L'énergie d'adsorption de la molécule d'eau dans la supercage au voisinage d'un cation en site II montre



également que celle associée à la LaX est plus grande que celle de la KX avec une différence de 13,54 kJ/mol. Cette dernière vient de la distance  $\text{La}^{3+}\text{-O}(\text{H}_2\text{O})$  de 2,57 Å inférieur à celle de  $\text{K}^+\text{-O}(\text{H}_2\text{O})$  qui est égale à 2,88 Å. Ainsi l'interaction électrostatique est plus importante entre la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  et le cation  $\text{La}^{3+}$  en site II par rapport à celle de l'eau avec le cation  $\text{K}^+$ .

En outre, plusieurs travaux sur les faujasites échangées avec les terres rares ont montré que dans des conditions hydrothermales, le nombre des BAS augmente via la formation des groupements hydroxyles. Cela est une conséquence de l'hydrolyse de la molécule d'eau [73-76]. Ces observations sont cohérentes avec les nôtres où la molécule est adsorbée dans la cage sodalite de la LaX avec les cations localisés en sites I', et se dissocie au voisinage des cations  $\text{La}^{3+}$  dans le site I' et en formant un complexe  $[\text{La}_3\text{OH}]^{+8}$  [75, 77] avec une distance moyenne  $\text{La}^{3+}\text{-O}(\text{OH}^-)$  égale à 2,66 Å qui concorde avec les observations de la littérature [78]. Nos résultats confirment ainsi que la forme la plus stable des cations  $\text{La}^{3+}$  dans la cage sodalite est sous forme d'un complexe hydroxylé. La réduction de la charge du complexe formé peut expliquer l'excès des lanthanés dans la charpente observé par l'analyse chimique élémentaire XRF (table 3.15 du chapitre 3).

## 4.6 Étude expérimentale d'adsorption d'eau dans les faujasites cationiques

### 4.6.1 Effet de la nature chimique du cation (Na, K, LaNa)X

Les isothermes d'adsorption de l'eau simulée et mesurée expérimentalement par manométrie dans la KX sont reportées sur la figure 4.17. Les deux isothermes sont en très bon accord avec une capacité d'adsorption de 240 molécules  $\text{H}_2\text{O}$  par maille.

Les mesures manométriques des isothermes d'adsorption d'eau dans les échantillons NaX, KX et LaX décrites dans la table 4.6 sont reportées sur la figure 4.18. Les isothermes sont de type I d'après la classification l'UIPAC [2], et confirment donc le caractère hydrophile des faujasites X. La capacité à saturation diminue dans le sens :  $\text{LaX} > \text{NaX}$ . Pour les faibles pressions relatives, l'ordre de remplissage de la porosité commence telle que :  $\text{P}(\text{NaX}) < \text{P}(\text{KX}) < \text{P}(\text{LaX})$  (voir l'échelle logarithmique de la figure 4.18). La capacité d'adsorption élevée de la LaX est due au fait que dans la LaX existe moins de cations. Ainsi le volume microporeux accessible aux molécules d'eau est plus important. La grande capacité de la KX est explicable par le fait que dans la charpente de cette dernière, les cages sodalites sont les moins encombrées due à la co-occupation des sites I et I' adjacents par les cations  $\text{K}^+$ . Le taux d'occupation des sites I' dans la KX est de 0,53 comparé à 1 pour la NaX.

### 4.6.2 Analyse thermogravimétrie

Expérimentalement, une analyse thermogravimétrique (ATG) suivie de sa dérivée (ATD) ont été effectuées sur un échantillon de faujasite potassique (KX) afin d'étudier le profil de sa stabilité thermique et quantifier le pourcentage massique d'eau physisorbé dans la porosité. La figure 4.19 ci-dessous reporte les résultats. La mesure de la perte de masse de la KX en fonction de la température ainsi que sa dérivée montre que la quantité d'eau désorbée jusqu'à la température de l'activation (300°C) correspond approximativement à 23%wt. Cette

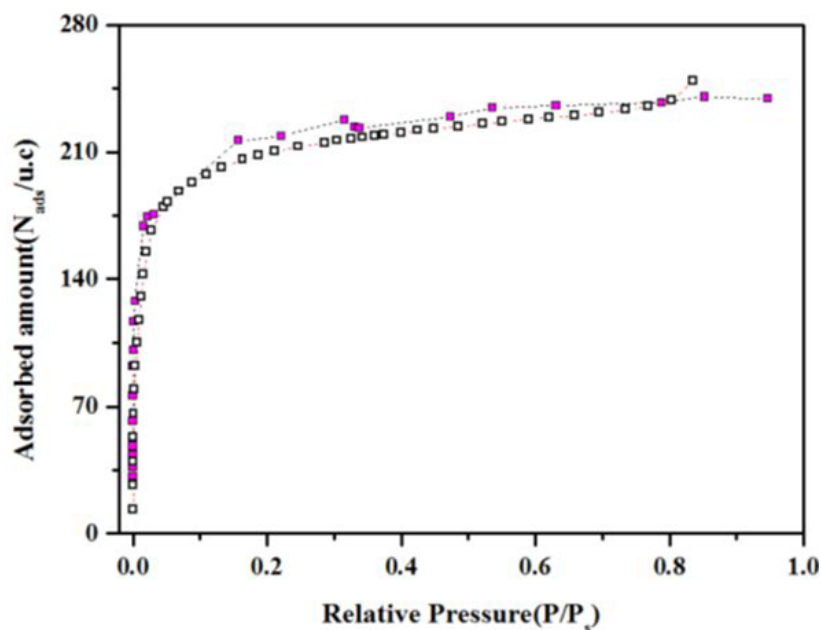


FIGURE 4.17 – Isothermes d’adsorption de l’eau dans la KX extrait des calculs GEMC (carrés remplis) et celle mesurée expérimentalement (carrés creux) à T=303K.

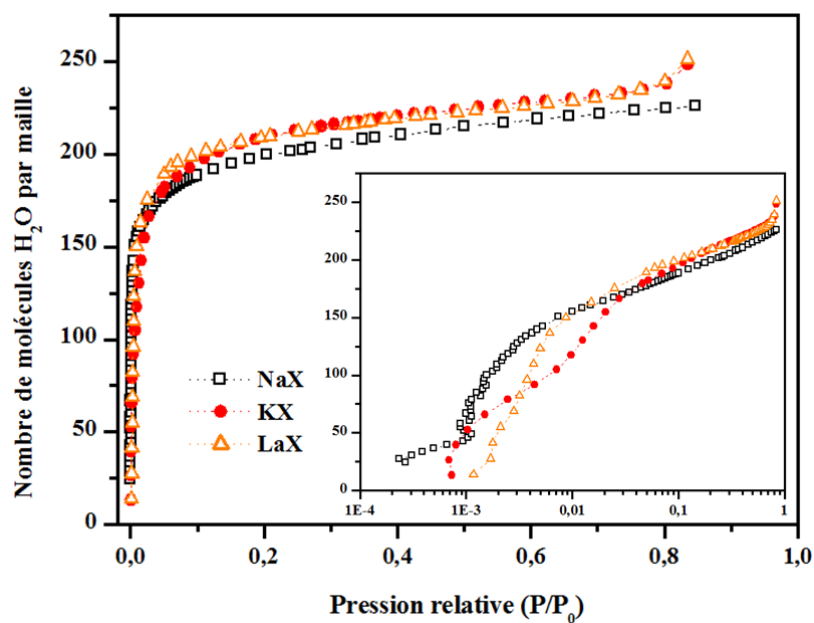


FIGURE 4.18 – Isothermes d’adsorption de la NaX, KX et LaX mesurées par manométrie à T=25°C et les faibles pressions sont représentées sur une échelle logarithmique.

observation est comparable avec la capacité à saturation simulée de 28,3%wt. Cette différence est expliquée par le fait que la perte de masse n'a pas été mesurée par rapport à un échantillon saturé.

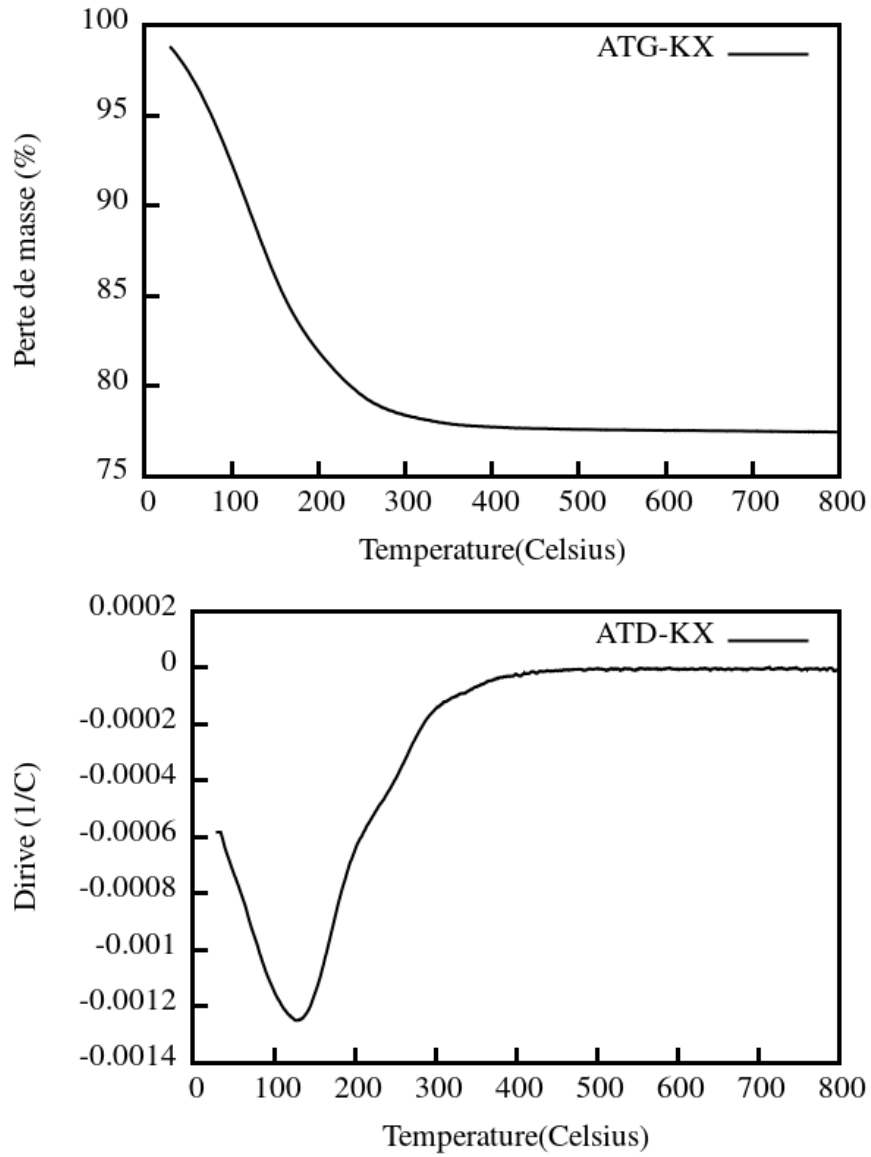


FIGURE 4.19 – Profil de perte de masse en (%) et sa dérivée (1/°C) en fonction de la température (°C).

## 4.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le phénomène d'adsorption de l'eau dans les FAU cationiques de type X échangées avec le potassium ou le lanthane. Cette étude a été réalisée par simulations classique et quantique combinées à quelques mesures expérimentales. Les résultats essentiels obtenus dans ce chapitre sont :

### Par la simulation :

- Une description par calculs quantiques des interactions  $\text{H}_2\text{O}-(\text{K}, \text{La})\text{X}$  dans différents sites cristallographiques et la confirmation que la cage sodalite est la localisation préférentielle d'une molécule d'eau dans la KX et la LaX.
- La validité des paramètres de champ de force utilisés pour la KX, par un bon accord entre les isothermes d'adsorption mesurés par manométrie et celles simulées dans l'ensemble GEMC. Ainsi, les mécanismes microscopiques d'adsorption d'eau allant d'un faible taux d'hydratation ( $\sim 1\%$  wt) à la saturation ( $\sim 29\%$  wt) ont été décrits.
- La cohérence des résultats des calculs MC dans l'ensemble NVT avec les résultats *ab-initio* sur la distribution des molécules d'eau dans la charpente de la KX en classant les sites d'adsorption d'eau selon l'ordre de préférence suivant : I'>III>II.
- La dissociation de la molécule d'eau au voisinage des cations  $\text{La}^{3+}$  dans la cage sodalite et la formation du complexe  $[\text{La}_3\text{OH}]^{8+}$  accompagné d'un site acide de Brönsted.

### Par l'expérience :

- La confirmation de l'influence de la nature des cations par des mesures isothermes de l'eau dans les FAU (Na, K, La)X à 25 °C.
- La cohérence de perte de masse obtenue par l'analyse ATG entre la capacité mesurée expérimentalement et celle simulée par MC.



# Bibliographie

- [1] A. Damour. *über das Bleigummi und thonerdhaltiges phosphorsaures Bleioxyd von Huelgoat*. Ann. Mines, 17 :191, 1840.
- [2] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller. *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal of the American chemical society, 60(2) :309–319, 1938.
- [3] Z. Tahraoui, H. Nouali, C. Marichal, P. Forler, J. Klein, and T. J. Daou. *Influence of the compensating cation nature on the water adsorption properties of zeolites*. Molecules, 25(4) :944, 2020.
- [4] N. Chen. *Hydrophobic properties of zeolites*. The Journal of Physical Chemistry, 80(1) :60–64, 1976.
- [5] A. Jentys, G. Warecka, M. Derewinski, and J. A. Lercher. *Adsorption of water on ZSM 5 zeolites*. The Journal of Physical Chemistry, 93(12) :4837–4843, 1989.
- [6] H. Ohtsuka and T. Tabata. *Effect of water vapor on the deactivation of Pd-zeolite catalysts for selective catalytic reduction of nitrogen monoxide by methane*. Applied Catalysis B : Environmental, 21(2) :133–139, 1999.
- [7] J.-C. Moïse and J.-P. Bellat. *Effect of preadsorbed water on the adsorption of p-xylene and m-xylene mixtures on BaX and BaY zeolites*. The Journal of Physical Chemistry B, 109(36) :17239–17244, 2005.
- [8] H. Stach, J. Mugele, J. Jänchen, and E. Weiler. *Influence of cycle temperatures on the thermochemical heat storage densities in the systems water/microporous and water/mesoporous adsorbents*. Adsorption, 11(3-4) :393–404, 2005.
- [9] D. H. Olson. *X-ray evidence for residual water in calcined divalent cation Faujasite-type zeolites*. The Journal of Physical Chemistry, 72(4) :1400–1401, 1968.
- [10] D. Olson, T. KOKOTAILO, and J. Charnell. *41st National Colloid Symposium*. Buffalo, New York, 1967.
- [11] J.-P. Bellat, J. C. Moïse, V. Cottier, C. Paulin, and A. Methivier. *Effect of water content on the selective coadsorption of gaseous p-xylene and m-xylene on the BaY zeolite*. Separation science and technology, 33(15) :2335–2348, 1998.
- [12] L. T. Furlan, B. C. Chaves, and C. C. Santana. *Separation of liquid mixtures of p-xylene and o-xylene in X-zeolites : the role of water content on the adsorbent selectivity*. Industrial & engineering chemistry research, 31(7) :1780–1784, 1992.
- [13] R. Barrer and G. Bratt. *Non-stoichiometric hydrates—I : Sorption equilibria and kinetics of water loss for ion-exchanged near-faujasites*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 12(2) :130–145, 1960.

- [14] B. Hunger, O. Klepel, C. Kirschhock, M. Heuchel, H. Toufar, and H. Fuess. *Interaction of water with alkali-metal cation-exchanged X type zeolites : A temperature-programmed desorption (TPD) and X-ray diffraction study*. *Langmuir*, 15(18) :5937–5941, 1999.
- [15] I. A. Beta, H. Böhlig, and B. Hunger. *Structure of adsorption complexes of water in zeolites of different types studied by infrared spectroscopy and inelastic neutron scattering*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6(8) :1975–1981, 2004.
- [16] E.-P. Ng and S. Mintova. *Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 114(1-3) :1–26, 2008.
- [17] A. Di Lella, N. Desbiens, A. Boutin, I. Demachy, P. Ungerer, J.-P. Bellat, and A. H. Fuchs. *Molecular simulation studies of water physisorption in zeolites*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(46) :5396–5406, 2006.
- [18] K. Shirono, A. Endo, and H. Daiguji. *Molecular dynamics study of hydrated faujasite-type zeolites*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(8) :3446–3453, 2005.
- [19] G. M. Woltermann, J. S. Magee, and S. D. Griffith. *Commercial preparation and characterization of FCC catalysts*. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 76 :105–144, 1993.
- [20] R. C. Shiery, S. J. McElhany, and D. C. Cantu. *Effect of Lanthanum Ions on the Brønsted Acidity of Faujasite and Implications for Hydrothermal Stability*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021.
- [21] C. Kirschhock, B. Hunger, J. Martens, and P. Jacobs. *Localization of residual water in alkali-metal cation-exchanged X and Y type zeolites*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(3) :439–448, 2000.
- [22] J. Moise, J. Bellat, and A. Méthivier. *Adsorption of water vapor on X and Y zeolites exchanged with barium*. *Microporous and mesoporous materials*, 43(1) :91–101, 2001.
- [23] T. Frising and P. Leflaive. *Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites : A review*. *Microporous and Mesoporous materials*, 114(1-3) :27–63, 2008.
- [24] C. Pichon. *Etude structurale et énergétique de l'adsorption des isomères para-et méta-du xylène dans la zéolithe BaX préhydratée : caractérisation par diffraction des neutrons et thermodésorption programmée*. Thèse de doctorat, Dijon, 1999.
- [25] E. Hessou, W. Kanhounon, D. Rocca, H. Monnier, C. Vallières, S. Lebègue, and M. Badawi. *Adsorption of NO, NO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> over isolated monovalent cations in faujasite zeolite : A periodic DFT investigation*. *Theoretical Chemistry Accounts*, 137(12) :1–12, 2018.
- [26] R. G. Parr and R. G. Pearson. *Absolute hardness : companion parameter to absolute electronegativity*. *Journal of the American chemical society*, 105(26) :7512–7516, 1983.
- [27] R. G. Pearson. *Absolute electronegativity and hardness : application to inorganic chemistry*. *Inorganic chemistry*, 27(4) :734–740, 1988.
- [28] R. G. Pearson. *Chemical hardness*, volume 10. Wiley Online Library, 1997.
- [29] O. Dzhigit, A. Kiselev, K. Mikos, G. Muttik, and T. Rahmanova. *Heats of adsorption of water vapour on X-zeolites containing Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, and Cs<sup>+</sup> cations*. *Transactions of the Faraday Society*, 67 :458–467, 1971.

- [30] J. Hunger, I. A. Beta, H. Böhlig, C. Ling, H. Jobic, and B. Hunger. *Adsorption structures of water in NaX studied by DRIFT spectroscopy and neutron powder diffraction*. The Journal of Physical Chemistry B, 110(1) :342–353, 2006.
- [31] M. Hu, J. C. Hanson, and X. Wang. *Structure and thermal stability of (H<sub>2</sub>O) 4 tetrahedron and (H<sub>2</sub>O) 6 hexagon adsorbed on NaY zeolite studied by synchrotron-based time-resolved X-ray diffraction*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 57(14) :4988–4995, 2018.
- [32] X. Wang, J. C. Hanson, J. H. Kwak, J. Szanyi, and C. H. Peden. *Cation movements during dehydration and NO<sub>2</sub> desorption in a Ba–Y, FAU zeolite : an in situ time-resolved X-ray diffraction study*. The Journal of Physical Chemistry C, 117(8) :3915–3922, 2013.
- [33] W. Mortier and H. Bosmans. *Location of univalent cations in synthetic zeolites of the Y and X type with varying silicon to aluminum ratio. I. Hydrated potassium exchanged forms*. The Journal of Physical Chemistry, 75(21) :3327–3334, 1971.
- [34] W. Mortier, H. Bosmans, and J. Uytterhoeven. *Location of univalent cations in synthetic zeolites of the Y and X type with varying silicon to aluminum ratio. II. Dehydrated potassium exchanged forms*. The Journal of Physical Chemistry, 76(5) :650–656, 1972.
- [35] J. M. Bennett and J. Smith. *Positions of cations and molecules in zeolites with the faujasite framework VI hydrated La-exchanged faujasite*. Materials Research Bulletin, 4(6) :343–347, 1969.
- [36] D. Olson, G. Kokotailo, and J. Charnell. *The crystal chemistry of rare earth faujasite-type zeolites*. Journal of Colloid and Interface Science, 28(2) :305–314, 1968.
- [37] R. M. Ravenelle, F. Schüßler, A. D’Amico, N. Danilina, J. A. Van Bokhoven, J. A. Lercher, C. W. Jones, and C. Sievers. *Stability of zeolites in hot liquid water*. The Journal of Physical Chemistry C, 114(46) :19582–19595, 2010.
- [38] R. Beyerlein, C. Choi-Feng, J. Hall, B. Huggins, and G. Ray. *Effect of steaming on the defect structure and acid catalysis of protonated zeolites*. Topics in Catalysis, 4(1) :27–42, 1997.
- [39] R. Beyerlein, C. Choi-Feng, J. Hall, B. Huggins, and G. Ray. *Investigation of Mesopore Formation : Evolution of Nonframework Aluminum Species During Hydrothermal Dealumination of Ultrastable Y Catalysts*. ACS Publications, 1994.
- [40] J. Huang, Y. Jiang, V. R. Marthala, Y. S. Ooi, J. Weitkamp, and M. Hunger. *Concentration and acid strength of hydroxyl groups in zeolites La, Na-X and La, Na-Y with different lanthanum exchange degrees studied by solid-state NMR spectroscopy*. Microporous and mesoporous materials, 104(1-3) :129–136, 2007.
- [41] A. E. Hirschler. *The measurement of catalyst acidity using indicators forming stable surface carbonium ions*. Journal of Catalysis, 2(5) :428–439, 1963.
- [42] M.-C. Silaghi, C. Chizallet, E. Petracovschi, T. Kerber, J. Sauer, and P. Raybaud. *Regioselectivity of Al–O bond hydrolysis during zeolites dealumination unified by brønsted–evans–polanyi relationship*. ACS Catalysis, 5(1) :11–15, 2015.
- [43] M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen. *A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions*. The Journal of chemical physics, 112(20) :8910–8922, 2000.

- [44] M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen. *Diffusion constant of the TIP5P model of liquid water*. The Journal of Chemical Physics, 114(1) :363–366, 2001.
- [45] D. Dubbeldam, A. Torres-Knoop, and K. S. Walton. *On the inner workings of Monte Carlo codes*. Molecular Simulation, 39(14-15) :1253–1292, 2013.
- [46] R. T. Cygan, J.-J. Liang, and A. G. Kalinichev. *Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field*. The Journal of Physical Chemistry B, 108(4) :1255–1266, 2004.
- [47] A. Z. Panagiotopoulos, N. Quirke, M. Stapleton, and D. Tildesley. *Phase equilibria by simulation in the Gibbs ensemble : alternative derivation, generalization and application to mixture and membrane equilibria*. Molecular Physics, 63(4) :527–545, 1988.
- [48] M. G. Martin. *MCCCS Towhee : a tool for Monte Carlo molecular simulation*. Molecular Simulation, 39(14-15) :1212–1222, 2013.
- [49] R. Q. Snurr, A. T. Bell, and D. N. Theodorou. *Prediction of adsorption of aromatic hydrocarbons in silicalite from grand canonical Monte Carlo simulations with biased insertions*. The Journal of Physical Chemistry, 97(51) :13742–13752, 1993.
- [50] J. M. Castillo, J. Silvestre-Albero, F. Rodriguez-Reinoso, T. J. Vlugt, and S. Calero. *Water adsorption in hydrophilic zeolites : experiment and simulation*. Physical Chemistry Chemical Physics, 15(40) :17374–17382, 2013.
- [51] A. H. Fuchs and A. K. Cheetham. *Adsorption of guest molecules in zeolitic materials : Computational aspects*. The Journal of Physical Chemistry B, 105(31) :7375–7383, 2001.
- [52] 3ds, 2014.
- [53] G. Kresse and J. Furthmüller. *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. Physical review B, 54(16) :11169, 1996.
- [54] S. Grimme. *Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction*. Journal of computational chemistry, 27(15) :1787–1799, 2006.
- [55] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen. *Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations*. Physical Review B, 49(23) :16223, 1994.
- [56] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten. *J. Mol. Graphics*, 14 :33–38, 1996.
- [57] J. Randrianandraina, I. Deroche, L. Bullo, R. Stephan, M.-C. Hanf, G. Chaplais, T. J. Daou, A. Simon-Masseron, J. Patarin, and P. Sonnet. *Adsorption of polychlorinated aromatics in EMT-type zeolites : a combined experimental-simulation approach*. The Journal of Physical Chemistry C, 122(24) :12731–12741, 2018.
- [58] B. Boddenberg, G. U. Rakhmatkariev, S. Hufnagel, and Z. Salimov. *A calorimetric and statistical mechanics study of water adsorption in zeolite NaY*. Physical Chemistry Chemical Physics, 4(17) :4172–4180, 2002.
- [59] C. A. Perez, N. S. de Resende, V. M. Salim, and M. Schmal. *Water interaction in faujasite probed by in situ X-ray powder diffraction*. The Journal of Physical Chemistry C, 121(5) :2755–2761, 2017.
- [60] C. Abrioux, B. Coasne, G. Maurin, F. Henn, A. Boutin, A. Di Lella, C. Nieto-Draghi, and A. Fuchs. *A molecular simulation study of the distribution of cation in zeolites*. Adsorption, 14(4) :743–754, 2008.

- [61] L. Broussard and D. Shoemaker. *The structures of synthetic molecular sieves*. Journal of the American Chemical Society, 82(5) :1041–1051, 1960.
- [62] D. Shah, K. Kissick, A. Ghorpade, R. Hannah, and D. Bhattacharyya. *Pervaporation of alcohol–water and dimethylformamide–water mixtures using hydrophilic zeolite NaA membranes : mechanisms and experimental results*. Journal of Membrane Science, 179(1-2) :185–205, 2000.
- [63] J.-P. Bellat, C. Paulin, M. Jeffroy, A. Boutin, J.-L. Paillaud, J. Patarin, A. Di Lella, and A. Fuchs. *Unusual hysteresis loop in the adsorption- desorption of water in NaY zeolite at very low pressure*. The Journal of Physical Chemistry C, 113(19) :8287–8295, 2009.
- [64] N. Agmon. *Isoelectronic Theory for Cationic Radii*. Journal of the American Chemical Society, 139(42) :15068–15073, 2017.
- [65] D. Plant, G. Maurin, I. Deroche, L. Gaberova, and P. L. Llewellyn. *CO<sub>2</sub> adsorption in alkali cation exchanged Y faujasites : a quantum chemical study compared to experiments*. Chemical physics letters, 426(4-6) :387–392, 2006.
- [66] M. J. Purdue and Z. Qiao. *Molecular simulation study of wet flue gas adsorption on zeolite 13X*. Microporous and Mesoporous Materials, 261 :181–197, 2018.
- [67] Z. Nour, D. Berthomieu, Q. Yang, and G. Maurin. *A computational exploration of the CO adsorption in cation-exchanged faujasites*. The Journal of Physical Chemistry C, 116(46) :24512–24521, 2012.
- [68] J. Randrianandraina, I. Deroche, R. Stephan, M.-C. Hanf, and P. Sonnet. *Bis-chlorinated aromatics adsorption in Faujasites investigated by molecular simulation-influence of Na<sup>+</sup> cation*. Microporous and Mesoporous Materials, 251 :83–93, 2017.
- [69] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K. S. Sing. *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. Pure and applied chemistry, 87(9-10) :1051–1069, 2015.
- [70] S. S. Ahsan, S. Durani, G. Reddy, and Y. Subramanian. *Shared hydrogen bonds : Water in aluminated faujasite*. Physical Chemistry Chemical Physics, 22(3) :1632–1639, 2020.
- [71] D. Eisenberg and W. Kauzmann. *The Structure and Properties of Water*Oxford, 1969.
- [72] A. Rahman and F. H. Stillinger. *Hydrogen-bond patterns in liquid water*. Journal of the American Chemical Society, 95(24) :7943–7948, 1973.
- [73] J. Bennett and J. Smith. *Positions of cations and molecules in zeolites with the faujasite-type framework II dehydrated La-exchanged faujasite*. Materials Research Bulletin, 3(11) :865–875, 1968.
- [74] J. W. Ward. *The nature of active sites on zeolites : X. The acidity and catalytic activity of X zeolites*. Journal of Catalysis, 14(4) :365–378, 1969.
- [75] A. Guzman, I. Zuazo, A. Feller, R. Olindo, C. Sievers, and J. A. Lercher. *On the formation of the acid sites in lanthanum exchanged X zeolites used for isobutane/cis-2-butene alkylation*. Microporous and mesoporous materials, 83(1-3) :309–318, 2005.
- [76] P. Venuto, L. Hamilton, and P. Landis. *Organic reactions catalyzed by crystalline aluminosilicates : II. Alkylation reactions : Mechanistic and aging considerations*. Journal of Catalysis, 5(3) :484–493, 1966.

- [77] F. Schußler, E. A. Pidko, R. Kolvenbach, C. Sievers, E. J. Hensen, R. A. van Santen, and J. A. Lercher. *Nature and location of cationic lanthanum species in high alumina containing faujasite type zeolites*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(44) :21763–21776, 2011.
- [78] W.-J. Chen and Y. Tao. *The EXAFS study on the local structure of lanthanum in spinach PSII*. *Biological trace element research*, 82(1) :231–237, 2001.

# Chapitre 5

## Adsorption des isomères de dichlorobenzènes dans des faujasites cationiques

### Contents

---

<b>5.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>135</b>
<b>5.2</b>	<b>État de l'art : adsorption des composés polychlorés dans la FAU</b>	<b>136</b>
<b>5.3</b>	<b>Méthodologies</b>	<b>138</b>
5.3.1	Modèles et paramètres des calculs	138
5.3.1.1	Description des modèles adsorbats/adsorbants	138
5.3.1.2	Paramètres de simulation classique	138
5.3.1.3	Paramètres de simulation quantique	140
<b>5.4</b>	<b>Adsorption des molécules de DCIB dans la KX</b>	<b>142</b>
5.4.1	Adsorption dans la FAU activée	142
5.4.1.1	Géométrie confinée d'une molécule de DCIB	142
5.4.1.2	Isothermes d'adsorption	146
5.4.1.3	Mécanismes d'adsorption des DCIBs dans la KX	146
5.4.2	Adsorption dans la FAU en présence d'eau	148
5.4.2.1	Effet du taux d'hydratation sur l'isotherme d'adsorption	148
5.4.2.2	Effet du taux d'hydratation sur l'interaction DCIBs-KX	153
5.4.2.3	Effet des DCIBs sur l'interaction Eau-KX	156
5.4.2.4	Effet des DCIBs sur l'interaction H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O	161
5.4.2.5	Effet du taux d'hydratation sur l'interaction DCIBs-Eau	162
<b>5.5</b>	<b>Adsorption des molécules de DCIB dans la LaX activée</b>	<b>163</b>
5.5.1	Étude énergétique	163
5.5.2	Géométrie confinée d'une molécule de DCIB	163
<b>5.6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>168</b>

---

## 5.1 Introduction

LA majorité des substances communément appelés aromatiques polychlorés (APCl) font partie des polluants organiques persistants (POPs). Ils sont largement répandus dans l'environnement du fait de leur caractère semi-volatile et persistant. Ces composés ont été classés par l'agence de protection de l'environnement des États-Unis (USEPA) parmi les polluants préoccupants [1] en raison de leur toxicité aiguë et de leur nocivité potentielle (cancérogènes, tératogènes) [2]. Ils proviennent en partie de phénomènes naturels (tels que les éruptions volcaniques, les feux de forêt. . .), mais surtout des processus industriels (fabrication de pesticides, solvants. . .) et des traitements des déchets par incinération. Cette dernière est considérée comme une méthode efficace d'élimination des déchets par combustion. Néanmoins, les polluants sont détectés dans tous les déchets d'incinération [3]. Ainsi, la mise en place d'une nouvelle technologie permettant de palier ce problème est devenue une urgence.

L'adsorption dans les zéolithes est une solution prometteuse et verte pour décontaminer l'environnement de ces polluants. Les matériaux carbonés comme les charbons actifs sont les plus utilisés actuellement comme adsorbants en raison de leur volume microporeux important et faible coût de synthèse [4]. Par contre, l'instabilité thermique de ces matériaux, et la chimisorption des polluants sur leurs surfaces [5] rendent leur régénération difficile, et par conséquent contraignent leur durée de vie. L'adsorption sélective dans les zéolithes à larges pores semble être une solution pertinente, car ces matériaux présentent des propriétés structurales et texturales intéressantes. Leur porosité et composition chimique ajustables ainsi que l'innocuité et la facilité de régénération à basse température ( $T < 100^{\circ}\text{C}$ ) [6], les rendent adaptés à cette application. Jager *et al.* ont montré que les zéolithes présentent une capacité d'adsorption et une affinité élevées envers ces polluants [7].

À cet égard, différentes topologies zéolithiques ont été testées pour l'adsorption sélective des composées polychlorés [8]. Les résultats ont montré que les faujasites (FAU) cationiques ont une affinité et une capacité d'adsorption remarquables. Néanmoins, le caractère hydrophile des FAU cationiques peut influencer de manière antagoniste la performance de ces matériaux dans de telles applications. L'efficacité des FAU cationiques à dépolluer l'environnement pourrait être considérablement impactée du fait du remplissage partiel du volume microporeux par les molécules d'eau comme montré par Brandani *et al.* et Guillemot *et al.* [9, 10]. Néanmoins, la présence d'une faible quantité d'eau dans la FAU peut influencer positivement les propriétés d'adsorption. Notamment, Bellat *et al.* ont montré que la sélectivité de la BaX partiellement hydratée envers les molécules de p-xylènes est supérieure à celle de la BaX activée.

Il existe plusieurs paramètres caractéristiques des FAU cationiques qui peuvent jouer un rôle crucial dans leur performance en tant qu'adsorbants, tels que, la nature chimique, le nombre des cations extra-charpente et le rapport Si/Al. De plus comprendre l'effet de l'eau sur les propriétés d'adsorption des FAU cationiques est une problématique complexe qui demande une description à l'échelle atomique de l'interaction du polluant avec la zéolithe hydratée.

D'autre part, la toxicité des APCl rendent difficile la mise en place d'études expérimentales dédiées. Par conséquent, la simulation moléculaire s'impose comme un outil de choix pour étudier les propriétés d'adsorption des APCl dans les zéolithes hydratées.



L'objectif de ce chapitre est d'étudier par simulation MC et DFT l'adsorption de l'ortho-dichlorobenzène (o-DCIB) et la méta-dichlorobenzène (m-DCIB) (comme des polluants modèles) dans des FAU cationiques partiellement et totalement hydratées, afin de comprendre et quantifier l'effet de la présence d'eau sur les propriétés d'adsorption. Les adsorbants sont la KX et la LaX optimisées dans les chapitres précédents. L'étude de l'adsorption de DCIB dans la LaX ne sera faite que dans les modèles activées par DFT, car nous avons montré dans le chapitre précédent que, du fait de la nature chimique de l'adsorption d'eau en présence des cations  $\text{La}^{3+}$ , l'adsorption ne peut pas être décrite par les calculs classiques. La molécule de l'o-DCIB a été choisie car c'est un précurseur qui imite la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-p-dioxine connue sous le nom de dioxine de Seveso [11, 12]. Cette dernière constitue le congénère le plus toxique de la famille des dioxines. La m-DCIB est également considérée dans ce travail afin de décrire l'influence de la position relative des substituants chlorés sur les propriétés d'adsorption.

## 5.2 État de l'art : adsorption des composés polychlorés dans la FAU

La topologie particulière de la FAU avec une porosité tridimensionnelle et accessible (taille d'ouverture des pores de 7,4 Å) favorise des transferts de masse à l'intérieur et à l'extérieur de sa charpente [13]. Bien que d'autres zéolithes présentent des micropores de taille plus large [14], la présence des cations dans les supercages de la FAU (environ 7,5  $\text{Na}^+$  par cage  $\alpha$  pour la NaX [15]) crée un champ électrique capable d'augmenter fortement l'affinité et la sélectivité envers les molécules d'adsorbat de nature polaire. Randrianandraina *et al.* [16] par MC combinée à la DFT, ont décrit l'adsorption de l'o-DCIB et la m-DCIB dans une FAU purement silicique comme suit :

- Les interactions prépondérantes sont des liaisons hydrogène entre les oxygènes de la charpente et les hydrogènes opposés aux atomes du chlore de l'adsorbat.
- Les énergies d'adsorption sont de 60,7 et 62,0 kJ/mol pour l'o-DCIB et la m-DCIB respectivement. Ce qui témoigne d'une faible affinité. La pression de départ de remplissage de la porosité par les adsorbats est de  $10^{-3}$  kPa.
- Les capacités à saturation sont de 30 et 32 molécules par maille pour l'o-DCIB et la m-DCIB respectivement. Cela correspond à 4 molécules de DCIB par supercage.

Dans le cas d'une NaX (Si/Al=1,08) l'adsorption se décrit ainsi :

- En plus de l'interaction hydrogène, les cations  $\text{Na}^+$  interagissent avec les atomes du chlore et les atomes de carbone aromatique (opposés aux atomes de chlore) des DCIBs.
- Les affinités sont fortes avec des énergies d'adsorption de 141,8 et 130,5 kJ/mol pour l'o-DCIB et la m-DCIB respectivement. La pression de départ de remplissage de la porosité par les adsorbats est de  $10^{-6}$  kPa.
- Les capacités à saturation sont de 28 et 29 molécules par maille pour l'o-DCIB et la m-DCIB respectivement. Cela correspond à 4 molécules de DCIB par supercage.

Kobayashi *et al.* [17] ont montré expérimentalement que dans une FAU de type Y, l'affinité d'adsorption des molécules dichlorodifluorométhane (CFC-12) augmente significativement en présence des cations  $\text{K}^+$  par rapport aux cations  $\text{Na}^+$ , tandis que, la capacité à saturation

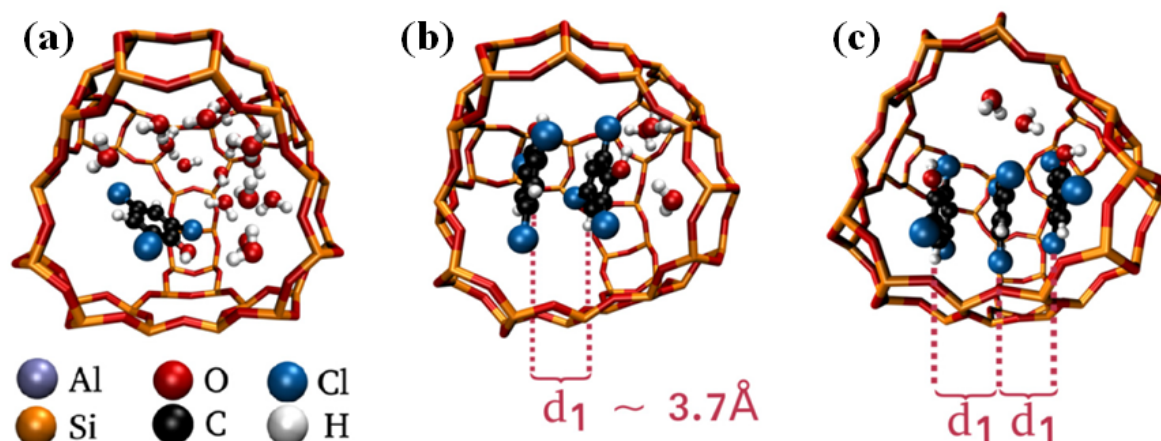


FIGURE 5.1 – Arrangement des molécules TCPs et de H<sub>2</sub>O dans une supercage de la FAU (Si/Al=250). (a) : Une molécule TCP par cage à une concentration d'équilibre de 4,6 µmol L<sup>-1</sup>. (b) : 2 molécules TCPs par cage à une concentration d'équilibre de µmol L<sup>-1</sup>. (c) : 3 molécules TCPs par cage à une concentration d'équilibre de 77,6 µmol L<sup>-1</sup> d'après Jiang *et al.* [20].

est approximativement similaire dans les deux cas. D'autre part, Ben Abda *et al.* [18] ont observé expérimentalement que la présence des cations La<sup>3+</sup> montre une affinité très élevée des molécules polychlorées comme la dioxine 1,2,3,4- tetrachlorodibenzo-p-dioxine (1,2,3,4-TeCDD) envers la FAU de type X.

En étudiant l'effet de vapeur d'eau et du rapport Si/Al sur l'adsorption des tétrachloroéthylène (TCE) dans des FAU acides, Guillemot *et al.* [10] ont montré que, pour un rapport Si/Al de 5, la capacité d'adsorption de la FAU diminue fortement en présence de vapeur d'eau. Cependant, cette influence diminue en augmentant le rapport Si/Al. En parallèle, Mellot *et al.* [19] ont observé, dans des faujasites sodiques anhydres, que l'affinité pour les TCE augmente pour les faibles rapports Si/Al. Ils ont expliqué que cela est dû à l'augmentation du nombre des sites d'interaction : (1) électrostatique entre les atomes du chlore de la molécule TCE et les cations Na<sup>+</sup>, (2) liaison hydrogène entre les oxygènes de la charpente et les hydrogènes de la molécule TCE. Rioland *et al.* [11] ont montré expérimentalement que la NaX(Si/Al=1,1) peut adsorber jusqu'à 29 molécules d'o-DCIBs dans sa maille, cette capacité concorde avec celle simulée et reportée par Randrianandraina *et al.* [16]. Jiang *et al.* [20] ont montré par MC que l'isotherme d'adsorption de 2,4,6-trichlorophenol (TCP) en présence d'eau dans une FAU (Si/Al=250) est de forme S selon la classification de Giles *et al.* [21]. Cela indique une faible affinité d'adsorption entre les TCPs et la FAU. Ils ont observé par MC que la forme S de l'isotherme est due à la compétition entre la présence des molécules d'eau dans la supercage et les interactions latérales  $\pi$ - $\pi$  entre les adsorbats. Les molécules d'eau inhibent l'interaction directe avec la FAU ce qui diminue l'affinité, alors que l'interaction  $\pi$ - $\pi$  est responsable de l'empilement latéral des adsorbats dans la supercage avec une distance caractéristique de 3,7 Å entre les centres de masse de deux cycles benzéniques (figure 5.1). Narasimhan *et al.* [22] ont montré par étude MC sur la coadsorption de paracrésol et d'eau dans une FAU NaY et une FAU purement silicique que :

— La présence des cations Na<sup>+</sup> n'affecte pas la capacité d'adsorption de paracrésol. Par

contre, elle diminue le potentiel chimique requis pour initier le processus d'adsorption des molécules de paracrésol.

- Il se forme des agrégats des molécules d'eau à des potentiels chimiques élevés. Ces agrégats affaiblissent l'interaction de paracrésol avec la zéolithe et donc l'affinité d'adsorption.

## 5.3 Méthodologies

### 5.3.1 Modèles et paramètres des calculs

#### 5.3.1.1 Description des modèles adsorbats/adsorbants

**L'o-DCIB et m-DCIB** : ce sont des isomères aromatiques dérivés du benzène de formule chimique  $C_6H_4Cl_2$ . Ces molécules ont été décrites par le potentiel transférable à hydrogène explicite (TraPPE-EH) [23] développé par le groupe de Siepmann [24]. Ce potentiel considère les molécules de DCIB rigides (pas d'interaction intramoléculaire). Les charges partielles portées par les atomes des molécules de DCIB sont reportées dans la table 5.3.

**Molécule d'eau** : elle a été décrite à l'aide du modèle à cinq sites TIP5P [25] détaillé dans le chapitre précédent (voir le paragraphe 4.3.1.1). Nous rappelons que ce modèle considère la molécule d'eau rigide. Les charges partielles sont réparties comme suit : une charge de +0,241 le est placée sur chaque atome d'hydrogène, et des charges de valeur opposée (-0,241 le) sont placées sur les doublets non-liants (désignés par le symbole L) de l'atome d'oxygène. Dans ce modèle, l'atome d'oxygène est le seul à interagir via l'interaction répulsion-dispersion.

**FAU KX** : dans ce chapitre, on cherche à étudier l'adsorption des DCIBs dans la KX activée (déshydratée), et hydratée en faisant varier le taux d'hydratation. Le modèle de la KX anhydre utilisé dans ce chapitre est celui optimisé dans le chapitre 3. Son paramètre de maille est de 25,33 Å et sa formule chimique  $K_{92}[Si_{100}Al_{92}O_{384}]$ . Pour la KX hydratée, nous avons pris les modèles optimisés dans le chapitre précédent. Les taux d'hydratation considérés dans la KX sont regroupés dans la table 5.1.

**FAU LaX** : les deux modèles de la LaX utilisés dans ce chapitre sont ceux qui ont été optimisés dans les chapitres précédents. Les deux modèles ont une formule chimique  $La_{32}[Si_{96}Al_{96}O_{384}]$ . La table 5.2 regroupe les distributions cationiques.

#### 5.3.1.2 Paramètres de simulation classique

Les interactions intermoléculaires adsorbat-adsorbat et adsorbat-adsorbant sont modélisées par la somme du potentiel de Lennard-Jones (LJ) et de Coulomb (équation 5.1). Le potentiel LJ modélise la répulsion-dispersion, et le terme de Coulomb représente l'interaction électrostatique.

$$E^{inter} = \sum_{i<j} 4\epsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) + \sum_{i<j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (5.1)$$

$q_i$  et  $q_j$  sont les charges partielles portées respectivement par les particules  $i$  et  $j$ ,  $r_{ij}$  est la distance séparant deux sites d'interaction et  $\epsilon_{ij}$  et  $\sigma_{ij}$  sont les paramètres de potentiel LJ.

TABLE 5.1 – Différents taux d’hydratation préparés dans la KX.

Nombres des molécules H <sub>2</sub> O maille	Taux d’hydratation(%)
8	1,0
20	2,5
40	4,7
80	10,0
120	14,3
160	19,0
240	28,7

TABLE 5.2 – Distribution cationique optimale des cations La<sup>3+</sup> dans la FAU activée.

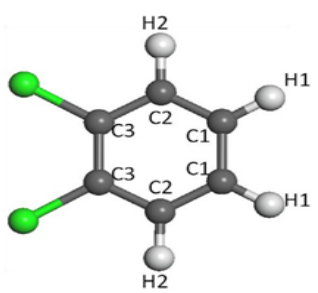
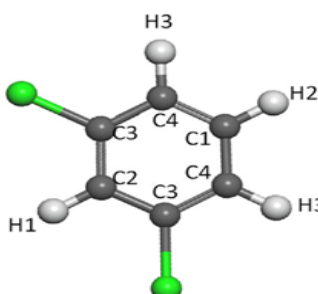
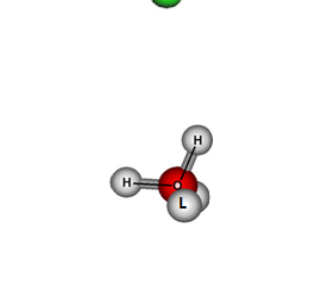
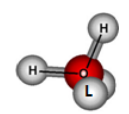
Modèle	Site cationique	Nombre de La <sup>3+</sup>
LaX(SII)	II	32
LaX(SI’)	I’	32

Les charges partielles et les paramètres LJ associés aux atomes de l’o-DCIB, de la m-DCIB, de l’eau et de la KX ont été pris respectivement des champs de force Siepmann *et al.* [23], Mahoney *et al.* [25] et Cygan *et al.* [26]. L’ensemble des paramètres appliqués est présenté dans la table 5.3. Les paramètres croisés de Lennard-Jones ont été calculés à l’aide des règles de Lorentz-Berthelot.

Par ailleurs, les isothermes d’adsorption de l’o-DCIB et la m-DCIB ont été simulées à 298K dans la KX activée et avec différents taux d’hydratation ( $\% \text{H}_2\text{O} \in [0; 28,7]$ ) par MC dans la version osmotique de l’ensemble de Gibbs [27]. L’ensemble des calculs a été effectué avec la version 8.0.0 du code Tohwee [28]. Seules les molécules de DCIB sont autorisées à être transférées entre le réservoir et la KX. Le réservoir explicite utilisé pour toutes les simulations contenait un total de 200 molécules de DCIB. Ensuite, des calculs MC dans l’ensemble canonique ont été effectués afin d’étudier la localisation des DCIBs dans la charpente pour différents taux d’hydratation. L’algorithme de biais énergétique décrit dans le chapitre 2 (paragraphe 2.2.5) a été appliqué afin d’améliorer l’efficacité des calculs MC. Ainsi, en insérant des molécules dans un espace de phase énergétiquement favorable, nous obtenons une meilleure probabilité d’acceptation [29]. Chaque calcul MC est fait en deux étapes, une phase d’équilibrage qui consistait en  $1 \times 10^7$  pas MC, et  $2 \times 10^7$  pas MC pour une phase de production.

Les atomes de la charpente KX (Si, Al et O) ont été maintenus fixes tout au long des simulations MC, mais les cations K<sup>+</sup> peuvent se déplacer dans la charpente par translation et saut intra-boîte (chapitre 2 figures 2.15). Les molécules d’eau peuvent effectuer la translation et la rotation du centre de masse et l’échange intra-boîte, alors que les molécules de DCIB sont autorisées à effectuer les mêmes pas MC que les molécules d’eau, plus le saut inter-boîtes. Un changement de volume a été appliqué exclusivement entre le réservoir et un bain de gaz

TABLE 5.3 – Paramètres de Lennard-Jones( $\epsilon, \sigma$ ) employés en MC.

Système	Atome	$\epsilon/k_B(K)$	$\sigma(\text{Å})$	q(lei)	
	C (1) (o-DCIB)	30,70	3,60	-0,110	
	C (2) (o-DCIB)	30,70	3,60	-0,080	
	C (3) (o-DCIB)	30,70	3,60	0,080	
	H (1) (o-DCIB)	25,45	2,36	0,110	
	H (2) (o-DCIB)	25,45	2,36	0,100	
	Cl (o-DCIB)	149	3,42	-0,100	
	C (1) (m-DCIB)	30,70	3,60	-0,140	
	C (2)(m-DCIB)	30,70	3,60	0,000	
	C (3) (m-DCIB)	30,70	3,60	0,030	
	C (4) (m-DCIB)	30,70	3,60	-0,050	
	H (1) (m-DCIB)	25,45	2,36	0,080	
	H (2) (m-DCIB)	25,45	2,36	0,120	
	H (3) (m-DCIB)	25,45	2,36	0,100	
	Cl (m-DCIB)	149,00	3,42	-0,110	
		H (H <sub>2</sub> O)	0,00	0,00	0,241
		L (H <sub>2</sub> O)	0,00	0,00	0,241
		O (H <sub>2</sub> O)	80,52	3,12	0,000
	FAU KX	O (KX)	78,20	3,17	-1,200
Si		$0,93 \times 10^{-3}$	3,30	2,400	
Al		$0,93 \times 10^{-3}$	3,30	1,400	
	K(+I)	65,47	2,35	1,000	

parfait.

Les conditions périodiques aux limites ont été appliquées dans les trois directions de l'espace. La technique de sommation d'Ewald a été utilisée dans le calcul des interactions électrostatiques. La distance au-delà de laquelle les interactions non liantes ne sont pas calculées est égale à 12,5 Å.

### 5.3.1.3 Paramètres de simulation quantique

Les calculs DFT périodiques sont effectués sur la KX et la LaX activées contenant une molécule de DCIB par maille. La molécule de DCIB a été adsorbée dans la supercellule des modèles considérés. Les configurations de départ de la KX et de la LaX avec les molécules DCIBs ont été sélectionnées comme les plus stables par des calculs de type MC dans l'ensemble canonique implémenté dans le module Sorption du package "Accelrys Materials

Studio". La figure 5.2 est un exemple qui montre les régions visitées par la molécule de DCIB dans la FAU LaX.

L'objectif de cette approche est d'estimer l'énergie d'adsorption pour une molécule de DCIB dans les modèles FAU par la formule 5.2, trouver l'emplacement préférentiel des DCIBs au sein de la KX et de LaX, et décrire les interactions locales entre la molécule de DCIB et la faujasite.

$$E_{ads} = E_{FAU+DCIB} - (E_{FAU} + E_{DCIB}) \quad (5.2)$$

$E_{FAU+DCIB}$  est l'énergie totale du système, c'est-à-dire, l'énergie de la FAU (KX et LaX) avec la molécule de DCIB adsorbée,  $E_{FAU}$  et  $E_{DCIB}$  représentent, respectivement, l'énergie de la FAU seule, et celle de l'adsorbat DCIB seule. Les différences de densité électronique  $\Delta\rho$  induites par l'adsorption ont été calculées par la formule 5.3 et visualisée sous forme des isosurfaces à l'aide du logiciel VMD "Visual Molecular Dynamics" [30].

$$\Delta\rho = \rho_{FAU+DCIB} - (\rho_{FAU} + \rho_{DCIB}) \quad (5.3)$$

$\rho_{FAU+DCIB}$  représente la densité électronique de la FAU (K, La)X avec la molécule de DCIB,  $\rho_{FAU}$  et  $\rho_{DCIB}$  sont respectivement les densités de la faujasite et la molécule de DCIB prises séparément, mais sans relaxation ionique. Ces optimisations ont été réalisées en appliquant le code VASP (Vienna *ab-initio* Simulation Package) [31] avec une fonctionnelle PBE-GGA avec la correction dispersive D2 [32] sur une base d'ondes planes avec des pseudo potentiels décrits par la méthode PAW [33]. L'énergie de coupure d'onde plane a été fixée à 500 eV pour assurer la convergence. On a travaillé avec des mailles conventionnelles pour la KX et la LaX, avec un nombre total d'atomes par maille égal à 668 et 608 respectivement. Ainsi, en raison de la taille de la maille, un seul point k est utilisé pour échantillonner la zone de Brillouin, à savoir le point  $\Gamma$ . Le critère de convergence basé sur le calcul des forces résiduelles exercées sur les atomes a été fixé à  $0,02 \text{ eV.}\text{\AA}^{-1}$ .

Pour étudier l'effet de l'adsorption sur les géométries locales de l'adsorbat et de l'adsorbant, on extrait leur énergie de déformation qui représente le coût de la déformation structurale due à l'interaction adsorbat-adsorbant. Pour un système donné, cette énergie est calculée pour la FAU et les molécules de DCIB par les formules 5.4 et 5.5 respectivement :

$$E_{FAU}^{def} = E_{FAU}(Bloq) - E_{FAU} \quad (5.4)$$

$$E_{DCIB}^{def} = E_{DCIB}(Bloq) - E_{DCIB} \quad (5.5)$$

$E_{FAU}/E_{DCIB}$  est l'énergie du système optimisé, et  $E_{FAU}(Bloq)/E_{DCIB}(Bloq)$  représente l'énergie du même système dans un état bloqué (c'est-à-dire, l'énergie extraite de l'optimisation du nuage électronique associé à la géométrie finale du système en phase d'adsorption avec des ions fixes). Pour avoir une idée sur le gain en énergie lié à l'adsorption, on extrait par la formule 5.6 l'énergie d'interaction qui tient compte de l'adsorption et de la déformation.

$$E^{int} = E_{FAU+DCIB} - (E_{DCIB}(Bloq) + E_{FAU}(Bloq)) \quad (5.6)$$

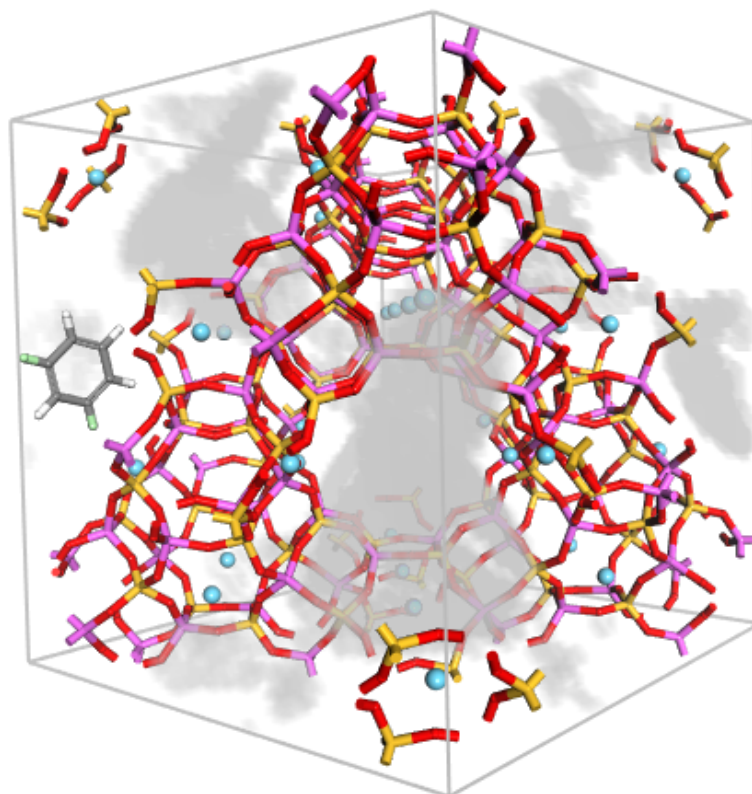


FIGURE 5.2 – Représentation des régions visitées (points gris) par la molécule m-DCIB durant l’insertion dans la maille de la FAU LaX(SII).

## 5.4 Adsorption des molécules de DCIB dans la KX

### 5.4.1 Adsorption dans la FAU activée

#### 5.4.1.1 Géométrie confinée d’une molécule de DCIB

La combinaison de la simulation MC et de l’optimisation de géométrie par DFT nous a permis de trouver le site d’adsorption préférentiel des molécules d’adsorbat au sein de la porosité de la zéolithe KX, ainsi que la description qualitative et quantitative des interactions entre les molécules d’adsorbat et la surface de l’adsorbant. En ce qui concerne l’o-DCIB dans la KX, les figures 5.3 (a, b, c et d) reportent la structure optimisée par DFT de la KX contenant une molécule de l’o-DCIB, et leurs isosurfaces de la différence de densité électronique induite par l’adsorption. Dans cette configuration particulière, la molécule de l’o-DCIB est localisée sur la fenêtre (12MR) interconnectant deux supercages avec une réorganisation locale de densité électronique [34]. La configuration spatiale adoptée par cette molécule est presque parallèle au plan de cette fenêtre. Les interactions prépondérantes sont les suivantes :

- Quatre liaisons hydrogène entre les atomes d’hydrogène de la molécule d’o-DCIB et les atomes d’oxygène ( $O_1$  et  $O_4$ ) de la fenêtre (12MR). Les distances  $H_{o-DCIB}-O_{FAU}$  sont dans l’intervalle de  $[2,3\text{Å}-2,7\text{Å}]$  (figures 5.3 (a, b) avec les distances H-O indiquées par les flèches noires). Les liaisons hydrogène sont traduites par la diminution de la densité électronique autour les atomes d’hydrogène de la molécule de DCIB (région

avec la couleur grise), et par l'augmentation de la densité électronique autour des atomes d'oxygènes de la fenêtre 12MR (région avec la couleur blanche). Des liaisons hydrogènes comparables à celles-ci sont reportées dans la littérature comme : 2,3 Å par Chatterjee *et al.* [35] entre CHF<sub>3</sub> et la NaY, 2,6 Å par Randrianandraina *et al.* entre les DCIB et NaX [16] et 2,5 Å par Javadian *et al.* [36] entre le benzène et la ZSM-5.

- L'interaction électrostatique entre l'atome de chlore de la molécule de l'o-DCIB et deux cations K<sup>+</sup> dans la supercage (figures 5.3 (c, d) avec les distances Cl-K<sup>+</sup> indiquées par les flèches vertes. Un des atomes de chlore interagit avec deux cations K<sup>+</sup> occupant les sites III' (dans le plan de la fenêtre 12MR) avec des distances Cl<sub>o-DCIB</sub>-K<sup>+</sup> de 3,39 Å et 3,62 Å, alors que l'autre interagit avec les cations K<sup>+</sup> dans les sites III et II avec des distances respectives de 3,31 Å et 3,85 Å. Cette interaction est traduite par la diminution de la densité électronique autour des cations K<sup>+</sup> (région avec la couleur grise), et par l'augmentation de la densité électronique autour de l'atome de chlore de la molécule DCIB (région avec la couleur blanche sur la figure 5.3). Les distances Cl<sub>o-DCIB</sub>-K<sup>+</sup> sont comparables à celles reportées dans la littérature [37].

En revanche, la molécule de la m-DCIB dans la KX est localisée dans la supercage, mais au voisinage de la jonction entre la fenêtre à 6 atomes T (6MR) et la fenêtre à 4 T(4MR) comme illustré sur les figures 5.4 (a, b, c et d). Dans cette configuration, les interactions adsorbat-adsorbant sont ainsi décrites :

- Deux liaisons hydrogène, de la m-DCIB interagissent avec deux oxygènes de la charpente avec des distances H<sub>o-DCIB</sub>-O<sub>FAU</sub> de 2,54 Å et 2,58 Å (figure 5.4 (c et d) flèches noires).
- L'interaction électrostatique entre chaque atome de chlore et deux cations K<sup>+</sup> dans la supercage. Un des cations occupe le site II et l'autre occupe le site III' avec des distances respectives Cl<sub>m-DCIB</sub>-K<sup>+</sup> de 3,26 Å et 3,41 Å. L'autre atome de chlore interagit avec un cation en site III et un cation en site III' avec des distances Cl-K<sup>+</sup> respectives de 3,43 Å et 3,68 Å (figure 5.4 (c et d) flèches vertes).

Si on compare l'interaction m-DCIB/KX avec l'interaction o-DCIB/KX, on constate que, en termes d'interaction électrostatique avec les cations, les deux molécules interagissent avec le même nombre des cations K<sup>+</sup> dans la supercage. Par contre, en termes d'interaction avec les oxygènes de la charpente, la molécule de l'o-DCIB interagit avec plus d'oxygènes de la KX via des liaisons hydrogène (au moins 4) que la molécule m-DCIB qui n'interagit que par deux liaisons hydrogène. Des localisations et interactions similaires des DCIBs dans une NaX de même rapport Si/Al ont été reportées par Randrianandraina *et al.* [16].

Afin de quantifier l'interaction des DCIBs avec la surface de la KX, les énergies d'adsorption, de déformation de la KX et des molécules de DCIB, ainsi que les énergies d'interaction DCIB-KX ont été calculées et sont reportées dans la table 5.4.

Les énergies d'adsorption des DCIBs dans la KX sont plus importantes (en valeur absolue) que celles reportées par Randrianandraina *et al.* [16] pour les mêmes molécules dans une FAU purement silicique (-60 et -62 kJ/mol pour l'o-DCIB et la m-DCIB respectivement). Ces différences montrent que l'interaction avec les cations K<sup>+</sup> localisés dans la supercage représente une contribution majeure à l'interaction DCIBs-KX. D'autre part, l'énergie d'adsorption de l'o-DCIB dans la KX est légèrement plus grande que celle de la m-DCIB, mais leurs énergies d'interaction sont quasiment identiques. Cela s'explique par les différentes localisations des



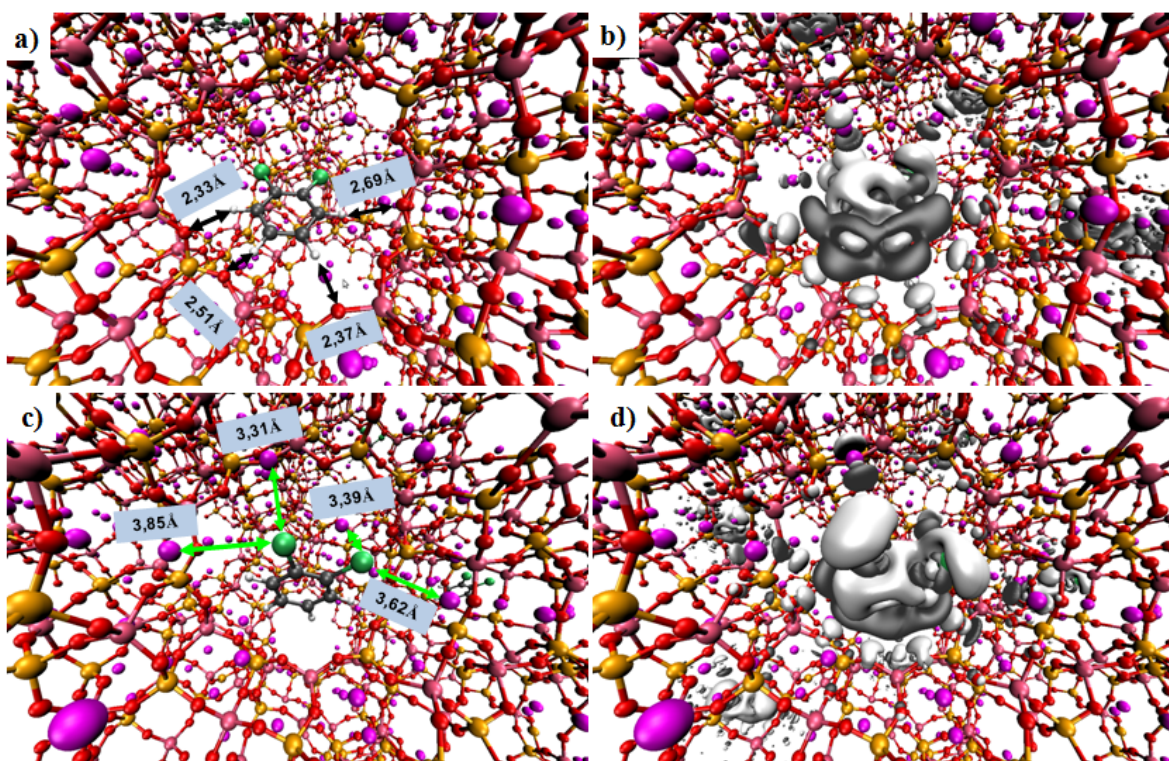


FIGURE 5.3 – À gauche : vue en perspective de la structures optimisée de la zéolithe KX contenant une molécule de l'o-DCIB, interagissant avec les cations  $K^+$  dans le site III et III' et les oxygènes de la charpente (a), et avec les cations  $K^+$  dans le site II, III et III' (c). Les distances interatomiques sélectionnées sont données en Angström ( $\text{\AA}$ ). Les flèches noires et vertes indiquent les liaisons hydrogène  $H_{\text{DCIB}}-O_{\text{FAU}}$  et l'interaction électrostatique  $K^+-Cl_{\text{DCIB}}$  respectivement. À droite : représentation graphique des isosurfaces de différence densité électronique (valeurs d'isosurfaces de  $\pm 0,0035 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ ) induites par l'adsorption de o-DCIB dans la KX, au voisinage des cations  $K^+$  dans la supercage. L'isosurface grise (blanche) correspond à une diminution (augmentation) de la densité électronique. Les couleurs rouge, jaune, rose, violet, blanc, gris et vert correspondent respectivement aux éléments suivants : O, Si, Al,  $K^+$ , H, C et Cl.

molécules de DCIB dans la KX.

**Discussion** : à ce stade, la comparaison des résultats d'adsorption des DCIBs dans la KX, la NaX et la FAU purement silicique (les deux derniers sont reportés par Randrianandraina *et al.* [16]) nous permet de comprendre l'effet de trois paramètres essentiels sur l'adsorption, à savoir l'effet de la localisation du cation, sa nature chimique, et l'effet de la géométrie de la molécule de DCIB.

D'abord, la distribution cationique est un des facteurs responsables de la position et de l'arrangement des DCIBs dans la charpente de la FAU de type X. L'interaction des molécules de DCIB avec les cations  $K^+$  occupant les sites II, III et III' oriente les DCIBs parallèlement à la fenêtre 12MR, ce qui permet ainsi aux DCIBs de former plus de liaison hydrogène avec la charpente. Les distributions et concentrations des cations similaires dans la NaX et la KX (32 par site II et 28 par sites III et III') expliquent les configurations similaires des DCIBs dans

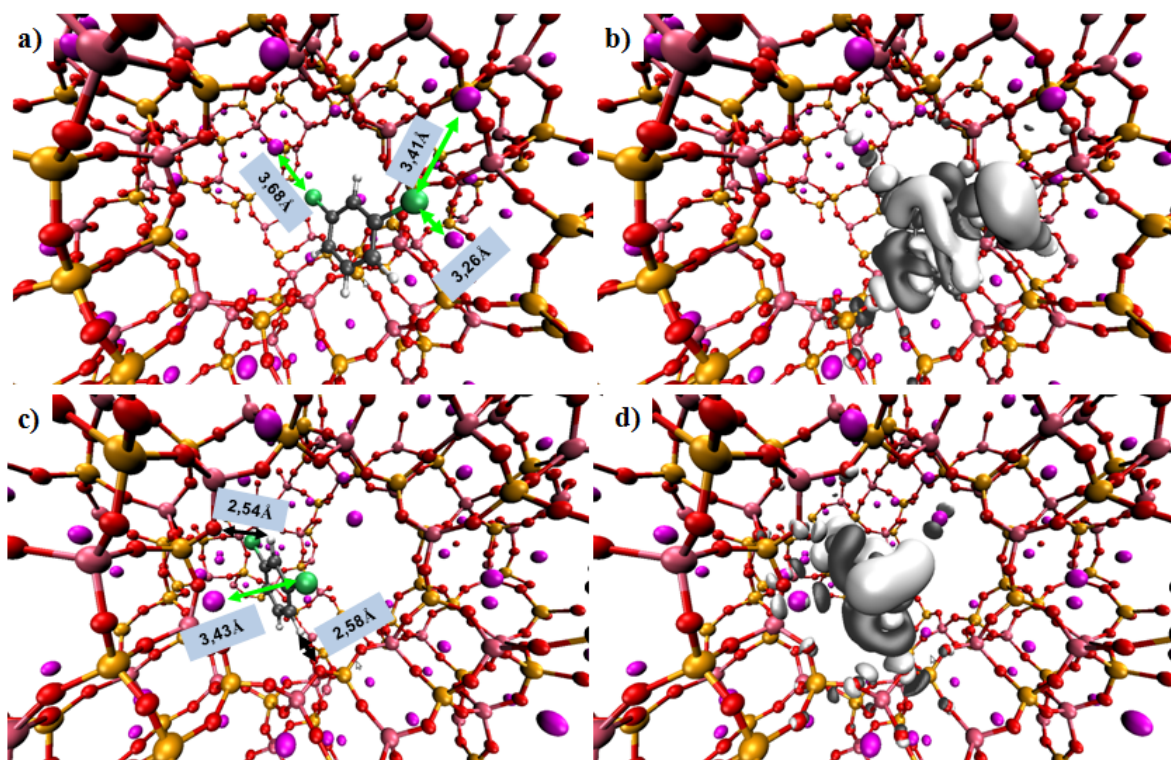


FIGURE 5.4 – À gauche : vue en perspective de la structure optimisée de la zéolithe KX contenant une molécule de la m-DCIB, interagissant avec les cations  $K^+$  dans le site II et III' et les oxygènes de la charpente (a), et avec les cations  $K^+$  dans le site III et III' (c). Les distances interatomiques sélectionnées sont données en Angström (Å). Les flèches noires et vertes indiquent les liaisons hydrogène  $H_{DCIB}-O_{FAU}$  et l'interaction électrostatique  $K^+-Cl_{DCIB}$  respectivement. À droite : représentations graphiques des isosurfaces de différence de densité électronique (valeurs d'isosurfaces de  $\pm 0,0035 e^-/\text{Å}^3$ ) induites par l'adsorption de la m-DCIB dans la KX, au voisinage des cations  $K^+$  dans la supercage. L'isosurface grise (blanche) correspond à une diminution (augmentation) de la densité électronique. Les couleurs rouge, jaune, rose, violet, blanc, gris et vert correspondent respectivement aux éléments suivants : O, Si, Al,  $K^+$ , H, C et Cl.

leurs charpentes. Cela est confirmé par l'arrangement de la molécule en absence des cations dans la FAU purement silicique, les molécules de DCIB sont localisée ailleurs (figure 5.5). Néanmoins, les énergies d'adsorption de chaque isomère de DCIB dans la FAU dépend de la nature chimique du cation. Par exemple, l'énergie d'adsorption de l'o-DCIB dans la KX (-167 kJ/mol) est supérieure (en valeur absolue) à celle de la même molécule dans la NaX (-141 kJ/mol). Cette énergie augmente ainsi avec la taille du cation, ce qui est cohérent avec les travaux de Canet *et al.* pour d'autres polluants adsorbés dans des FAU échangées avec les cations alcalins [38, 39]. La taille du cation est mise en jeu par l'interaction du cation avec les atomes de chlore de la DCIB, qui est en compétition avec l'interaction DCIB-charpente par liaison hydrogène. Du fait des effets stériques, la distance cation-Cl(DCIB) augmente avec la taille du cation (la distance  $Na^+-Cl$  est de 2,9 Å et celle  $K^+-Cl$  est de 3,4 Å). Cela implique que dans la KX les atomes d'hydrogènes opposés aux atomes de chlore de la molécule o-DCIB se situent plus près des oxygènes de la charpente, Ainsi les liaisons hydrogène formées sont plus

TABLE 5.4 – Énergies d’adsorption (en kJ/mol et eV), énergie de déformation de la KX avec les molécules de DCIB, énergie de déformation des molécules de DCIB et énergie d’interaction DCIB-KX.

Système	$E_{\text{ads}}$ (kJ/mol)	$E_{\text{ads}}$ (eV)	$E_{\text{déf-KX}}$ (eV)	$E_{\text{déf-DCIB}}$ (eV)	$E_{\text{inter}}$ (eV)
KX+o-DCIB	-166,6	-1,727	$1.10^{-4}$	0,051	-1,778
KX+m-DCIB	-159,2	-1,650	$2.10^{-4}$	0,124	-1,775

fortes dans la KX (distance O-H de 2,3 Å) comparée à la NaX (distance O-H de 2,6Å). L’énergie d’adsorption dépend également de la molécule de DCIB. Pour la (m et o)-DCIB dans la KX, le seul paramètre qui change est la manière dont les atomes de chlore sont substitués dans le cycle aromatique. L’énergie d’adsorption de l’o-DCIB est supérieure à celle de la m-DCIB. Cette différence peut s’expliquer par l’arrangement spécifique de chaque molécule dans la supercage qui est le résultat de l’interaction spécifique avec le cation-DCIB. La configuration (l’arrangement spatial des atomes de chlore) de l’o-DCIB lui permet d’interagir avec les cations au voisinage de la même fenêtre 12 MR, alors que celle de la m-DCIB ne lui permet d’interagir qu’avec les cations près de différentes fenêtres 12MR. Ainsi, la molécule de l’o-DCIB forme plus de liaisons hydrogène avec la charpente que la m-DCIB.

#### 5.4.1.2 Isothermes d’adsorption

Après avoir élucidé l’adsorption d’une molécule DCIB dans la faujasite potassique à  $T=0$  K, nous nous sommes intéressés aux propriétés d’adsorption des DCIBs dans la KX dans différentes pressions à température ambiante. Pour cela, nous avons employé la simulation Monte Carlo dans l’ensemble de Gibbs afin d’extraire les isothermes d’adsorption de l’o-DCIB et m-DCIB dans la faujasite potassique activée à une température  $T = 298,15\text{K}$  (figure 5.6). Les capacités à saturation de la KX activé pour les deux isomères de l’o-DCIB et m-DCIB sont approximativement de 22 molécules par maille unitaire. Sachant qu’une maille de la FAU contient 8 supercages et que les DCIBs ne peuvent pas se situer ailleurs pour des raisons stériques, ainsi une supercage de la KX peut accueillir au maximum 3 molécules de DCIB (figure 5.6). Il est à noter que la capacité à saturation d’une FAU purement silicique [ $\text{Si}_{192}\text{O}_{384}$ ] est de 32 molécules par maille, donc 4 molécules par supercage. La présence du potassium a diminuée la capacité à saturation de la faujasite ce qu’on relie à des raisons stériques, car la présence des cations dans les supercages a réduit l’espace disponible pour les molécules de DCIB.

D’autre part, la pression à laquelle le remplissage de la porosité par les DCIBs démarre est de l’ordre  $10^{-6}$  kPa. Or, celle pour une faujasite purement silicique [ $\text{Si}_{192}\text{O}_{384}$ ] elle est de l’ordre  $10^{-4}$  kPa. Ainsi, la présence des cations augmente l’affinité des DCIBs pour la FAU. Cela confirme l’effet des cations  $\text{K}^+$  qui constituent les sites d’adsorption préférentiels.

#### 5.4.1.3 Mécanismes d’adsorption des DCIBs dans la KX

Afin de comprendre les différentes étapes d’adsorption des molécules de DCIB dans la KX, des RDFs ont été extraites des calculs MC dans l’ensemble NVT pour différents taux d’occupation de DCIB, en particulier pour les paires  $\text{K}^+-\text{Cl}_{\text{DCIB}}$  et  $\text{H}_{\text{DCIB}}-\text{O}_{\text{FAU}}$ . La table



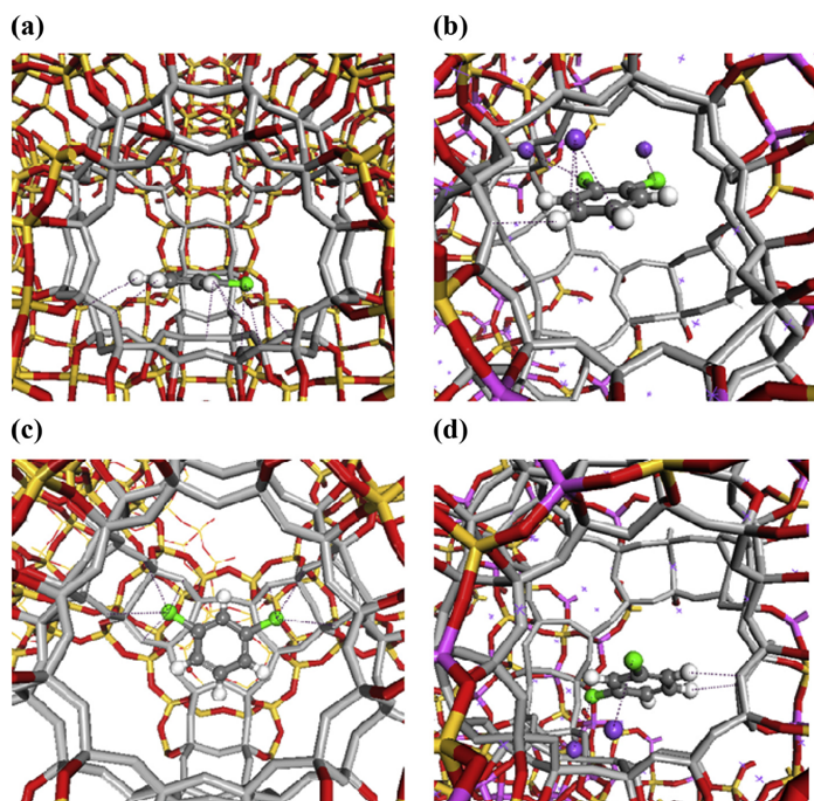


FIGURE 5.5 – Structures avec géométries optimisées de l’o-DCIB adsorbée dans une FAU purement silicique (a) et NaX (b) et de la m-DCIB adsorbée au sein des FAU purement silicique (c) et NaX (d). Les couleurs rouge, jaune, rose, violet, vert, gris et blanc correspondent respectivement à O, Si, Al, Na, Cl, C et H. La supercage contenant la molécule d’adsorbat est surlignée en argent pour plus de clarté [16].

reporte les nombres des molécules de DCIB par maille qui correspond aux faibles, moyens et forts taux d’occupation de DCIB qui ont été considérés lors des calculs MC.

TABLE 5.5 – Différents taux d’occupation de DCIB considérés lors des calculs MC.

Taux de DCIB	o-DCIB(Molécules/u.c)	m-DCIB(Molécules/u.c)
Faible	4	4
Moyen	11	8
Fort	21	22

Les figures 5.7 et 5.8 reportent les RDFs des paires  $K^+-Cl_{DCIB}$  et  $H_{DCIB}-O_{FAU}$  respectivement.

Les RDFs sur la figure 5.7 montrent que les atomes de chlore des molécules de DCIB interagissent avec les cations  $K^+$  occupant les sites II et III+III’ avec une distance moyenne  $Cl-K^+$  de 3,4 Å. Dans le cas de l’o-DCIB, les atomes de chlore interagissent avec les deux types de cations de la même manière pour tous les taux de DCIB, alors que dans le cas de la m-DCIB, à faible et à moyen taux de DCIB, l’interaction  $Cl-K^+$  s’effectue préférentiellement

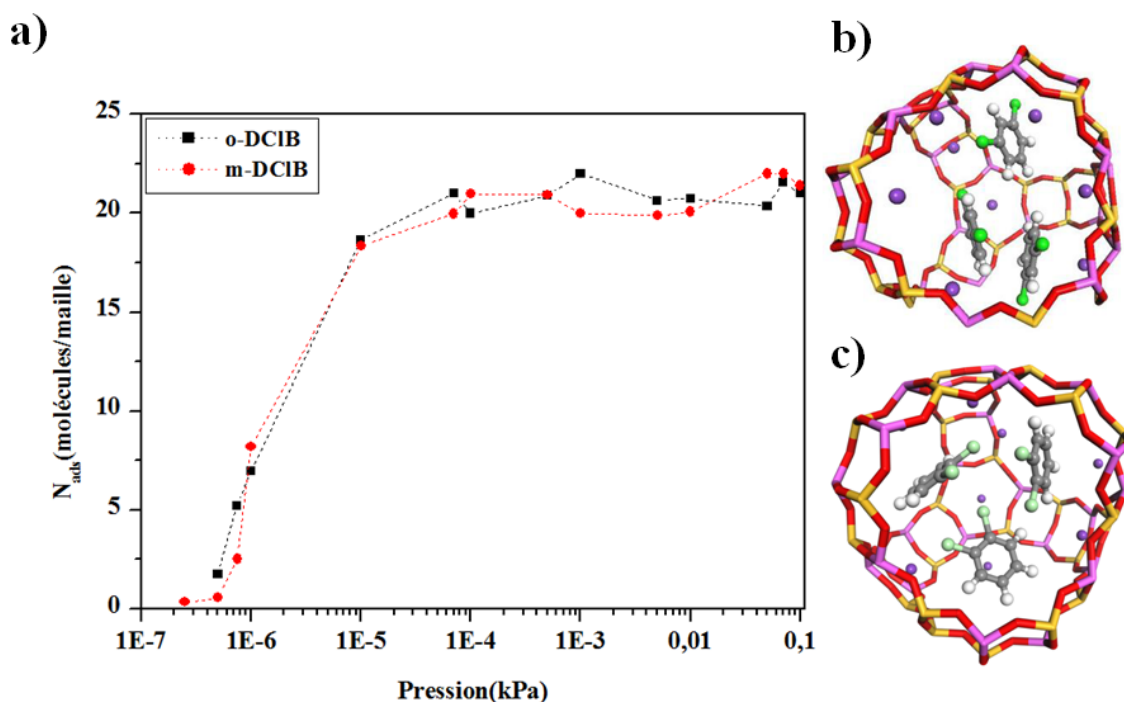


FIGURE 5.6 – a) : Isothermes d’adsorption de m-DCIB a) et l’o-DCIB b) simulées à température ambiante ( $T=298,15\text{K}$ ) dans la KX activée. b) : Configuration représentant les trois molécules de m-DCIB adsorbées dans la supercage de la FAU KX activée. c) : Configuration représentant les trois molécules de l’o-DCIB adsorbées dans la supercage de la FAU KX activée.

avec les cations en sites III+III’. À fort taux de DCIB cette interaction devient similaire avec les deux types de cations  $\text{K}^+$  présents dans la supercage. D’autre part, les RDFs sur la figure 5.8 sont compatibles avec la nature faible des liaisons hydrogènes formées entre les DCIBs et la charpente avec une distance  $\text{H}(\text{DCIB})-\text{K}^+$  de  $2,6 \text{ \AA}$ . Cela est cohérent avec les résultats de DFT. Pour les deux molécules de DCIB, ces interactions n’évoluent pas avec la quantité adsorbée de DCIB.

## 5.4.2 Adsorption dans la FAU en présence d’eau

### 5.4.2.1 Effet du taux d’hydratation sur l’isotherme d’adsorption

Après la KX activée, nous nous sommes intéressés aux propriétés d’adsorption des DCIBs dans la KX en faisant varier le taux d’hydratation, afin d’étudier l’influence de la présence de différentes quantités d’eau sur les propriétés d’adsorption des DCIBs dans la KX. Les isothermes d’adsorption des molécules de l’o-DCIB et la m-DCIB dans la KX en présence de 8, 20, 40, 80 et 120 molécules d’eau par maille (table 5.1) ont été simulées par MC dans l’ensemble de Gibbs, et sont reportées respectivement sur les figures 5.9 et 5.10 sur des échelles linéaires et logarithmiques.

On remarque qu’en présence des molécules d’eau la capacité à saturation diminue au fur et à mesure que le taux d’hydratation augmente. Pour les m-DCIBs, la pression à partir de

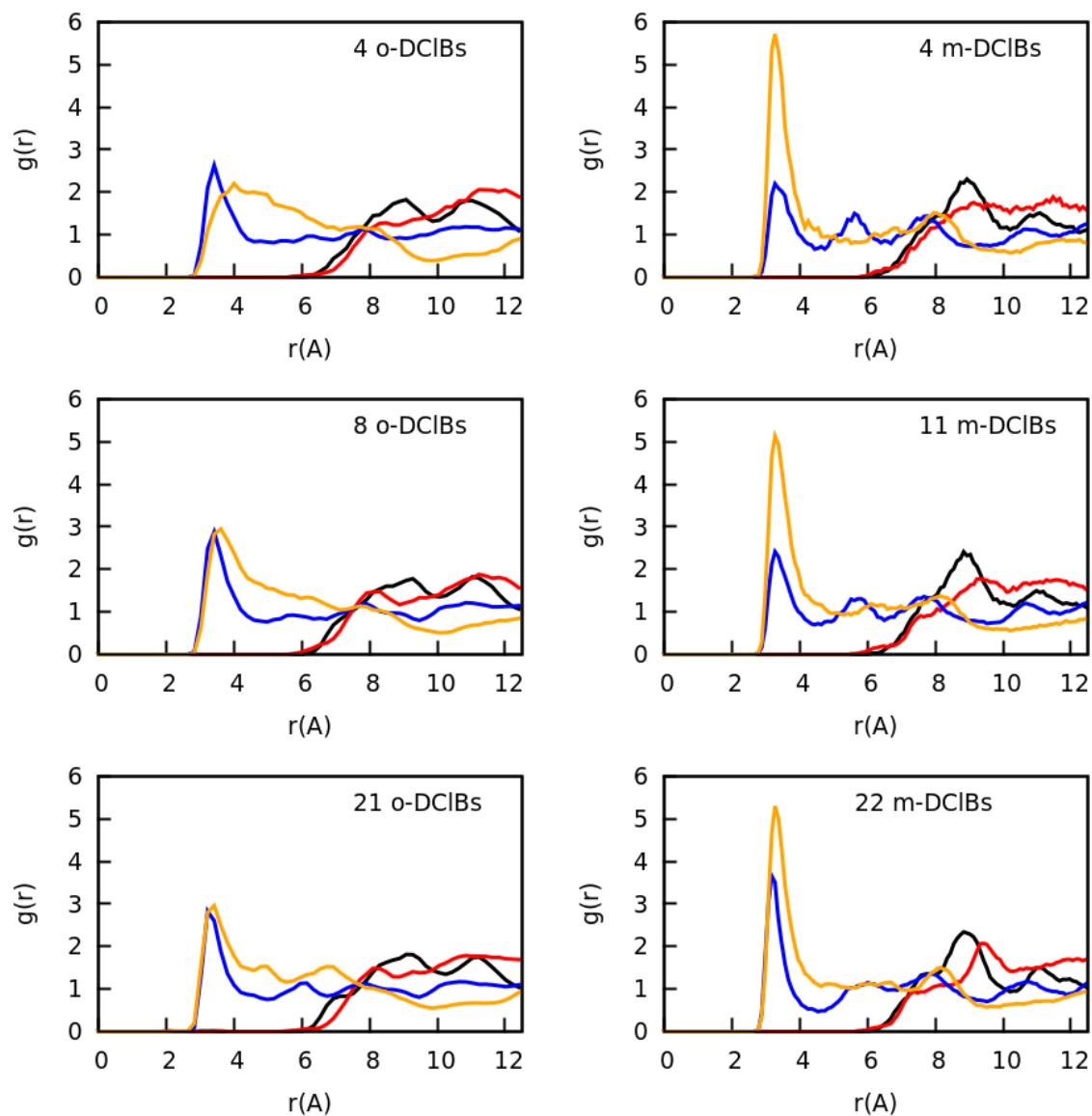


FIGURE 5.7 – Fonctions de distribution radiale (RDFs) des cations dans les sites I (trait noir), I' (trait rouge), II (trait bleu) et III + III' (trait orange) avec les atomes de chlore des molécules de DCIB à faible, moyen et fort taux de DCIBs.

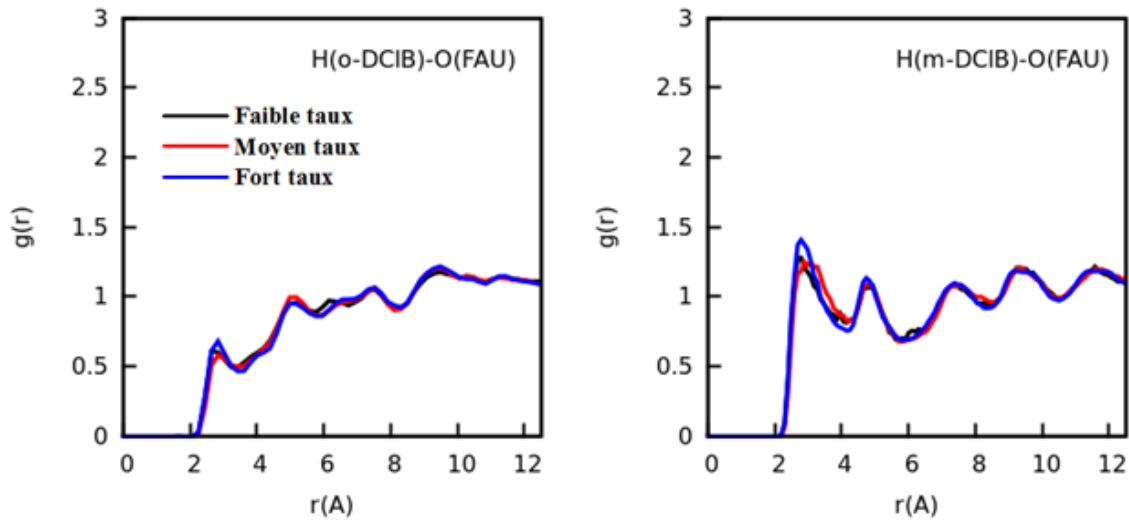


FIGURE 5.8 – Fonctions de distribution radiale (RDFs) des atomes d’oxygène de la charpente avec les atomes d’hydrogène des DCIBs à faible, moyen et fort taux de DCIBs

laquelle la porosité commence à se remplir est passée de  $10^{-6}$  kPa dans la FAU KX activée à  $10^{-4}$  kPa dans la FAU KX avec un taux de d’hydratation de 10% et 15%wt (massique). Pour l’o-DCIBs elle est passée de  $10^{-6}$  kPa dans la FAU KX activée à  $10^{-5}$  kPa dans les FAU KX avec un taux de d’hydratation de 10% et 15%wt.

D’après la classification de Giles *et al.* [21], à faible taux d’hydratation ( $<40$  H<sub>2</sub>O/maille) le profil des isothermes prend une forme de L, caractéristique d’une adsorption favorable des DCIBs dans la KX, alors qu’en présence d’un taux d’hydratation supérieur à 40 H<sub>2</sub>O par maille le profil des isothermes prend une forme de S caractéristique d’une faible affinité avec la surface de la KX. Cette transition du profil des isothermes est expliquée par le fait qu’à partir d’un taux d’hydratation de 40 H<sub>2</sub>O par maille, les molécules DCIBs commencent à ressentir la présence des molécules d’eau occupant les supercages, car chaque supercage contient au moins 4 molécules de H<sub>2</sub>O. Ces dernières interagissent plus fortement avec les cations K<sup>+</sup> (III) que les DCIBs, par conséquent elles écrantent l’interaction cation-DCIBs.

Afin de quantifier l’effet de la présence d’eau dans la supercage sur la capacité à saturation, on reporte sur la figure 5.11 les capacités à saturation des DCIBs dans la KX en fonction du nombre de molécules d’eau par supercage. Pour l’o-DCIB, la capacité à saturation est passée de 21 molécules DCIBs par maille (3 DCIBs par supercage) dans la faujasite activée à 14 o-DCIBs (2 DCIBs par supercage) en présence de 40 molécules d’H<sub>2</sub>O ce qui correspond à 32 % de perte en capacité à saturation, pour descendre jusqu’à 8 molécules par maille (1 DCIB par supercage) dans la faujasite avec 120 molécules d’H<sub>2</sub>O, c’est-à-dire, une perte de capacité à saturation de 62%. Une diminution comparable de la capacité à saturation est observée pour la m-DCIB, où la capacité à saturation dans la FAU KX activée est de 22 molécules par maille. On peut relier cette observation aux résultats de la localisation des molécules d’eaux dans les sites disponibles. On a observé que les molécules d’H<sub>2</sub>O tendent à se localiser de plus en plus dans les supercages quand le taux d’hydratation augmente. Ainsi, ces molécules entrent en compétition avec les molécules de DCIB interagissant avec les cations dans la supercage.

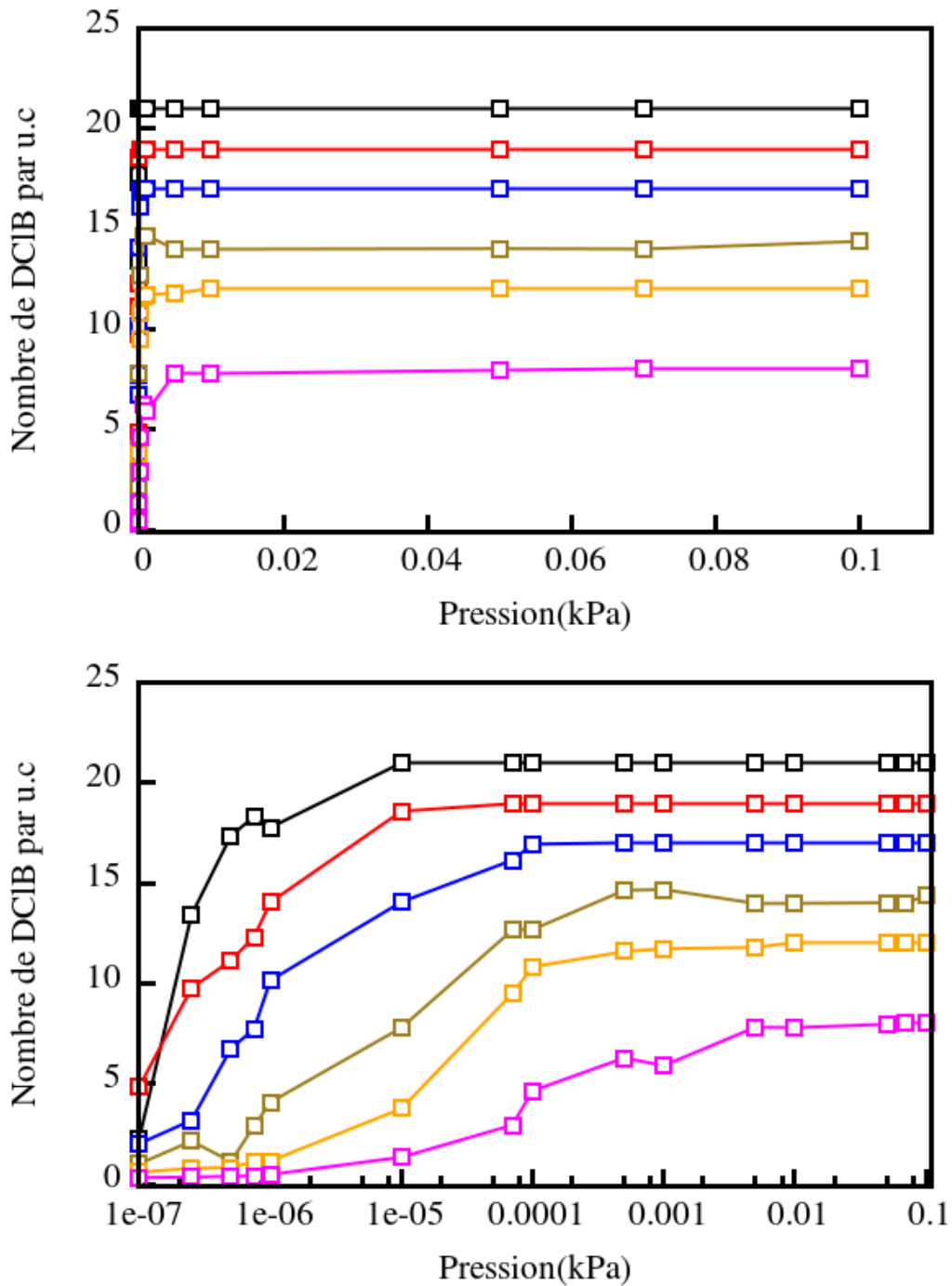


FIGURE 5.9 – Isothermes d’adsorption des molécules o-DCIBs dans la KX activée (noir), et en présence de 8 (rouge), 20 (bleu), 40 (olive), 80 (orange) et 120 (magenta) molécules H<sub>2</sub>O simulées à température ambiante (T=298,15K) sur une échelle linéaire et logarithmique respectivement.



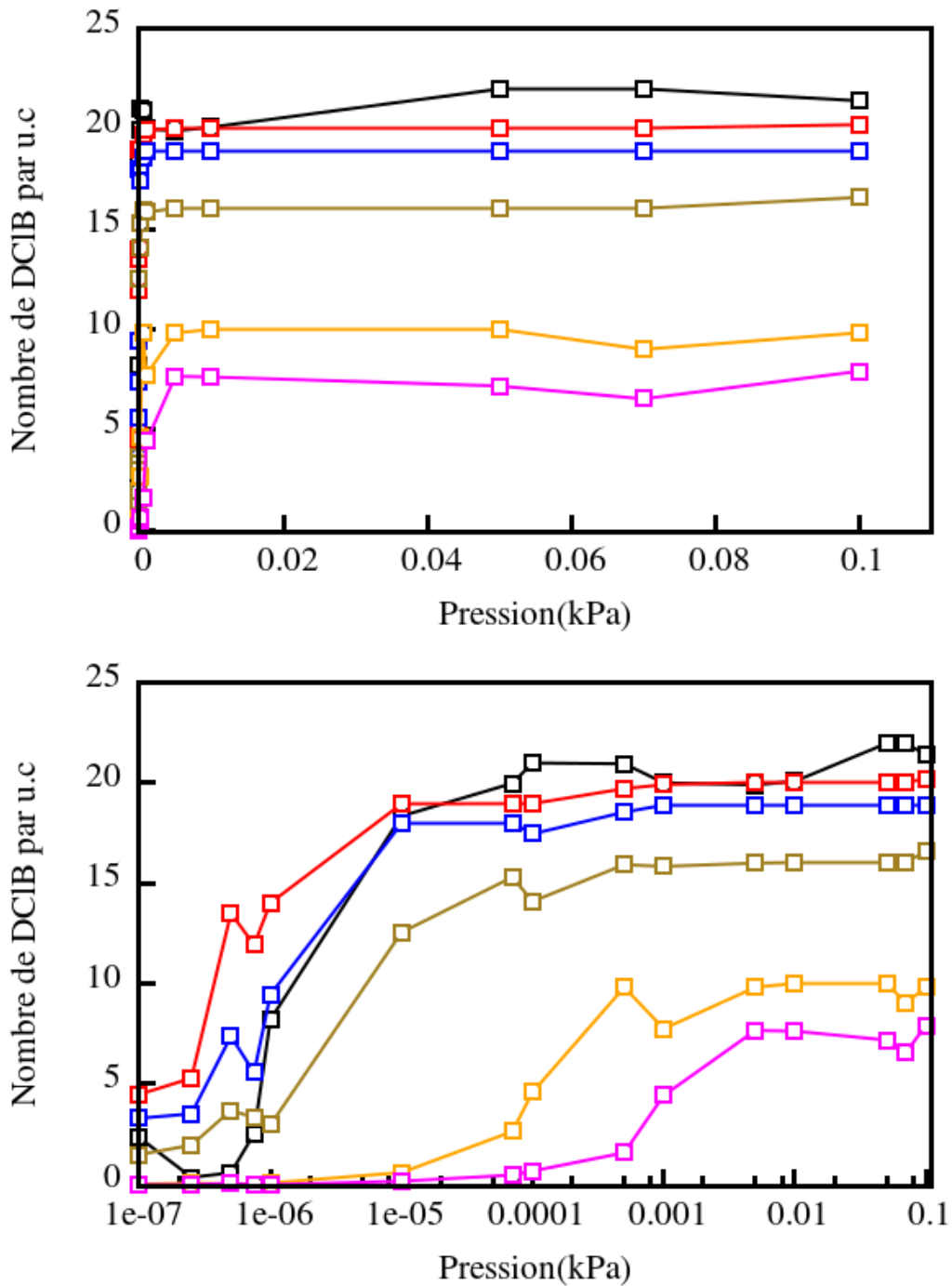


FIGURE 5.10 – Isothermes d'adsorption des molécules m-DCIBs dans la KX activée (noir), et en présence de 8 (rouge), 20 (bleu), 40 (olive), 80 (orange) et 120 (magenta) molécules H<sub>2</sub>O simulées à température ambiante (T=298,15K) sur une échelle linéaire et logarithmique respectivement.

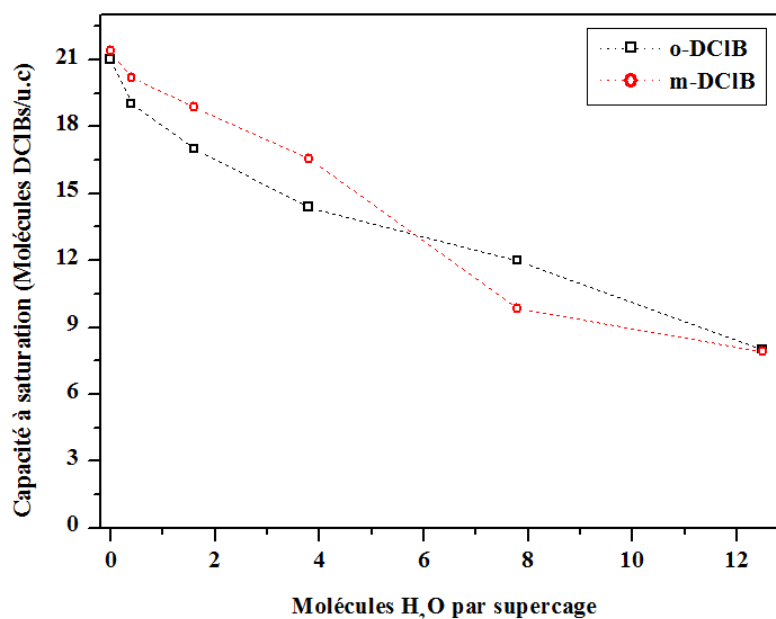


FIGURE 5.11 – Capacités à saturation des DCIBs dans la KX activée et hydratée en fonction du nombre de molécules d'eau par supercage.

#### 5.4.2.2 Effet du taux d'hydratation sur l'interaction DCIBs-KX

**Interaction Cl<sub>DCIBs</sub>-K<sup>+</sup>** : Dans le but de comprendre l'influence de la présence d'eau sur l'adsorption des DCIBs dans la KX, les figures 5.13 et 5.12 reportent en fonction du taux d'hydratation et en présence d'un taux moyen de DCIB de sept molécules par maille, les RDFs des cations K<sup>+</sup> dans différents sites cristallographiques avec les atomes de chlore des molécules DCIBs.

Les RDFs montrent que les molécules de m-DCIBs pour les faibles taux d'hydratation jusqu'à 40 H<sub>2</sub>O par maille interagissent majoritairement avec les cations en sites III et III' via les atomes de chlore avec une distance Cl-K<sup>+</sup> de 3,4 Å. En particulier pour 8 H<sub>2</sub>O par maille, la distribution des cations K<sup>+</sup>(III+III') autour des atomes de chlore augmente par rapport à la KX activée alors que celle avec les cations en site II diminue. En présence de 20 molécules H<sub>2</sub>O/u.c la coordination par les cations K<sup>+</sup>(III+III') diminue et celle avec les cations K<sup>+</sup> en site II augmente. Ensuite, la coordination des cations en sites III et III' diminue au fur et à mesure que le taux d'hydratation augmente. À partir d'un taux de 80 H<sub>2</sub>O/u.c, les coordinations Cl-K<sup>+</sup> deviennent similaires par les cations en site II et les cations en sites III et III'. Ces observations sont expliquées par le fait que pour un taux d'hydratation de 8 H<sub>2</sub>O/u.c, la majorité des molécules d'eau (63%) sont dans la cage sodalite et 37% sont dans les supercages, ce qui correspond à 0,4 molécule par supercage. Cette faible quantité d'eau favorise l'interaction entre les DCIB avec ces cations en jouant un rôle d'un centre attracteur électrostatique. Au-delà de ce taux d'hydratation, chaque cation en site III et III' devient hydraté par au moins une molécule d'eau occupant la supercage, alors que les cations en site II ne commencent à s'hydrater qu'à partir de fort taux d'hydratation du fait de la géométrie fermée du site II. Cela permet comme nous allons le montrer ci-dessous, une interaction directe entre les DCIBs et les cations en site II. À partir d'un taux d'hydratation de

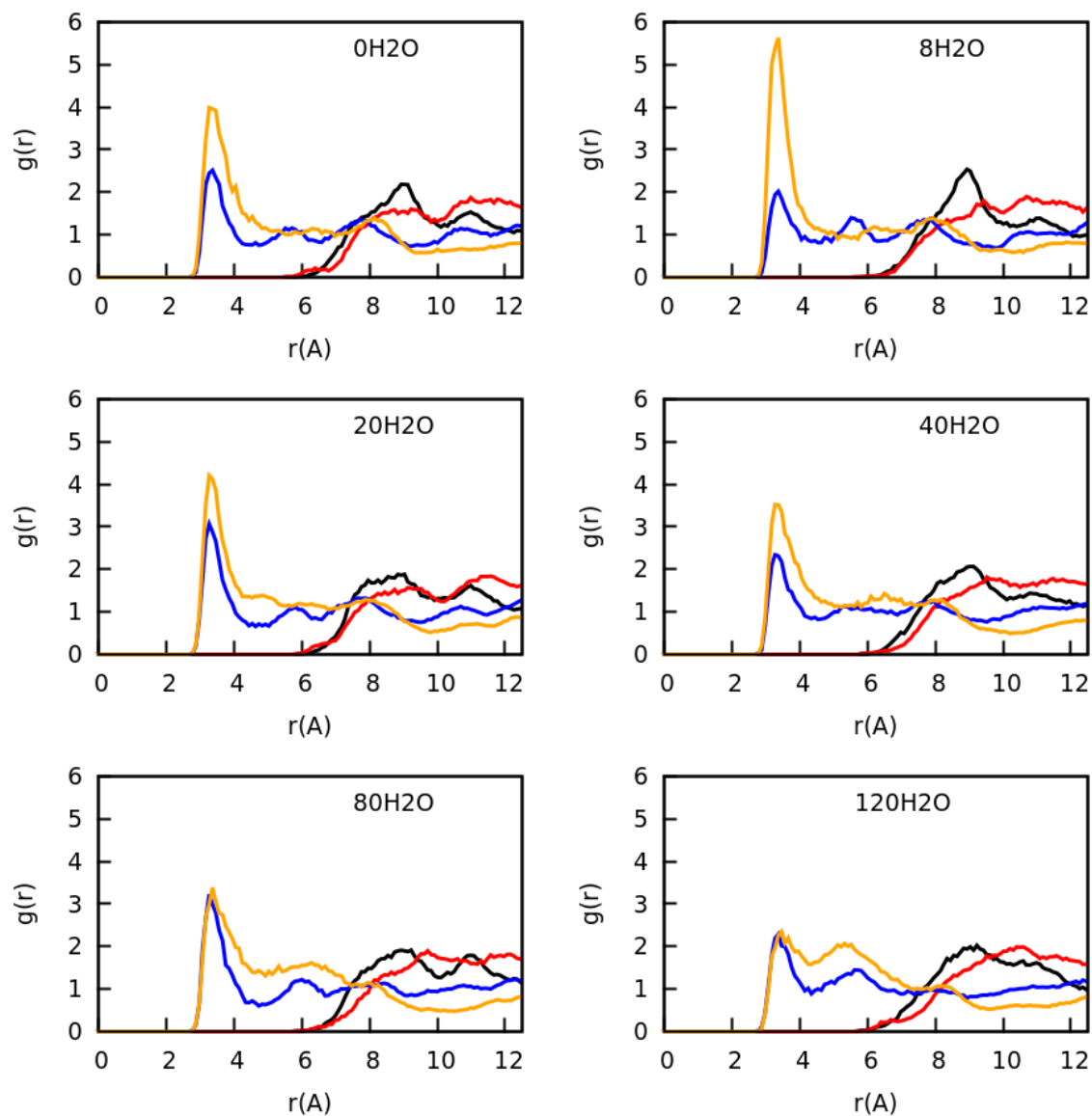


FIGURE 5.12 – Fonctions de distribution radiale (RDFs) des cations dans les sites I (trait noir), I' (trait rouge), II (trait bleu) et III + III' (trait orange) avec les atomes Cl de la m-DCIB pour différents taux d'hydratation et un taux de DCIB de sept molécules par maille.

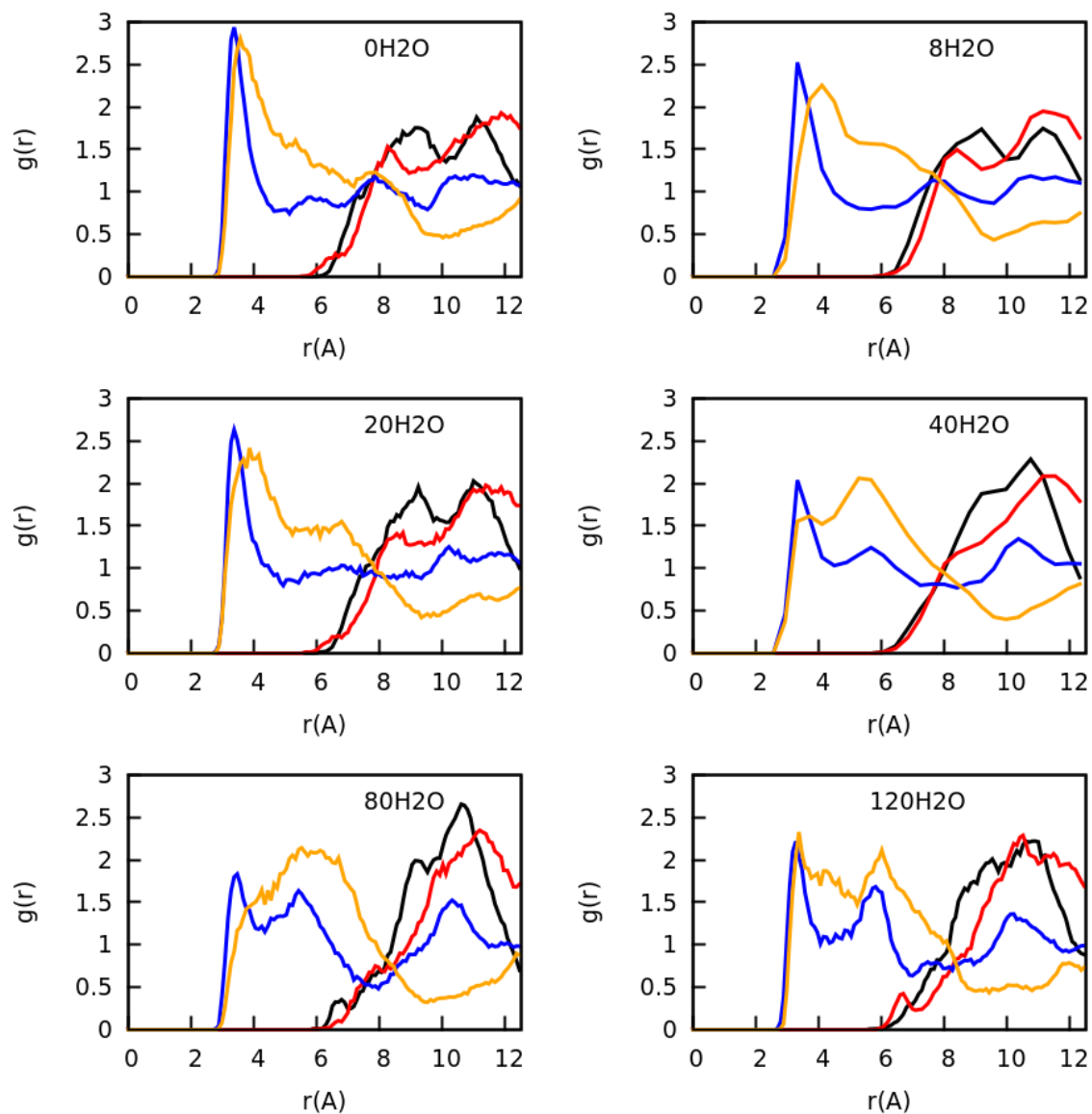


FIGURE 5.13 – Fonctions de distribution radiale (RDFs) des cations dans les sites I (trait noir), I' (trait rouge), II (trait bleu) et III + III' (trait orange) avec les atomes Cl de l'o-DCIB pour différents taux d'hydratation.

80 molécules H<sub>2</sub>O par maille, chaque cation K<sup>+</sup> en sites III et III' est en moyenne entouré par 2 molécules de H<sub>2</sub>O, comparée à 1 molécule de H<sub>2</sub>O pour les cations en site II. Donc ces derniers sont moins hydratés que les cations en sites III et III', ainsi restent disponibles pour interagir directement avec les m-DCIBs. En présence de 120 H<sub>2</sub>O/u.c les m-DCIBs interagissent quasiment de la même manière avec les cations dans la supercage.

D'autre part, les o-DCIBs dans la KX activée interagissent avec les deux cations en sites II et III+III' de la même façon. Cela est rendu possible par la localisation des o-DCIBs sur le plan de la fenêtre 12 MR qui permet une interaction similaire avec les deux types de cations. Cependant, dès la présence d'une quantité minimale d'eau (8 H<sub>2</sub>O) la coordination K<sup>+</sup>(III+III')-Cl diminue par rapport à celle avec les cations en site II, car les cations en sites III+III' sont les premiers solvatés par les molécules d'eau. Cela explique pourquoi la capacité à saturation des o-DCIB décroît davantage que celle de la m-DCIB à faible taux d'hydratation (figure 5.11).

**Interaction  $\pi_{\text{DCIBs}}-\text{K}^+$**  Afin de compléter l'image et voir comment les cations K<sup>+</sup> coordonnent les molécules DCIBs, l'interaction  $\pi_{\text{DCIBs}}-\text{K}^+$  a été étudiée suivant le couple C-K<sup>+</sup> en présence de 7 molécules DCIBs par maille. Les figures 5.14 et 5.15 reportent pour différents taux d'hydratation, les RDFs des cations K<sup>+</sup> avec les carbones opposés aux atomes de chlore de l'o-DCIB et de la m-DCIB respectivement. Ces atomes de carbone portent des charges partielles négatives, conséquence du déplacement des électrons  $\pi$  en direction opposée des atomes de chlore.

Dans le cas des o-DCIBs, on observe trois régimes d'interaction  $\pi-\text{K}^+$  entre les électrons  $\pi$  du cycle aromatique localisés sur les carbones opposés au chlore et les cations dans la supercage. En absence de l'eau et à faible taux d'hydratation (<20H<sub>2</sub>O), l'interaction  $\pi$  s'effectue préférentiellement avec les cations en sites III+III' avec une distance de 3,7 Å. À un taux de 40 H<sub>2</sub>O par maille, la coordination  $\pi-\text{K}^+$  avec les cations en site II devient similaire à celle où les cations sont en site III+III', alors qu'à fort taux d'hydratation (>80 H<sub>2</sub>O), les électrons  $\pi$  interagissent majoritairement avec les cations en site II, du fait de la solvation des cations en site III et III'.

Dans le cas des m-DCIBs, dans une KX activée ou hydratée les électrons  $\pi$  interagissent avec les cations K<sup>+</sup> en sites II et III+III' de la même manière, à l'exception du taux d'hydratation de 40 H<sub>2</sub>O, où une légère préférence des cations en site II a été observée.

### 5.4.2.3 Effet des DCIBs sur l'interaction Eau-KX

Afin de mettre l'accent sur la position des molécules d'H<sub>2</sub>O en présence des DCIBs, nous avons extrait les RDFs des atomes d'oxygène d' H<sub>2</sub>O et les cations K<sup>+</sup> pour les différents taux d'hydratation. Les figures 5.16 et 5.17 reportent les RDFs en présence de 7 molécules de DCIBs.

Ces RDFs sont comparables à celles obtenues en absence des DCIBs. On peut alors constater que la présence des molécules DCIBs n'a pas influencé la distribution des molécules d'eau dans la charpente. Donc on peut déduire que pour les faibles taux d'hydratation [1%-3%] où les cages sodalites sont les emplacements préférentiels pour les molécules d'eau, les molécules de DCIBs se localisent directement à proximité des cations situés dans les supercages. Au-delà d'un taux d'hydratation de l'ordre de 3%, les molécules d'eau se localisent dans les supercages en formant des sphères de solvation autour des cations, en

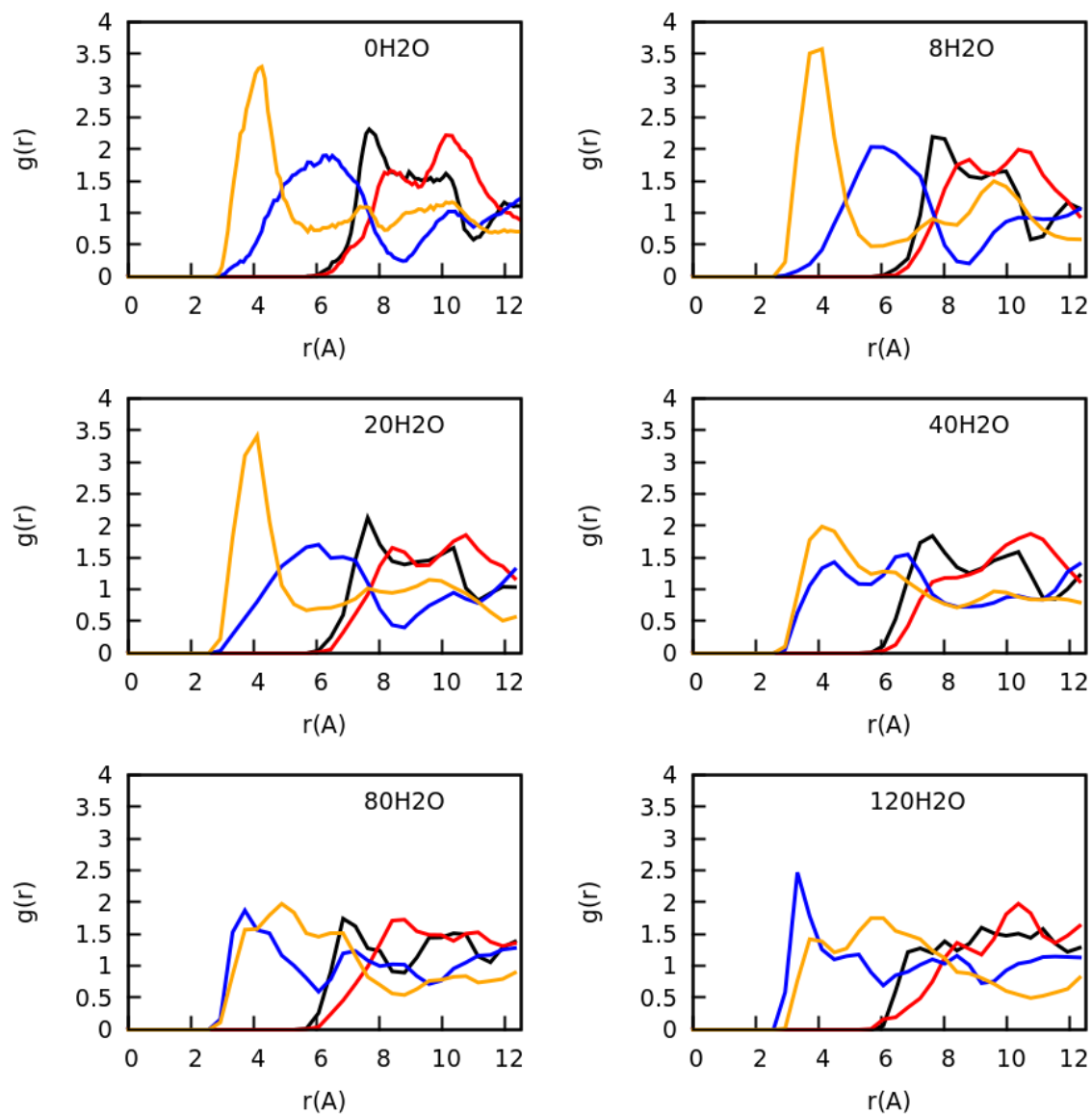


FIGURE 5.14 – Fonctions de distribution radiale (RDFs) des cations dans les sites I (trait noir), I' (trait rouge), II (trait bleu) et III + III' (trait orange) avec les atomes de carbone opposés aux atomes de chlore de l'o-DCIB pour différents taux d'hydratation.

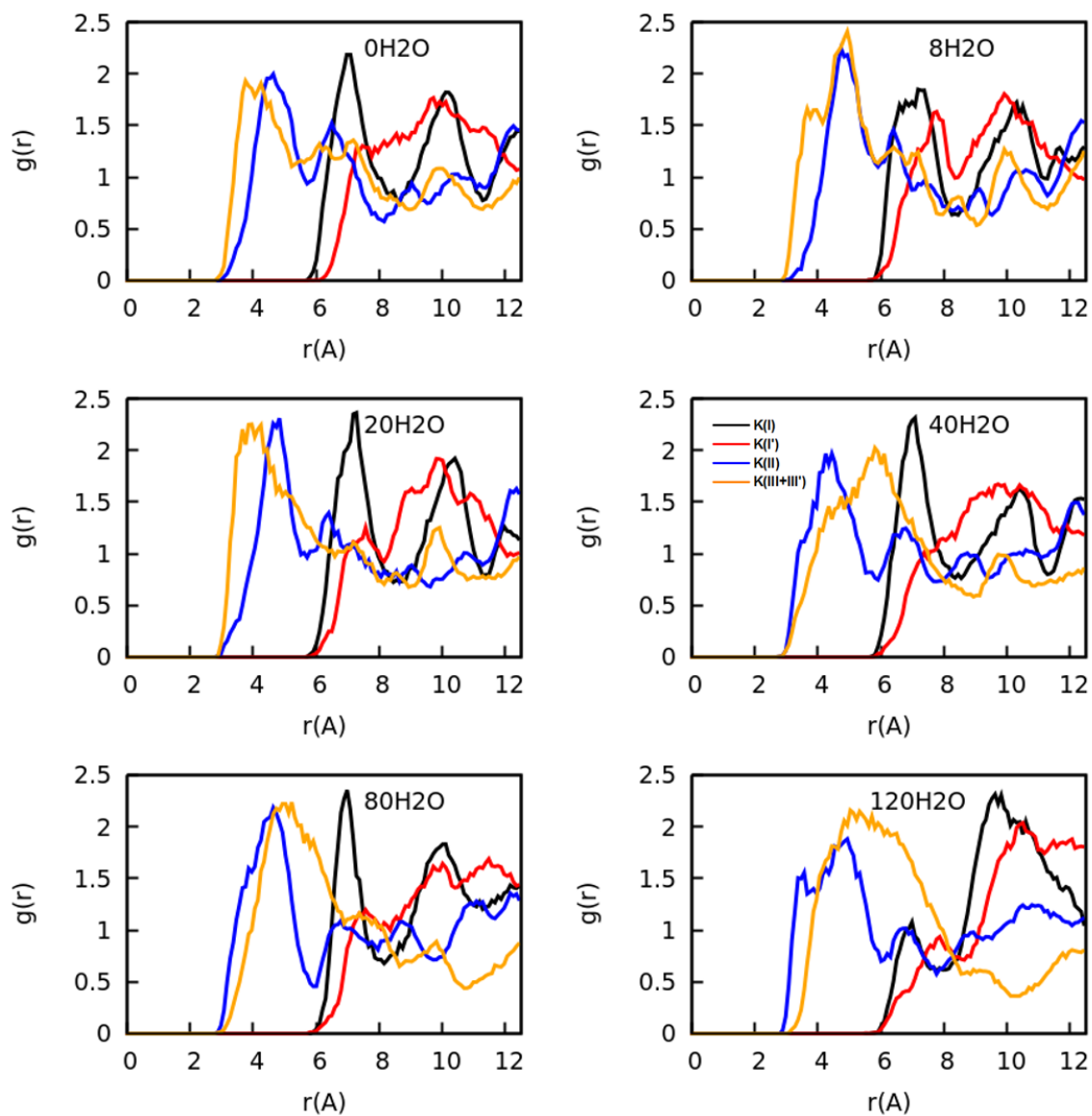


FIGURE 5.15 – Fonctions de distribution radiale (RDFs) des cations dans les sites I (trait noir), I' (trait rouge), II (trait bleu) et III + III' (trait orange) avec les atomes de carbone opposés aux atomes de chlore de la m-DCIB pour différents taux d'hydratation.

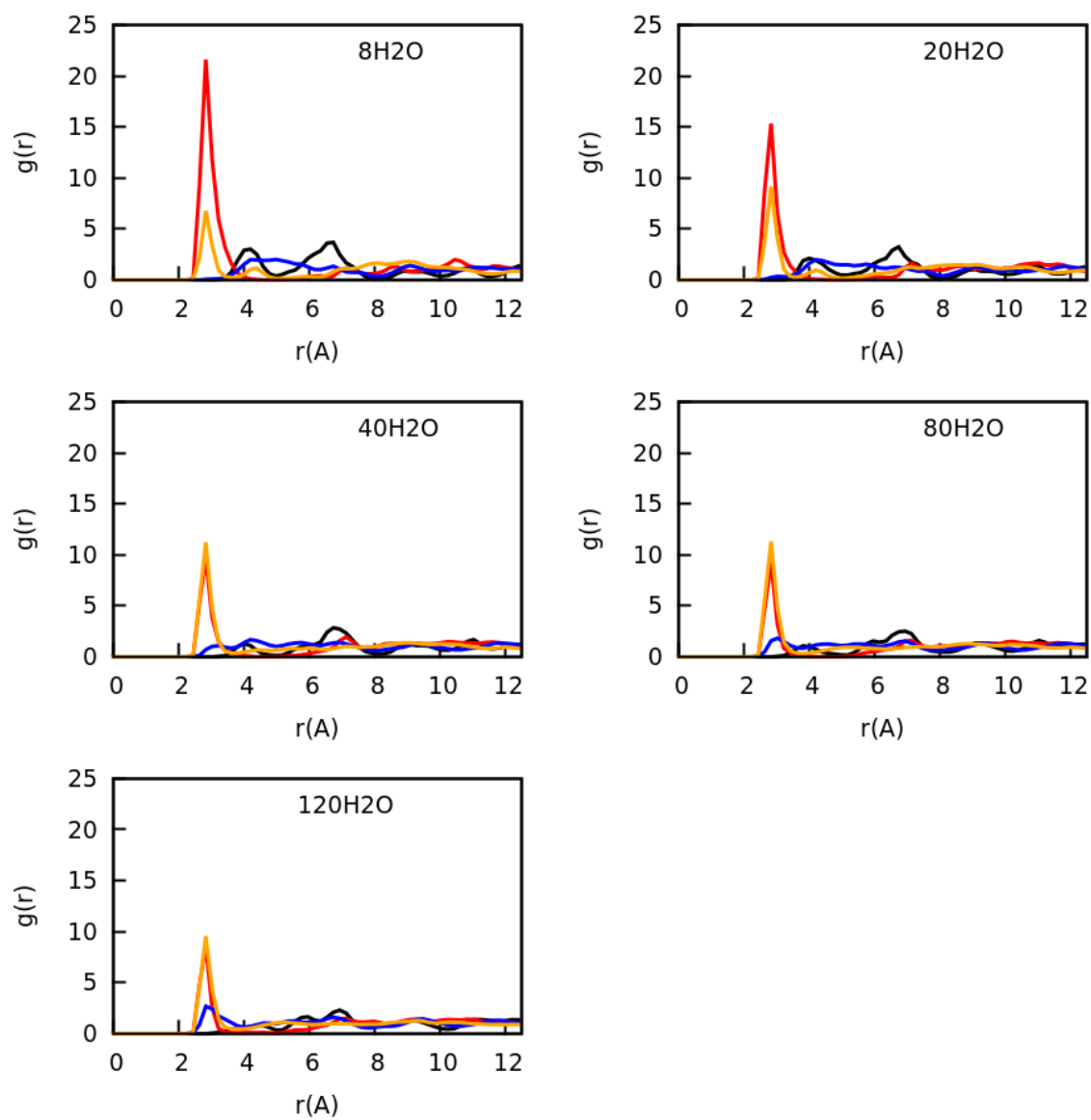


FIGURE 5.16 – Fonctions de distribution radiale (RDFs) des cations dans les sites I (trait noir), I' (trait rouge), II (trait bleu) et III + III' (trait orange) avec les atomes d'oxygène de H<sub>2</sub>O en présence de 7 o-DCIBs.



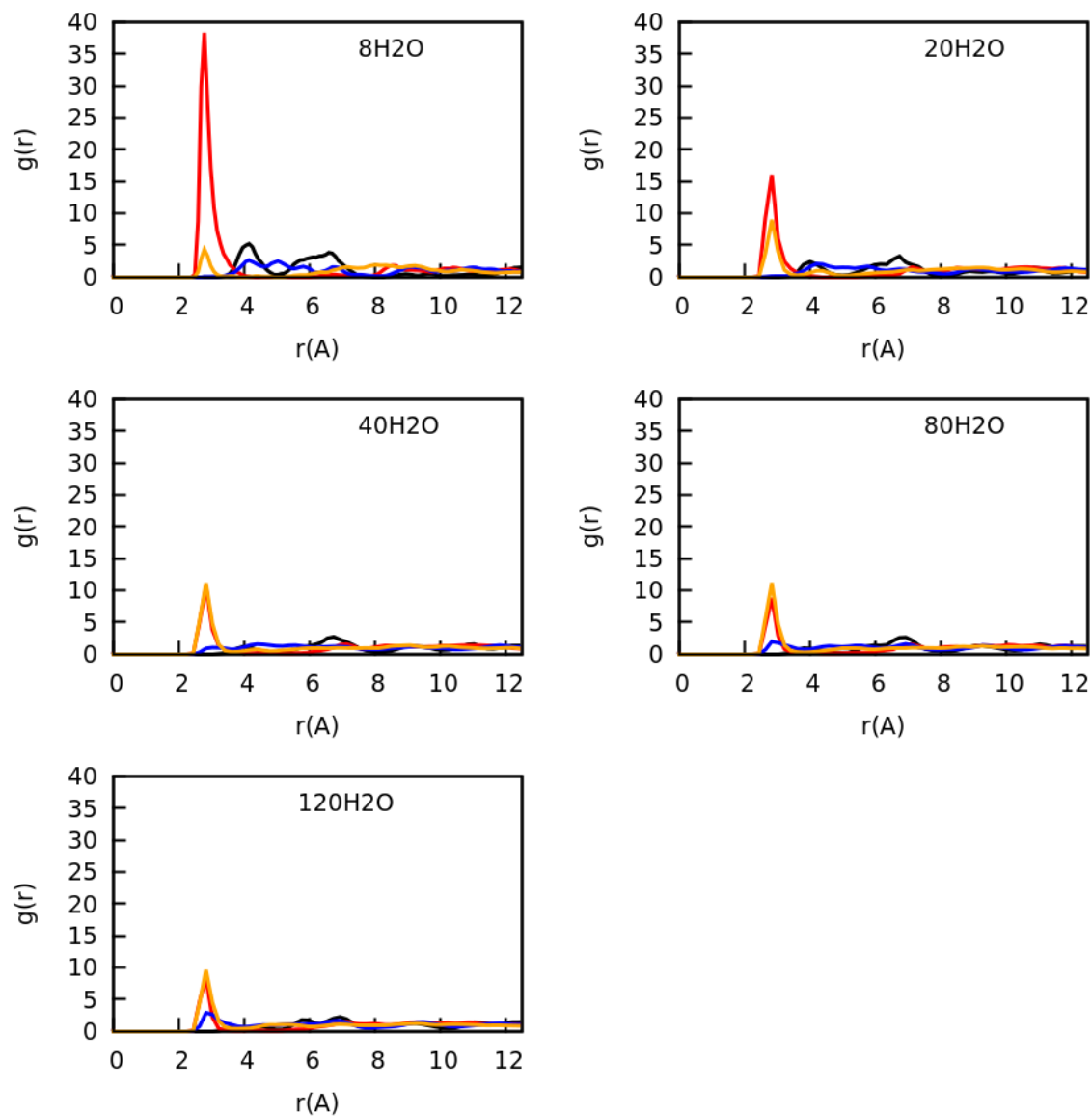


FIGURE 5.17 – Fonctions de distribution radiale (RDFs) des cations  $K^+$  dans les sites I (trait noir), I' (trait rouge), II (trait bleu) et III + III' (trait orange) avec les atomes d'oxygène de  $H_2O$  en présence de 7 m-DCIBs.

particulier les cations en site III+III' qui se trouvent plus hydratés par rapport aux cations aux sites II. Par conséquent, les DCIBs interagissent avec les molécules d'eau hydratant les cations III+III'. Néanmoins, les cations en site II, qui sont moins hydratés, interagissent directement avec les molécules DCIBs.

#### 5.4.2.4 Effet des DCIBs sur l'interaction H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O

Dans le but d'analyser les coordinations entre les molécules d'eau en présence des molécules DCIBs, on reporte sur la figure 5.18 les RDFs des atomes d'oxygène et d'hydrogène de la molécule d'eau à différents taux d'hydratation dans la KX sans et avec sept molécules DCIBs.

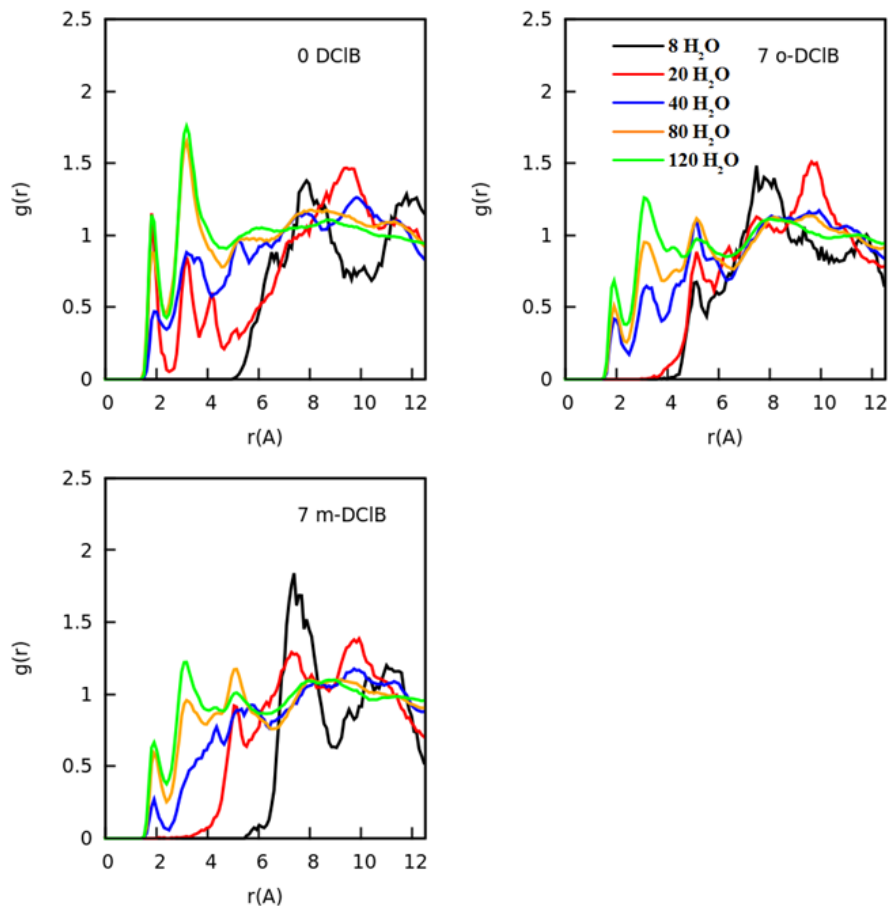


FIGURE 5.18 – Fonctions de distribution radiale (RDFs) pour les interactions O(H<sub>2</sub>O)-H(H<sub>2</sub>O) en absence des molécules DCIBs, et en présence de 7 molécules DCIBs.

Le profil des RDFs montre que la présence des molécules DCIBs ne modifie pas la coordination des molécules d'eau à différents taux d'hydratation. Pour une KX avec ou sans molécules de DCIBs, à faible taux d'hydratation (<20H<sub>2</sub>O par maille) l'interaction entre les molécules d'eau est relativement faible, alors qu'à partir d'un taux de 40 H<sub>2</sub>O par maille les molécules d'eau commencent manifestement à former des liaisons hydrogènes. On explique cela par le fait qu'à ce taux d'hydratation chaque supercage de la charpente contient 3,8

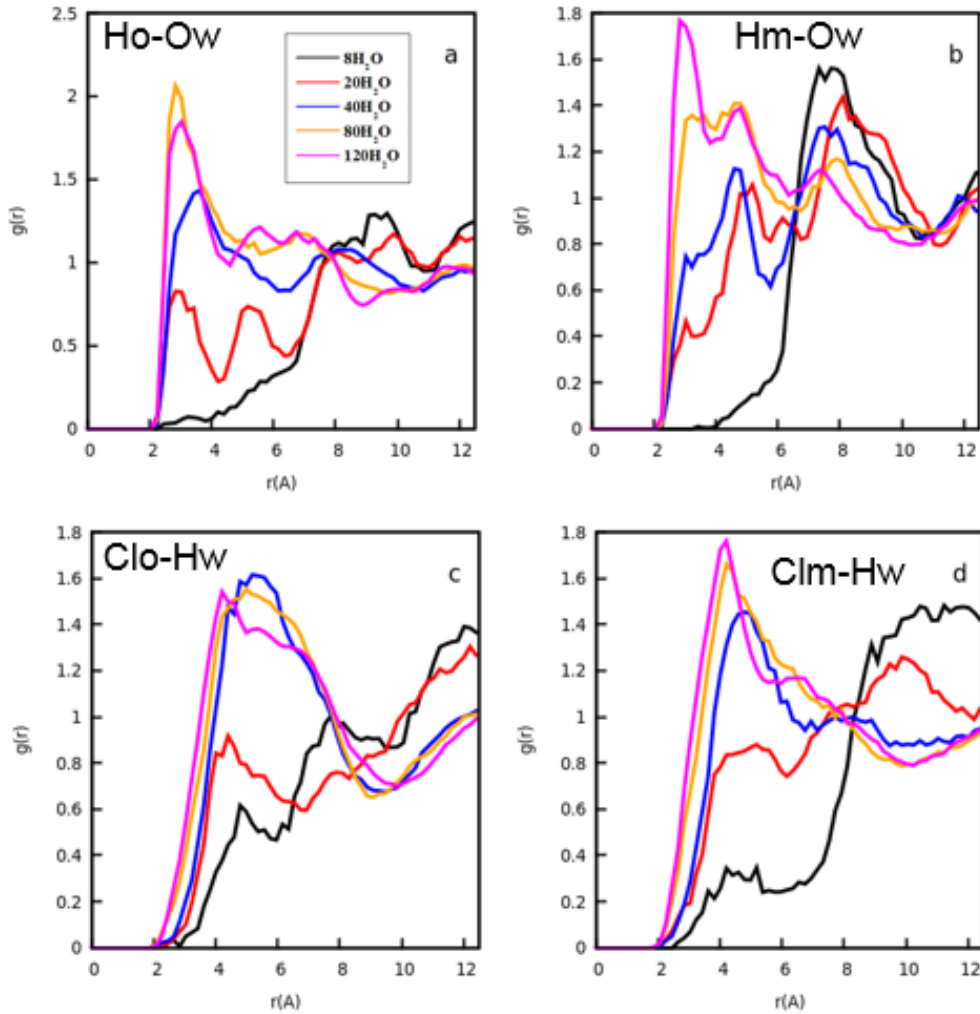


FIGURE 5.19 – Fonctions de distribution radiale (RDFs) pour l’interaction entre les atomes d’oxygène et d’hydrogène de la molécule d’eau avec les atomes de chlore et les hydrogènes des molécules DCIBs. a) : H(o-DCIB)-O(H<sub>2</sub>O), b) : H(m-DCIB)-O(H<sub>2</sub>O). c) : Cl(o-DCIB)-H(H<sub>2</sub>O) et d) Cl(m-DCIB)-O(H<sub>2</sub>O).

molécules d’eau comparée à une 1,6 molécule H<sub>2</sub>O par supercage pour le taux de 20H<sub>2</sub>O par maille. Donc il y a plus d’une molécule H<sub>2</sub>O dans la supercage à un taux de 40 H<sub>2</sub>O.

#### 5.4.2.5 Effet du taux d’hydratation sur l’interaction DCIBs-Eau

L’interaction adsorbat-adsorbat a été analysée entre les molécules d’eau et les molécules de DCIB dans le but de voir comment ces adsorbats interagissent entre eux, et comment l’augmentation du taux d’hydratation influence la nature de cette interaction adsorbat-adsorbat. La figure 5.19 représente les RDFs entre les atomes d’oxygène et d’hydrogène de la molécule d’eau avec les atomes de chlore et d’hydrogène des molécules DCIBs.

À faible taux d’hydratation, ces RDFs montrent une faible interaction entre les molécules DCIBs et les molécules d’eau. La distance qui indique une liaison hydrogène ne devient significative qu’à partir d’un taux d’hydratation supérieur à 40 H<sub>2</sub>O par maille. Cela explique

la diminution importante observée de l'affinité des DCIBs envers la KX pour ces taux d'hydratation, et montre l'aspect compétitif entre les interactions adsorbat-adsorbant et adsorbats-adsorbats.

## 5.5 Adsorption des molécules de DCIB dans la LaX activée

### 5.5.1 Étude énergétique

Dans cette partie, l'adsorption des molécules de DCIB dans les modèles LaX (table 5.2) a été explorée par la DFT-D2 afin de (1) localiser les sites d'adsorption préférentiels, (2) déterminer la nature des interactions adsorbat-adsorbant et (3) de comparer le comportement des DCIBs en présence de différents cations de compensation de charge.

Les énergies d'adsorption, de déformation et d'interaction des DCIBs dans la LaX ont été extraites par DFT-D2 pour les deux modèles utilisés dans le chapitre III avec 32 cations en sites II et I', et elles sont reportées dans la table 5.6.

À partir de ces données, on constate que les énergies d'adsorption des molécules de DCIB dans le modèle LaX avec distribution des cations sur les sites II sont largement supérieures (en valeur absolue) à celles dans la LaX avec les cations en site I'. Nous attribuons cette différence à l'interaction directe des molécules de DCIB avec les cations  $\text{La}^{3+}$  dans la supercage pour la LaX(SII). Les énergies de déformation des molécules de DCIB et celles des LaX sont faibles.

### 5.5.2 Géométrie confinée d'une molécule de DCIB

Afin d'expliquer la différence entre les énergies obtenues pour les deux modèles LaX, les figures 5.20 et 5.21 reportent les isosurfaces de la différence de densité électronique induite par adsorption des DCIBs dans les modèles LaX(SII) et LaX(SI') respectivement.

**o-DCIBs dans la LaX :** à partir de la figure 5.20, on observe que dans la LaX avec les cations en site II, la molécule de l'o-DCIB est localisée dans la supercage parallèlement à la fenêtre à 6 atomes T (6MR) au voisinage d'un cation  $\text{La}^{3+}$ . Dans ce cas, les interactions DCIB-LaX sont comme suit :

- Deux faibles liaisons hydrogènes entre les atomes d'hydrogène de la molécule o-DCIB interagissent avec les oxygènes de la charpente avec des distances  $\text{H}_{\text{DCIB}}-\text{O}_{\text{LaX}}$  de 2,57 Å et 2,64 Å (flèches noires).

TABLE 5.6 – Énergies d'adsorption (en kJ/mol et eV), énergie de déformation de la LaX, énergie de déformation des molécules de DCIB, et énergie d'interaction DCIB-LaX.

Système	$E_{\text{ads}}$ (kJ/mol)	$E_{\text{ads}}$ (eV)	$E_{\text{déf-LaX}}$ (eV)	$E_{\text{déf-DCIB}}$ (eV)	$E_{\text{inter}}$ (eV)
LaX(SII)+o-DCIB	-146,6	-1,519	0,015	0,031	-1,617
LaX(SII)+m-DCIB	-144,9	-1,502	0,043	0,034	-1,580
LaX(SI')+o-DCIB	-42,312	-0,438	0,292	0,002	-0,733
LaX(SI')+m-DCIB	-91,160	-0,944	0,104	0,023	-1,072

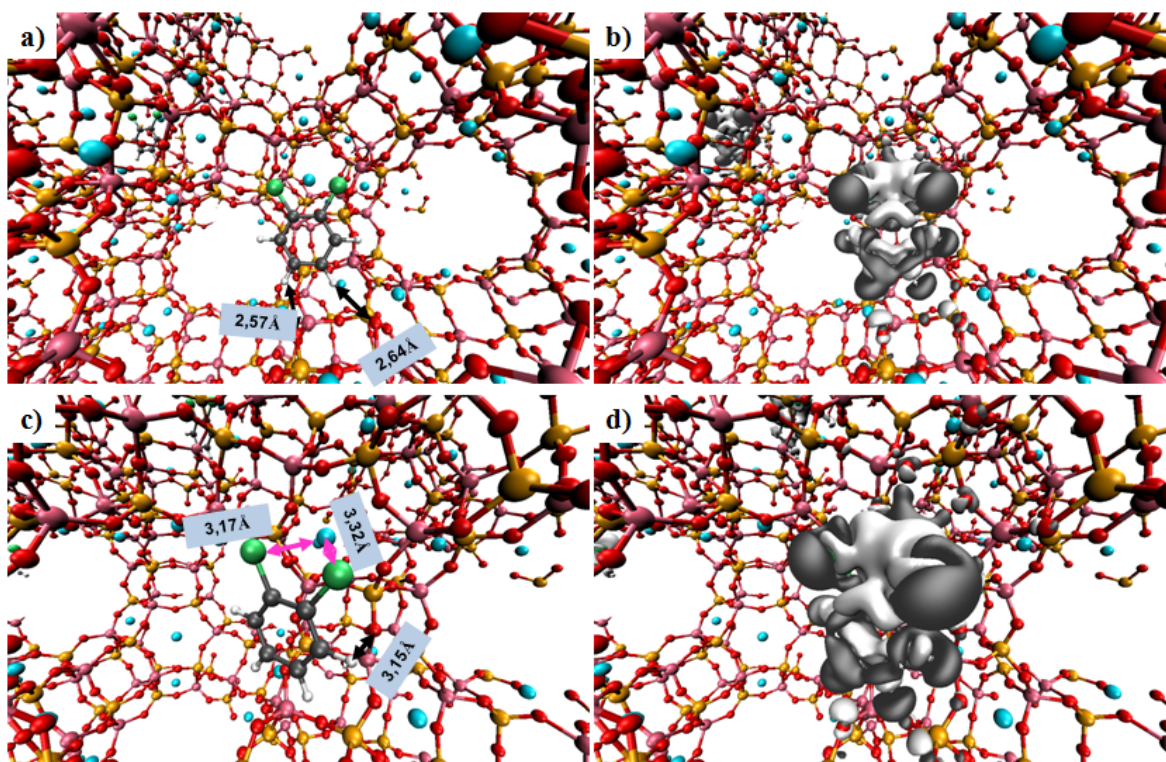


FIGURE 5.20 – À gauche : vue en perspective de la structure optimisée de la zéolithe LaX(SII) contenant une molécule de l'o-DCIB, interagissant avec les oxygènes de la charpente (vue de supercage) (a), et avec les cations  $\text{La}^{3+}$  dans le site II (vue du côté) (c). Les distances interatomiques sélectionnées sont données en Angström ( $\text{\AA}$ ). À droite : représentations graphiques des isosurfaces de différence de densité électronique (valeurs d'isosurfaces de  $\pm 0,0035 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ ) induites par l'adsorption de l'o-DCIB dans la LaX, au voisinage des cations  $\text{La}^{3+}$  dans la supercage. L'isosurface grise (blanche) correspond à une diminution (augmentation) de la densité électronique. Les couleurs rouge, jaune, rose, bleu, blanc, gris et vert correspondent respectivement aux éléments suivants : O, Si, Al,  $\text{La}^{3+}$ , H, C et Cl.

- Deux interactions électrostatiques entre les deux atomes de chlore avec un seul cation  $\text{La}^{3+}$  localisé en site II avec des distances respectives de 3,17  $\text{\AA}$  et 3,32  $\text{\AA}$  (flèches roses).

D'autre part, la figure 5.21 montre que dans la LaX avec distribution cationique sur les sites I', la molécule o-DCIB n'interagit avec la surface de la zéolithe qu'à travers deux faibles liaisons hydrogène avec des distances  $\text{H}_{\text{o-DCIB}}-\text{O}_{\text{LaX}}$  de 2,50  $\text{\AA}$  et 2,61  $\text{\AA}$  (flèches vertes). Cela pourrait expliquer la différence d'énergie d'adsorption entre les deux modèles de la LaX.

**m-DCIBs dans la LaX :** la figure 5.22 reporte la structure de la LaX avec une distribution cationique en site II et une molécule de m-DCIB adsorbée dans la supercage. Dans cette configuration, le plan du cycle aromatique de la m-DCIB forme un angle de  $72^\circ$  avec le plan de la fenêtre 12MR. Les interactions m-DCIB-LaX sont les suivantes :

- Cinq faibles liaisons hydrogène entre les atomes d'hydrogène de molécule de la m-DCIB avec les atomes d'oxygène de la charpente. Ces dernières sont formées entre trois atomes d'hydrogène de la molécule de la m-DCIB et cinq oxygènes de la charpente, deux sont de type  $\text{O}_1$  et trois sont de type  $\text{O}_4$  avec des distances  $\text{H}_{\text{m-DCIB}}-\text{O}_{\text{LaX}}$  qui varient



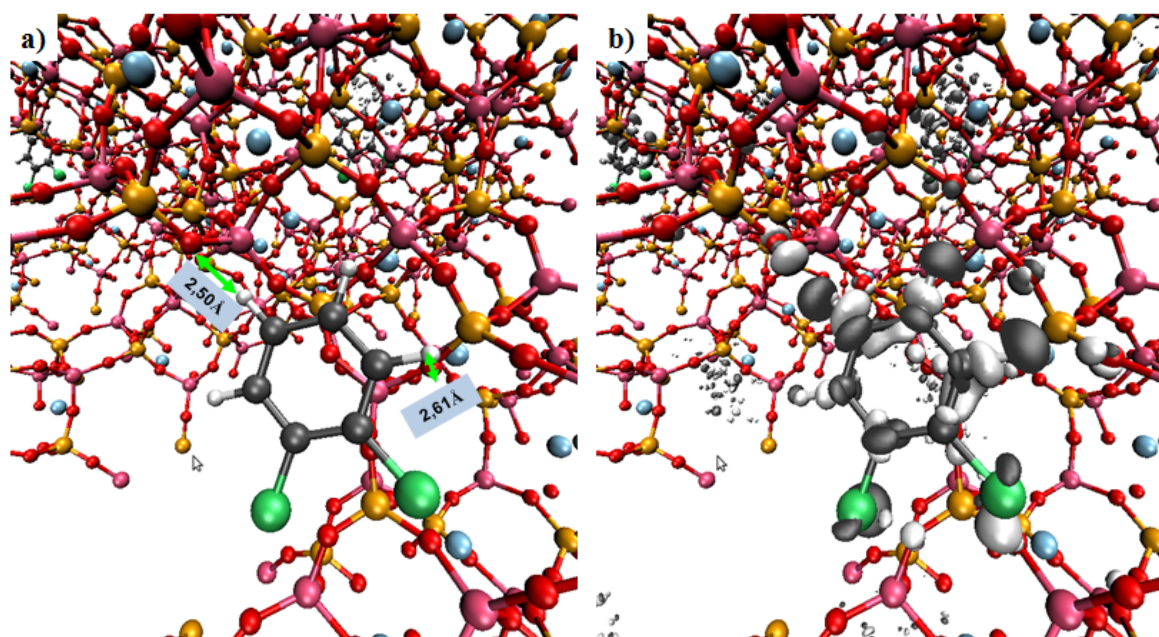


FIGURE 5.21 – À gauche : vue en perspective de la structure optimisée de la zéolithe LaX(SI') contenant une molécule de l'o-DCIB, interagissant avec les oxygènes de la charpente (vue de supercage) (a). Les distances interatomiques sélectionnées sont données en Angström (Å). À droite : représentations graphiques des isosurfaces de différence de densité électronique (valeurs d'isosurfaces de  $\pm 0,0035 \text{ e}/\text{Å}^3$ ) induites par l'adsorption de l'o-DCIB dans la LaX. L'isosurface grise (blanche) correspond à une diminution (augmentation) de la densité électronique. Les couleurs rouge, jaune, rose, bleu, blanc, gris et vert correspondent respectivement aux éléments suivants : O, Si, Al,  $\text{La}^{3+}$ , H, C et Cl.

entre 2,38 Å et 2,70 Å (flèches noires).

— Chaque atome de chlore interagit avec un cation  $\text{La}^{3+}$  avec des distances Cl- $\text{La}^{3+}$  de 3,18 Å et 3,21 Å (flèches vertes).

Dans le cas de la LaX avec distribution cationique en site I', la figure 5.23 montre que la molécule de m-DCIB n'interagit avec la surface de la zéolithe qu'à travers trois faibles liaisons hydrogène avec des distances  $H_{\text{m-DCIB}}-\text{O}_{\text{LaX}}$  de 2,93 Å, 3,16 Å et 3,20 Å. L'absence d'une interaction directe entre le cation  $\text{La}^{3+}$  et la molécule de DCIB pourrait être à l'origine de la différence d'énergie d'adsorption entre les deux modèles de la LaX. De plus, La différence d'énergie d'adsorption entre l'o-DCIB et la m-DCIB dans la LaX(SI') peut s'expliquer par le fait que la m-DCIB interagit avec la charpente via trois liaisons hydrogène, alors que l'o-DCIB n'interagit que par deux liaisons hydrogène avec la charpente.

Dans la LaX avec les cations en site II, les deux atomes de chlore de l'o-DCIB interagissent avec un seul cation, alors que dans la KX, chaque atome de chlore est entouré par deux cations. Nous attribuons cela à la présence des cations en site III et III' qui ont tendance à orienter la molécule o-DCIB parallèlement au plan de la fenêtre 12MR. Cette orientation permet à la molécule de DCIB d'interagir avec la charpente via plus de liaisons hydrogène. Cela pourrait expliquer pourquoi l'énergie d'adsorption dans la KX est supérieure (en valeur

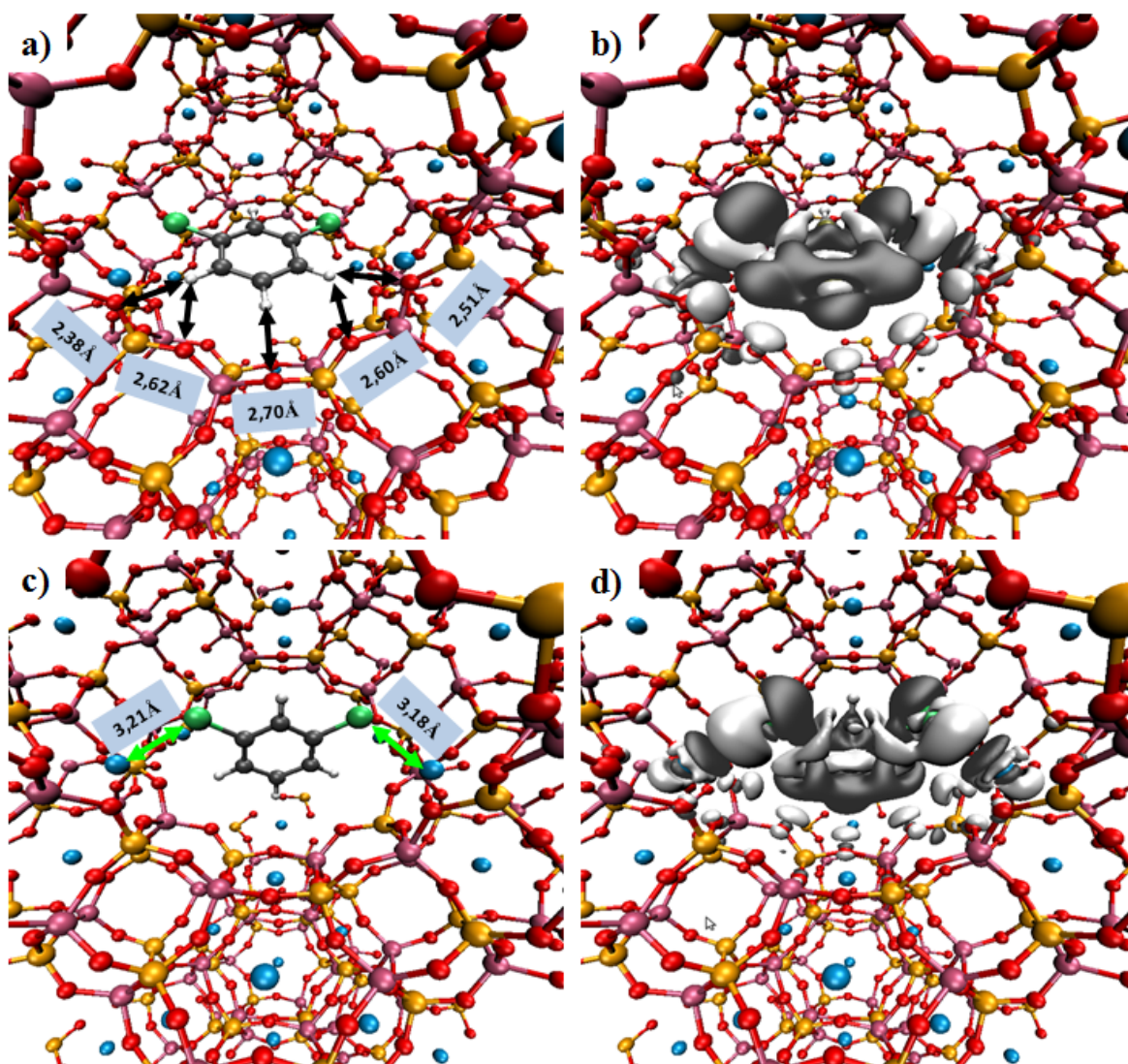


FIGURE 5.22 – À gauche : vue en perspective de la structure optimisée de la zéolithe LaX(SII) contenant une molécule de la m-DCIB, interagissant avec les oxygènes de la charpente (vue de supercage) (a et c). Les distances interatomiques sélectionnées sont données en Angström (Å). À droite : représentations graphiques des isosurfaces de différence de la densité électronique (valeurs d'isosurfaces de  $\pm 0,0035 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ ) induites par l'adsorption de la m-DCIB dans la LaX. L'isosurface grise (blanche) correspond à une diminution (augmentation) de la densité électronique. Les couleurs rouge, jaune, rose, bleu, blanc, gris et vert correspondent respectivement aux éléments suivants : O, Si, Al,  $\text{La}^{3+}$ , H, C et Cl.



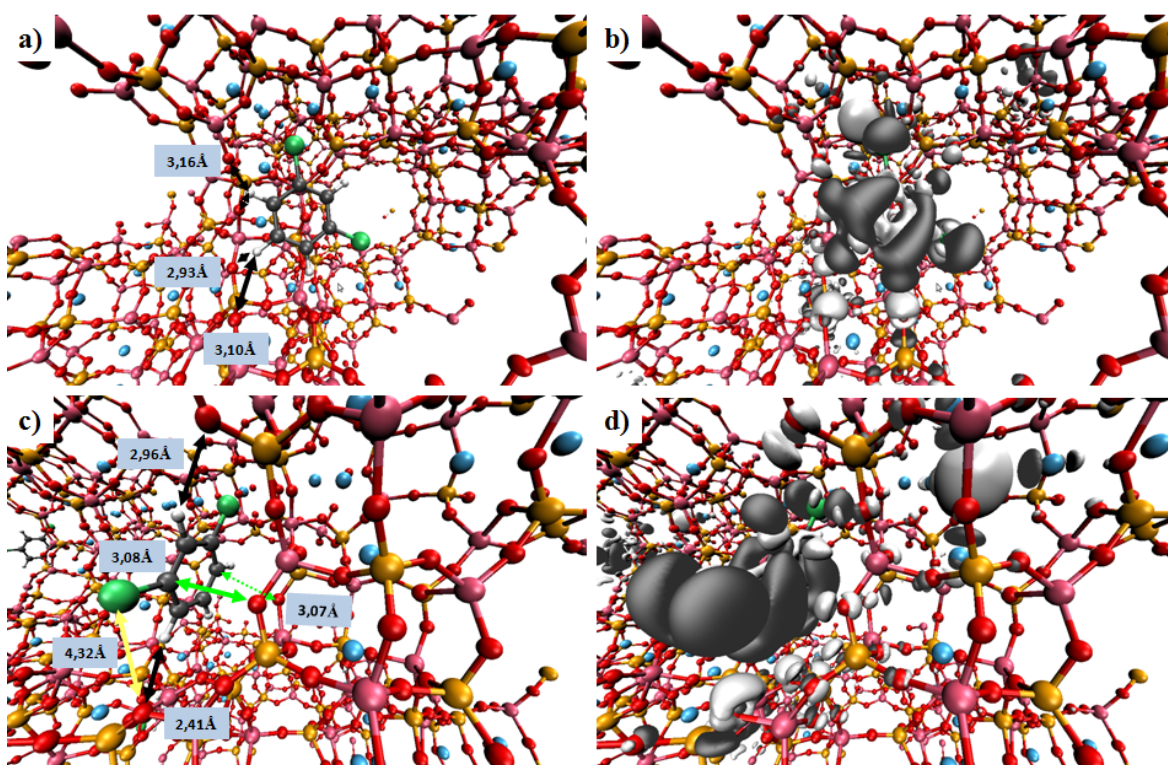


FIGURE 5.23 – À gauche : vue en perspective de la structure optimisée de la zéolithe LaX(SI') contenant une molécule de la m-DCIB, interagissant avec les oxygènes de la charpente (vue de supercage) (a et c). Les distances interatomiques sélectionnées sont données en Angström (Å). À droite : représentations graphiques des isosurfaces de différence de la densité électronique (valeurs d'isosurfaces de  $\pm 0,0035 e^-/\text{\AA}^3$ ) induites par l'adsorption de la m-DCIB dans la LaX. L'isosurface grise (blanche) correspond à une diminution (augmentation) de la densité électronique. Les couleurs rouge, jaune, rose, bleu, blanc, gris et vert correspondent respectivement aux éléments suivants : O, Si, Al,  $\text{La}^{3+}$ , H, C et Cl.

absolue) à celle dans la LaX, ce qui témoigne de l'effet de la nature chimique du cation. Bien que, la substitution des atomes de chlore dans le cycle aromatique permet à la m-DCIB une localisation où chaque atome de chlore interagit avec un seul cation en site II, l'énergie d'interaction reste quasiment identiques à celle associée à l'o-DCIB. Les faibles énergies d'adsorption des molécules de DCIB dans la LaX avec les cations en site I' sont comparables à celles obtenues pour la FAU purement silicatée [16] ce qui montre l'effet de l'interaction directe entre les molécules de DCIB avec les cations  $\text{La}^{3+}$ .



## 5.6 Conclusion

À travers ce chapitre, la combinaison de la simulation classique et quantique nous a permis d'élucider à l'échelle microscopique le phénomène d'adsorption des aromatiques polychlorés dans les faujasites échangées avec le potassium et le lanthane en tenant compte du caractère hydrophile de l'adsorbant KX. On peut citer les principaux résultats de cette partie comme suit :

**Par DFT** : cette technique a rendu possible une description qualitative et quantitative de l'adsorption d'une molécule DCIB dans la FAU en présence de différents cations. Nous avons montré que la présence du potassium augmente l'affinité de la FAU comparée à la NaX et la purement silicique, et nous avons pu établir le lien entre cette affinité et la localisation ainsi que la nature des interactions des DCIBs avec la FAU. D'autre part, nous avons montré que l'avantage de la présence des cations  $\text{La}^{3+}$  dans la FAU n'est pas seulement de diminuer le nombre de cations par maille, mais également offre une affinité des DCIBs pour la FAU comparable à celle observée dans la NaX [16]. Par contre, les molécules de DCIB ne montrent pas des affinités comparables à celle reportée par Abda *et al.* [18].

**Par MC** : la simulation MC dans l'ensemble NPT de l'isotherme de l'o-DCIB et m-DCIB dans la KX à température ambiante pour différents teneurs en eau a pu montrer que les propriétés d'adsorption ne sont pas trop affectées pour les faibles teneurs en eau (inférieur à 3%). Au-delà de 3% les propriétés d'adsorption sont fortement influencées : l'affinité diminue considérablement et la capacité à saturation diminue fortement. L'analyse des interactions adsorbat-adsorbant à travers les calculs NVT montre que l'interaction des molécules d'eau avec la KX n'est pas influencée par la présence des DCIBs. En revanche, ces dernières interagissent différemment avec la KX en fonction du taux d'hydratation. Pour un faible taux, les DCIBs interagissent principalement avec les cations en sites III et III'. Pour un fort taux d'hydratation, elles interagissent majoritairement avec les cations en site II.

# Bibliographie

- [1] Y. He, Y. Wang, and H. K. Lee. *Trace analysis of ten chlorinated benzenes in water by headspace solid-phase microextraction*. Journal of chromatography A, 874(1) :149–154, 2000.
- [2] L. H. Keith and D. B. Walters. *The national toxicology program's chemical data compendium*, volume 5. Crc Press, 1992.
- [3] R. Takeshita, Y. Akimoto, and S. Nito. *Effective sampling system for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in flue gas from municipal solid incinerators*. Environmental science & technology, 29(5) :1186–1194, 1995.
- [4] B. Pavoni, D. Drusian, A. Giacometti, and M. Zanette. *Assessment of organic chlorinated compound removal from aqueous matrices by adsorption on activated carbon*. Water Research, 40(19) :3571–3579, 2006.
- [5] M.-Y. Wey, L.-J. Yu, S.-I. Jou, B.-C. Chiang, and M.-C. Wei. *Adsorption on carbon and zeolite of pollutants from flue gas during incineration*. Journal of Environmental Engineering, 125(10) :925–932, 1999.
- [6] G. Weber, O. Bertrand, E. Fromont, S. Bourg, F. Bouvier, D. Bissinger, and M. Simonot-Grange. *TCE adsorption on hydrophobic Y and MFI zeolites. Possibilities of using such materials for solvent recovery*. Journal de chimie physique, 93 :1412–1425, 1996.
- [7] R. Jäger, A. M. Schneider, P. Behrens, B. Henkelmann, K.-W. Schramm, and D. Lenoir. *Selective Adsorption of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans by the Zeosils UTD-1, SSZ-24, and ITQ-4*. Chemistry—A European Journal, 10(1) :247–256, 2004.
- [8] M. Mercury, R. Denoyel, A. Simon-Masseron, M. Carette, Y. Zerega, J. Patarin, M. Souillard, C. Reynard, and A. Janulyte. *Selective adsorption of 2, 3-DCDD and 1, 2, 3, 4-TCDD on\* BEA, EMT, FAU and MFI-type zeolites as alternative adsorbents for on-line dioxin monitoring*. Adsorption, 17(4) :747–758, 2011.
- [9] F. Brandani and D. M. Ruthven. *The effect of water on the adsorption of CO<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> on type X zeolites*. Industrial & engineering chemistry research, 43(26) :8339–8344, 2004.
- [10] M. Guillemot, J. Mijoin, S. Mignard, and P. Magnoux. *Adsorption of tetrachloroethylene (PCE) in gas phase on zeolites of faujasite type : Influence of water vapour and of Si/Al ratio*. Microporous and mesoporous materials, 111(1-3) :334–342, 2008.
- [11] G. Rioland, L. Bullot, T. Daou, A. Simon-Masseron, G. Chaplais, D. Faye, E. Fiani, and J. Patarin. *Elaboration of FAU-type zeolite beads with good mechanical performances for molecular decontamination*. RSC advances, 6(3) :2470–2478, 2016.

- [12] O. Sorg, M. Zennegg, P. Schmid, R. Fedosyuk, R. Valikhnovskiy, O. Gaide, V. Kniazevych, and J.-H. Saurat. *2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) poisoning in Victor Yushchenko : identification and measurement of TCDD metabolites*. *The Lancet*, 374(9696) :1179–1185, 2009.
- [13] S. Kulprathipanja. *Zeolites in industrial separation and catalysis*. John Wiley & Sons, 2010.
- [14] Y. Zeng, P. Z. Moghadam, and R. Q. Snurr. *Pore size dependence of adsorption and separation of thiophene/benzene mixtures in zeolites*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(27) :15263–15273, 2015.
- [15] D. H. Olson. *The crystal structure of dehydrated NaX*. *Zeolites*, 15(5) :439–443, 1995.
- [16] J. Randrianandraina, I. Deroche, R. Stephan, M.-C. Hanf, and P. Sonnet. *Bis-chlorinated aromatics adsorption in Faujasites investigated by molecular simulation-influence of Na<sup>+</sup> cation*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 251 :83–93, 2017.
- [17] S. Kobayashi, K. Mizuno, S. Kushiya, R. Aizawa, Y. Koinuma, and H. Ohuchi. *Adsorption behavior of chlorofluorocarbons in zeolitic pores. 1. Adsorption isotherm*. *Industrial & engineering chemistry research*, 30(10) :2340–2344, 1991.
- [18] M. B. Abda, O. Schäf, F. Ziarelli, H. Pizzala, R. Denoyel, S. Viel, and Y. Zerega. *Investigating the interaction of two asymmetric dioxins with FAU 13X zeolites using calorimetry and solid-state NMR*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 234 :200–206, 2016.
- [19] C. F. Mellot, A. K. Cheetham, S. Harms, S. Savitz, R. J. Gorte, and A. L. Myers. *Halocarbon adsorption in nanoporous materials : A combined calorimetric and Monte Carlo study of trichloroethylene (TCE) in faujasite-type zeolites*. *Langmuir*, 14(23) :6728–6733, 1998.
- [20] N. Jiang, M. Erdős, O. A. Moulton, R. Shang, T. J. Vlugt, S. G. Heijman, and L. C. Rietveld. *The adsorption mechanisms of organic micropollutants on high-silica zeolites causing S-shaped adsorption isotherms : An experimental and Monte Carlo simulation study*. *Chemical Engineering Journal*, 389 :123968, 2020.
- [21] C. H. Giles, D. Smith, and A. Huitson. *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical*. *Journal of colloid and interface science*, 47(3) :755–765, 1974.
- [22] L. Narasimhan, B. Kuchta, O. Schaefer, P. Brunet, and P. Boulet. *Mechanism of adsorption of p-cresol uremic toxin into faujasite zeolites in presence of water and sodium cations—A Monte Carlo study*. *Microporous and mesoporous materials*, 173 :70–77, 2013.
- [23] N. Rai and J. I. Siepmann. *Transferable potentials for phase equilibria. 10. Explicit-hydrogen description of substituted benzenes and polycyclic aromatic compounds*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(1) :273–288, 2013.
- [24] G. de Siepmann, //http://siepmann.chem.umn.edu/.
- [25] M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen. *A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions*. *The Journal of chemical physics*, 112(20) :8910–8922, 2000.

- [26] R. T. Cygan, J.-J. Liang, and A. G. Kalinichev. *Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field*. The Journal of Physical Chemistry B, 108(4) :1255–1266, 2004.
- [27] D. Dubbeldam, A. Torres-Knoop, and K. S. Walton. *On the inner workings of Monte Carlo codes*. Molecular Simulation, 39(14-15) :1253–1292, 2013.
- [28] M. G. Martin. *MCCCS Towhee : a tool for Monte Carlo molecular simulation*. Molecular Simulation, 39(14-15) :1212–1222, 2013.
- [29] R. Q. Snurr, A. T. Bell, and D. N. Theodorou. *Prediction of adsorption of aromatic hydrocarbons in silicalite from grand canonical Monte Carlo simulations with biased insertions*. The Journal of Physical Chemistry, 97(51) :13742–13752, 1993.
- [30] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten. *J. Mol. Graphics*, 14 :33–38, 1996.
- [31] G. Kresse and J. Furthmüller. *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. Physical review B, 54(16) :11169, 1996.
- [32] S. Grimme. *Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction*. Journal of computational chemistry, 27(15) :1787–1799, 2006.
- [33] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen. *Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations*. Physical Review B, 49(23) :16223, 1994.
- [34] R. Stephan, M.-C. Hanf, and P. Sonnet. *Molecular functionalization of silicene/Ag (111) by covalent bonds : a DFT study*. Physical Chemistry Chemical Physics, 17(22) :14495–14501, 2015.
- [35] A. Chatterjee, T. Ebina, T. Iwasaki, and F. Mizukami. *Chlorofluorocarbons adsorption structures and energetic over faujasite type zeolites—a first principle study*. Journal of Molecular Structure : THEOCHEM, 630(1-3) :233–242, 2003.
- [36] S. Javadian and F. Ektefa. *An efficient approach to explore the adsorption of benzene and phenol on nanostructured catalysts : a DFT analysis*. RSC advances, 5(122) :100799–100808, 2015.
- [37] D. Mascherpa-Corral, P. Vitse, A. Potier, and J. Darriet. *Structure cristalline d'un chlorocomplexe de gallium : KGa<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>*. Acta Crystallographica Section B : Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 32(1) :247–250, 1976.
- [38] X. Canet, F. Gilles, B.-L. Su, G. de Weireld, and M. Frère. *Adsorption of alkanes and aromatic compounds on various faujasites in the Henry domain. 1. Compensating cation effect on zeolites Y*. Journal of Chemical & Engineering Data, 52(6) :2117–2126, 2007.
- [39] X. Canet, F. Gilles, B.-L. Su, G. de Weireld, M. Frère, and P. Mougín. *Adsorption of alkanes and aromatic compounds on various faujasites in the Henry domain. 2. composition effect in X and Y zeolites*. Journal of Chemical & Engineering Data, 52(6) :2127–2137, 2007.

# Conclusion générale et perspectives

## Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était d'étudier le phénomène d'adsorption de dioxines représentées par des molécules de DCIB, dans des zéolithes cationiques, représentées par la FAU, en employant des techniques de simulation classique et quantique à l'échelle atomique, combinées à quelques expériences. Dans l'introduction, nous avons posé cinq questions principales. Nous allons maintenant répondre à chacune de ces questions à la lumière des résultats obtenus dans ce travail.

### - Quelles sont les distributions cationiques associées à chaque cation dans la FAU ?

À l'échelle microscopique, nous avons déterminé les distributions associées aux cations  $K^+$ ,  $La^{3+}$  et  $Y^{3+}$  dans la charpente de la FAU activée.

Dans le cas de la FAU potassique, les 92 cations  $K^+$  occupent les sites I, I', II et III+III' avec des taux d'occupation de 94%, 53%, 100% et 19% respectivement. Nous avons observé l'occupation simultanée des sites I et I' voisins par les cations  $K^+$ , ainsi qu'un gonflement de la maille de 3% en présence des cations  $K^+$  par rapport à son volume en présence des cations  $Na^+$ . Expérimentalement, nous avons montré que la phase cristalline de la FAU reste intacte après l'échange cationique d'une FAU sodique avec les cations  $K^+$  dont le degré d'échange est quasi total. L'ensemble de ces résultats est cohérent avec la littérature.

En présence des cations  $La^{3+}$ , l'étude de stabilité de la LaX en fonction des différentes distributions cationiques a montré que la structure la plus stable est celle où les cations sont en site II, avec un gonflement de la maille de 2% provenant d'une déformation angulaire au niveau des prismes. La deuxième localisation stable est celle où les cations sont en sites I'. Nous avons montré expérimentalement que l'échange cationique d'une FAU sodique avec les cations  $La^{3+}$  est partiel, ce que nous avons attribué à la distribution non homogène des atomes d'aluminium dans la charpente. Ensuite, nous avons observé que le lavage de l'échantillon entre les échanges entraîne un excès de lanthane, qui peut être dû à la complexation de ceux-ci dans la porosité.

Pour les cations  $Y^{3+}$ , nous avons montré que le champ universel (UFF) ne reproduit pas la distribution expérimentale des cations yttrium dans la FAU, ce qui nous a conduit à développer des nouveaux paramètres de champ de force spécifiques à la contribution  $Y^{3+}-O_{FAU}$ , en se basant sur des calculs DFT en utilisant la fonctionnelle vdw-OPTB86b.

**- Quels sont les sites d'adsorption préférentiels de la molécule d'eau dans les FAU échangées avec les différents cations ?**

Les résultats obtenus par les calculs DFT de l'adsorption d'une molécule d'eau dans les différents sites de la KX et la LaX confirment que la cage sodalite est la localisation préférentielle de la molécule d'eau, car c'est l'endroit où la molécule maximise son interaction avec l'adsorbant via une double interaction : électrostatique entre  $O_{H_2O}$ -cation et liaisons hydrogène entre  $H_{H_2O}$ - $O_{FAU}$ .

Dans la KX, l'usage des calculs MC et DFT a montré que le classement des sites d'adsorption d'eau dans la FAU s'effectue selon l'ordre de préférence suivant :  $I' > III > II$ . L'isotherme d'adsorption mesurée par manométrie concorde avec celle simulée par MC dans l'ensemble de Gibbs. L'ensemble de ces résultats nous a permis de décrire les mécanismes microscopiques d'adsorption de l'eau allant d'un faible taux d'hydratation ( $\sim 1\%$  wt) à la saturation ( $\sim 29\%$  wt). Pour les faibles taux d'hydratation ( $[8-40] H_2O/\text{maille}$ ), les molécules d'eau interagissent majoritairement avec les cations en site  $I'$  dans la cage sodalite, aucune molécule d'eau n'interagit avec le cation dans le site II. Ce n'est qu'en augmentant la quantité d'eau jusqu'à  $80 H_2O/\text{maille}$  (correspondant à une coordination de chaque cation du site  $III'$  par au moins une molécule d'eau) que les cations du site II commencent à être coordonnés par les molécules d'eau. De plus, le nombre de coordination des molécules d'eau entourant chaque cation est toujours plus élevé pour les  $K^+$  du site  $III'$  que ceux du site II. Ces résultats sont parfaitement cohérents avec des travaux publiés sur les zéolithes hydratées NaX et NaY. D'autre part, les faibles variations des géométries de la KX et de la molécule d'eau ainsi que l'accord entre les isothermes d'adsorption confirment la validité des paramètres de champ de force utilisés pour la KX et pour la molécule d'eau.

Pour le modèle LaX avec les cations  $La^{3+}$  en sites II, l'adsorption est une physisorption avec une préférence pour la cage sodalite. Celle-ci provient de la spécificité d'interaction  $H_2O$ -LaX et du degré de la déformation des géométries locales de la molécule d'eau et de la LaX. Pour le modèle LaX avec distribution cationique en sites  $I'$ , nous avons observé une dissociation de la molécule d'eau au voisinage des cations  $La^{3+}$  dans la cage sodalite, et la formation du complexe  $[La_3OH]^{8+}$  accompagné d'un site acide de Brönsted. Ainsi, cela confirme l'hypothèse, présentée dans la littérature, de la complexation dans la cage sodalite, et explique les résultats XRF obtenus sur l'excès de lanthane trouvé après l'échange avec lavage. La formation du site acide de Brönsted explique la stabilité de la FAU échangée par le  $La^{3+}$  dans les conditions hydrothermales. L'ensemble de ces résultats montre que le phénomène d'adsorption de l'eau dans les FAU échangées avec les cations de lanthane exige une description quantique.

Les mesures expérimentales des isothermes d'adsorption de l'eau dans les FAU (Na, K, La)X à  $25\text{ }^\circ\text{C}$  confirment l'influence de la nature des cations sur l'affinité et la capacité d'adsorption de la FAU.

**- Quelle est l'influence de l'adsorption d'eau sur la distribution cationique en fonction de différents cations ?**

Dans la KX, nous avons observé par MC dans l'ensemble canonique que l'adsorption d'eau dans la charpente induit une redistribution des cations  $K^+$  sur les différents sites cristallographiques. Le taux d'occupation varie selon le nombre de molécules d'eau par maille tel

que, le nombre de cations en sites I et I' diminue de 14,7% et 42%, alors que le nombre de cations en sites II et III+III' reste pratiquement inchangé. À la saturation, nous avons montré que le centre de la supercage et de la fenêtre 12MR sont occupées par des cations  $K^+$ , ce qui pourrait expliquer la localisation des molécules d'eau à proximité de ces sites pour les forts taux d'hydratation.

Dans la LaX, nous avons montré que les cations  $La^{3+}$  occupant les sites I' se déplacent légèrement vers le complexe formé, ce qui induit un déplacement secondaire des cations dans les cages sodalites environnantes.

### **- Quel est l'effet de la nature chimique du cation sur les propriétés d'adsorption des DCIBs dans les FAU cationiques activées ?**

Les calculs DFT ont permis de décrire l'adsorption d'une molécule de DCIB dans la FAU en présence de différents cations. Nous avons montré que la présence du potassium augmente l'affinité de la FAU comparée à la NaX et la FAU purement silicatée, et nous avons pu établir le lien entre cette affinité et premièrement la localisation des DCIB, et deuxièmement la nature des interactions des DCIBs avec la FAU.

D'autre part, l'avantage de la présence des cations  $La^{3+}$  dans la FAU n'est pas seulement de diminuer les effets stériques du fait du nombre réduit de cations par maille. En effet, nous avons montré qu'elle offre une affinité des DCIBs pour la FAU comparable à celle observée dans la NaX et la KX. Néanmoins, cette affinité reste très inférieure à celle observée expérimentalement dans la littérature. Nous avons mis en évidence que l'absence des cations dans la supercage conduit à une faible affinité des DCIBs dans la FAU, ce qui témoigne d'un effet de la localisation des cations dans la charpente.

En résumé, la nature chimique des cations de compensation de charge détermine leur distribution dans la charpente FAU. Selon cette distribution, les molécules de DCIB s'adsorbent dans la supercage de différentes façons. Ainsi, selon la nature des cations, on obtient des affinités différentes.

### **- Quel est l'effet de la présence d'eau sur les propriétés d'adsorption des DCIBs dans les FAU cationiques ?**

À travers les simulations MC dans l'ensemble de Gibbs, nous avons extrait les isothermes d'adsorption de l'o-DCIB et la m-DCIB dans la KX à température ambiante dans les conditions anhydres et en présence de différents teneurs en eau. Dans les conditions activées, nous avons montré que la KX adsorbe jusqu'à 22 molécules de DCIB par maille, cela correspond à 3 molécules de DCIB par supercage. Ce résultat doit être comparé à la FAU purement silicatée qui adsorbe environ 32 molécules de DCIB par maille, ce qui correspond à 4 molécules de DCIB par supercage. En revanche, l'affinité des DCIB envers la FAU est augmentée significativement en présence des cations  $K^+$  par rapport à celle de la FAU purement silicatée. Dans les conditions hydratées, nous avons montré qu'à faibles taux d'hydratation (<40  $H_2O$ /maille) le profil des isothermes prend une forme de L caractéristique d'une adsorption favorable des DCIBs dans la KX. Par contre, pour un taux d'hydratation supérieur à 40  $H_2O$  par maille le profil des isothermes prend une forme de S caractéristique d'une faible affinité avec la surface de la KX. Cette transition du profil des isothermes est expliquée par le fait qu'à partir d'un taux d'hydratation de 40  $H_2O$  par maille, les molécules de DCIB ressentent

fortement la présence des molécules d'eau occupant les supercages, car chaque supercage contient au moins 4 molécules de H<sub>2</sub>O. L'analyse des interactions adsorbats-adsorbants à travers les calculs NVT montre que l'interaction des molécules d'eau avec la KX n'est pas influencée par la présence des DCIBs. En revanche, ces dernières interagissent différemment avec la KX en fonction du taux d'hydratation.

Pour un faible taux, les m-DCIBs interagissent principalement avec les cations en sites III et III', alors que les o-DCIBs interagissent avec les cations en sites II, III et III' de la même manière. Pour un fort taux d'hydratation, les DCIBs interagissent également avec les cations en sites II. Cela est expliqué par le fait qu'en absence des molécules les cations en sites III+III' sont plus accessibles aux DCIBs que ceux en sites II, du fait de la géométrie ouverte des sites III et III'. Dans les conditions hydratées, les molécules d'eau solvatent les cations K<sup>+</sup> (III) en premiers. Ainsi, l'interaction DCIBs-K<sup>+</sup>(III) est écrantée.

A partir de ces résultats, on peut déduire que la présence des cations extra-charpente dans les FAU cationiques à faible rapport Si/Al diminue légèrement la capacité à saturation des DCIB, mais augmente significativement leur affinité. Vu que le coût d'activation totale des FAU cationiques est élevé, nous avons montré qu'une activation partielle des FAU n'influence pas majoritairement ses propriétés d'adsorption des DCIB. Cela permettra d'économiser une énergie considérable pendant l'activation.

## Perspectives

Les résultats obtenus dans ce travail motiveraient des analyses plus poussées. Nous allons donner deux exemples de poursuite d'études à court et à plus long terme :

Nous avons observé expérimentalement que l'échange cationique de la FAU sodique avec des cations trivalents n'est pas totale. L'étude expérimentale de la coadsorption de l'eau et des molécules de DCIB dans la faujasite sodique échangée partiellement avec les Y<sup>3+</sup> est prévue pour différentes températures. Ainsi, la zéolithe est bicationique, c'est-à-dire qu'elle contient des cations de deux natures chimiques différentes, du sodium et de l'yttrium. Dans cette étude, on considère trois faujasites de différents rapport Si/Al contenant 3% yttrium, à savoir de type X, Y et EMO, et trois températures des mesures (15°C, 20°C et 25°C). Le but est de quantifier l'effet de la température et du rapport Si/Al sur la distribution cationique et sur la coadsorption de l'eau et de DCIB. L'exploitation des résultats de mesure d'isothermes d'eau est en cours de réalisation. Les distributions cationiques expérimentales, qui nous permettront de valider les simulations, ont été mesurées grâce à la diffraction des neutrons, et sont actuellement en cours d'exploitation.

A l'issue de ce travail, nous avons optimisé les paramètres de la zéolithe (FAU) en termes de nature chimique du cation extra-charpente et de quantité d'eau présente dans la charpente. Ainsi, ces paramètres permettront d'analyser le comportement des dioxines (au lieu de DCIB) en présence d'eau dans une FAU.

Dans le but de s'approcher des conditions réelles à la sortie des incinérateurs, on pourrait envisager la présence d'un mélange de polluants, résidus de la combustion, par exemple CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, HCl, SO<sub>2</sub>. . . en coadsorption avec l'eau. On pourra vérifier que la FAU est capable de capturer sélectivement les dioxines.



D'autre part, dans ce travail, nous avons étudié exclusivement les propriétés d'équilibre, mais il serait également intéressant d'étudier les propriétés de transport et la cinétique d'adsorption des dioxines dans les FAU échangées avec les différents cations, dans les conditions anhydres et hydratées, afin de remonter à l'effet de la nature du cation et la présence d'eau sur la cinétique d'adsorption et sur la diffusion des dioxines.

# Table des figures

1.1	Représentation d'un tétraèdre $TO_4$ . . . . .	9
1.2	Représentation des unités secondaires de construction SBUs. . . . .	10
1.3	Représentation des exemples de charpentes zéolithiques avec leur taille de pore	10
1.4	Exemples des différentes topologies zéolithiques avec leurs unités de construc- tion. . . . .	11
1.5	Exemples de zéolithes avec des systèmes poreux 1D, 2D ou 3D. Chaque ligne correspond à une directions dans l'espace. . . . .	13
1.6	Classification des topologies zéolithiques selon l'ouverture de pore le plus large.	14
1.7	Représentation des PBUs, SBUs, CBUs, et la maille élémentaire de la faujasite.	15
1.8	Représentation tridimensionnelle de la faujasite et la localisation des sites cationiques. . . . .	16
2.1	Schématisation des différentes contributions intramoléculaires où les atomes 1,2,3,4 sont représentés par des sphères colorées et les liaisons par des traits.	26
2.2	Représentation du potentiel de Morse pour différentes liaisons . . . . .	27
2.3	Représentation de l'angle de valence entre les atomes i, j et k. . . . .	28
2.4	Représentation conventionnelle de Neumann vue de 2 vers 3. . . . .	28
2.5	Représentation schématique du modèle <i>core-shell</i> pour un atome polarisable.	29
2.6	Représentation graphique du potentiel de Lennard-Jonnes. . . . .	31
2.7	Représentation schématique des conditions aux limites périodiques. . . . .	32
2.8	Représentation schématique de la décomposition des interactions électrosta- tiques par la méthode d'Ewald . . . . .	35
2.9	Représentation de l'énergie potentielle dans l'espace conformationnel à une dimension. . . . .	35
2.10	Organigramme qui présente les différentes étapes de la méthode de la descente du gradient. . . . .	36
2.11	Organigramme qui résume les étapes de la méthode du gradient conjugué. . .	37
2.12	Représentation schématique de la méthode de la descente du gradient et celle du gradient conjugué sur un plan bidimensionnel. . . . .	38
2.13	Organigramme de l'algorithme de Metropolis. . . . .	40
2.14	Représentation des domaines d'acceptation et du rejet de la nouvelle configu- ration j par rapport l'ancienne configuration i selon Markov. . . . .	41
2.15	Les pas Monte Carlo usuels dans l'ensemble NVT. . . . .	41
2.16	Principe d'une simulation du phénomène d'adsorption par la méthode MC dans l'ensemble grand-canonique. Une zéolithe en contact indirect avec un réservoir fictif, qui impose le potentiel chimique et la température en échangeant des particules et de l'énergie. . . . .	43
2.17	Représentation schématique des principaux pas MC dans l'ensemble de Gibbs.	44

2.18	Représentation de l'algorithme du Monte Carlo Configurationnelle Biaisé (CBMC), où une molécule d'hydrocarbure de type alcane est en train de croître dans les pores d'une zéolithe. Les flèches représentent les orientations possibles. . . . .	46
3.1	Représentation des différents sites cristallographiques. . . . .	60
3.2	Nature des espèces cationiques présentes dans la FAU échangée avec le lanthane . . . . .	61
3.3	Représentation de la coquille sphérique centrée sur la particule de référence.	67
3.4	Méthodologie suivie pour le calcul de l'énergie de la contribution $Y^{3+}-O^{FAU}$ .	68
3.5	Représentation de la distribution cationique obtenue par calculs MM et DFT.	70
3.6	Analyse de Murnaghan de l'énergie totale en fonction du volume pour la KX.	71
3.7	Occupation simultanée des sites I et I'. Les distances reportées sur la figure sont en Å. . . . .	71
3.8	Co-occupation simultanée des sites I et I' dans la KX. . . . .	72
3.9	RDFs extraites des calculs MC dans l'ensemble NVT des centres des prismes hexagonaux avec les différents cations $K^+$ . . . . .	73
3.10	a)-Décomposition de la RDF associée aux centres des prismes avec les cations $K(I')$ . b)-Illustration d'une co-occupation des sites Ia et I' voisins. c)-Illustration d'une occupation seul du site I' avec un site I vide. . . . .	74
3.11	a)-Représentation de la distance (en Å) entre le centre de prisme et un cation $K^+$ décalé d'un site I' vers II*. b)-Distance (en Å) entre des prismes avec des sites I' voisins vides et le plus proche cation $K^+$ occupant un site I'. . . . .	74
3.12	Diffractogrammes de la NaX initiale et de la KX finale. . . . .	75
3.13	Fit de Le Bail de la NaX initiale. Les parties à angles élevés des diagrammes de poudre ( $40-100^\circ$ ) sont agrandies d'un facteur 15. . . . .	76
3.14	Fit de Le Bail de la KX après l'échange. Les parties à angles élevés des diagrammes de poudre ( $40-100^\circ$ ) sont agrandies d'un facteur 11. . . . .	76
3.15	Excès d'énergie en fonction du pourcentage de variations du volume de la maille. . . . .	79
3.16	Distinction entre les 4 différents oxygènes de la charpente. . . . .	80
3.17	Excès d'énergie en fonction de (a) l'angle T-O-T moyen et (b) l'angle T-O <sub>4</sub> -T.	81
3.18	Détermination par modélisation de type Murnaghan de la distribution cationique la plus stable de la LaX(SII). . . . .	81
3.19	RDFs des centres des cages sodalites (CS) avec les différents cations dont les courbes sont représentés par différents couleurs telles que : la noire correspond à CS- $Y^{3+}$ , la rouge à CS-Na(I'), la verte à CS-Na(II), et la bleue à CS-Na(III+III'). . . . .	84
3.20	Représentation de l'analyse Murnaghan des résultats extraits par des fonctionnelles PBE-D2, PBE-D3 et vdW-OPTB86b. . . . .	86
3.21	Excès d'énergie en fonction du paramètre de maille par rapport au système le plus stable pour les 3 cas considérés. . . . .	87
3.22	Courbe d'énergie potentielle en fonction de la distance $Y^{3+}-O(FAU)$ extraite des calculs DFT avec la fonctionnelle vdW-OPTB86b. À droite de la courbe l'ensemble des positions Yttrium pour lesquelles l'énergie est calculée. . .	87
4.1	Nombre de molécules d'eau adsorbées dans faujasites cationiques de type X et Y mesuré à T=25°C et p/p <sub>0</sub> = 0,3. . . . .	96

4.2	Représentation graphique du modèle à 5 sites TIP5P. . . . .	99
4.3	À gauche : vue en perspective des structures optimisées par DFT de la zéolithe KX contenant une molécule de H <sub>2</sub> O, interagissant avec les cations K <sup>+</sup> sur le site cristallographique (a) I', (c) II et (e) III'. Les distances interatomiques sélectionnées sont données en angström (Å). À droite : représentations des isosurfaces de la différence de densité électronique (valeurs d'isosurfaces de ± 0,0035 e-/Å <sup>3</sup> ) induite par l'adsorption d'eau dans le KX, au voisinage de K <sup>+</sup> respectivement dans les sites cristallographiques (b) I', (d) II et (f) III'. L'isosurface grise (blanche) correspond à une diminution (augmentation) de la densité électronique. Les couleurs rouge, jaune, rose, violet et blanc correspondent respectivement aux éléments suivants : O, Si, Al, K et H. . .	105
4.4	Représentation des positions initiales et finales (après l'adsorption d'une molécule d'eau dans la cage sodalite) des cations K <sup>+</sup> dans la cage sodalite de la KX. . . . .	107
4.5	Isotherme d'adsorption de l'eau dans la KX extrait des calculs GEMC à T=303K. . . . .	108
4.6	Évolution de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction du nombre de molécules d'eau par maille. . . . .	109
4.7	Fonctions de distribution radiale pour les atomes H et O de la molécule d'eau avec les centres des cages α et β pour les différents taux d'hydratation. . . .	111
4.8	Fonctions de distribution radiale (trait plein) pour les interactions, K <sup>+</sup> (I') – O(H <sub>2</sub> O) (a), K <sup>+</sup> (II) – O(H <sub>2</sub> O) (b) K <sup>+</sup> (III+III')– O(H <sub>2</sub> O) (c) et n(r) est la coordination des cations K <sup>+</sup> par les molécules d'eau (ligne pointillée). (d) nombre de coordinations pour les différents cations en fonction de nombre de molécules de H <sub>2</sub> O par maille. . . . .	112
4.9	Fonctions de distribution radiale (trait plein) pour les interactions entre les atomes de la molécule d'eau pour différents taux d'hydratation. n(r) est la coordination de molécule d'eau par les autres molécules d'eau (ligne pointillée). 113	
4.10	Images de 2000 configurations superposées des molécules H <sub>2</sub> O adsorbées dans la KX, à des quantités respectives de (a) 20 H <sub>2</sub> O /maille, (b) 40 H <sub>2</sub> O /maille, (c) 80 H <sub>2</sub> O / maille, (d) 120 H <sub>2</sub> O / maille, (e) 160 H <sub>2</sub> O / maille et (f) 240 H <sub>2</sub> O / maille. Les sphères rouges, jaunes, roses, bleues et blanches correspondent respectivement aux atomes de O, Si, Al, K et H. Chaque position de l'atome d'oxygène des molécules d'eau adsorbées est représentée par un point gris. . . . .	114
4.11	Distribution des cations K <sup>+</sup> dans la charpente de la KX en fonction du nombre de molécules H <sub>2</sub> O par maille. . . . .	116

4.12	À gauche : vue de la structure LaX optimisée par DFT contenant une molécule de H <sub>2</sub> O, interagissant avec les cations La <sup>3+</sup> dans le site II' (a) (vue de la supercage), (c) (vue de la cage sodalite). Les distances interatomiques sélectionnées sont données en angström (Å). À droite : représentations des isosurfaces de différence de densité électronique (valeurs d'isosurfaces de ± 0,0035 e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ) induite par l'adsorption d'eau dans la LaX, au voisinage de La <sup>3+</sup> dans le site II'. L'isosurface grise (blanche) correspond à une diminution (augmentation) de la densité électronique. Les couleurs rouge, jaune, mauve, bleu et blanc correspondent respectivement aux éléments suivants : O, Si, Al, La et H. . . . .	118
4.13	Distinction entre les 4 différents atomes d'oxygène de la charpente FAU selon leur site cristallographique. . . . .	119
4.14	(a) : vue de la structure LaX optimisée par DFT contenant une molécule H <sub>2</sub> O, interagissant avec les cations La <sup>3+</sup> dans le site II (a) (vue de la supercage). Les distances interatomiques affichées sont données en angström (Å). (b) : représentations des isosurfaces de différence de charge (valeurs d'isosurfaces de ± 0,0035 e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ) induite par l'adsorption de l'eau dans la LaX, au voisinage de La <sup>3+</sup> dans le site II. L'isosurface grise (blanche) correspond à une diminution (augmentation) de la densité électronique. Les couleurs rouge, jaune, mauve, bleu et blanc correspondent respectivement aux éléments suivants : O, Si, Al, La et H. . . . .	120
4.15	À gauche : vue de la zéolithe LaX contenant une molécule H <sub>2</sub> O, interagissant avec les cations La <sup>3+</sup> dans le site I' (a) : vue de la supercage qui affiche les distances entre les cations La <sup>3+</sup> avec le groupement [OH] <sup>-</sup> , (c) : vue qui représente l'interaction de l'hydrogène du groupement [OH] <sup>-</sup> avec les atomes oxygène de la fenêtre 6MR, (e) : représentation du groupement hydroxyle formé par le proton H <sup>+</sup> et l'oxygène de la fenêtre 6MR. Les distances interatomiques affichées sont données en angström (Å). À droite : isosurfaces de différence de charge (valeurs d'isosurfaces de ± 0,0035 e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ) induite par l'adsorption d'eau dans la LaX, au voisinage du cation La <sup>3+</sup> en site I'. L'isosurface grise (blanche) correspond à une diminution (augmentation) de la densité électronique. Les couleurs rouge, jaune, mauve, bleu et blanc correspondent respectivement aux éléments suivants : O, Si, Al, La et H. . .	122
4.16	Représentation de la cage sodalite avec la molécule d'eau dissociée, ainsi que des positions initiales (sphères bleues) et finales (sphères mauves) des cations La <sup>3+</sup> . . . . .	123
4.17	Isothermes d'adsorption de l'eau dans la KX extrait des calculs GEMC (carrés remplis) et celle mesurée expérimentalement (carrés creux) à T=303K. . . .	125
4.18	Isothermes d'adsorption de la NaX, KX et LaX mesurées par manométrie à T=25°C et les faibles pressions sont représentées sur une échelle logarithmique.	125
4.19	Profil de perte de masse en (%) et sa dérivée (1/°C) en fonction de la température (°C). . . . .	126

5.1	Arrangement des molécules TCPs et de H <sub>2</sub> O dans une supercage de la FAU (Si/Al=250). (a) : Une molécule TCP par cage à une concentration d'équilibre de 4,6 μmol L <sup>-1</sup> . (b) : 2 molécules TCPs par cage à une concentration d'équilibre de 77,6 μmol L <sup>-1</sup> . (c) : 3 molécules TCPs par cage à une concentration d'équilibre de μmol L <sup>-1</sup> . . . . .	137
5.2	Représentation des régions visitées (points gris) par la molécule m-DCIB durant l'insertion dans la maille de la FAU LaX(SII). . . . .	142
5.3	À gauche : vue en perspective de la structures optimisée de la zéolithe KX contenant une molécule de l'o-DCIB, interagissant avec les cations K <sup>+</sup> dans le site III et III' et les oxygènes de la charpente (a), et avec les cations K <sup>+</sup> dans le site II, III et III' (c). Les distances interatomiques sélectionnées sont données en Angström (Å). Les flèches noires et vertes indiquent les liaisons hydrogène H <sub>DCIB</sub> -O <sub>FAU</sub> et l'interaction électrostatique K <sup>+</sup> -Cl <sub>DCIB</sub> respectivement. À droite : représentation graphique des isosurfaces de différence densité électronique (valeurs d'isosurfaces de ± 0,0035 e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ) induites par l'adsorption de o-DCIB dans la KX, au voisinage des cations K <sup>+</sup> dans la supercage. L'isosurface grise (blanche) correspond à une diminution (augmentation) de la densité électronique. Les couleurs rouge, jaune, rose, violet, blanc, gris et vert correspondent respectivement aux éléments suivants : O, Si, Al, K <sup>+</sup> , H, C et Cl. . . . .	144
5.4	À gauche : vue en perspective de la structure optimisée de la zéolithe KX contenant une molécule de la m-DCIB, interagissant avec les cations K <sup>+</sup> dans le site II et III' et les oxygènes de la charpente (a), et avec les cations K <sup>+</sup> dans le site III et III' (c). Les distances interatomiques sélectionnées sont données en Angström (Å). Les flèches noires et vertes indiquent les liaisons hydrogène H <sub>DCIB</sub> -O <sub>FAU</sub> et l'interaction électrostatique K <sup>+</sup> -Cl <sub>DCIB</sub> respectivement. À droite : représentations graphiques des isosurfaces de différence de densité électronique (valeurs d'isosurfaces de ± 0,0035 e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ) induites par l'adsorption de la m-DCIB dans la KX, au voisinage des cations K <sup>+</sup> dans la supercage. L'isosurface grise (blanche) correspond à une diminution (augmentation) de la densité électronique. Les couleurs rouge, jaune, rose, violet, blanc, gris et vert correspondent respectivement aux éléments suivants : O, Si, Al, K <sup>+</sup> , H, C et Cl. . . . .	145
5.5	Structures avec géométries optimisées de l'o-DCIB adsorbée dans une FAU purement silicique (a) et NaX (b) et de m-DCIB adsorbée au sein des FAU purement silicique (c) et NaX (d). Les couleurs rouge, jaune, rose, violet, vert, gris et blanc correspondent respectivement à O, Si, Al, Na, Cl, C et H. La supercage contenant la molécule d'adsorbat est surlignée en argent pour plus de clarté . . . . .	147
5.6	a) : Isothermes d'adsorption de m-DCIB a) et l'o-DCIB b) simulées à température ambiante (T=298,15K) dans la KX activée. b) : Configuration représentant les trois molécules de m-DCIB adsorbées dans la supercage de la FAU KX activée. c) : Configuration représentant les trois molécules de l'o-DCIB adsorbées dans la supercage de la FAU KX activée. . . . .	148

5.7	Fonctions de distribution radiale (RDFs) des cations dans les sites I (trait noir), I' (trait rouge), II (trait bleu) et III + III' (trait orange) avec les atomes de chlore des molécules de DCIB à faible, moyen et fort taux de DCIBs. . .	149
5.8	Fonctions de distribution radiale (RDFs) des atomes d'oxygène de la charpente avec les atomes d'hydrogène des DCIBs à faible, moyen et fort taux de DCIBs . . . . .	150
5.9	Isothermes d'adsorption des molécules o-DCIBs dans la KX activée (noir), et en présence de 8 (rouge), 20 (bleu), 40 (olive), 80 (orange) et 120 (magenta) molécules H <sub>2</sub> O simulées à température ambiante (T=298,15K) sur une échelle linéaire et logarithmique respectivement. . . . .	151
5.10	Isothermes d'adsorption des molécules m-DCIBs dans la KX activée (noir), et en présence de 8 (rouge), 20 (bleu), 40 (olive), 80 (orange) et 120 (magenta) molécules H <sub>2</sub> O simulées à température ambiante (T=298,15K) sur une échelle linéaire et logarithmique respectivement. . . . .	152
5.11	Capacités à saturation des DCIBs dans la KX activée et hydratée en fonction du nombre de molécules d'eau par supercage. . . . .	153
5.12	Fonctions de distribution radiale (RDFs) des cations dans les sites I (trait noir), I' (trait rouge), II (trait bleu) et III + III' (trait orange) avec les atomes Cl de la m-DCIB pour différents taux d'hydratation et un taux de DCIB de sept molécules par maille. . . . .	154
5.13	Fonctions de distribution radiale (RDFs) des cations dans les sites I (trait noir), I' (trait rouge), II (trait bleu) et III + III' (trait orange) avec les atomes Cl de l'o-DCIB pour différents taux d'hydratation. . . . .	155
5.14	Fonctions de distribution radiale (RDFs) des cations dans les sites I (trait noir), I' (trait rouge), II (trait bleu) et III + III' (trait orange) avec les atomes de carbone opposés aux atomes de chlore de l'o-DCIB pour différents taux d'hydratation. . . . .	157
5.15	Fonctions de distribution radiale (RDFs) des cations dans les sites I (trait noir), I' (trait rouge), II (trait bleu) et III + III' (trait orange) avec les atomes de carbone opposés aux atomes de chlore de la m-DCIB pour différents taux d'hydratation. . . . .	158
5.16	Fonctions de distribution radiale (RDFs) des cations dans les sites I (trait noir), I' (trait rouge), II (trait bleu) et III + III' (trait orange) avec les atomes d'oxygène de H <sub>2</sub> O en présence de 7 o-DCIBs. . . . .	159
5.17	Fonctions de distribution radiale (RDFs) des cations K <sup>+</sup> dans les sites I (trait noir), I' (trait rouge), II (trait bleu) et III + III' (trait orange) avec les atomes d'oxygène de H <sub>2</sub> O en présence de 7 m-DCIBs. . . . .	160
5.18	Fonctions de distribution radiale (RDFs) pour les interactions O(H <sub>2</sub> O)-H(H <sub>2</sub> O) en absence des molécules DCIBs, et en présence de 7 molécules DCIBs. . .	161
5.19	Fonctions de distribution radiale (RDFs) pour l'interaction entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène de la molécule d'eau avec les atomes de chlore et les hydrogènes des molécules DCIBs. a) : H(o-DCIB)-O(H <sub>2</sub> O), b) : H(m-DCIB)-O(H <sub>2</sub> O). c) : Cl(o-DCIB)-H(H <sub>2</sub> O) et d) Cl(m-DCIB)-O(H <sub>2</sub> O). . . . .	162

- 5.20 À gauche : vue en perspective de la structure optimisée de la zéolithe LaX(SII) contenant une molécule de l'o-DCIB, interagissant avec les oxygènes de la charpente (vue de supercage) (a), et avec les cations  $\text{La}^{3+}$  dans le site II (vue du côté) (c). Les distances interatomiques sélectionnées sont données en Angström (Å). À droite : représentations graphiques des isosurfaces de différence de densité électronique (valeurs d'isosurfaces de  $\pm 0,0035 \text{ e}^-/\text{Å}^3$ ) induites par l'adsorption de l'o-DCIB dans la LaX, au voisinage des cations  $\text{La}^{3+}$  dans la supercage. L'isosurface grise (blanche) correspond à une diminution (augmentation) de la densité électronique. Les couleurs rouge, jaune, rose, bleu, blanc, gris et vert correspondent respectivement aux éléments suivants : O, Si, Al,  $\text{La}^{3+}$ , H, C et Cl. . . . . 164
- 5.21 À gauche : vue en perspective de la structure optimisée de la zéolithe LaX(SI') contenant une molécule de l'o-DCIB, interagissant avec les oxygènes de la charpente (vue de supercage) (a). Les distances interatomiques sélectionnées sont données en Angström (Å). À droite : représentations graphiques des isosurfaces de différence de densité électronique (valeurs d'isosurfaces de  $\pm 0,0035 \text{ e}^-/\text{Å}^3$ ) induites par l'adsorption de l'o-DCIB dans la LaX. L'isosurface grise (blanche) correspond à une diminution (augmentation) de la densité électronique. Les couleurs rouge, jaune, rose, bleu, blanc, gris et vert correspondent respectivement aux éléments suivants : O, Si, Al,  $\text{La}^{3+}$ , H, C et Cl. . . . . 165
- 5.22 À gauche : vue en perspective de la structure optimisée de la zéolithe LaX(SII) contenant une molécule de la m-DCIB, interagissant avec les oxygènes de la charpente (vue de supercage) (a et c). Les distances interatomiques sélectionnées sont données en Angström (Å). À droite : représentations graphiques des isosurfaces de différence de la densité électronique (valeurs d'isosurfaces de  $\pm 0,0035 \text{ e}^-/\text{Å}^3$ ) induites par l'adsorption de la m-DCIB dans la LaX. L'isosurface grise (blanche) correspond à une diminution (augmentation) de la densité électronique. Les couleurs rouge, jaune, rose, bleu, blanc, gris et vert correspondent respectivement aux éléments suivants : O, Si, Al,  $\text{La}^{3+}$ , H, C et Cl. . . . . 166
- 5.23 À gauche : vue en perspective de la structure optimisée de la zéolithe LaX(SI') contenant une molécule de la m-DCIB, interagissant avec les oxygènes de la charpente (vue de supercage) (a et c). Les distances interatomiques sélectionnées sont données en Angström (Å). À droite : représentations graphiques des isosurfaces de différence de la densité électronique (valeurs d'isosurfaces de  $\pm 0,0035 \text{ e}^-/\text{Å}^3$ ) induites par l'adsorption de la m-DCIB dans la LaX. L'isosurface grise (blanche) correspond à une diminution (augmentation) de la densité électronique. Les couleurs rouge, jaune, rose, bleu, blanc, gris et vert correspondent respectivement aux éléments suivants : O, Si, Al,  $\text{La}^{3+}$ , H, C et Cl. . . . . 167



# Liste des tableaux

1.1	Exemples d'application de différentes zéolithes et leur description. . . . .	12
1.2	Différents types de la FAU en fonction du rapport Si/Al. . . . .	12
1.3	Les différents sites cristallographiques dans la faujasite. . . . .	15
1.4	La distribution des cations de sodium dans les sites cristallographiques de la faujasite selon le rapport Si/Al. . . . .	17
1.5	Quelques distributions cationiques dans les sites cristallographiques de la faujasite X et Y avec leurs références. . . . .	17
3.1	Positions atomiques (en coordonnées internes) selon le modèle de Zhu [30]. Les chiffres entre parenthèses représentent l'erreur standard en Å. $\tau$ et N représentent respectivement le taux d'occupation et le nombre d'atomes ou de cations par maille. . . . .	63
3.2	Distributions cationiques initiales des modèles LaX. . . . .	63
3.3	Positions atomiques x, y, et z du modèle la YNaX. Les chiffres entre parenthèses représentent l'erreur standard en Å. Les taux d'occupation et le nombre d'atomes ou de cations par maille sont donnés respectivement par $\tau$ et N. . . . .	64
3.4	Distributions cationiques initiales du modèle LaX. . . . .	64
3.5	Paramètres du champ de force employés en optimisation de géométrie classique. . . . .	65
3.6	Ensemble des charges électrostatiques portées par les différents constituants des systèmes étudiés. . . . .	66
3.7	Paramètres de Lennard-Jones( $\epsilon, \rho$ ) employés en MC. . . . .	67
3.8	Paramètres utilisés durant de l'échange cationique de la NaX avec $K^+$ , et $La^{3+}$ . . . . .	69
3.9	Distribution cationique optimale des cations $K^+$ dans la FAU activé. . . . .	69
3.10	Énergies totales des structures KX pour différents facteurs d'échelle après relaxation. . . . .	70
3.11	Aires des pics décomposés de la RDF associée aux centres des prismes avec les cations $K(I')$ . . . . .	73
3.12	Résultats de l'analyse chimique des zéolithes étudiées. . . . .	75
3.13	Énergies totales extraites par optimisation à volume constante pour les différentes structures de la LaX. . . . .	77
3.14	Excès d'énergie par rapport à la structure 31SII. . . . .	78
3.15	Variation du volume par rapport au volume initial de la maille et l'excès d'énergie par rapport à la structure 31SII, et les distributions cationiques finales. . . . .	79
3.16	Calcul des angles $T-O_n-T$ dans la LaX. . . . .	80
3.17	Paramètres de maille optimaux obtenus par DFT-D2. . . . .	82
3.18	Résultats de l'analyse chimique des zéolithes étudiées. . . . .	82
3.19	Distributions cationiques initiales de la YNaX. . . . .	83

3.20	Résultats des optimisations classique (MM) sur les deux modèles hypothétiques de départ. . . . .	83
3.21	Analyse énergétique des calculs DFT sur les deux modèles 1 et 2 en utilisant la fonctionnelle PBE corrigée avec D2 et D3. . . . .	84
3.22	Analyse énergétique des calculs DFT sur les deux modèles 1 et 2 en utilisant la fonctionnelle vdW-OPTB86b. . . . .	85
3.23	Analyse géométrique des calculs DFT sur les deux modèles 1 et 2 avec la fonctionnelle PBE corrigée avec D2 et D3. Le symbole d3 représente la distance (Y-O3); d2 : la distance (Y-O2); d : la distance moyenne (Y-O). . .	85
3.24	Analyse géométrique des calculs DFT sur les deux modèles 1 et 2 avec la fonctionnelle vdW-OPTB86b. . . . .	85
3.25	Paramètres de Lennard-Jones-Colomb extraits par intrapolation de l'énergie potentielle du couple $Y^{3+}$ - O(FAU). . . . .	87
4.1	Énergies d'adsorption d'une molécule $H_2O$ dans des FAU de type Y (Si/Al=47) échangées avec les cations alcalins, et avec leur dureté chimique. . . . .	97
4.2	Localisation des cations $K^+$ dans des FAU de type X et Y activées et hydratées. Les chiffres entre parenthèses représentent le nombre de cations dans les conditions anhydres. . . . .	97
4.3	Distribution cationique optimale des cations $K^+$ dans la FAU activée. . . . .	99
4.4	Distribution cationique optimale des cations $La^{3+}$ dans la FAU activée. . . . .	99
4.5	Paramètres de Lennard-Jones ( $\epsilon$ , $\sigma$ ) employés en MC. . . . .	100
4.6	Composition chimique des zéolithes étudiées expérimentalement. . . . .	103
4.7	Énergies d'adsorption (en eV et kJ/mol) de la molécule d'eau dans les différents sites cristallographiques de la KX. . . . .	104
4.8	Énergies de déformation de la KX et de la molécule $H_2O$ , et énergies d'interaction de la molécule d'eau avec la zéolithe pour les différents sites cristallographiques. . . . .	104
4.9	Angles T-O-T ( $^\circ$ ) et distances locaux T-O ( $\text{\AA}$ ) de la KX et de la molécule de $H_2O$ dans la cage sodalite avant ( $H_2O$ , KX) et après ( $KX+H_2O$ ) l'adsorption. Les distances moyennes sont indiquées par $\langle \rangle$ calculées autour du site d'adsorption. . . . .	106
4.10	Nombre moyen et pourcentage de molécules d'eau dans les cages $\alpha$ et $\beta$ . . . . .	110
4.11	Énergies d'adsorption (en kJ/mol et eV), énergie de déformation de la LaX(SII) avec la molécule $H_2O$ dans les cages $\alpha$ ou $\beta$ , énergie de déformation de la molécule d'eau et énergie d'interaction $H_2O$ -LaX. . . . .	117
4.12	Angles T-O-T ( $^\circ$ ) et les distances locaux T-O ( $\text{\AA}$ ) de la LaX et de la molécule de $H_2O$ dans la cage sodalite avant ( $H_2O$ , LaX(SII)) et après ( $LaX+H_2O$ ) l'adsorption. Les distances moyennes sont indiquées par $\langle \rangle$ calculées autour du site d'adsorption. . . . .	119
4.13	Angles T-O-T et distances T-O locaux de la LaX(SII) et de la molécule d' $H_2O$ dans la supercage avant ( $H_2O$ , LaX(SII)) et après ( $LaX+H_2O$ ) l'adsorption. Les distances moyennes sont indiquées par $\langle \rangle$ calculées autour du site d'adsorption. . . . .	119
4.14	Distance ( $\text{\AA}$ ) et angles ( $^\circ$ ) moyens calculés autour du site BAS. Les distances moyennes sont indiquées par $\langle \rangle$ calculées autour du site BAS. . . . .	121

5.1	Différents taux d'hydratation préparés dans la KX. . . . .	139
5.2	Distribution cationique optimale des cations $\text{La}^{3+}$ dans la FAU activée. . . .	139
5.3	Paramètres de Lennard-Jones( $\epsilon, \sigma$ ) employés en MC. . . . .	140
5.4	Énergies d'adsorption (en kJ/mol et eV), énergie de déformation de la KX avec les molécules de DCIB, énergie de déformation des molécules de DCIB et énergie d'interaction DCIB-KX. . . . .	146
5.5	Différents taux d'occupation de DCIB considérés lors des calculs MC. . . .	147
5.6	Énergies d'adsorption (en kJ/mol et eV), énergie de déformation de la LaX, énergie de déformation des molécules de DCIB, et énergie d'interaction DCIB-LaX. . . . .	163