

50376
1996
270

N° d'ordre

THESE

présentée à
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité : Spectroscopies et Réactivité des systèmes chimiques
Label Européen

par

Denis DUMONT
Ingénieur HEI

**Simulations de matériaux par dynamique moléculaire.
Spectres de vibration de zéolithes et polymères.**

**Molecular dynamics simulations of material.
Vibrational spectroscopy of zeolites and polymers.**

soutenue le 05 juillet 1996 devant la commission d'examen :



J.P. BONNELLE	Président
E. SPOHR	Rapporteur
J.P. RYCKAERT	Rapporteur
H. KESSLER	Rapporteur
C. BREMARD	Examineur
D. BOUGEARD	Examineur



Je dédie ce travail

à Laurence,

à la mémoire de mon père et de mon grand-père,

à ma mère, ma grand-mère,

ma soeur, ma nièce, Patrice,

à mes amis et proches.

REMERCIEMENTS

-oOo-

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de spectroscopie infrarouge et Raman de Lille (LASIR UPR 2631L) du CNRS dirigé par Monsieur J. CORSET, directeur de recherche. Une partie de ce travail a été effectuée à l'Institut für Polymerforschung à Dresde (Allemagne) dirigé par Monsieur Jacobasch.

Cette thèse a été dirigée par Monsieur D. BOUGEARD, directeur de recherche au CNRS. Je lui adresse ici mes remerciements pour m'avoir fait bénéficier de son expérience et de sa disponibilité.

Je remercie Monsieur J.P. BONNELLE, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je remercie Monsieur E. SPOHR, « privat-Dozent » (habilité à encadrer la recherche) de l'Université d'Ulm, Monsieur J.P. RYCKAERT, professeur à l'Université Libre de Bruxelles, et Monsieur H. KESSLER, directeur de recherche au Laboratoire de Matériaux Minéraux, d'avoir accepté de juger ce mémoire.

Je remercie Monsieur C. BREMARD, directeur de recherche au LASIR, d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie l'APAPE pour son soutien financier dans le cadre du programme PROCOPE (projet 94228) qui m'a permis de séjourner plus de trois mois à Dresde.

Je remercie l'OTAN pour son soutien financier dans le cadre du programme « High Technology » (projet crg 941422) qui m'a permis de me rendre à l'Université de Physique de Saint-Petersbourg.

Je remercie les membres de l'Institut für Polymerforschung (Fisch, Eckart, Roland and Steffen) ainsi que les membres de l'Université de Physique de Saint-Petersbourg (Kostya et Vladimir) pour leur amitié.

Enfin je tiens à remercier l'ensemble des personnels du laboratoire pour leur aide et leur bonne humeur et plus particulièrement Chantal, Gabrielle, Gaëlle, Jeanne, Laurence, Marielle, Nathalie, Philippe, Polo, Thierry ...

SOMMAIRE

INTRODUCTION	Page 1
I^{re} PARTIE GENERALITES	Page 6
CHAPITRE I STRUCTURE DES SYSTEMES ETUDIES	Page 7
I.1 UNE STRUCTURE EN CANAL : LA SILICALITE.	Page 8
I.2 UNE STRUCTURE EN PETITES CAGES : LE DODECASIL 3C.	Page 10
I.3 LA SODALITE ET LES ZEOLITHES COMPOSEES DE CAGES SODALITE	Page 11
I.3.a La sodalite	Page 11
I.3.b La zéolithe NaA	Page 12
I.3.c Les faujasites cubiques ou FAU	Page 14
Description du réseau	Page 14
Description des différentes structures utilisées	Page 15
I.3.d La faujasite hexagonale ou EMT	Page 17
I.4 STRUCTURES DES POLYMERES ETUDIES.	Page 19
I.4.a Le polyéthylène	Page 19
I.4.b Le polytétrafluoroéthylène	Page 19
I.4.c Le polydichlorophosphazène	Page 19
CHAPITRE II TECHNIQUES DE CALCUL	Page 23
II.1 POTENTIEL	Page 24
II.1.a Potentiel intramoléculaire	Page 24
II.2.b Potentiel intermoléculaire	Page 32
Forme des potentiels	Page 32
Potentiel translatif	Page 35
II.2 CALCULS DES TRAJECTOIRES ET DETAILS DES SIMULATIONS	Page 36
II.2.a Algorithme de Verlet	Page 36
II.2.b Schéma général de déroulement d'une simulation	Page 37
II.2.c Détails particuliers à chaque type de simulation	Page 39
Les zéolithes	Page 39
Les molécules adsorbées dans des zéolithes	Page 40
Les polymères	Page 40
II.3 TRAITEMENT DES DONNEES	Page 41
II.3.a Distribution de distances	Page 41
II.3.b La diffusion	Page 42
II.3.c Calcul des spectres de vibration	Page 43
II^{eme} PARTIE SIMULATION DES SPECTRES DE VIBRATION DE ZEOLITHES	Page 48
LES REGIONS CARACTERISTIQUES DES SPECTRES DE VIBRATION	Page 49
LES PARAMETRES DES POTENTIELS	Page 50
DETAILS DE SIMULATION	Page 51
CHAPITRE III LA FAUJASITE CUBIQUE Y	Page 53
III.1 COMPARAISON DES SPECTRES CALCULES ET EXPERIMENTAUX	Page 54
III.2 COMPARAISON DES SPECTRES CALCULES ENTRE EUX	Page 57
III.2.a Le réseau zéolithique	Page 57
III.2.b La dynamique des cations	Page 63
III.2.c Le désordre	Page 71
III.3 COMPARAISON DE L'EFFET DU RAPPORT SI/AL AVEC LES SPECTRES EXPERIMENTAUX	Page 72

CHAPITRE IV FAUJASITE HEXAGONALE EMT	Page 76
IV.1 COMPARAISON AVEC LES SPECTRES EXPERIMENTAUX DE LA FAUJASITE HEXAGONALE	Page 78
VI.1.a NaEMT	Page 84
IV.1.b KEMT	Page 85
IV.1.c EMT	Page 87
IV.1.d La dynamique des cations	Page 89
IV.2 COMPARAISON AVEC LES SPECTRES CALCULES DE LA FAUJASITE CUBIQUE	Page 92
IV.2.a faujasite silicique	Page 92
IV.2.b NaEMT et Na48Y	Page 93
IV.2.c Les cations	Page 97
IV.3 LES FENETRES.	Page 98
IV.3.a les fenêtres du canal	Page 100
IV.3.b les fenêtres des cages moyennes	Page 102
III^{ème} PARTIE SIMULATIONS DES MOLECULES ADSORBEES DANS DES ZEOLITHES	Page 107
CHAPITRE V MOLECULAR DYNAMICS CALCULATION OF THE VIBRATIONAL SPECTRA OF HYDROCARBONS ADSORBED IN SILICALITE AND ZEOLITE A	Page 110
1. Introduction	Page 111
2. Computational procedure	Page 111
2.1. Molecular dynamics	Page 111
2.2. Calculation of the spectra	Page 112
2.3. Structural data	Page 113
2.4. Potential	Page 114
3. Results	Page 117
4. Conclusions	Page 118
CHAPITRE VI MOLECULAR DYNAMICS CALCULATION OF THE VIBRATIONAL SPECTRA OF HYDROCARBONS ADSORBED IN SILICALITE	Page 119
1. Introduction	Page 120
2. Computational procedure	Page 121
2.1. Molecular dynamic	Page 121
2.2. Calculation of the spectra	Page 121
2.3. Structural data	Page 122
2.4. Potential	Page 123
3. Results	Page 123
4. Conclusions	Page 130
Appendix	Page 130
CHAPITRE VII MOLECULAR DYNAMICS STUDY OF HYDROCARBONS ADSORBED IN SILICALITE	Page 132
Model and computational procedure	Page 133
Structural data	Page 133
Molecular dynamics	Page 134
Results and discussion	Page 134
Molecular structural parameters	Page 134
Adsorbate-adsorbate interactions	Page 134
Interaction between adsorbates and framework	Page 134
Molecular diffusion	Page 135

CHAPITRE VIII A MOLECULAR DYNAMICAL STUDY OF METHANE ENCAPSULATED IN DODECASIL 3C	Page 139
VIII.1 COMPUTATIONAL PROCEDURE, STRUCTURE AND MODEL	Page 141
VIII.1.a Molecular dynamics	Page 141
VIII.1.b Structure	Page 142
VIII.1.c Potential	Page 143
VIII.2 RESULT AND DISCUSSION	Page 145
VIII.2.a Structural information	Page 145
Distances between centers of mass of methane	Page 145
Distances between oxygen and center of mass of methane	Page 146
VIII.2.b Intramolecular spectra	Page 150
VIII.2.c Intermolecular modes	Page 152
CHAPITRE IX SIMULATION DE SPECTRES DE VIBRATION DE MOLECULES ADSORBEES DANS DES ZEOLITHES ALUMINEES	Page 159
IX.1 LE METHANE DANS LA ZEOLITHE NaA	Page 160
IX.2 L'HEXACARBONYLE DE MOLYBDENE DANS LA ZEOLITHE KY	Page 162
IV^{ème} PARTIE SIMULATIONS DES SPECTRES DE VIBRATIONS DE POLYMERE	Page 168
CHAPITRE X SIMULATION OF VIBRATIONAL SPECTRA OF POLYMERS	Page 170
X.1 STRUCTURAL DATA AND METHODS OF CALCULATION	Page 173
X.1.a Computational procedure	Page 173
X.1.b Structural data	Page 174
Polyethylene	Page 174
Polytetrafluoroethylene	Page 175
X.1.c Potential	Page 175
The intermolecular potential	Page 175
The intramolecular potential	Page 175
X.2 RESULTS AND DISCUSSION	Page 177
X.2.a Infrared and Raman spectra of PE	Page 177
X.2.b Infrared and Raman spectra of PTFE	Page 179
CHAPITRE XI LE POLYDICHLOROPHOSHAZENE	Page 189
XI.1 STRUCTURE ET METHODES	Page 190
XI.1.a Structure	Page 190
XI.1.b Procédures de calcul	Page 193
XI.1.c Potentiels	Page 195
Potentiel intermoléculaire	Page 195
Potentiel intramoléculaire	Page 196
XI.2 RESULTATS ET DISCUSSION	Page 196
XI.2.a Etude des conformations	Page 197
XI.2.b Etude d'un polymère sous contrainte	Page 204
CONCLUSION	Page 214
SUMMARY	Page 220

INTRODUCTION

Le terme matériau rassemble une très large gamme de composés d'origine tant naturelle que synthétique. Ces composés ont de nombreuses applications dans différents domaines aussi bien industriels que domestiques. Parmi ceux-ci, on peut relever le développement industriel tout particulier des aluminosilicates poreux et des polymères.

Ces composés ayant une structure complexe, la caractérisation et l'étude microscopique de la dynamique de ces systèmes est nécessaire afin de mieux comprendre leurs propriétés. Parmi les méthodes qui permettent ces études, la spectroscopie de vibration et la diffusion inélastique de neutron sont souvent utilisées. Cependant ces structures complexes et les désordres qu'elles contiennent rendent difficile l'interprétation de leurs spectres de vibration.

Afin de faciliter ces interprétations il est tentant d'utiliser l'outil informatique pour simuler les spectres générés par ces systèmes. La taille des systèmes et leur complexité empêchent l'utilisation de calculs quantiques. Par contre les techniques de dynamique moléculaire donnent accès à la dynamique de ces systèmes moléculaires avec un formalisme relativement simple à mettre en oeuvre. Par des traitements statistiques des données, ces techniques permettent le calcul des propriétés vibrationnelles des matériaux en plus de leurs données structurales.

Dans cette étude de faisabilité, les modèles utilisés sont appliqués à des formes simples des deux familles de matériaux : les zéolithes qui ont une structure microporeuse et les polymères linéaires.

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés. L'enchaînement tridimensionnel des tétraèdres TO_4 , où T peut être un atome de silicium ou un atome d'aluminium, confère à ces

cristaux des structures en cages et canaux de dimensions moléculaires. Cette structure microporeuse leur permet d'adsorber des molécules dans les interstices de leur réseau.

Il existe un grand nombre de types de zéolithes diverses tant par leur composition que par leur structure. De plus, le nombre d'atomes d'aluminium inclus dans le réseau et le type des cations, qui viennent compenser les charges négatives portées par les atomes d'aluminium en coordinence tétraédrique, peuvent être considérés comme des paramètres sur lesquels on peut jouer de façon à modifier les propriétés physico-chimiques de la zéolithe. Ces réseaux cristallins sont complexes. Ils peuvent comporter plus de 500 atomes par maille et de plus les atomes d'aluminium et les cations se répartissent dans la structure de façon désordonnée.

Les applications des zéolithes sont aussi nombreuses que variées. Parmi les nombreuses zéolithes connues, les utilisations industrielles et domestiques concernent principalement les zéolithes synthétiques de type ZSM-5, A et Y. Les zéolithes à petits pores (ZSM-5, A) sont surtout utilisées comme tamis moléculaires pour la déshydratation, la purification et la séparation des mélanges gazeux. Celles à larges pores et notamment la faujasite Y, qui peuvent adsorber les hydrocarbures, le sont dans les procédés catalytiques de la pétrochimie.

Les polymères sont des macromolécules composées par la répétition d'une unité de base. L'arrangement linéaire ou réticulé de ces unités confère à ces matériaux des propriétés intéressantes au niveau industriel. Leurs propriétés d'adhérence et leur résistance sont mises à profit pour les revêtements tandis que les emballages utilisent leur inertie chimique et plasticité thermique. Pour accroître le catalogue de leurs applications, il est possible de greffer sur la chaîne polymérique des fonctions qui leur confèrent de nouvelles propriétés. Le même résultat peut être obtenu par inclusion de composés chimiques entre les chaînes.

Dans ce travail, nous avons tenté de simuler les spectres de vibration infrarouge et Raman de ces deux types de matériaux très différents que nous venons de présenter à partir de calculs de dynamique moléculaire dont les bases sont précisées dans la première partie. Outre le test de faisabilité que ce travail fournissait, il était intéressant de voir les corrélations pouvant exister entre les spectres et les processus dynamiques microscopiques ainsi que la dépendance existant entre le potentiel et les grandeurs physico-chimiques. Enfin il était intéressant d'essayer de mettre en évidence l'applicabilité d'un potentiel à des grandeurs caractéristiques de plusieurs échelles de temps de la vibration (femtoseconde) à la diffusion (picoseconde).

Cette technique a été appliquée à l'étude des propriétés vibrationnelles des réseaux des zéolithes de type faujasite cubique et hexagonale en vue de comprendre au niveau microscopique la dynamique du réseau et en particulier celle des ouvertures des fenêtres contrôlant la diffusion des molécules adsorbées ainsi que celle des cations présents dans la structure. Ces deux zéolithes ont été choisies car elles correspondent à des arrangements différents des mêmes unités de base et on peut en espérer une meilleure compréhension des spectres à différentes échelles dans ces matériaux (deuxième partie).

Nous avons ensuite étudié l'effet de ces réseaux zéolithiques sur les molécules qui y sont adsorbées par l'observation de leurs spectres de vibration. De plus nous avons suivi au niveau microscopique la localisation et les déplacements de ces molécules afin d'avoir accès aux phénomènes de diffusion de celles-ci dans les réseaux des zéolithes (troisième partie). Le choix des molécules adsorbées a été guidé d'une part par l'existence de données expérimentales de référence ($\text{Mo}(\text{CO})_6$ dans la faujasite Y), d'autre part par le désir de suivre l'influence de la taille et de la forme des molécules (méthane, éthane, éthène, éthyne et propane dans la silicalite) ou de la structure de la zéolithe (méthane dans la silicalite, la zéolite A et le dodecasil 3C) sur l'interaction.

Enfin nous avons appliqué les méthodes de calcul de dynamique moléculaire à des polymères linéaires simples tels que le polyéthylène, le polytétrafluoroéthylène et le polydichlorophosphazène afin d'étudier les relations entre les conformations des squelettes de ces polymères et leurs spectres de vibration. Le polydichlorophosphazène a enfin donné lieu à une étude des modifications spectrales d'un polymère soumis à des contraintes longitudinales (quatrième partie).

I^{ère} PARTIE

GENERALITES

CHAPITRE I

STRUCTURE DES SYSTEMES ETUDIES

I.1 UNE STRUCTURE EN CANAL : LA SILICALITE.

La silicalite [1,2] est la forme purement silicique de la zéolithe ZSM-5 de composition $\text{Si}_{96}\text{O}_{192}$ (ZSM-5 a un rapport silicium sur aluminium égal à 86, ces deux structures sont donc très proches). La structure de cette zéolithe synthétique n'est pas rencontrée dans les zéolithes naturelles. La représentation de la structure de cette zéolithe est représentée dans la figure 1. La cellule cristallographique est orthorhombique et correspond au groupe d'espace Pnma [1]. Les paramètres de maille sont $a=20,02 \text{ \AA} \pm 0,01$, $b=19,92 \text{ \AA} \pm 0,01$ et $c=13,42 \text{ \AA} \pm 0,01$. Les tétraèdres SiO_4 forment des briques élémentaires (figure 1 a) constituées de douze atomes de silicium assemblés en une paire d'anneaux pentagonaux reliés ensemble par un anneau carré.

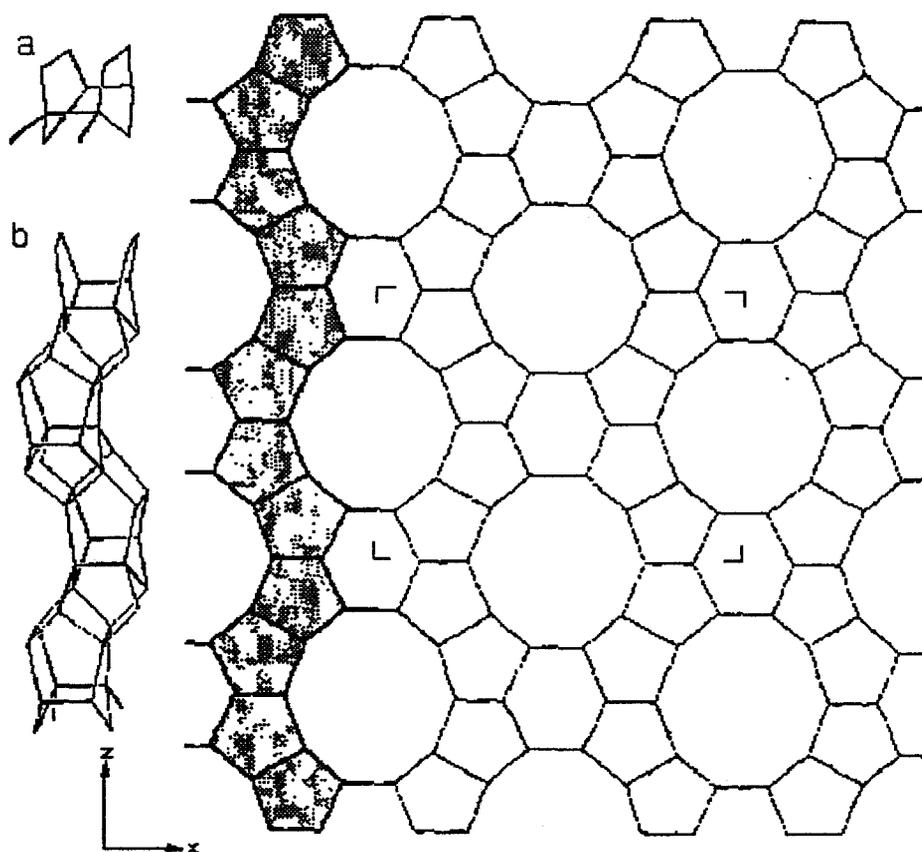


Figure 1 : Représentation de la silicalite. a: unité de base, b: enchaînement axial de ces unités. La partie encadrée correspond à une maille cristallographique.

Ces éléments s'arrangent en chaînes juxtaposées (figure 1 b) de façon à former deux sortes de canaux perpendiculaires dans les directions cristallographiques [100] et [010]. La présence d'un centre d'inversion ou d'un miroir lors de cette juxtaposition permet la création de ZSM-5 et de ZSM-11. Dans ZSM-5, le centre de symétrie situé au centre du canal de direction [010] fait du canal de direction [100] une suite de chicanes. Ces canaux tridimensionnels (figure 2) sont constitués par une suite d'anneaux de dix atomes de silicium. Le canal parallèle à [010] (figure 2 a), appelé canal direct, est rectiligne et a une forme elliptique de petit et grand diamètres 5,4 et 5,6 Å respectivement avec un rayon de van der Waals de 1,35 Å pour l'atome d'oxygène. Croisant ces canaux, dans la direction [100], les canaux dits sinusoïdaux (figure 2 b) ont une forme elliptique de petit et grand diamètres 5,1 et 5,5 Å. Des molécules, d'une taille allant jusqu'à l'orthoxyène, le métaxyène et le 1,2,4-triméthylbenzène, peuvent diffuser dans ces canaux. La différence de taille et de configuration des deux canaux impliquent des disparités dans le comportement des molécules adsorbées.

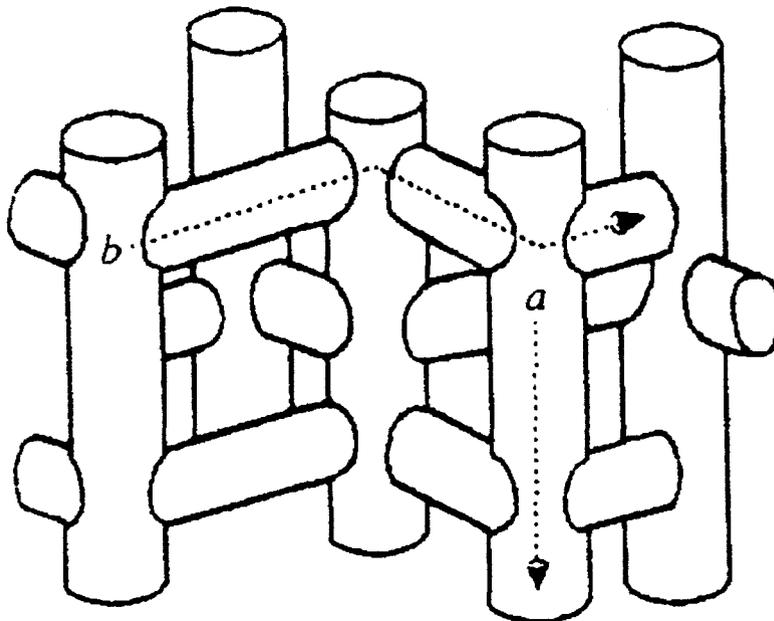


Figure 2 : Les canaux de la silicalite. a : le canal direct, b : le canal sinusoïdal.

I.2 UNE STRUCTURE EN PETITES CAGES : LE DODECASIL 3C.

Les dodecasils [3] avec la mélanophrogite sont les membres principaux de la famille des clathrasils, les clathrates purement siliciques. Les clathrasiles sont, comme les zéolithes, des tectosilicates poreux avec une structure de cage dans lesquelles sont piégées de petites molécules lors de la synthèse. Les fenêtres reliant les cages entre elles sont trop petites pour que les molécules puissent en sortir. Mais les dimensions des cages permettent pourtant des mouvements aux molécules capturées. Ces molécules piégées ainsi que la structure purement silicique du réseau distinguent les clathrasiles des zéolithes. Le dodecasil 3C (D3C) [4-6] synthétique (figure 3), forme purement silicique de la zéolithe ZSM-49, est cubique.

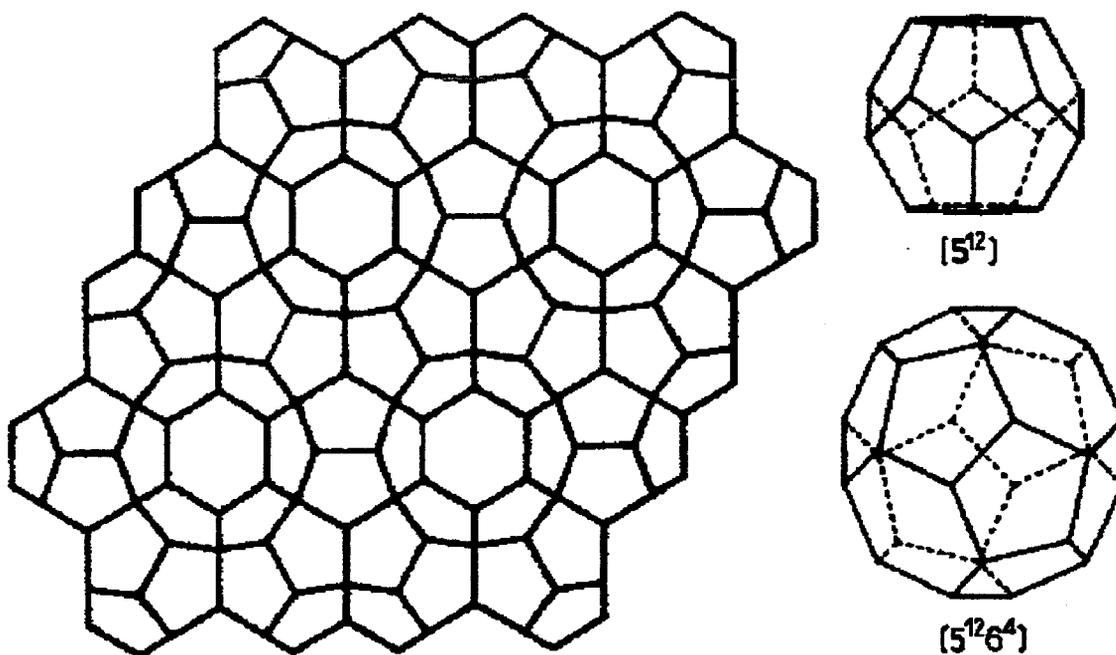


Figure 3 : Le dodecasil 3C et ses deux types de cages

Sa formule est $136\text{SiO}_2 \cdot 16\text{M}^{12} \cdot 8\text{M}^{16}$ où M représente les molécules présentes lors de la synthèse. Cette structure appartient au groupe d'espace $\text{Fd}3\text{m}$ [7] avec un paramètre de maille $a=19,40 \text{ \AA}$. Les tétraèdres SiO_4 s'assemblent en dodécaèdres formés de douze anneaux

pentagonaux ; ces cages sont appelées cages $[5^{12}]$. Celles-ci sont interconnectées en une couche pseudo-hexagonale. En empilant ces couches de façon à obtenir une structure cubique (suivant un motif ABCABC) on obtient le dodecasil 3C. La conséquence de cet empilement est la création d'une cage supplémentaire consistant en douze anneaux pentagonaux et quatre anneaux hexagonaux : la cage $[5^{12}6^4]$.

Les diamètres libres des cages $[5^{12}]$ et $[5^{12}6^4]$ sont respectivement de 5,5 et 7,5 Å. Lors de la synthèse, ces cages sont normalement créées par la présence de deux sortes de molécules de constructions : par exemple pour M^{12} du méthane et pour M^{16} la triméthylamine. Ces molécules, une fois le réseau constitué, ne peuvent être ôtées que par décomposition thermique. Récemment H. Gies [8] a synthétisé ce composé à partir du méthane comme seule molécule bâtisseuse.

I.3 LA SODALITE ET LES ZEOLITHES COMPOSEES DE CAGES SODALITE

I.3.a La sodalite

La sodalite [9] est un exemple d'un autre arrangement des tétraèdres SiO_4 formant des cages. Ces dernières, appelées blocs sodalite, sont des cuboctaèdres composés de six anneaux carrés et de huit anneaux hexagonaux. Dans la structure de la sodalite, ces blocs se partagent les anneaux carrés pour créer un réseau cubique simple. Le groupe d'espace de cette structure est $Im\bar{3}m$ avec un paramètre de maille de 8,83Å. L'empilement en forme de cube de huit de ces blocs par leurs faces carrées génère une nouvelle cage sodalite au centre de ces cages.

Les blocs sodalite sont les briques élémentaires d'une grande famille de zéolithes ayant de multiples utilisations (figure 4). On peut à partir de ces blocs, en les connectant de différentes manières, générer la zéolithe A, la faujasite cubique ou Y et la faujasite hexagonale ou EMT.

Ainsi dans la zéolithe A, les blocs sodalite sont réunis par des prismes à faces carrées, tandis que dans les deux faujasites ils le sont par des prismes à faces hexagonales.

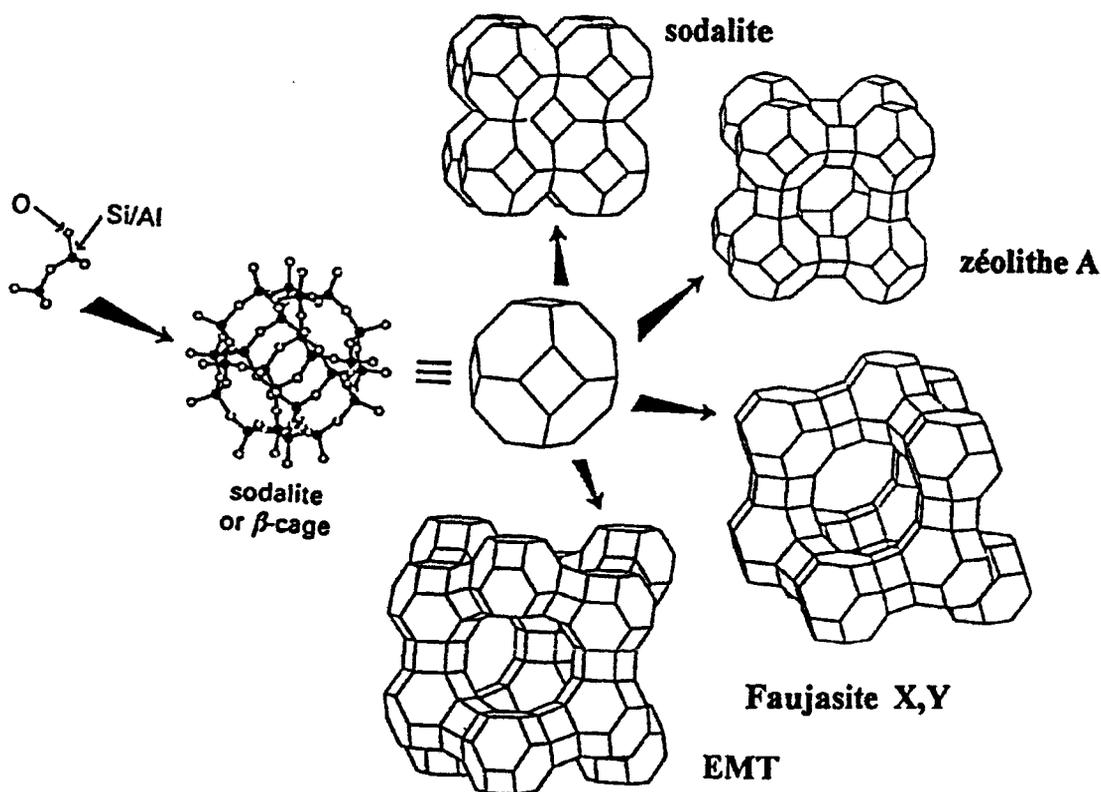


Figure 4 : Le bloc sodalite et les zéolithes bâties à partir de ces blocs

I.3.b La zéolithe NaA

La zéolithe NaA [10,11], appelée aussi ZK4, est un aluminosilicate de formule $\text{Na}_{96}\text{Si}_{196}\text{Al}_{96}\text{O}_{384}$ (figure 5). L'alternance d'atomes d'aluminium et de silicium est régulière et satisfait la règle de Loewenstein. La charge des atomes d'aluminium en coordination tétraédrique étant négative, des cations sont présents dans la structure afin de rétablir l'électroneutralité de la zéolithe. La zéolithe A est constituée d'un empilement tridimensionnel des blocs sodalite connectés les uns aux autres par des cubes dont les arêtes sont formés par des ponts T-O-T, l'atome T pouvant être de type silicium ou aluminium. Ces cubes prenant comme bases les faces carrées de la sodalite sont appelés D4R («double 4-ring») ou prismes carrés. Les blocs sodalite ou cages β

conduisent à l'existence de cages plus vastes appelées cages α séparées par des anneaux octogonaux appelés fenêtres. La structure de la zéolithe appartient au groupe d'espace $Fm3c$ avec un paramètre de maille $a = 24,555 \text{ \AA}$ [10].

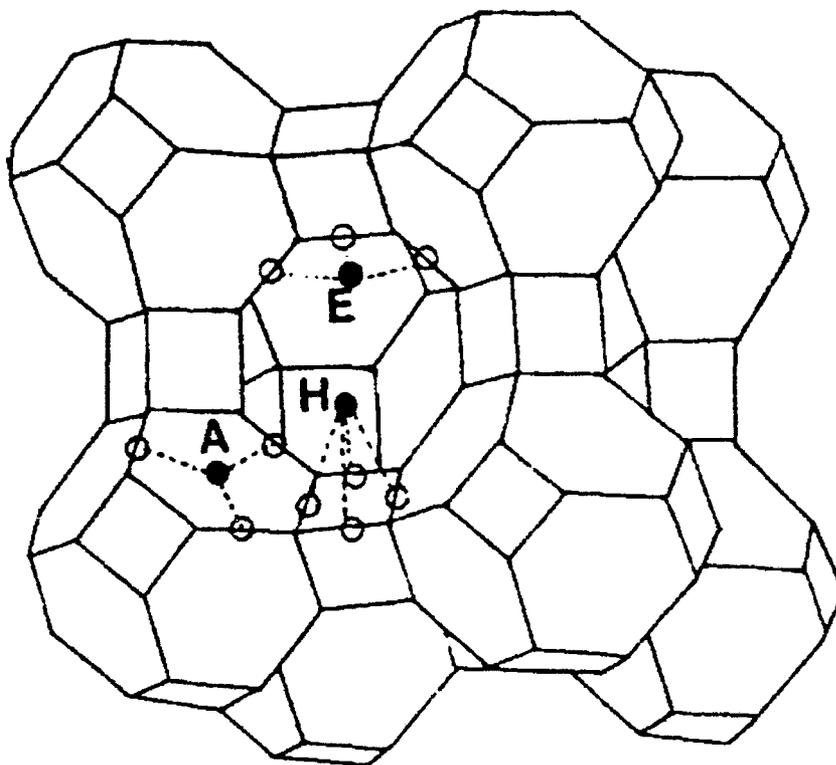


Figure 5 : La zéolithe A et les positions des cations dans la structure.

Les cations sont localisés dans trois sites (figure 5) :

- Le site 1 ou A se trouve dans les anneaux hexagonaux à l'intérieur des blocs sodalite (64 positions par maille).
- Le site 2 ou E est légèrement excentré dans les fenêtres des cages α (96 positions par maille).
- Le site 3 ou H est au-dessus des faces des D4R (96 positions par maille).

Un désordre intervient dans l'occupation de ces divers sites : 256 sites sont disponibles pour 96 cations. Les données cristallographiques nous indiquent les taux d'occupation de ces sites : les

sites A sont occupés à 97% soit presque totalement occupés, les sites E à 25% soit un cation par fenêtre et les sites H à 6-8%.

I.3.c Les faujasites cubiques ou FAU

Description du réseau

Ces zéolithes [12-16] sont des aluminosilicates comportant un nombre variable d'atomes d'aluminium par maille. Les charges négatives dues à la présence d'aluminium en coordinence tétraédrique sont compensées par des cations de façon à assurer l'électroneutralité de la zéolithe. De formule générale $C_xSi_{192-x}Al_xO_{384}$, avec C un cation monovalent, la faujasite cubique ou zéolithe Y est un empilement tridimensionnel de blocs sodalite connectés entre eux par des doubles anneaux hexagonaux appelés D6R (double 6-ring) ou prismes hexagonaux. Ces blocs sodalite sont placés de façon à obtenir une forme cubique correspondant à une succession de couche ABCABC. Ces blocs arrangés en tétraèdres définissent des cages, appelées supercages, séparées par des fenêtres composées de douze atomes T. Une supercage comporte quatre fenêtres donnant accès aux quatre supercages voisines. Le diamètre libre de la cage est de 9,2 Å, celui de la fenêtre de 7,5Å [14]. La structure de la faujasite qui appartient au groupe d'espace Fd3m est présentée dans la partie gauche de la figure 6.

Les cations, lorsqu'ils sont localisés, ont trois sites préférentiels :

- Le site I se trouve au centre du prisme hexagonal (16 positions par maille)
- Le site I' est localisé dans la cage sodalite en face de la fenêtre du prisme hexagonal (32 positions par maille)
- Le site II se trouve dans la supercage en face de la fenêtre hexagonale du bloc sodalite (32 positions par maille)

Les positions de ces sites cationiques sont arrangées de façon tétraédrique et contrairement aux sites de la zéolithe A, aucun des sites de la faujasite n'est localisé dans une fenêtre.

Le nombre total de cations et la population de chaque site varient selon le rapport du nombre d'atome de silicium sur celui d'aluminium contenu dans l'échantillon.

Description des différentes structures utilisées

Cette zéolithe a pu être synthétisée avec divers rapport Si/Al et des cations de nature différente.

Nous avons choisi pour cette étude les structures connues dans la littérature de ces différentes zéolithes. Elles peuvent classer en deux séries de rapport Si/Al contenant des cations sodium et potassium.

La première série de zéolithes Y [12, 13] comporte des ions sodium. Nous possédons les structures avec des rapports des nombres d'atomes de silicium sur ceux d'aluminium (rapports Si/Al) élevés : de 21 à 4,8.

La deuxième série, comportant des cations potassium, a des rapports plus bas : de 3 à 1,8 [12, 15, 16].

La structure cristalline des zéolithes contient des cations délocalisés, leur proportion parmi l'ensemble des cations croît avec l'augmentation du nombre total de cations. Or, pour nos simulations nous devons localiser les cations dans des positions initiales. Tout en conservant les rapports des populations des divers sites nous avons distribué tous les cations dans les sites connus.

Les populations des différents sites de la faujasite rassemblées dans le tableau 1 correspondent aux populations utilisées dans la simulation.

Le tableau 2 rassemble les données structurales des zéolithes étudiées.

Nombre de cations et répartition dans les sites

	a (Å)	Rapport Si/Al	total	Site I	Site I'	Site II
NaHY21 ^a	24,257	21	9	0	4	5
NaHY10 ^a	24,283	10	18	1	6	11
NaHY6 ^a	24,317	6	28	2	9	17
NaECR32 ^a	24,596	5	32	3	9	20
NaLZ210 ^a	24,586	4,8	33	3	12	18
Na48Y ^b	25,018	3	48	16	-	32
Na16K32Y ^b	25,018	3	48	16	-	32
KF48 ^c	24,776	3	48	7	14	27
KF54 ^c	24,896	2,6	54	6	19	29
KF69 ^c	24,973	1,8	69	11	27	31

Tableau 1 : Paramètre de maille, rapport Si/Al et répartition des cations dans les différents sites. a : Réf. 13, b : Réf. 12, c : Réf. 16.

	Liaison T-O (Å)			Angle T-O-T (°)			Angle O-T-O (°)		
	moyen	min.	max.	moyen	min.	max.	moyen	min.	max.
NaHY21 ^a	1,61	1,59	1,62	142	137	150	109	107	113
NaHY10 ^a	1,61	1,57	1,66	144	141	149	109	106	113
NaHY6 ^a	1,62	1,57	1,68	144	139	150	109	105	113
NaECR32 ^a	1,63	1,60	1,65	141	135	147	109	105	114
NaLZ210 ^a	1,66	1,63	1,68	136	127	142	109	100	119
KF48 ^b	1,64	1,62	1,65	143	138	155	109	103	115
KF54 ^b	1,64	1,63	1,67	144	140	149	109	105	112
KF69 ^b	1,66	1,63	1,67	143	137	153	109	104	113

Tableau 2 : Données structurales des zéolithes. a : Réf. 13, b : Réf. 16.

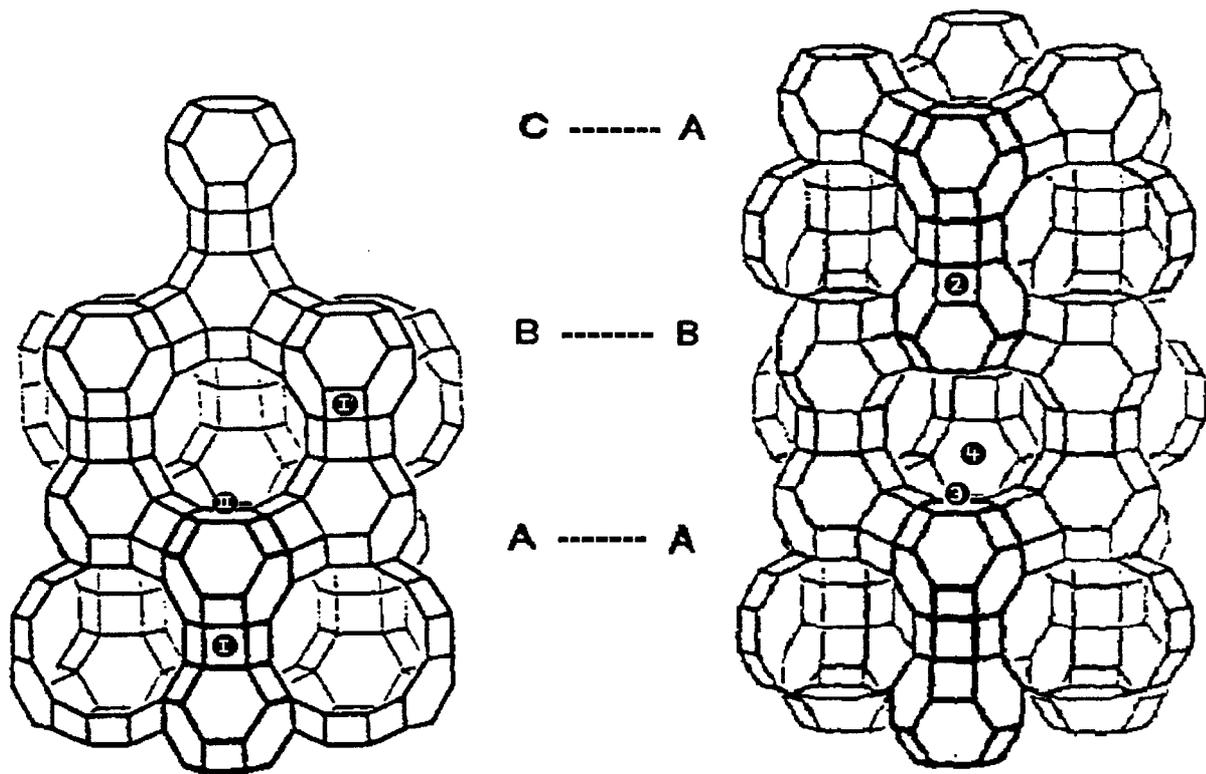


Figure 6 : Les faujasites cubique et hexagonale.

I.3.d La faujasite hexagonale ou EMT

Comme dans la faujasite cubique, les blocs sodalite de la faujasite hexagonale [17,18] sont connectés entre eux par des blocs D6R. La succession des couches étant ABAB, on obtient une structure hexagonale présentée dans la partie droite de la figure 6. Les blocs sodalite définissent des cages connectées à des cages plus grandes par des fenêtres elliptiques composées de douze atomes T de petit et grand diamètres respectivement 6,5 et 9,5 Å. Ces grandes cages, de diamètre interne 13 Å, s'alignent pour former une sorte de canal parallèle à la direction [001]. Les fenêtres circulaires entre les cages formant le canal, composé de douze atomes T, ont pour diamètre libre 7,8 Å. Les cages moyennes ont un diamètre interne maximal de 11Å. Leurs fenêtres ne donnent accès qu'à trois supercages, tandis que les supercages ont des fenêtres vers trois cages moyennes et deux supercages. Il n'existe dans la littérature, pour cette zéolithe, que la structure de composition $\text{Na}_{20}\text{Si}_{76}\text{Al}_{20}\text{O}_{192}$. La structure hexagonale de

cette zéolithe appartient au groupe d'espace $P6_3/mmc$ de paramètres de maille $a=17,3864$ et $c=28,3459\text{Å}$ [17].

Les cations se répartissent dans six sites lors de la synthèse de la zéolithe qui se réalise à partir d'un éther couronne comme molécule bâtisseuse. Nous avons utilisé la forme calcinée de la zéolithe dans laquelle cette molécule a été éliminée. Seuls trois sites (les sites 2, 3 et 4 de la structure de Baerlocher et al. [18]) sont occupés dans la forme calcinée (tableau 3). Ces sites correspondent aux sites I' et II de la faujasite cubique :

- le site 2 est situé à l'intérieur des cages sodalite en face des prismes hexagonaux et correspond au site I'a de la faujasite cubique. On dénombre 12 positions.
- le site 3 est situé à l'intérieur des cages moyennes en face des anneaux hexagonaux au sommet des cages sodalite et correspond au site IIb de la faujasite cubique. On dénombre 4 positions.
- le site 4 est situé à l'intérieur des larges cages en face des anneaux hexagonaux des cages sodalite et correspond au site IIa de la faujasite cubique. On dénombre 12 positions.

Le site I correspondant au centre des prismes hexagonaux est inoccupé.

	Nombre de cations et répartition dans les sites						
	a (Å)	c (Å)	Rapport Si/Al	total	Site 2	Site 3	Site 4
Na ₂₀ EMT	17,3741	28,3646	3,8	20	3	7	10

Tableau 3 : Paramètre de maille, rapport Si/Al et répartition des cations dans les différents sites.

Les valeurs moyennes des longueurs de liaisons T-O et des angles O-T-O et T-O-T, T étant un atome de silicium ou d'aluminium, sont respectivement 1,64 Å, 109° et 141°.

I.4 STRUCTURES DES POLYMERES ETUDIES.

I.4.a Le polyéthylène

Le polyéthylène [19] qui est formé d'une succession uniaxiale d'unités $-(CH_2-CH_2)-$ a une structure tétraédrique avec des longueurs standards de liaisons (C-C : 1,53 Å, C-H : 1,093 Å). Tous les atomes de carbone d'une chaîne sont situés dans un plan. La symétrie du polyéthylène cristallin correspond au groupe de symétrie D_{2h} ($a=7,40$ Å, $b=4,93$ Å et $c=2,53$ Å).

I.4.b Le polytétrafluoroéthylène

Le polytétrafluoroéthylène [20] qui est formé d'une succession uniaxiale d'unités $-(CF_2-CF_2)-$ a lui aussi une structure tétraédrique avec des longueurs respectivement de 1,57 Å et 1,37 Å pour les liaisons C-C et C-H. A température ambiante, le squelette carboné forme une hélice correspondant à un groupe de symétrie $D(14\pi/15)$. La maille contenant quinze groupes $-(CF_2)-$ a pour dimensions $a=b=5,66$ Å et $c=19,5$ Å.

I.4.c Le polydichlorophosphazène

La structure du polydichlorophosphazène [21] n'est pas parfaitement définie et sera discutée ultérieurement. On trouve dans la littérature une structure cristalline obtenue par l'étude de diagrammes de diffraction de rayon X. Ce cristal appartient au groupe d'espace monoclinique $P2_1/c$ ($a=5,98$, $b=12,99$, $c=4,92$ Å et $\beta=117,7^\circ$). La maille est composée de deux unités $=(PCl_2=N-PCl_2=N)-$ parallèles. Dans cette structure on différencie des liaisons P-N et P=N de longueurs respectives 1,67 Å et 1,44 Å, tandis que des structures [22] issues d'hypothèses faites en vue de simuler des diagrammes de poudre de rayon X ont les liaisons P-N équivalentes. Des calculs MNDO réalisés avec le logiciel MOPAC sur des oligomères [23,24] montrent que les longueurs des liaisons P-N et P=N tendent à devenir égales avec

l'augmentation de la longueur de la chaîne. La très grande différence de longueur rapportée dans la référence 21 semble donc en contradiction avec tous les autres résultats expérimentaux et théoriques. Ce point devra donc être considéré lors de la discussion des spectres calculés au chapitre XI.

REFERENCE :

- [1] H. Lerner, M. Draeger, J. Steffen, and K.K. Unger, *Zeolites*, 1985, **5**, 131.
- [2] D.H. Olson, G.T. Kokotailo, S.L. Lawton and W.M. Meier, *J. Phys. Chem.*, 1981, **85**, 2238
- [3] H. Gies, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 1985, **33**, 387.
- [4] A.J.M. de Man, H. Küppers, and R.A. van Santen, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 2092.
- [5] H. Gies, *Z. Kristallogr.*, 1984, **167**, 73.
- [6] R. Hofmann und W. Sterzel, *Z. Kristallogr.*, 1992, **200**, 101.
- [7] M. Könnecke, G. Miehe, and H. Fuess, *Z. Kristallogr.*, 1992, **201**, 147.
- [8] A. Schröder-Heber, B. Asmussen, W. Press, H. Blank, and H. Gies, *Mol. Phys.*, 1994, **82**, 857.
- [9] F. Filippone, F. Buda, S. Iarlori, G. Moretti, and P. Porta, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 12883.
- [10] J.J. Pluth, and J.V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 4704.
- [11] V. Gramlich and W.M. Meier, *Z. Kristallogr.*, 1971, **133**, 134.
- [12] L. Uytterhoeven, D. Dompas, and W.J. Mortier, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **88**, 2753.
- [13] J.L. Lievens, W.J. Mortier, and K.-J. Chao, *J. Phys. Chem. Solids*, 1992, **53**, 1163.
- [14] G. Schrimpf, M. Schlenkrich, J. Brickmann, and P. Bopp, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 7404.
- [15] W.J. Mortier, and H.J. Bosmans, *J. Phys. Chem.*, 1971, **75**, 3327.
- [16] W.J. Mortier, H.J. Bosmans, and J.B. Uytterhoeven, *J. Phys. Chem.*, 1972, **76**, 650.
- [17] J.L. Lievens, F.P. Verduijn, A.-J. Bons, and W.J. Mortier, *Zeolites*, 1992, **12**, 698.
- [18] C. Baerlocher, L.B. McCusker and R. Chiapetta, *Microporous Mater.*, 1994, **2**, 269.
- [19] S. Abbate, M. Gussoni, G. Mazetti and G. Zerbi, *J. Chem. Phys.*, 1977, **67**, 1519.
- [20] L. Piseri, B.M. Powell and G. Dolling, *J. Chem. Phys.*, 1973, **58**, 158.

[21] Y. Chatani and K. Yatsuyanagi, *Macromol.*, 1987, **20**, 1042.

[22] H.R. Allcock, R.A. Arcus and E.G. Stroh, *Macromol.*, 1980, **13**, 919

[23] D. Bougeard, C. Brémard, R. de Jaeger and Y. Lemmouchi, *Spectrochim. Acta*, 1993, **49**,
199

[24] D. Bougeard, C. Brémard, R. de Jaeger and Y. Lemmouchi, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**,
8850

CHAPITRE II

TECHNIQUES DE CALCUL

INTRODUCTION

Parmi les techniques de simulation de systèmes moléculaires, les calculs de dynamique moléculaire sont effectués en mécanique classique et permettent d'avoir accès aux mouvements des molécules. Pour ces calculs, on se place dans les hypothèses de Newton. Les atomes sont assimilés à des points - masse : un atome est représenté par un point et toute sa masse se trouve en ce point. Les atomes sont soumis à divers potentiels choisis de sorte à recréer de façon la plus réaliste possible le comportement du matériau. A partir de ces potentiels, les forces puis les trajectoires des atomes du système sont calculées. Les données sauvegardées au cours de la simulation sont utilisées pour obtenir des informations sur les comportements des molécules par des traitements statistiques ultérieurs.

II.1 POTENTIEL

Les atomes sont soumis à deux types de potentiel : un potentiel intramoléculaire correspondant aux forces covalentes gouverne la flexibilité des molécules et du réseau des zéolithes, et un potentiel intermoléculaire pour les interactions non liantes des atomes avec leur environnement.

II.1.a Potentiel intramoléculaire

Pendant les simulations, les degrés de liberté des molécules et du réseau des zéolithes sont pris en compte en utilisant les coordonnées internes comme suggéré par Hayashi et al. [1]. Cette approche a le grand avantage de pouvoir utiliser les constantes de forces d'analyse en coordonnées normales.

Les molécules sont décrites par un ensemble de points - masse, reliés les uns aux autres par groupe de deux, trois ou quatre pour former des entités géométriques. Ces dernières assurent la représentation chimique : des liaisons (deux atomes), des angles (trois atomes), des angles

dièdres (quatre atomes) et des angles hors du plan (quatre atomes) dont les variations correspondent aux coordonnées internes de la molécule.

On dénombre quatre types de coordonnées internes [2] qui correspondent aux variations des quatre entités géométriques :

- Les variations des longueurs de liaison entre deux atomes (exemple la liaison C-H dans le méthane) figure 1A.
- Les variations des angles formés par deux liaisons ayant un atome commun (exemple : l'angle H-C-H dans le méthane) figure 1B. Un cas particulier de cette coordonnée existe pour les angles plats comme l'angle H-C≡C dans l'éthyne. Deux coordonnées orthogonales sont nécessaires pour décrire les variations de ces angles plats.
- Les variations des angles dièdres formés par trois liaisons consécutives. On définit deux plans par deux paires liaisons consécutives. L'angle dièdre correspond à l'angle entre ces deux plans (exemple : l'angle formé par les deux liaisons C-H de la chaîne H-C-C-H dans l'éthane) figure 1C. Cette coordonnée correspond à une torsion de la liaison centrale.

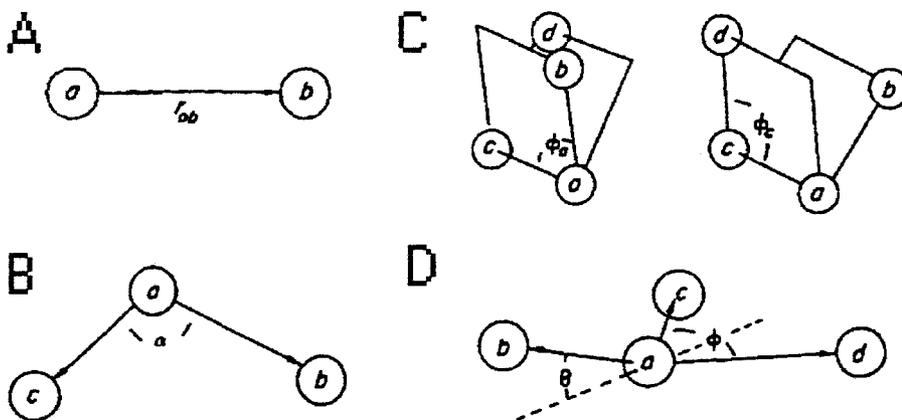


Figure 1 : définition des entités géométriques

- Les variations des angles hors du plan formés par un plan, défini par deux des trois liaisons connectées à un atome commun, avec la troisième liaison (exemple : l'angle formé par la liaison C=C avec le plan formé par les deux liaisons C-H dans l'éthène) figure 1D

Les potentiels correspondant à toutes les coordonnées (exceptés les angles dièdres dans les polymères) sont du type:

$$V = V_0 + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial V}{\partial l_i} \right) \Delta l_i + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \left(\frac{\partial^2 V}{\partial l_i \partial l_j} \right) \Delta l_i \Delta l_j + f(V)$$

où N est le nombre de coordonnées internes, l'ensemble des Δl_i sont les coordonnées internes et $f(V)$ représente les termes d'anharmonicité de ce potentiel.

Les deux premiers termes sont nuls car d'une part on place l'origine à l'équilibre ($V_0=0$) et d'autre part, la position d'équilibre correspond au minimum d'énergie potentielle : la dérivée première de ce potentiel est donc nulle.

On choisit de négliger la partie du potentiel concernant l'anharmonicité pour ce placer dans l'hypothèse d'un potentiel totalement harmonique.

Chacune de ces coordonnées Δl est traitée comme la variation d'élongation d'un ressort de constante de raideur correspondant à la dérivée seconde du potentiel. Celle-ci oscille autour de la valeur d'équilibre d'élongation l_0 . Cette dernière valeur est déterminée par la valeur de l'entité géométrique au temps initial. Soit l la longueur du ressort à un instant t , on a $\Delta l = l - l_0$.

Le potentiel que nous utiliserons se réduit donc à la double somme du produit des coordonnées internes multipliée par la dérivée seconde du potentiel et a la forme :

$$V = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \left(\frac{\partial^2 V}{\partial l_i \partial l_j} \right) \Delta l_i \Delta l_j = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N k_{ij} (l_i - l_{i0}) (l_j - l_{j0})$$

Cette expression peut être décomposée en deux parties :

$$V = \frac{1}{2} \sum_i^N k_i (l_i - l_{i0})^2 + \sum_i^N \sum_{j < i}^N k_{ij} (l_i - l_{i0})(l_j - l_{j0})$$

où k_i est la constante de force principale de la $i^{\text{ème}}$ coordonnée interne et k_{ij} la constante de force d'interaction des $i^{\text{ème}}$ et $j^{\text{ème}}$ coordonnées internes.

La première partie comprend les carrés des coordonnées internes : les variations des entités géométriques sont traitées indépendamment des autres entités ; la seconde est composée des termes restants et correspond aux interactions des entités géométriques entre elles. On considère que les mouvements de torsion et hors du plan ont des effets négligeables sur les autres entités. Leurs interactions sont négligées au cours des simulations. De même, les coordonnées internes correspondant à des entités géométriques n'ayant pas d'atome commun n'interagissent pas. Cependant, dans le cas de système π comme dans le benzène, les coordonnées internes correspondant aux entités géométriques d'un même cycle interagissent et ces interactions doivent être prises en compte. Les constantes de force correspondant aux entités géométriques n'interagissant pas sont nulles.

L'expression de la force dérivée de ce potentiel est du type :

$$\vec{F}_{x,y,z} = - \overrightarrow{\text{grad}} (V) = \sum_i^N \sum_j^N k_{ij} (l_{i0} - l_i) \left[\frac{\partial l_j}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial l_j}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial l_j}{\partial z} \vec{k} \right]$$

La valeur $\frac{\partial l}{\partial (x, y, z)}$ représente les déplacements unitaires des atomes dans le système

cartésien (i,j,k) pour une coordonnée interne.

Le centre de gravité des atomes constituant la coordonnée interne reste inchangé : la somme des déplacements est nulle.

Dans un polymère, il est important de permettre aux angles dièdres de passer d'un minimum d'énergie à un autre, c'est à dire, de permettre au squelette du polymère de changer de conformation. Le potentiel harmonique empêche toute rotation autour d'une liaison pour

changer de conformation. Un potentiel de forme sinusoïdale est utilisé pour décrire de façon plus réaliste ces rotations. La forme de ce potentiel et de la force qui en dérive sont :

$$V = \frac{k}{2} (1 - \cos(\eta \tau - \eta \tau_0))$$

$$\vec{F}_{x,y,z} = \frac{k}{2} \eta \sin(\eta \tau - \eta \tau_0) \left[\frac{\partial \tau}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial \tau}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial \tau}{\partial z} \vec{k} \right]$$

avec k la constante de force, les angles dièdres τ_0 et τ aux instants t_0 et t respectivement, et η le nombre de minima du potentiel. Pour l'éthane η serait égal à 3 et pour l'éthène η serait égal à 2. Ce potentiel n'a pas été utilisé pour les molécules adsorbées dans les zéolithes.

Par l'utilisation de ces coordonnées internes, tous les degrés de liberté de la molécule sont entièrement décrits. Les expressions de ces forces sont décrites à chaque pas d'itération du programme.

La simulation se déroule dans le système cartésien. Les termes $B = \frac{\partial l}{\partial i}$ pour $i=x, y$ ou z permettent de passer du système de coordonnées internes au système cartésien. L'expression de ces valeurs B est définie par exemple par Califano [3].

Soit A, B, C et D quatre atomes connectés par des entités géométriques (voir figure 1).

Pour une liaison A-B, on a :

$$* \quad B_{Ax} = \frac{x_A - x_B}{r_{AB}} = e_{BAx}$$

$$* \quad B_{Bx} = -B_{Ax} = e_{ABx}$$

où x_A, x_B sont les coordonnées respectivement des atomes A et B suivant l'axe des x et r_{AB} la distance entre A et B. On définit e_{ABx} comme la composante suivant x du vecteur unitaire porté par le vecteur \overline{AB} . Les coordonnées en y et z ont les mêmes formes.

Pour un angle A-B-C de valeur φ on a :

$$* B_{Ax} = \frac{e_{BAx} \cos \varphi - e_{BCx}}{r_{AB} \sin \varphi}$$

$$* B_{Cx} = \frac{e_{BCx} \cos \varphi - e_{BAx}}{r_{AB} \sin \varphi}$$

$$* B_{Bx} = -(B_{Ax} + B_{Cx})$$

et des valeurs équivalentes pour les coordonnées y et z.

Pour un angle plat :

Cet angle est plat à l'équilibre mais n'est jamais plat au cours de la simulation et les variations de cet angle ne sont donc décrites que par une coordonnée interne. La définition des facteurs est sensiblement la même que pour un angle non plat mais le dénominateur, à cause du paramètre $\sin \varphi$, peut s'annuler pour $\varphi=180^\circ$ ce qui créerait des «overflows». On change donc les termes incluant φ pour un angle inférieur à 0,009 radian (soit une valeur de sinus d'environ 0,009). Les valeurs C_x et S_x remplacent respectivement les expressions $\cos \varphi$ et $\sin \varphi$.

$$C_x = 1 - \frac{1}{2}(\pi - \varphi)^2$$

$$S_x = \frac{1}{2}(0,009 + (\pi - \varphi))$$

où C_x correspond à un développement limité à l'ordre deux du cosinus et S_x à la valeur moyenne des sinus à φ et à 0,009 radian.

Pour un angle dièdre B-A-C-D, on a

$$\begin{aligned}
 * \quad B_{Ax} &= \frac{(r_{AC} - r_{AB} \cos \varphi_a)}{r_{AB} r_{AC} \sin^2 \varphi_a} (e_{BAy} e_{ACz} - e_{BAz} e_{ACy}) + \\
 &\quad \frac{\cos \varphi_c}{r_{AC} \sin^2 \varphi_c} (e_{CDy} e_{CAz} - e_{CDz} e_{CAy}) \\
 * \quad B_{Bx} &= \frac{(e_{BAz} e_{ACy} - e_{BAy} e_{ACz})}{r_{AB} \sin^2 \varphi_a} \\
 * \quad B_{Cx} &= \frac{(r_{CA} - r_{CD} \cos \varphi_c)}{r_{CD} r_{AC} \sin^2 \varphi_c} (e_{DCy} e_{CAz} - e_{DCz} e_{CAy}) + \\
 &\quad \frac{\cos \varphi_a}{r_{AC} \sin^2 \varphi_a} (e_{ABz} e_{ACy} - e_{ABy} e_{ACz}) \\
 * \quad B_{Dx} &= \frac{(e_{DCz} e_{CAy} - e_{DCy} e_{CAz})}{r_{CD} \sin^2 \varphi_c}
 \end{aligned}$$

où φ_a et φ_c sont les valeurs des angles B-A-C et A-C-D et où des expressions équivalentes sont obtenues pour les composantes y et z par permutation circulaire.

Si un angle φ_a ou φ_c est proche de l'angle plat, l'angle dièdre ne sera pas calculé pour éviter des problèmes d'instabilité que provoquerait une division par zéro. Dans ce cas, tous les termes seront négligés à ce pas.

Pour un angle hors du plan B-A=C,D on a

$$\begin{aligned}
 * \quad B_{Bx} &= \frac{1}{r_{AB}} \left(\frac{e_{ADy} e_{ACz} - e_{ADz} e_{ACy}}{\sin \varphi \cos \theta} - e_{ABx} \tan \theta \right) \\
 * \quad B_{Cx} &= \frac{1}{r_{AC}} \left(\frac{e_{ADy} e_{ABz} - e_{ADz} e_{ABy}}{\sin \varphi \cos \theta} - \frac{\tan \theta}{\sin^2 \varphi} (e_{ACx} - e_{ADx} \cos \varphi) \right) \\
 * \quad B_{Dx} &= \frac{1}{r_{AD}} \left(\frac{e_{ACy} e_{ABz} - e_{ACz} e_{ABy}}{\sin \varphi \cos \theta} - \frac{\tan \theta}{\sin^2 \varphi} (e_{ADx} - e_{ACx} \cos \varphi) \right)
 \end{aligned}$$

$$* B_{Ax} = -(B_{Bx} + B_{Cx} + B_{Dx})$$

où φ est la valeur de l'angle D-A-C et θ l'angle formé par le plan ADC et la droite passant par A et B. On obtient les composantes y et z par la même méthode en effectuant une permutation circulaire.

Une matrice, appelée matrice B, stocke pour chaque entité géométrique les éléments B de chaque atome de cette entité définie précédemment. Elle est de dimension $3*n*N$ avec n le nombre d'atomes et N le nombre de coordonnées internes.

La matrice B doit être totalement complétée avant de calculer les forces agissant sur chaque atome de façon à posséder l'ensemble des termes intervenant dans le calcul des interactions entre coordonnées internes.

Les constantes de force k_{ij} sont stockées dans une matrice F de dimension $N*N$. Les constantes de force principales $k_i=k_{ii}$ sont situées sur la diagonale, celles d'interaction k_{ij} de chaque côté de la diagonale. Cette matrice symétrique est constante tout au long de la simulation.

La matrice U de dimension $1*N$ stocke les coordonnées internes, c'est à dire, l'écart entre la valeur de référence et la valeur au temps t de chaque entité géométrique.

$$U_i = (l - l_0)$$

pour une entité l en $i^{\text{ème}}$ position dans la matrice U de valeur de référence l_0 .

La multiplication de ces trois matrices permet d'obtenir la valeur des forces résultant des contraintes internes agissant sur les atomes de la molécule. Ainsi, l'expression de la force sur une particule A dans le système cartésien est la double somme sur les coordonnées internes :

$$\vec{f}_A = \sum_i \sum_j k_{ij} \vec{B}_{iA} U_j$$

où \vec{B}_{iA} est le vecteur déplacement dans le système cartésien de l'atome A pour une coordonnée interne i.

II..2.b Potentiel intermoléculaire

Ce champ interne simulant des systèmes covalents permet seulement de modéliser des molécules à dilution infinie et les réseaux de zéolithe : les molécules sont isolées et ne perçoivent pas ce qui les entourent, les réseaux ne perçoivent ni cations ni molécules adsorbées. Pour avoir des systèmes plus représentatifs des conditions expérimentales c'est à dire avec une densité réelle ou pour étudier ces molécules dans un environnement, on doit introduire d'autres formes de potentiel correspondant aux interactions non liées des particules.

Forme des potentiels

Ces potentiels régissent les interactions entre les particules qui n'interagissent pas de façon covalente. Ils sont composés de deux parties.

La première partie est électrostatique et correspond aux forces résultant de l'interaction des charges des atomes.

Le potentiel V et la force F qui en dérive sont de la forme :

$$V = \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\vec{F}_{x,y,z} = \frac{-qq'}{4\pi\epsilon_0 r^3} [x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}]$$

avec q et q' les charges des deux atomes, r la distance les séparant, x , y et z les composantes dans le système cartésien (i,j,k) du vecteur correspondant à cette distance.

Tous les systèmes de cette étude utilisent la même forme de potentiel coulombien.

La seconde contribution est de type van der Waals et est simulée par des potentiels Lennard-Jones n-m :

$$V = \frac{B_{ij}}{r^m} - \frac{A_{ij}}{r^n}$$

$$\vec{F}_{x,y,z} = \left(\frac{nA_{ij}}{r^{n+2}} - \frac{mB_{ij}}{r^{m+2}} \right) [x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}]$$

Pour les interactions ne mettant en jeu aucun cation, la forme dite 6-12 (n=6, m=12) a été utilisée.

On trouve dans la littérature deux formes de définition des coefficients A et B sous forme d'énergie et de distance dans le cas du potentiel Lennard-Jones 6-12 :

$$V = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \text{ et } V = \varepsilon' \cdot \left(\left(\frac{\sigma'}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma'}{r} \right)^6 \right)$$

La première forme correspond à un potentiel nulle en $r=\sigma$ [4] (figure 2a) tandis que la seconde forme correspond à une force nulle en $r=\sigma$ [5] (figure 2b).

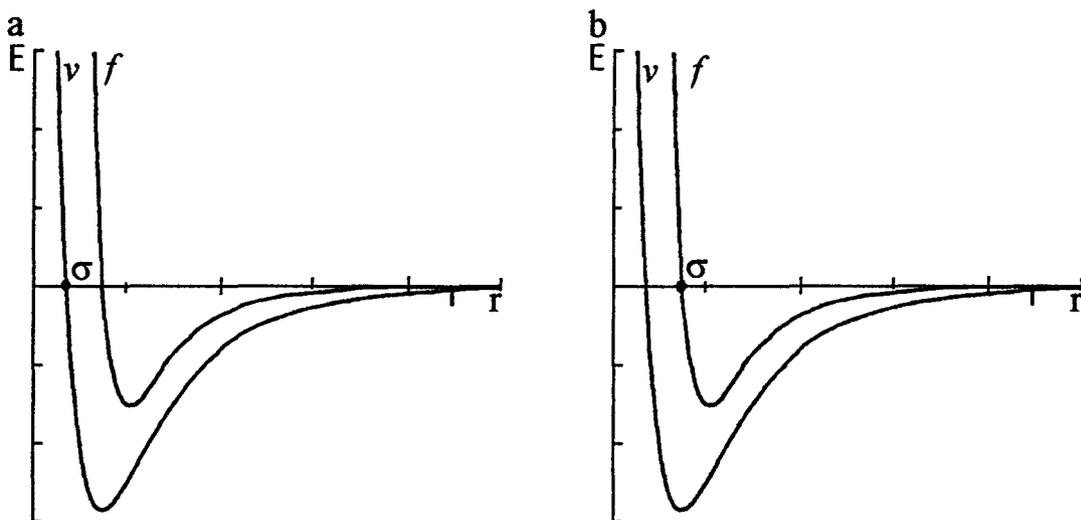


Figure 2 : Définition du paramètre σ du potentiel Lennard-Jones

Nous avons utilisé ces deux formes suivant les paramètres disponibles dans la littérature.

Les cations et les particules agissant sur un cation obéissent à une forme dite 6-10 (n=6, m=10)

$$V = \frac{|q_i q_j| (S_i + S_j)^{10}}{10 r_{ij}^{10}} + \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$$

où q_i , q_j , S_i et S_j sont respectivement les charges atomiques et les rayons ioniques des atomes.

Le premier terme correspond à la répulsion des noyaux. Le second terme représente la dispersion du système. Les termes C_{ij} sont calculés par la formule de Kirkwood-Müller :

$$C_{ij} = 6mc^2 \frac{\alpha_i \alpha_j}{\alpha_i / \chi_i + \alpha_j / \chi_j}$$

où α et χ sont la polarisabilité et la susceptibilité diamagnétique.

Ces potentiels calculent des forces entre atomes non liés. Quelque soit la distance séparant deux atomes, ces deux atomes interagissent. Mais plus ces atomes sont éloignés, plus les valeurs des forces résultant de ces interactions sont faibles. A une certaine distance, on peut considérer que ces interactions deviennent négligeables. De plus, le nombre de particules à une distance donnée s'accroît avec le carré de la valeur de la distance, ce qui augmente d'autant le temps de calcul. Ces deux facteurs amènent à limiter ces calculs en omettant les interactions dues aux atomes séparés par une distance supérieure à un rayon de coupure r_c . Pour un atome donné, on ne prend en compte dans le calcul des forces intermoléculaires que les particules incluses dans une sphère de rayon r_c et centrée sur cet atome. Il faut optimiser ce rayon de coupure. Ce rayon ne doit pas être trop petit pour que les interactions entre atomes distants d'un peu plus que cette distance soient effectivement négligeables. S'il est trop grand, le temps de calcul sera prohibitif. Une valeur courante de ce rayon de coupure est 10 Å pour des potentiels de type Lennard-Jones et 25 Å ou plus pour des systèmes fortement coulombiens.

Nos systèmes n'étant pas essentiellement coulombiens, la valeur de 10 Å a été retenue pour nos calculs.

Potentiel translatif

L'utilisation d'une distance de coupure dans le calcul du potentiel intermoléculaire pose des problèmes au niveau de la continuité du potentiel et de la force utilisés dans les calculs de dynamique moléculaire. Le potentiel $v(r_{ij})$ utilisé dans la simulation contient une discontinuité à $r_{ij}=r_c$. Entre les valeurs r_c et $r_c+\epsilon$, le potentiel passe brusquement de $v(r_c)$ à $v(r_c+\epsilon)=0$. Le rayon de coupure est choisi suffisamment grand pour que ce saut ne soit pas trop important. Cependant s'il y a une paire de molécules dont la distance oscille autour de cette valeur du rayon de coupure, l'énergie totale ne sera pas conservée. Pour parer à ce défaut, on peut utiliser un potentiel, appelé «shifted potential» [4], qui est corrigé d'une valeur v_c correspondant au potentiel au rayon de coupure. Ce terme étant constant, il n'affecte en rien l'expression de la force, et donc les équations de mouvement du système. Mais une discontinuité demeure au point $r_{ij}=r_c$ pour la fonction représentant la force ce qui peut créer des instabilités dans le système. On contourne ce problème en utilisant une autre correction sur le potentiel permettant d'annuler la force en $r_{ij}=r_c$ tout en conservant une valeur nulle du potentiel en ce point, ce potentiel est appelé «shifted-force potential» (figure 3).

$$v_{SF}(r_{ij}) = \begin{cases} v(r_{ij}) - v_c - \left(\frac{dv(r_{ij})}{dr_{ij}} \right)_{r_{ij}=r_c} * (r_{ij} - r_c) & r_{ij} \leq r_c \\ 0 & r_{ij} > r_c \end{cases}$$

$$\vec{F}_{SF}(r_{ij}) = \begin{cases} - \left[\left(\frac{dv(r_{ij})}{dr_{ij}} \right)_{r_{ij}=r_{ij}} - \left(\frac{dv(r_{ij})}{dr_{ij}} \right)_{r_{ij}=r_c} \right] * \frac{[x_{ij}\vec{i} + y_{ij}\vec{j} + z_{ij}\vec{k}]}{r_{ij}} & r_{ij} \leq r_c \\ 0 & r_{ij} > r_c \end{cases}$$

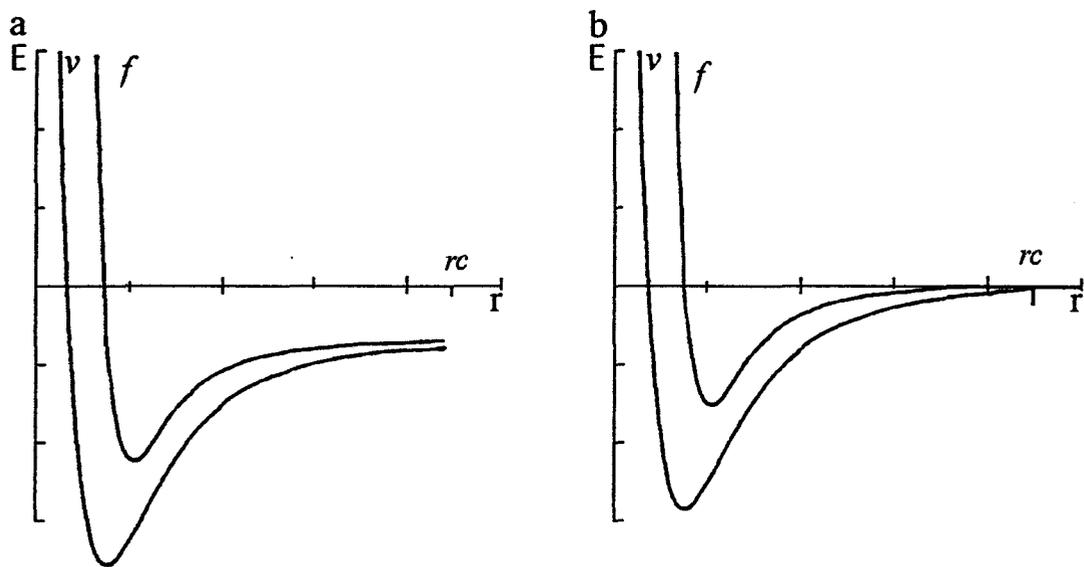


Figure 3 : Illustration du potentiel translaté. a : potentiel sans correction, b: potentiel avec correction

II.2 CALCULS DES TRAJECTOIRES ET DETAILS DES SIMULATIONS

Les forces sont évaluées à tous les pas de calcul. Après le calcul des forces agissant sur tous les atomes, les accélérations occasionnées sur ces atomes qu'elles sont obtenues par la formule de relation fondamentale de la dynamique : $\sum \vec{F} = m \cdot \vec{a}$

II.2.a Algorithme de Verlet

Pour obtenir les vitesses et les nouvelles positions au temps $t+dt$, on peut utiliser la forme vitesse de l'algorithme de Verlet [4].

Les vitesses des atomes sont évaluées à $t+0,5 dt$ par la formule :

$$v\left(t + \frac{1}{2} dt\right) = v\left(t - \frac{1}{2} dt\right) + \frac{1}{2} dt \times (a(t) + a(t - dt))$$

Cette formule correspond à un développement limité du premier ordre où la valeur de l'accélération à $t+0,5dt$ est calculée par la moyenne des accélérations à t et $t+dt$.

Les nouvelles positions sont calculées par la formule :

$$p(t + dt) = p(t) + dt \times v(t + \frac{1}{2}dt) + \frac{1}{2}dt^2 \times a(t)$$

La manipulation de toutes ces variables de grandeurs très petites peut poser problème lors des calculs. En effet, la probabilité que le résultat de la multiplication de ces variables soit inférieure au plus petit nombre codable par l'ordinateur est grande. Pour pallier ce problème de dépassement de format de variables, on se place dans un système d'unité de niveau atomique: la longueur est exprimée en Angström, la masse en unité de masse atomique (la masse du carbone est 12 uma), le temps en picosecondes et toutes les autres unités sont transférées dans ce système.

La simulation est la succession de ces cycles, chaque pas correspondant à un cycle.

II.2.b Schéma général de déroulement d'une simulation

Les systèmes sont générés à partir de données structurales expérimentales sur les solides et les molécules. Nous considérons que la géométrie initiale correspond au minimum d'énergie. Les valeurs des entités géométriques utilisées comme référence dans les calculs des coordonnées internes sont donc les valeurs initiales. Les molécules reçoivent une contribution sous forme de vitesse pour les mettre hors équilibre. Ces vitesses initiales sont distribuées selon une répartition de Maxwell-Boltzman de façon à ce que l'énergie cinétique corresponde à la température désirée pour l'étude.

Bien que l'on veuille étudier un système infini, devant l'impossibilité de réaliser de tels calculs, on doit se contenter d'une boîte de simulation parallélépipédique de dimension finie. Un artifice

de calcul permet de simuler un système infini. La boîte est répliquée dans les trois dimensions de l'espace pour former un réseau infini. Chaque atome contenu dans la boîte centrale (appelée boîte de base) a une image dans toutes les boîtes voisines. Ces ensembles d'images sont des copies des atomes de base et bougent donc en phase. Lorsqu'une particule s'approche de la limite de la boîte de simulation et la franchit, une de ses images entre dans la boîte par la face opposée.

Pour le calcul des interactions entre atomes non liés, on utilise la convention de l'image la plus proche. On ne calcule pas systématiquement l'interaction de deux atomes de la boîte originale, mais celle du couple constitué d'un atome de la boîte centrale et de l'élément le plus proche de l'ensemble constitué par l'original et les copies du deuxième atome incluses dans les boîtes adjacentes. On doit donc avoir une taille de boîte suffisamment grande pour éviter que deux images soient à une distance inférieure au rayon de coupure. Pour cela les trois dimensions de la boîte doivent être supérieures à deux fois le rayon de coupure.

Les calculs ont été effectués dans l'ensemble NVE, c'est à dire que le nombre d'atomes et le volume de la boîte de simulation sont constants tout au long de la simulation. De plus, l'énergie totale est conservée : la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle sur toutes les particules du système doit être constante.

La durée de la simulation peut être séparée en trois périodes successives.

Dans la première de $t=0$ à $t=t_e$, le temps d'équilibration, le système évolue sous contrôle pour lui conserver la température de référence. Tous les dix pas, si la température du système n'est pas à la valeur de référence souhaitée, et si son évolution s'éloigne de celle-ci, la température de chaque atome est multipliée par un facteur égal à la température de référence divisée par la température actuelle du système.

Dans la seconde partie, de $t=t_c+1$ à $t=t_{ns}$, le temps de non sauvegarde, le système est libre mais aucune information n'est stockée sur le disque dur.

Enfin dans la dernière partie de la simulation, les positions et les vitesses sont sauvegardées . On ne garde pas tous les pas. La fréquence de sauvegarde dépend des grandeurs que l'on souhaite étudier. En particulier, pour calculer les spectres de vibration le nombre de pas entre deux valeurs conservées est déterminé par la plage spectrale désirée, par exemple toutes les 4 femtoseconde (fs) pour les alcanes afin d'avoir un spectre entre 0 et 4000 cm^{-1} ou 8 fs pour les zéolithes pour une plage de 0 à 2000 cm^{-1} .

La qualité du spectre obtenu est aussi fonction de la valeur du pas utilisé. Dans le cas des alcanes une valeur de 0,5 fs offre des résultats satisfaisants tandis qu'une valeur plus grande est préjudiciable à une bonne qualité dans la région des élongations des liaisons C-H. Pour les zéolithes, une valeur de 2 fs est suffisante.

II.2.c Détails particuliers à chaque type de simulation

Les zéolithes

La boîte de simulation est formée d'une ou plusieurs mailles cristallographiques de façon à avoir des dimensions supérieures à 20 \AA dans chaque direction. Le potentiel concernant le réseau ne tient compte que des liaisons et des angles-plans. Les torsions et les interactions entre coordonnées internes sont négligées. Pour la faujasite hexagonale, la boîte de simulation est hexagonale, la convention d'image la plus proche est adaptée à cette forme.

Les structures des zéolithes non purement siliciques contiennent des atomes d'aluminium et des cations pour satisfaire la neutralité électrique. La répartition de ces atomes se fait de façon aléatoire. Les atomes d'aluminium sont répartis dans les positions occupées par les atomes de silicium en respectant la règle de Loewenstein (un atome d'oxygène ne peut être entouré de

deux atomes d'aluminium). Les cations sont répartis dans les différents sites suivant des populations relatives indiquées par les études cristallographiques (voir chapitre I.3.c et d).

Les molécules adsorbées dans des zéolithes

Ces simulations suivent en tout point ce qui a été décrit précédemment.

Les molécules sont placées initialement au centre des cages pour les zéolithes composées de cages et dans les canaux pour celles dont le réseau forme des canaux. Dans le cas d'occupation partielle des cages, les cages occupées sont choisies aléatoirement.

Les polymères

Cette étude sur les polymères a été réalisée en collaboration avec l'Institut für Polymerforschung de Dresde en Saxe (Allemagne).

Les polymères sont bâtis à partir d'unités de base $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$ dans le cas du polyéthylène). Nous n'avons étudié que des polymères en chaîne correspondant à une suite uniaxiale d'unités de base.

Deux modèles de polymères peuvent être étudiés. Le premier correspond à une chaîne de longueur infinie, c'est à dire qu'on introduit des conditions cycliques : les bouts des chaînes de chaque côté de la boîte sont connectés. Le second modèle permet de simuler une chaîne de longueur finie : la première et la dernière unité sont des unités de bout de chaîne. Les deux bouts ne sont pas connectés mais se voient comme s'ils appartenaient à deux polymères différents. La première chaîne qui est générée suivant l'axe z est répliquée et translatée dans les directions x et y de façon à remplir la boîte de simulation. Les chaînes sont translatées aléatoirement sur leur axe pour éviter que les unités de base soient dans le même plan.

La matrice B ne peut être calculée sur l'ensemble du polymère pour des raisons de limitation d'espace mémoire. On ne peut se limiter à calculer cette matrice sur une unité de base sans

négliger les interactions des entités géométriques appartenant à deux unités successives. Nous calculons donc la matrice B en utilisant deux unités de base successives pour obtenir toutes les forces agissant sur les atomes de la deuxième unité y compris celles causées par l'unité précédente de façon à tenir compte des interactions entre unités de base.

Enfin, nous avons étudié des polymères sous traction. Cette contrainte est générée par agrandissement de la boîte dans la direction des chaînes.

II.3 TRAITEMENT DES DONNEES

Le traitement des données mémorisées nous donne accès à un grand nombre d'informations sur les distances entre atomes, les déplacements ou les vibrations des particules.

II.3.a Distribution de distances

Au cours de la simulation ou par traitement ultérieur, les positions des atomes sont stockées dans les matrices de distance afin d'obtenir des informations sur la structure des systèmes et la localisation des particules. Ainsi, on peut avoir accès aux distances entre les molécules et les oxygènes du réseau de la zéolithe dans laquelle elles sont adsorbées ou aux valeurs des angles et longueurs de liaisons des systèmes covalents. Les populations des diverses tranches sont ensuite ramenées à un volume constant et au nombre de molécules pour avoir une fonction radiale de répartition [4]. Ces distributions permettent de connaître les distances entre les plus proches voisins. Pour des distances plus éloignées, le nombre de particules en interaction augmente et plus de particules participent à ces distributions. Pour des grandes distances, ces distributions sont complexes et plus difficiles, voire impossibles, à analyser. On est donc amené à réduire l'utilisation de ces distributions au domaine des courtes distances.

II.3.b La diffusion

L'utilisation des positions des particules permet d'avoir un historique des déplacements des molécules et donc de suivre les phénomènes de diffusion à l'intérieur de la boîte de simulation. Cette étude est particulièrement intéressante dans le cas des simulations de molécules adsorbées dans des zéolithes. En effet, on peut regarder la diffusion des molécules dans les canaux des zéolithes en suivant les déplacements des centres de masse des molécules. La diffusion est calculée au cours de la simulation à partir des déplacements quadratiques moyens (DQM) des centres de masse des molécules. On utilise pour ce faire la vitesse du centre de masse de la molécule multipliée par le pas. C'est une bonne approximation des déplacements. Les molécules restant toujours dans la boîte centrale, l'utilisation directe des positions des centres de masse est délicate. Le franchissement d'un bord de la boîte de simulation se traduit par un saut de la coordonnée cartésienne du centre de masse. Ces sauts correspondant à des changements de boîte créeraient des discontinuités dans la diffusion [7].

$$DQM = (\Delta R(t))^2 = \sum_i \langle |r_i(0) - r_i(t)|^2 \rangle \approx dt^2 \sum_i \langle |v_i(0) - v_i(t)|^2 \rangle$$

où r_i et v_i sont respectivement la position et la vitesse du centre de masse de la molécule i et dt le pas temporel de la simulation. Après la période d'équilibration, les DQM doivent refléter la diffusion translationnelle des molécules adsorbées, et la relation d'Einstein peut être utilisée pour obtenir les constantes de diffusion.

$$D = \frac{1}{6T} \langle \Delta R(t) \rangle$$

où T est la durée sur laquelle est calculée la diffusion, donc la moyenne $\langle \Delta R(t) \rangle$.

II.3.c Calcul des spectres de vibration

Une des forces majeures des simulations théoriques est la possibilité d'explorer des propriétés d'un système qu'il est difficile ou impossible d'observer expérimentalement. Les fonctions d'autocorrélation d'une grandeur en tant que fonction mémoire permettent d'étudier les variations cycliques de cette grandeur. Ainsi la fonction d'autocorrélation des vitesses (facv) peut être utilisée pour examiner l'ensemble des vibrations d'une molécule ou les possibilités de couplage entre les mouvements de rotation et de translation d'une molécule dans un réseau d'une zéolithe. La facv est obtenue par la somme des produits scalaires des vitesses aux temps initial et t pour toutes les particules du système. Elle contient donc des informations sur les fluctuations périodiques des vitesses des atomes de la molécule. Pour minimiser le bruit de fond et avoir une meilleure statistique, ces facv sont moyennées sur plusieurs origines de temps et plusieurs molécules.

Un spectre des mouvements des molécules peut être obtenu par la transformée de Fourier de la facv totale ($F(\omega)$).

$$F(\omega) = \int_0^{\infty} \left\langle \sum_i (v_i(0) \cdot v_i(t)) \right\rangle \exp(i\omega t) dt$$

Dans la partie des basses fréquences des spectres des molécules, typiquement en dessous de 250 cm^{-1} , ces spectres contiennent des informations sur les mouvements de translation et de rotation des molécules adsorbées. Pour avoir une vue sur les translations seules, nous utilisons la fonction d'autocorrélation des vitesses des centres de masses qui nous donne des informations sur les translations des molécules considérées comme des corps rigides.

De même, la fonction d'autocorrélation des vitesses de tous les atomes corrigées de la vitesse du centre de masse nous donne des informations sur les rotations de ces molécules.

Cette partie des spectres des zéolithes nous renseigne aussi sur les mouvements des cations et sur les déformations du réseau. Ces spectres peuvent être rapprochés des spectres expérimentaux de diffusion inélastique des neutrons.

Les spectres infrarouge et Raman d'un système sont calculés par transformée de Fourier des fonctions d'autocorrélation respectivement du moment dipolaire total et du tenseur de polarisabilité moyennés sur quelques milliers d'origine de temps [8,9].

Pour un système à l'équilibre, nous pouvons utiliser la théorie de la réponse linéaire pour calculer le spectre infrarouge $\alpha(\omega)$ à partir de la trajectoire du moment dipolaire [8]. Les équations adéquates de la réponse linéaire sont :

$$\alpha(\omega) = 4\pi^2\omega \frac{[1 - \exp(-\beta\hbar\omega)]}{3\hbar cn} I(\omega)$$

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \mu(0) \cdot \mu(t) \rangle \exp(i\omega t) dt$$

où $\alpha(\omega)$ est une fonction de la fréquence angulaire ω , de $\beta=1/k_B T$ où k_B est la constante de Boltzmann et T la température absolue, \hbar la constante de Planck divisée par 2π , c la vitesse de la lumière et n l'indice de réfraction du milieu. $I(\omega)$ est définie comme l'absorbance et est évaluée pour un milieu isotrope et $\langle \mu(0) \cdot \mu(t) \rangle$ est la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire. Le moment total dipolaire μ est décrit comme une fonction linéaire des positions atomiques pondérées par les charges atomiques. On néglige donc les variations des charges pendant les mouvements appelés flux.

Pour le calcul du spectre Raman [9], le tenseur de polarisabilité est calculé en fonction du temps en utilisant les trajectoires des particules dans le système. Il est supposé que la polarisabilité peut être représentée comme la somme des polarisabilités des liaisons. Dans ce cas, le tenseur de polarisabilité P du système, dans un système de coordonnées d'espace fixe, est donné par la référence [10] :

$$P = \sum_i (T_i^{-1} \alpha_i T_i)$$

où l'on somme sur toutes les liaisons. α_i est le tenseur de polarisabilité de la liaison i et T_i est la matrice des cosinus directeurs. Il est possible de développer les composantes de α_i en série de Taylor en fonction de r : la distance entre les deux atomes d'une liaison. En s'arrêtant au premier ordre, on trouve :

$$\alpha_i = \alpha_i^0 + \alpha_i' (r_i - r_0)$$

où r_0 est la distance d'équilibre de la liaison et $\alpha_i' = \left(\frac{d\alpha_i}{dr_i} \right)_0$.

Pour un type de liaison donné la valeur de α' est supposée constante.

Il faut remarquer que dans cette étude nous avons négligé le fait que la polarisabilité est un tenseur, en ne tenant pas compte des composantes transversales du tenseur et en ne définissant α_i' que pour les composantes longitudinales.

A partir de ce tenseur nous appliquons la théorie de la réponse linéaire définie par Gordon [11-13] pour calculer le spectre Raman. Les sections de diffusion isotrope et anisotrope pour le domaine de fréquence angulaire $d\omega$ dans l'angle solide $d\Omega$ pondérées par λ_s^4 sont données par les équations :

$$\left(\lambda_s^4 \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{iso} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{3} \langle Tr[\bar{P}_{iso}(0) \bullet \bar{P}_{iso}(t)] \rangle \exp(i\omega t) dt$$

$$\left(\lambda_s^4 \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{aniso} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle Tr[\bar{P}_{aniso}(0) \bullet \bar{P}_{aniso}(t)] \rangle \exp(i\omega t) dt$$

où λ_s est la longueur d'onde de la radiation diffusée.

Les sections de diffusion isotrope et anisotrope peuvent être reliées aux spectres expérimentaux notées parallèle et perpendiculaire suivant le dispositif de mesure par :

$$\left(\lambda_s^4 \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{//} = \left(\lambda_s^4 \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{iso} + \frac{2}{15} \left(\lambda_s^4 \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{aniso}$$

$$\left(\lambda_s^4 \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{\perp} = \frac{1}{10} \left(\lambda_s^4 \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{aniso}$$

Le spectre Raman que nous présentons est un assemblage linéaire de ces deux spectres correspondant à un liquide.

Le calcul du spectre Raman se faisant à partir des longueurs de liaisons, les cations contenus dans les zéolithes ne sont pas pris en compte explicitement. Cependant, par les mouvements qu'ils induisent sur le réseau de la zéolithe, ils peuvent apparaître indirectement dans les spectres Raman calculés.

REFERENCE :

- [1] S. Hayashi, M. Oobatake, T. Ooi and K. Machida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1988, **76**, 1105
- [2] E.B. Wilson, J.C. Decius and P.C. Cross, *Molecular Vibration*, Dover Publication Inc., New York, 1980
- [3] S. Califano, *Vibrational States*, Wiley, London, 1976
- [4] M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, Oxford, 1987
- [5] A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard III, W.M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10024
- [6] K.S. Smirnov, M. Le Maire, C. Brémard and D. Bougeard, *Chem. Phys.*, 1994, **179**, 445
- [7] J.B. Nicholas, F.R. Trouw, J.E. Mertz, L.E. Iton and A.J. Hopfinger, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 4149
- [8] P.H. Berens and K.R. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, 4872
- [9] P.H. Berens, S.R. White and K.R. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**, 515
- [10] K.S. Smirnov and D. Bougeard, *J. Raman Spectrosc.*, 1993, **24**, 255
- [11] R.G. Gordon, *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**, 1973
- [12] R.G. Gordon, *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 3658
- [13] R.G. Gordon, *Adv. Magn. Res.*, 1968, **3**, 1

II^{ème} PARTIE

SIMULATION DES SPECTRES DE
VIBRATION DE ZEOLITHES

De précédentes études sur la zéolithe A par la méthode de la dynamique moléculaire [1-3] ont montré l'efficacité de cette technique pour rendre compte tant des propriétés vibrationnelles de cette structure cristalline que de la dynamique des fenêtres du réseau. Cette méthode a été appliquée dans cette étude aux faujasites cubiques afin d'examiner si elle permet de rendre compte de l'influence du rapport Si/Al et de la nature du cation sur les spectres de vibration. L'influence de la nature du cation a été de plus étudiée sur les spectres de vibrations et sur la dynamique des fenêtres de la zéolithe EMT afin d'essayer de mettre en évidence la relation entre les différents empilements de cages sodalite et les spectres correspondants.

Les réseaux des faujasites cubique et hexagonale sont composés tous deux de blocs sodalite connectés par des prismes à face hexagonale. Ces deux aluminosilicates présentent donc de nombreuses similitudes notamment en ce qui concerne les sites dans lesquels se trouvent les cations. Ces ressemblances se retrouvent au niveau des spectres de vibration : les spectres infrarouge et Raman des deux faujasites comportent les mêmes régions caractéristiques. C'est pourquoi les potentiels et les conditions de calcul sont les mêmes pour ces deux types de zéolithes.

LES REGIONS CARACTERISTIQUES DES SPECTRES DE VIBRATION

Les spectres infrarouge expérimentaux et calculés des faujasites cubique et hexagonale comportent quatre régions caractéristiques [1,4] :

- La région entre 950 et 1200 cm^{-1} rassemble les bandes correspondant aux modes d'élongation antisymétrique des liaisons Si-O et Al-O ;

- Les bandes de la région entre 750 et 850 cm^{-1} reçoivent des contributions des modes d'élongation symétrique des liaisons Si-O et Al-O ;
- La région entre 400 et 600 cm^{-1} regroupe les modes de vibrations des angles O-T-O et T-O-T où T est un atome d'aluminium ou de silicium;
- Les mouvements globaux de déformation du réseau (par exemple la respiration des fenêtres) et les vibrations des cations occupent la région comprise entre 250 et 50 cm^{-1} .

Dans les spectres Raman, cinq régions caractéristiques sont définies [4,5]. Comme dans le spectre infrarouge, les deux régions de haute fréquence du spectre Raman (750-850 cm^{-1} et 950-1200 cm^{-1}) regroupent les vibrations asymétriques et symétriques des liaisons T-O. Les bandes de ces régions sont de faible intensité dans les spectres expérimentaux. De même les régions situées entre 450 et 500 cm^{-1} et entre 200 et 400 cm^{-1} correspondent aux déformations angulaires tandis que la région entre 50 et 200 cm^{-1} est caractéristique des mouvements des cations et des déformations de la structure.

LES PARAMETRES DES POTENTIELS

Les potentiels utilisés lors de ces simulations sont repris des simulations de la zéolithe A [3]. Le potentiel concernant le réseau correspond à un modèle simplifié : les interactions entre coordonnées internes ne sont pas prises en compte. Les valeurs des paramètres des potentiels sont rassemblées dans les tableaux 1 et 2.

Si-O ^a	4,1498	O-Si-O ^b	0,9596	Si-O-Si ^b	0,126
Al-O ^a	3,1124	O-Al-O ^b	0,9596	Al-O-Si ^b	0,1103

Tableau 1 : Constantes de force du potentiel intrazéolithique. a : $\text{mdyn}/\text{Å}$, b : $\text{mdynÅ}/\text{rad}^2$

	Poids (uma)	Charge (e ⁻)	Rayon ionique (Å)	Polarisabilité (10 ⁻²⁴ cm ³)	Susceptibilité (10 ⁻³⁰ cm ³)
Si	28,086	1,11	0,26	-	-
Al	26,982	1,05	0,39	-	-
O	15,999	-0,55	1,35	3,89	-20,92
Na	22,100	1,00	0,99	0,19	-6,95
K	32,990	1,00	1,23	0,84	-27,54

Tableau 2 : Paramètres des potentiels de type Lennard-Jones et coulombien (réf. 3).

DETAILS DE SIMULATION

Les équations du mouvement sont intégrées en utilisant la forme vitesse de l'algorithme de Verlet avec un pas temporel de 2,0 fs. Les vitesses initiales des atomes sont réparties selon une distribution de Maxwell-Boltzmann correspondant à une température de 300 K.

Pendant les 20 000 premiers pas (40 ps), les vitesses des atomes sont réajustées à la température de référence puis, la simulation se déroule dans l'ensemble NVE sur 61 200 pas (122,4 ps). Les coordonnées et les vitesses de tous les atomes sont sauvegardées sur le disque tous les cinq pas durant les derniers 51 200 pas (102,4 ps). Les spectres infrarouge et Raman ont été calculés par la méthode décrite dans la partie I. Les paramètres utilisés pour le calcul du spectre infrarouge sont les charges utilisées lors de la simulation (tableau 2). Les paramètres utilisés pour le calcul du spectre Raman sont 1,00 Å² et 0,75 Å² pour les liaisons Si-O et Al-O respectivement comme dans les travaux de Smirnov [3].

REFERENCE :

- [1] K.S. Smirnov and D. Bougeard, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 9434.
- [2] K.S. Smirnov and D. Bougeard, *Zeolites*, 1994, **14**, 203.
- [3] K.S. Smirnov and D. Bougeard, *Chem. Phys.*, 1994, **179**, 445.
- [4] C. Baerlocher, L.B McCusker and R. Chiappetta, *Micropor. Mater.*, 1994, **2**, 269.
- [5] M. Le Maire, thèse Lille 1994.

CHAPITRE III

LA FAUJASITE CUBIQUE Y

INTRODUCTION

Les zéolithes de la famille de la faujasite jouent un rôle prépondérant dans les procédés pétrochimiques et, la plupart des installations de craquage catalytique utilise en grande quantité la zéolithe Y. Si les industriels n'ont pas attendu de connaître parfaitement toutes les caractéristiques des zéolithes pour les utiliser, un réel besoin de compréhension de leurs propriétés s'est manifesté ces dernières années. En particulier, les chercheurs ont fait appel aux méthodes spectroscopiques et de nombreux travaux concernant les spectres de vibration des zéolithes ont été ainsi publiés [1-5]. De plus, ces zéolithes ont été de nombreuses fois étudiées par simulation tant par analyse en coordonnées normales [6,7] que par dynamique moléculaire [7-9].

Le rapport Si/Al a une grande influence sur la réactivité dans ces zéolithes.

Nous étudierons donc deux séries de faujasites cubiques avec différents rapports silicium sur aluminium. La première comporte des cations sodium, la seconde des cations potassium.

Le but est de mettre en évidence l'influence du rapport Si/Al sur la dynamique vibrationnelle.

Après avoir discuté de la qualité de nos spectres calculés et de l'influence des rapports Si/Al et de la nature des cations, nous comparerons ces modifications des spectres calculés aux observations expérimentales.

III.1 COMPARAISON DES SPECTRES CALCULES ET EXPERIMENTAUX

En ce qui concerne les spectres infrarouge, nous allons comparer le spectre issu de la simulation de la zéolithe Na_{28}Y (NaHY6) avec le spectre expérimental de la zéolithe Na_{25}Y [4] pour la région spectrale située au dessus de 350 cm^{-1} (figure 1).

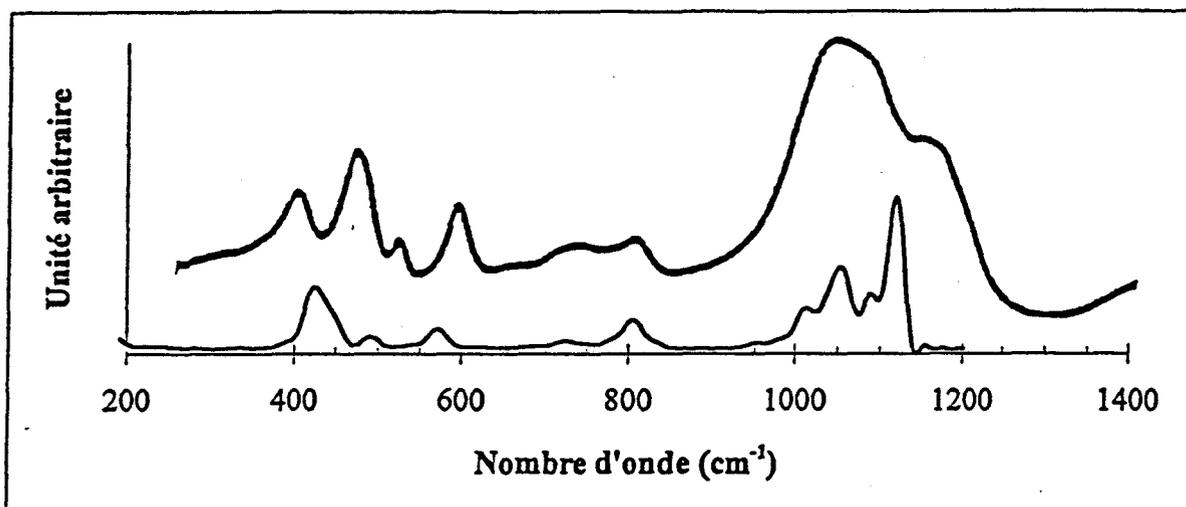


Figure 1 : Spectres infrarouges calculé de Na_{28}Y et expérimental de Na_{25}Y [4] (trait gras).

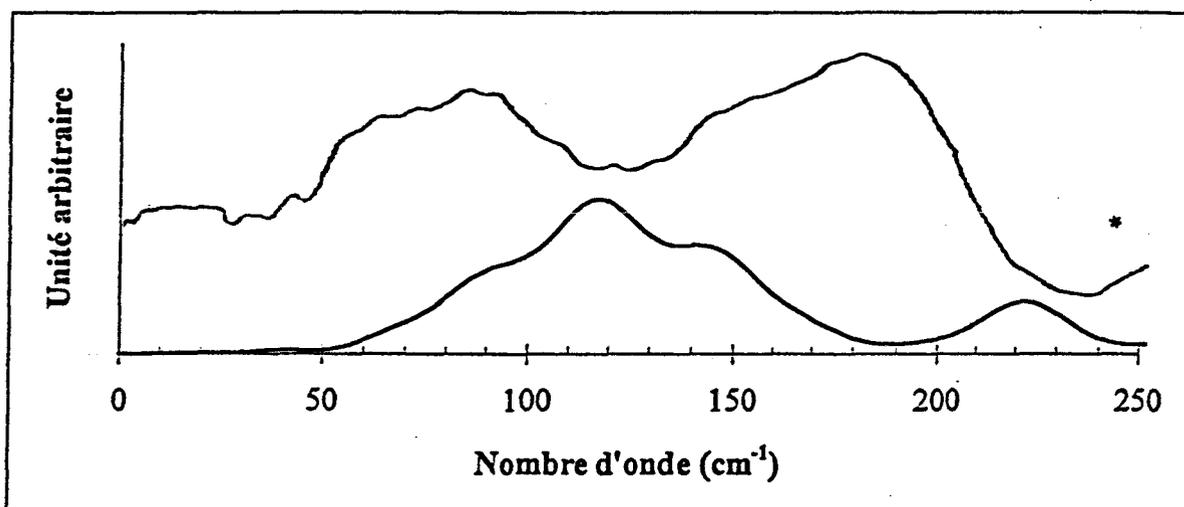


Figure 2 : Spectres infrarouges calculé de Na_{48}Y et expérimental de Na_{50}Y [3] (*).

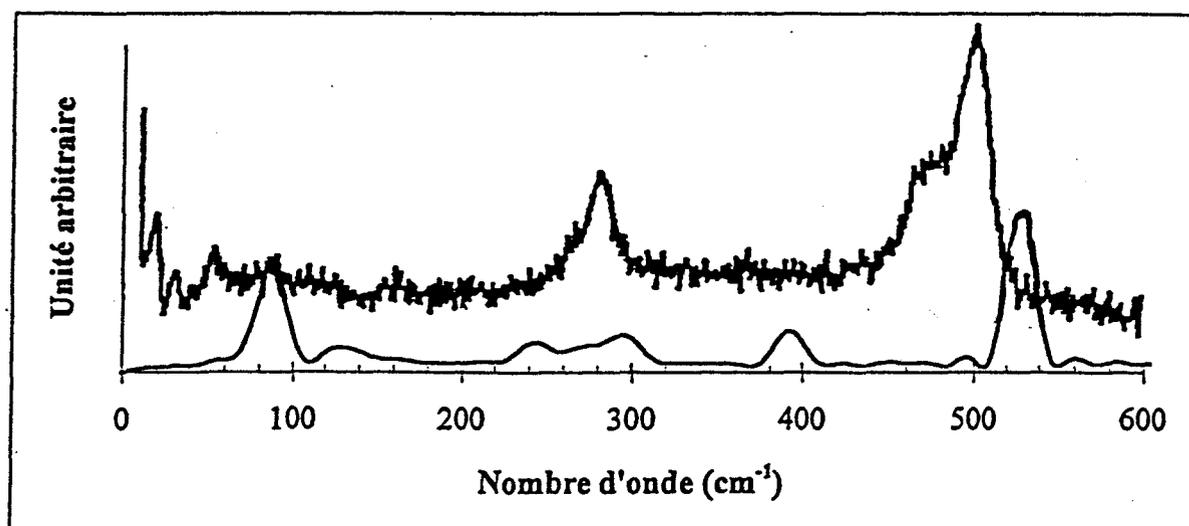


Figure 3 : Spectres Raman calculé de Na_{48}Y et expérimental de Na_{41}Y [1] (trait gras).

La très large bande correspondant aux vibrations asymétriques des liaisons T-O observée à 1078 cm^{-1} est reproduite dans notre calcul par quatre bandes à 1011 , 1055 , 1088 et 1118 cm^{-1} .

Les bandes observées à 819 et 738 cm^{-1} correspondant aux vibrations asymétriques des liaisons T-O sont calculées quinze cm^{-1} trop basses à 805 et 724 cm^{-1} .

La région correspondant aux déformations des angles O-T-O et T-O-T est composée de quatre bandes dans le spectre expérimental à 457 , 476 , 523 et 591 cm^{-1} . Nous les reproduisons par trois bandes de vingt à trente cm^{-1} trop basses à 426 , 492 et 570 cm^{-1} . La bande à 426 cm^{-1} est très intense et large, elle masque la bande à 452 cm^{-1} présente dans le spectre des zéolithes contenant dix huit et trente deux cations. Les intensités relatives de ces bandes sont bien reproduites par notre calcul.

Pour les régions situées en dessous de 250 cm^{-1} , nous comparons le spectre infrarouge calculé de la zéolithe Na_{48}Y avec le spectre infrarouge lointain expérimental d'une zéolithe contenant quarante atomes de sodium [3]. Ces spectres sont présentés dans la figure 2. Le spectre expérimental comporte deux larges bandes à 190 et 105 cm^{-1} . Le spectre calculé est constitué dans cette région d'une bande à 220 cm^{-1} et d'un groupe de trois bandes centré autour de 115 cm^{-1} . L'intensité relative de ces deux bandes est inversée dans notre calcul.

Pour les spectres Raman, nous comparons le spectre expérimental de la zéolithe Na_{41}Y [1] avec celui calculé de la Na_{48}Y dans la partie en dessous de 600 cm^{-1} .

La bande très intense observée à 504 cm^{-1} est calculée à 529 cm^{-1} . Les bandes observées à 375 et 400 cm^{-1} sont reproduites par une bande très large à 390 cm^{-1} . De même la bande observée à 290 cm^{-1} est calculée par un ensemble de bandes entre 243 et 294 cm^{-1} . Enfin pour la région située entre 0 et 200 cm^{-1} , les bandes de plus forte intensité observées à 75 et 120 cm^{-1} sont reproduites par deux bandes principales à 86 et 129 cm^{-1} entourées de bandes de faible intensité. Les intensités relatives sont dans l'ensemble reproduites par le calcul. Cependant la

bande à 86 cm^{-1} est trop intense tandis que le groupe de bandes entre 250 et 300 cm^{-1} est trop peu intense à cause de son éclatement.

Bien que le dédoublement des bandes à 300 et 500 cm^{-1} est caractéristique des faujasites ayant de faibles teneurs en aluminium [11], nous ne le reproduisons pas par notre calcul. Un calcul plus complet incluant les termes non-diagonaux du champ de force réalisé sur une faujasite de rapport Si/Al égal à 7 [12,13] permet de reproduire ce dédoublement.

Nos spectres calculés sont en bon accord avec les spectres expérimentaux malgré la simplicité des modèles du potentiel et du calcul des intensités des spectres.

III.2 COMPARAISON DES SPECTRES CALCULES ENTRE EUX

III.2.a Le réseau zéolithique

La figure 4 rassemble les spectres infrarouge calculés de 0 à 1200 cm^{-1} de toutes les zéolithes dont nous possédons les structures.

L'effet de la présence et de la nature des cations n'est perceptible que pour la région entre 0 et 250 cm^{-1} des spectres et sera discuté ultérieurement. Les différences apparaissant dans les spectres résultent de la variation du rapport Si/Al. Les deux séries que nous avons calculées ont des rapports Si/Al complémentaires allant de $183/9=20,3$ à $123/69=1,78$. Deux de ces simulations concernent des zéolithes ordonnées ; nous discuterons plus tard les différences que cet ordre induit. En comparant les spectres de ces diverses zéolithes, on s'aperçoit que la zéolithe NaLZ210, contenant 33 atomes de sodium, a un comportement atypique dont nous discuterons à la fin de cette partie. Nous n'utiliserons pas les résultats concernant cette zéolithe dans la suite de cette étude.

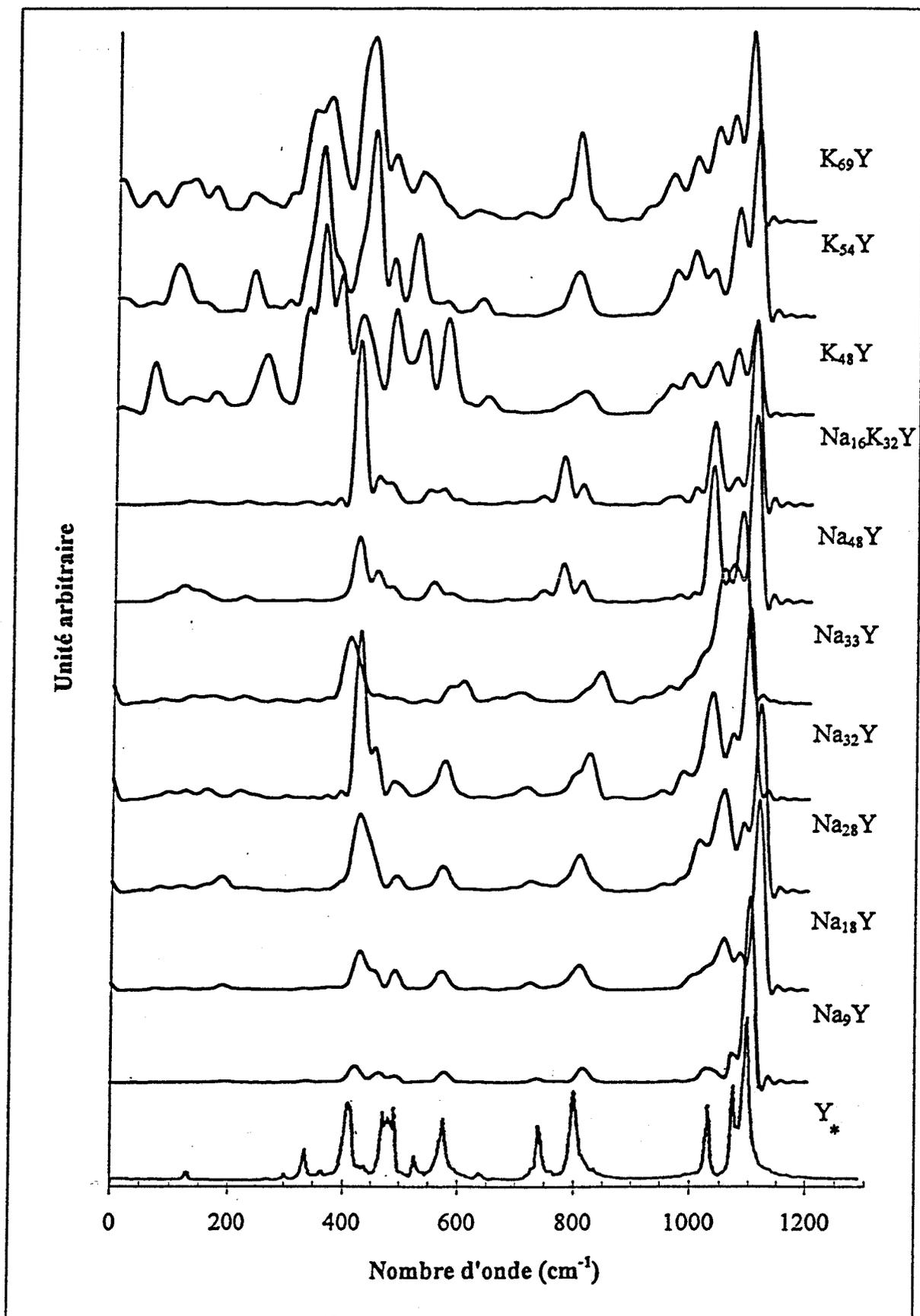


Figure 4 : Spectres infrarouge calculés des zéolithes Y. * : ref [10].

La structure de la zéolithe NaHK21 qui contient neuf atomes d'aluminium par maille est proche de la structure purement silicique. Les spectres calculés de la zéolithe NaHK21 sont très proches de ceux de la faujasite cubique silicique calculés par Smirnov [8] : les mêmes bandes sont présentes dans les spectres des deux faujasites. Les atomes d'aluminium perturbent le spectre par le désordre qu'ils occasionnent. Un élargissement des bandes peut être observé : on perd la structure fine. De plus quelques décalages de fréquences apparaissent. La présence des atomes d'aluminium n'apparaît pas encore clairement dans le spectre par des bandes distinctes.

Nous allons voir que globalement l'augmentation du nombre d'atomes d'aluminium dans la maille cristallographique accroît le nombre de bandes et leur élargissement.

Dans la première région du spectre infrarouge, de 950 à 1100 cm^{-1} , la faujasite silicique comporte trois bandes très fines à 1040, 1080 et 1100 cm^{-1} . Le nombre de bandes augmente avec le nombre d'atomes d'aluminium ; les bandes supplémentaires apparaissent vers les basses fréquences. On en dénombre trois pour neuf cations, quatre pour dix huit et vingt huit cations, cinq pour trente deux, quarante huit et cinquante quatre cations et enfin six pour soixante neuf cations. Les valeurs des fréquences de ces bandes restent plus ou moins les mêmes. On peut observer un décalage d'environ huit cm^{-1} correspondant à la précision du calcul. Ces bandes se répartissent en deux groupes aux mêmes fréquences pour tout rapport Si/Al. Le premier groupe de bandes (1035, 1070 et 1100 cm^{-1}) qui était déjà présent dans la faujasite silicique correspond aux modes d'élongation des liaisons Si-O. Le second groupe de bandes (915, 960 et 1000 cm^{-1}) qui n'apparaît pas dans la faujasite silicique est attribuable aux modes d'élongation des liaisons Al-O comme constaté avec la zéolithe A [10]. Globalement dans cette région, l'accroissement du nombre d'aluminium par maille étend le massif de bandes vers les basses fréquences.

Les intensités relatives de ces bandes entre 950 et 1100 cm^{-1} par rapport aux autres bandes du spectre diminuent avec le rapport Si/Al. Cette baisse d'intensité peut être due en partie à l'accroissement du nombre de bandes dans cette région et à leur élargissement.

La région entre 750 et 850 cm^{-1} est composée de deux bandes dans la faujasite silicique à 800 et 750 cm^{-1} . Une bande vers 805 cm^{-1} est présente dans chaque spectre et ne se déplace que très peu quand le nombre d'atomes d'aluminium augmente : cette bande se trouve à 813 cm^{-1} pour neuf atomes d'aluminium et à 790 cm^{-1} pour un nombre d'atome d'aluminium supérieur à cinquante. A l'inverse, la bande équivalente à la bande à 750 cm^{-1} de la faujasite silicique se déplace vers les basses fréquences. Ainsi cette bande se retrouve à 735, 723 et 640 cm^{-1} pour respectivement 9, 32 et 48 atomes d'aluminium par maille. Alors que l'intensité relative de la bande qui se déplace ne se modifie pas, la bande à 805 cm^{-1} voit son intensité croître avec le nombre d'aluminium par maille.

Dans la région 400-600 cm^{-1} , trois bandes d'intensité moyenne et une de faible intensité sont présentes dans le spectre de la faujasite silicique à 405, 480 et 575 cm^{-1} et 530 cm^{-1} respectivement. Ces bandes sont dans les spectres des faujasites aluminées. Avec la présence d'atomes d'aluminium, la bande de fréquence la plus faible se déplace vers 420 cm^{-1} . De plus son intensité relative croît et la bande s'élargit jusqu'à absorber sa voisine. Les trois autres bandes ne se déplacent pas et gardent une faible intensité dans le cas des faujasites au sodium tandis que la présence de cations potassium accroît leur intensité relative. Cette région correspondant aux modes de déformation des angles T-O-T et O-T-O, on peut en conclure que les cations de type potassium ont un effet plus important sur ces déformations que les cations de type sodium.

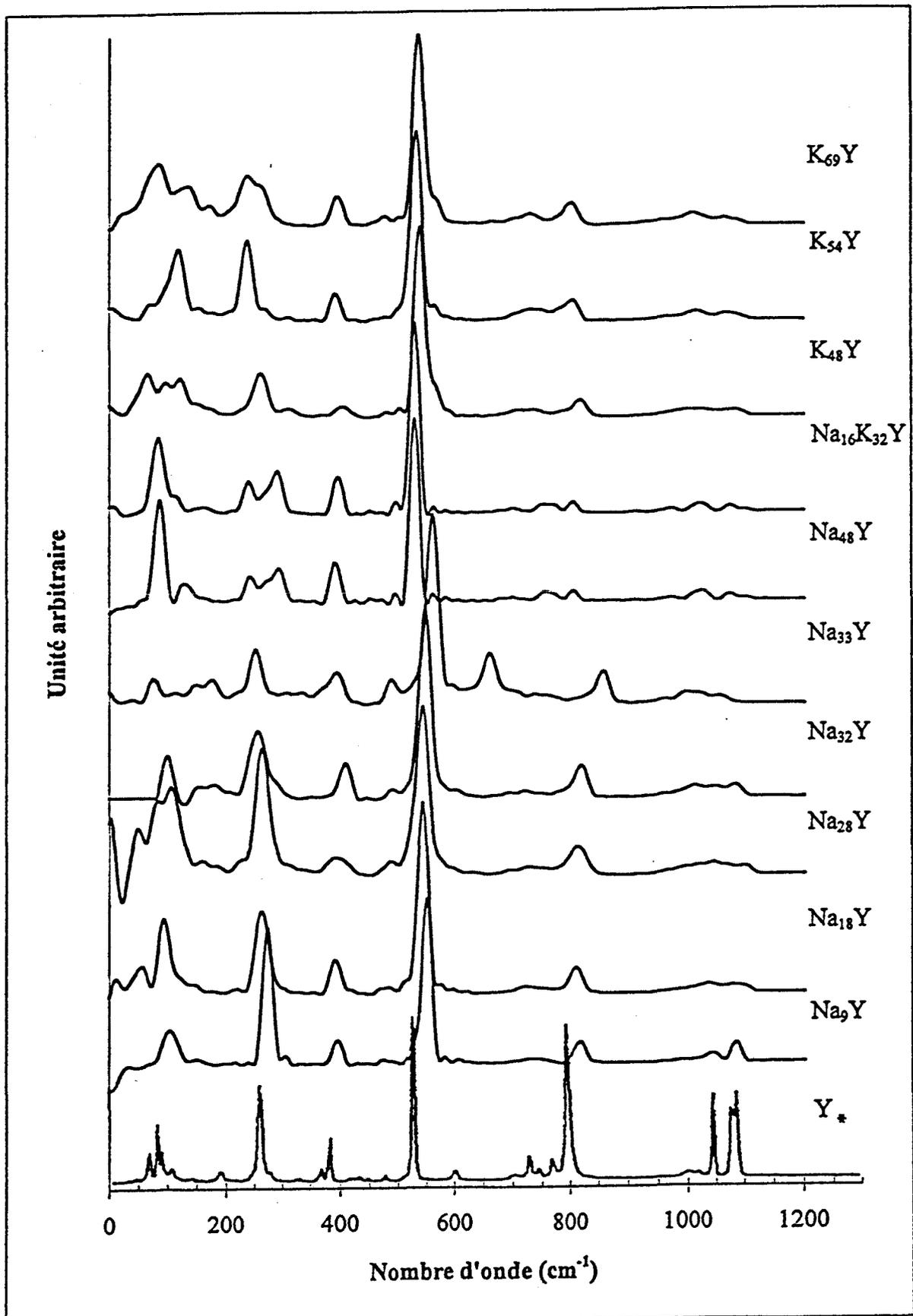


Figure 5 : Spectres Raman calculés des zéolithes Y. * : ref [10].

Dans les spectres Raman réunis dans la figure 5 nous ne discuterons pas les bandes de la première région dont les intensités relatives sont très faibles et dont le motif varie peu. Les bandes à 750 et 800 cm^{-1} de la faujasite silicique sont calculées à 730 et 810 cm^{-1} pour tous les rapports Si/Al. Entre 200 et 600 cm^{-1} on observe trois bandes principales à 265, 390 et 540 cm^{-1} dans tous les spectres. Pour tous les rapports Si/Al, la bande à 540 cm^{-1} est de forte intensité, tandis que celle à 390 cm^{-1} est d'intensité moyenne. L'intensité de la bande à 265 cm^{-1} qui était forte pour des zéolithes contenant peu d'atome d'aluminium se réduit avec la substitution de ces atomes. Enfin, la région en dessous de 200 cm^{-1} est composée en général de trois à cinq bandes centrées sur 100 cm^{-1} dont les fréquences, et surtout les intensités, varient d'une faujasite à l'autre. Globalement, les bandes se déplacent légèrement (10 cm^{-1} au plus) vers les basses fréquences entre la plus forte et la plus faible teneur en aluminium. De nouvelles bandes apparaissent vers 150 cm^{-1} avec l'augmentation du nombre de cations.

La région 500-1200 cm^{-1} des spectres calculés de la zéolithe NaLZ210 (Na_{33}Y) comporte certaines différences avec les spectres des autres zéolithes. Dans le massif situé entre 950 et 1200 cm^{-1} du spectre infrarouge, les deux bandes principales à 1100 et 1030 cm^{-1} des autres zéolithes sont observées à 1048 et 1081 cm^{-1} . Les bandes à 570 et 805 cm^{-1} se déplacent de 30 cm^{-1} vers les hautes fréquences. Dans le spectre Raman ces deux décalages se retrouvent. Une bande à 662 cm^{-1} qui n'était présente dans aucun autre spectre apparaît. Les régions 0-500 cm^{-1} des spectres infrarouge et Raman de cette zéolithe sont similaires avec les autres zéolithes. On peut expliquer ces différences par des valeurs de longueur de liaisons et d'ouverture d'angle atypiques. Ainsi pour les liaisons T-O de la zéolithe NaECR32 (Na_{32}Y) qui comporte un atome d'aluminium de moins que la zéolithe NaLZ210, la valeur moyenne est 1,63 Å contre 1,66 Å pour la zéolithe NaLZ210. Les valeurs des angles T-O-T des autres zéolithes se situent entre 135 et 150°, la zéolithe NaLZ210 comporte une valeur à 127°. De même les angles O-T-O se

répartissent entre 105 et 114° pour les autres zéolithes, on trouve des angles à 100 et 119° dans cette zéolithe. Toutes ces valeurs structurales issues de la littérature se retrouvent dans les distributions des angles des zéolithes de nos simulations. La structure de cette zéolithe n'est pas homogène avec la série utilisée pour notre étude. Ce désaccord indique l'ordre de grandeur des variations que l'on peut attendre dans les spectres lorsque les structures cristallines diffèrent

III.2.b La dynamique des cations

La figure 6 rassemble les spectres infrarouge calculés de 0 à 400 cm^{-1} de toutes les zéolithes dont nous possédons les structures.

Les intensités relatives des bandes en dessous de 400 cm^{-1} sont totalement différentes dans les faujasites au sodium et celles au potassium. Les intensités des bandes de la zéolithe contenant du sodium sont très faibles et négligeables au vu des bandes de plus hautes fréquences, tandis que les bandes de la zéolithe contenant du potassium sont comparables en intensité aux autres bandes du spectre. Cette partie du spectre infrarouge est caractéristique des mouvements des cations et des vibrations du réseau. Elle est donc très bouleversée par l'apport successif de nouveaux cations. On ne peut pas décrire les deux séries de simulation ensemble à cause de la trop grande différence d'intensité. Néanmoins ces deux séries comportent des similitudes.

Dans les spectres infrarouge des zéolithes contenant des cations sodium, les bandes de cette région peuvent être groupées en deux ensembles et une bande isolée. Le premier groupe de bandes, entre 300 et 400 cm^{-1} , est composé d'une bande d'intensité moyenne à 340 cm^{-1} et d'une bande de faible intensité à 370 cm^{-1} dans le spectre calculé de la faujasite purement silicique. Ces deux bandes se retrouvent pour tout rapport Si/Al. Mais tandis que l'intensité de la bande à 370 cm^{-1} reste faible, l'intensité de la bande à 340 cm^{-1} chute avec plus de neuf atomes d'aluminium par maille.

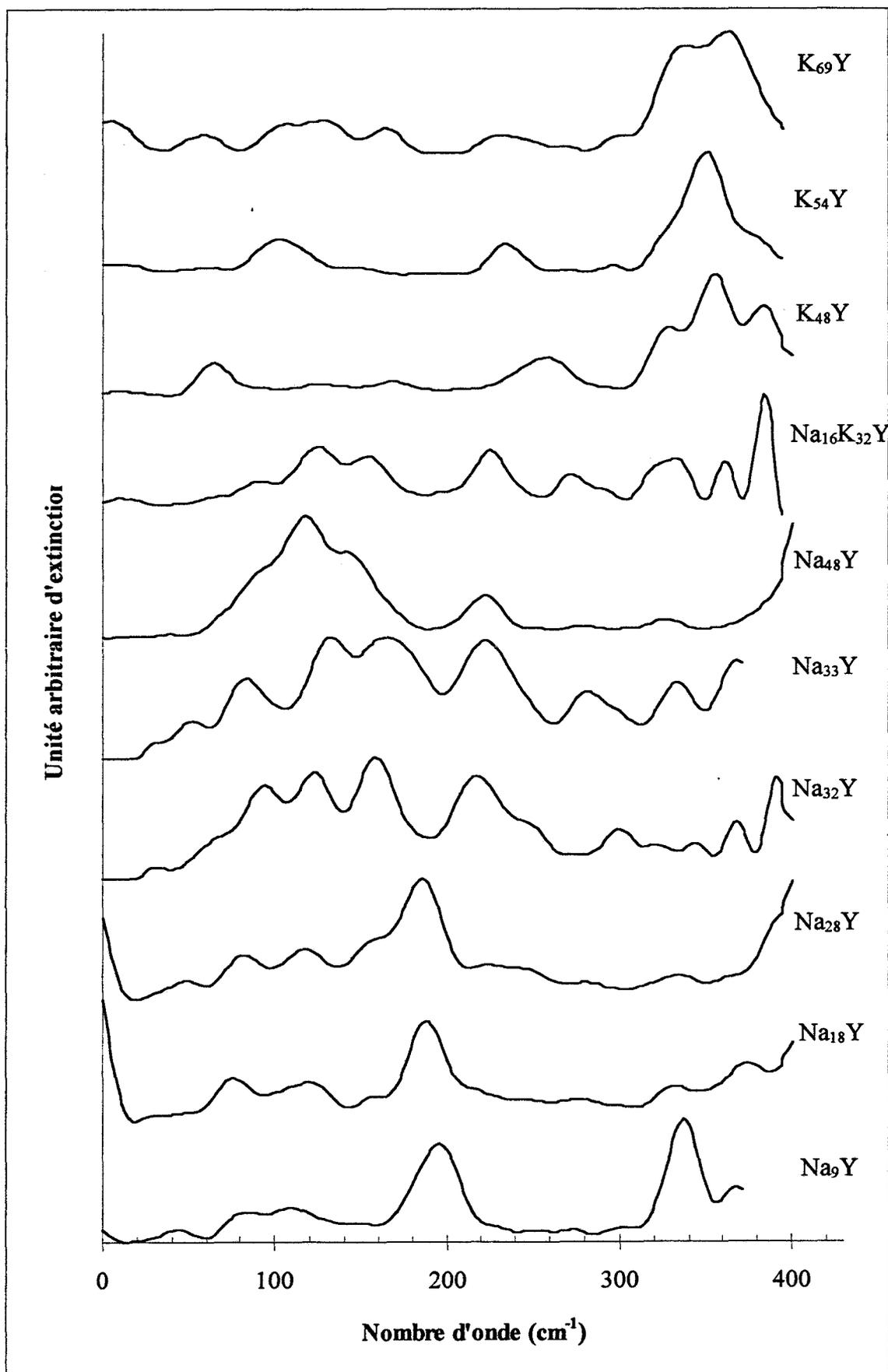


Figure 6 : Spectres infrarouge calculés des zéolithes Y dans la zone $0\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

Une bande isolée d'intensité élevée est observée vers 190 cm^{-1} dans les faujasites contenant moins de 30 atomes d'aluminium par maille. Pour un nombre d'atome plus élevé, cette bande disparaît et est remplacée par une bande de plus faible intensité à 220 cm^{-1} .

Il n'existe pas dans la littérature de spectres expérimentaux de zéolithes sodiques avec un nombre d'atome d'aluminium proche de 30. Le deuxième ensemble de bandes est constitué d'un massif de quatre bandes situées entre 40 et 160 cm^{-1} . Ces bandes correspondent principalement aux modes de vibration des cations. Globalement on observe une très faible bande vers 50 cm^{-1} et un triplet entre 80 et 160 cm^{-1} .

En ce qui concerne les spectres des zéolithes au potassium, la région $0-400\text{ cm}^{-1}$ est composée de deux massifs et d'une bande isolée d'intensité moyenne à 230 cm^{-1} . Le premier massif dont les bandes sont de forte intensité est situé entre 320 et 380 cm^{-1} . Le second massif est composé de quatre bandes d'intensité moyenne entre 50 et 160 cm^{-1} .

La différence principale de ces deux séries réside dans les différences d'intensité relative avec les autres bandes du spectre et dans l'intensité relative des régions $0-300\text{ cm}^{-1}$ et $300-400\text{ cm}^{-1}$.

Les densités d'état vibrationnel des cations dans les différents sites pour toutes les faujasites sont présentées dans les figures 7 à 10.

Les cations dans des sites non équivalents ont des modes de vibration dont les fréquences sont réparties dans la même gamme bien que le motif général soit différent. Dans les faujasites sodiques, les vibrations des cations ont des fréquences allant de 0 à 250 cm^{-1} . Les spectres des cations dans le site II sont composés de trois bandes à 80 , 160 et 220 cm^{-1} . La première et la dernière de ces bandes sont dédoublées quand le nombre de cations augmente. Les cations dans les sites I et I' ont des spectres très similaires composés de deux bandes à 70 et 180 cm^{-1} . Cependant leur profil de bande n'est pas identique : les bandes du site I' sont plus complexes.

Alors que la gamme spectrale était de 0-250 cm^{-1} pour la zéolithe sodique, elle passe à 0-200 cm^{-1} pour celle au potassium. Cette différence peut s'expliquer par la différence de poids des deux cations : un atome plus lourd se déplace moins vite avec une énergie équivalente. De même que dans la faujasite au sodium les cations des différents sites ont des signatures spectrales particulières. Malheureusement, comme la région est resserrée, leurs fréquences de vibration sont très proches. Les spectres des cations en site II sont composés de trois bandes à 80, 140 et 175 cm^{-1} dont le motif ne se modifie pas pour différents rapports Si/Al. Les cations dans les sites I et I' ont des spectres similaires. Il est à remarquer que ces deux sites ont un environnement proches expliquant cette similitude dans les vibrations des cations. Le site I est au centre d'un prisme hexagonal, la site I' dans un bloc sodalite en face du prisme hexagonal. Avec 48 cations de type potassium dans la structure, le spectre des cations de ces sites est composé d'un massif de trois à quatre bandes de même intensité entre 80 et 170 cm^{-1} . Lorsque le nombre de cations augmente, ces bandes se resserrent et se déplacent vers les basses fréquences pour ne plus former qu'une large bande asymétrique.

Pour toutes ces densités d'état vibrationnel des cations, la partie 0-200 cm^{-1} est reconnaissable dans les densités d'état vibrationnel totales tandis que la partie de fréquence plus élevée a une intensité réduite et n'est plus observable parmi les bandes dues aux vibrations du réseau.

Bien que les motifs des spectres correspondant aux sites soient différents, il est impossible d'attribuer une bande à un site particulier comme l'a proposé Baker [3] car ces bandes se situent toutes dans la même gamme de fréquences.

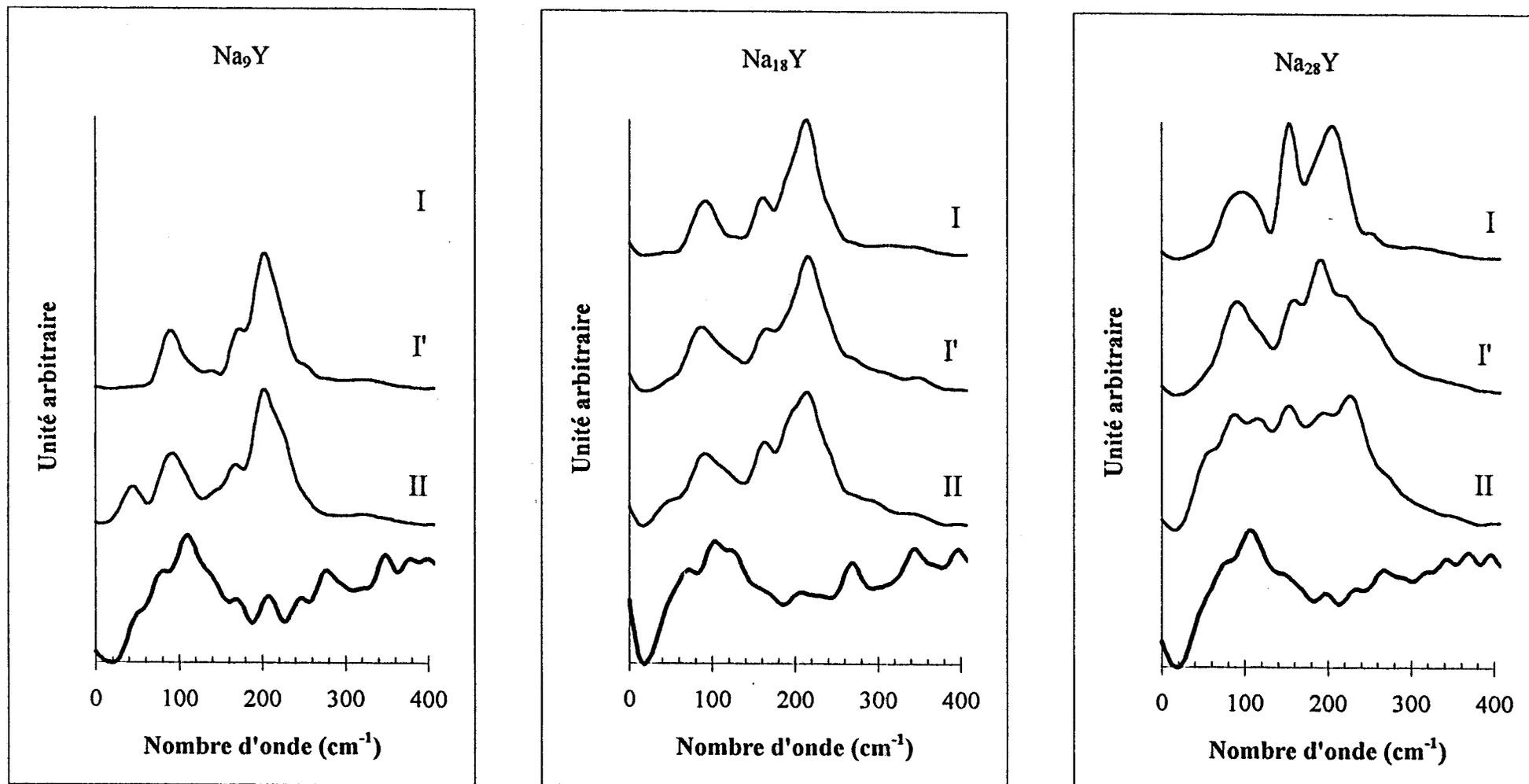


Figure 7 : Densités d'état vibrationnel total (trait gras) et de chaque cation des zéolithes Na_9Y , Na_{18}Y et Na_{28}Y .

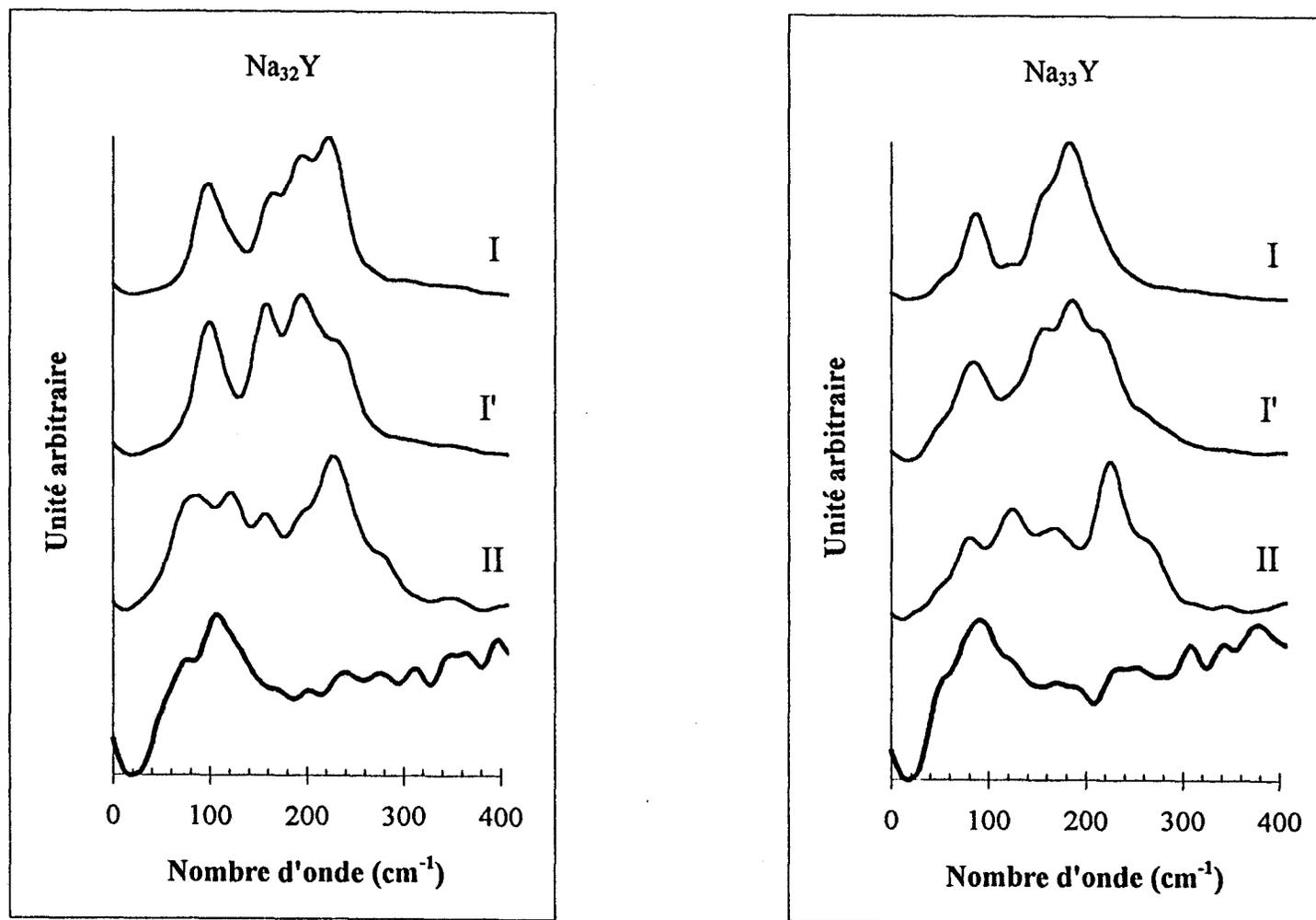


Figure 8 : Densités d'état vibrationnel total (trait gras) et de chaque cation des zéolithes Na_{32}Y et Na_{33}Y .

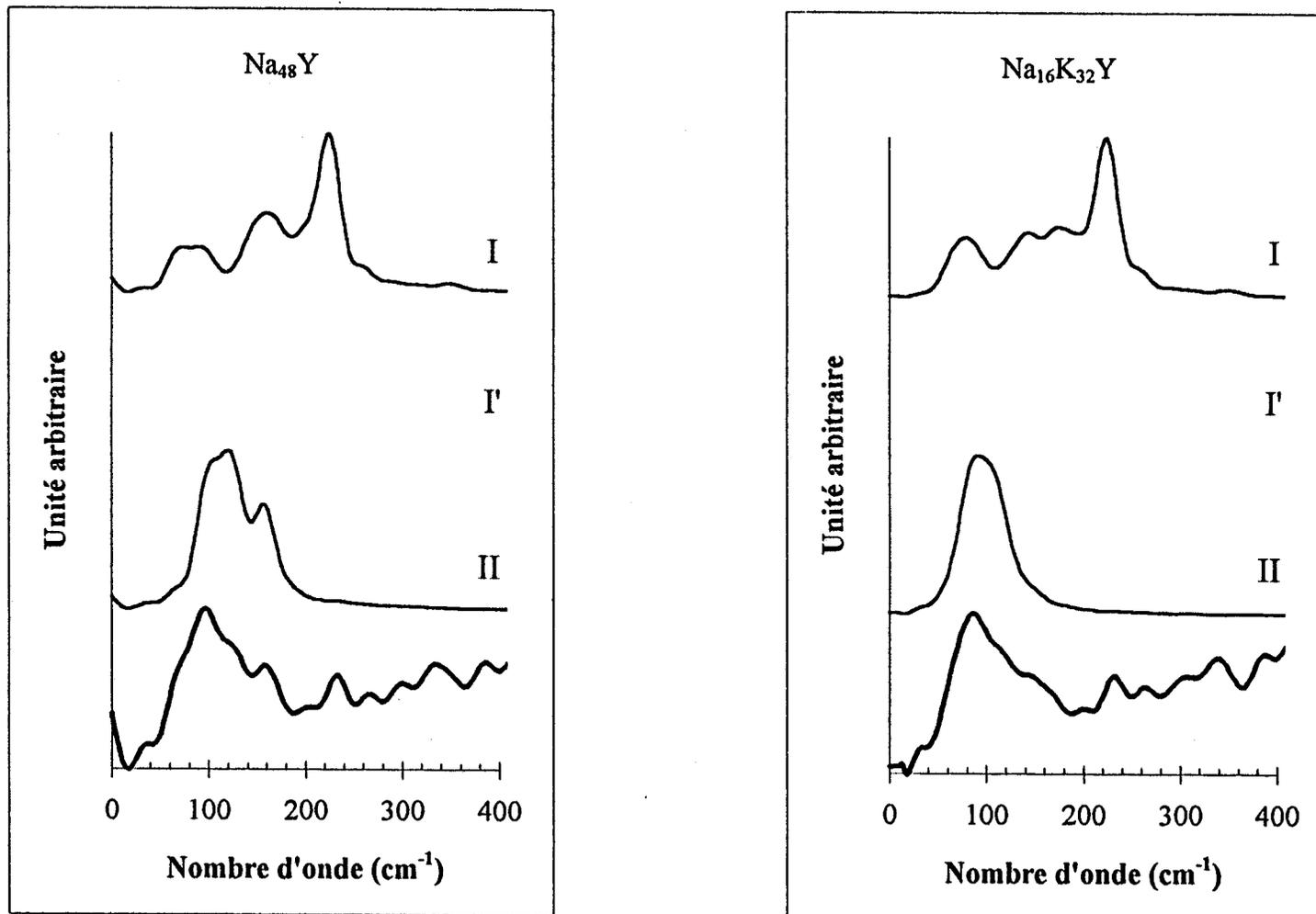


Figure 9 : Densités d'état vibrationnel total (trait gras) et de chaque cation des zéolithes Na_{48}Y et $\text{Na}_{16}\text{K}_{32}\text{Y}$.

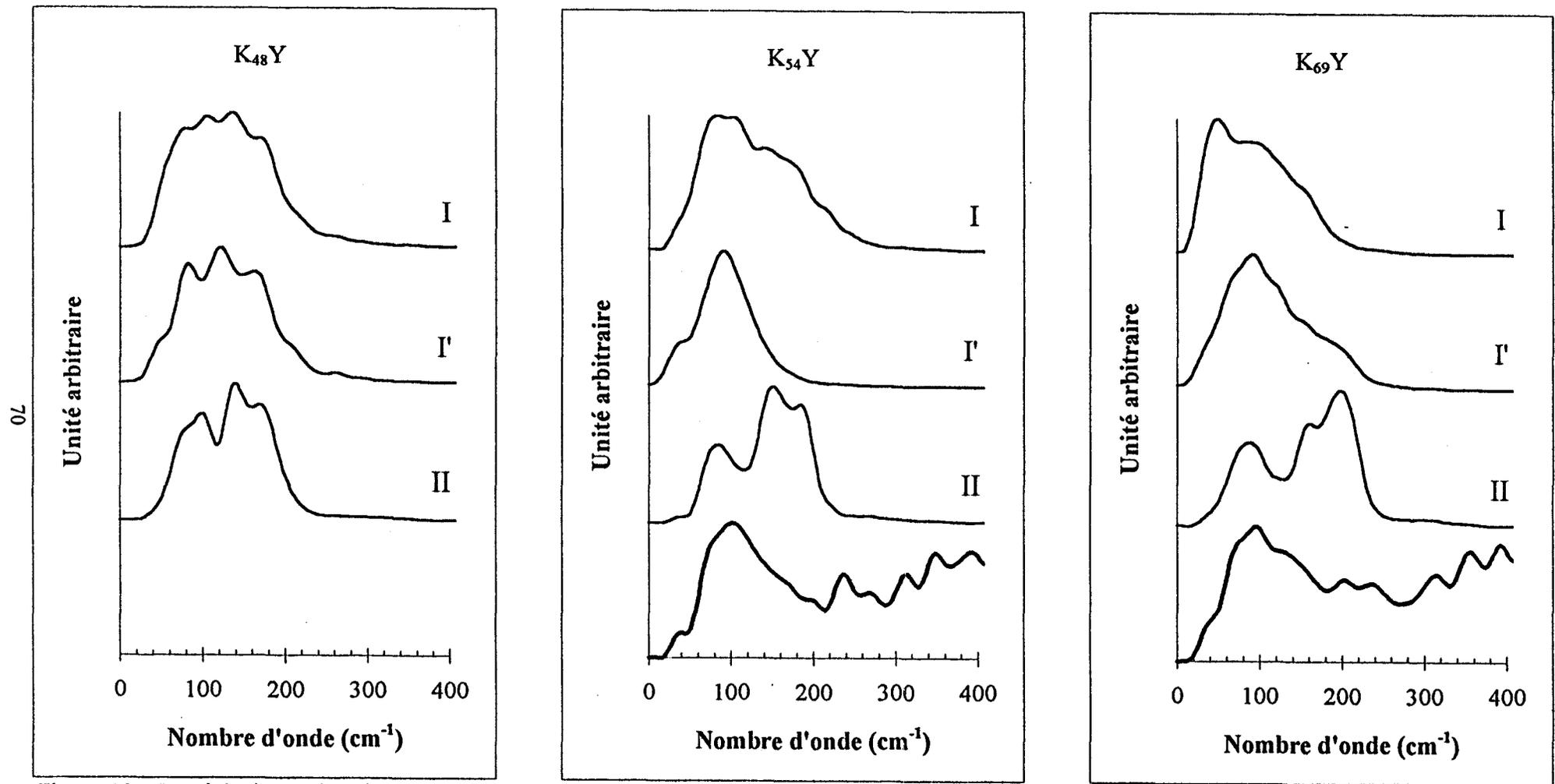


Figure 10 : Densités d'état vibrationnel total (trait gras) et de chaque cation des zéolithes $K_{48}Y$, $K_{54}Y$ et $K_{69}Y$.

III.2.c Le désordre

Les deux structures Na₄₈Y et Na₁₆K₃₂Y sont particulières en ce sens qu'elles ne contiennent pas de désordre. Les places des cations et des atomes d'aluminium sont régulières dans la structure ; ces atomes ne sont pas répartis aléatoirement parmi une liste de positions comme dans les autres structures. Le site I' des cations n'est plus occupé alors que les sites I et II le sont totalement. Cet ordre a pour conséquence de simplifier les spectres de vibrations. En effet tous les atomes ont le même environnement et vibrent donc de façon identique. Ces structures vont nous permettre de comprendre les modifications que le désordre induit.

Ainsi, dans le spectre infrarouge, le massif complexe des modes d'élongation antisymétrique des liaisons T-O est remplacé par un triplet dont les fréquences correspondent aux trois fréquences les plus hautes des spectres des zéolithes désordonnées. La bande très large à 805 cm⁻¹ est remplacé aussi par un triplet à 741, 772 et 805 cm⁻¹. Les régions situées entre 0 et 600 cm⁻¹ des spectres des zéolithes ordonnées et désordonnées sont très proches. On observe un dédoublement des bandes à 452 et 551 cm⁻¹ lorsque l'on passe d'une zéolithe au sodium à une zéolithe au potassium.

Les spectres Raman des zéolithes aux structures ordonnées et désordonnées sont semblables excepté pour la région 200-300 cm⁻¹. La bande à environ 260 cm⁻¹ est remplacée par une double bande à 240-290 cm⁻¹.

Les régions de la densité d'état où apparaissent les vibrations des cations sont aussi simplifiées. Le spectre du cation en site II conserve trois bandes mais celles-ci ne sont plus dédoublées, tandis que le spectre du cation en site I n'est plus composé que d'une unique et fine bande.

Malgré ces modifications de structures, les fréquences de vibration ne subissent pas de déplacements remarquables. Cependant, il est difficile d'intégrer ces spectres dans les séries de rapport Si/Al à cause de leur divergence en nombre de bandes.

La différence la plus caractéristique entre les spectres de zéolithes ordonnées et désordonnées réside dans la région de 1000 à 1200 cm^{-1} . Elle se traduit par un affinement du massif correspondant à la disparition des bandes de basses fréquences lorsque la structure est ordonnée. Il serait peut être possible d'identifier le taux de désordre dans une zéolithe par la largeur du massif correspondant aux vibrations antisymétriques des liaisons T-O.

Comme nous l'avons vu, l'augmentation du nombre d'atomes d'aluminium et de cations a un effet sur les spectres calculés de la faujasite cubique. Globalement dans le spectre infrarouge ces augmentations se traduisent par :

- l'élargissement vers les basses fréquences de la région entre 1000 et 1200 cm^{-1} ;
- le glissement de la bande à 750 cm^{-1} de la faujasite silicique vers les basses fréquences ;
- le déplacement de la bande à 195 cm^{-1} vers 220 cm^{-1} .

La région entre 200 et 600 cm^{-1} du spectre Raman est peu sensible aux modifications, tandis que la région entre 0 et 200 cm^{-1} est bouleversée à chaque nouvel apport de cations.

Enfin, en ce qui concerne les cations, on observe un effet de masse lorsque l'on échange des cations sodium par des cations potassium.

III.3 COMPARAISON DE L'EFFET DU RAPPORT SI/AL AVEC LES SPECTRES EXPERIMENTAUX

L'augmentation du nombre d'atomes d'aluminium est détectable sur les parties de hautes fréquences des spectres expérimentaux et calculés, tandis que les basses fréquences sont plus sensibles aux effets des cations tant par leur nombre que par leurs caractéristiques.

Nous pouvons comparer les spectres infrarouge calculés aux spectres expérimentaux d'une faujasite contenant des cations ammonium avec des rapports Si/Al de 2,8 à 33 soit de 50 à 6 atomes d'aluminium par maille [5].

L'effet général d'un accroissement du nombre d'aluminium est un déplacement de bandes vers les basses fréquences accompagné d'un élargissement. La région entre 1000 et 1200 cm^{-1} n'est composée que d'un large massif qu'il est impossible de décomposer en bandes. Comme dans nos spectres calculés, la partie de plus forte intensité de ce massif se trouve entre 1040 et 1100 cm^{-1} pour un nombre réduit d'aluminium (neuf d'aluminium dans les zéolithes utilisées dans notre calcul et six atomes expérimentalement). Le massif qui se situe entre 950 et 1100 cm^{-1} pour 51 atomes d'aluminium par maille peut être comparé aux bandes entre 960 et 1100 cm^{-1} de notre spectre calculé de la zéolithe contenant 54 atomes d'aluminium.

Dans la région de 700 à 800 cm^{-1} on observe expérimentalement un glissement des bandes vers les basses fréquences pour une augmentation du nombre d'aluminium comme dans nos spectres calculés. Les ordres de grandeur des déplacements expérimentaux de ces bandes sont bien décrits par nos calculs. Cependant la bande que nous trouvons vers 805 cm^{-1} se trouve à dix cm^{-1} de la bande expérimentale, tandis que notre bande vers 750 cm^{-1} est de 40 cm^{-1} trop basse pour tout rapport Si/Al.

Expérimentalement, les quatre bandes des régions comprises entre 300 et 650 cm^{-1} se déplacent d'environ vingt cm^{-1} vers les basses fréquences entre une zéolithe contenant 6 et 51 atomes d'aluminium. Nous ne reproduisons pas le déplacement de ces quatre bandes.

Les spectres Raman expérimentaux [1] ne décrivent que la région située en dessous de 600 cm^{-1} . Nous ne discuterons que de cette partie des spectres. Les dédoublements des bandes à 300 et 500 cm^{-1} observés pour des faibles teneurs en aluminium ne sont pas reproduits par notre calcul. Comme expérimentalement, nous calculons dans nos spectres un léger déplacement des bandes vers les basses fréquences. Bien que notre calcul des spectres Raman

ne permette pas la prise en compte explicite des cations, l'apparition de bandes vers 150 cm^{-1} est reproduite. Ces bandes correspondent aux vibrations de large amplitude du réseau telles que la respiration des fenêtres. De même que dans les calculs, l'aspect de la région en dessous de 200 cm^{-1} est continuellement modifiée par l'apport de nouveaux cations.

Enfin, pour les vibrations attribuées aux cations, il existe dans la littérature une étude de zéolithe au sodium avec des rapports Si/Al de 3,8 à 1,23 [2] (soit 40 à 85 atomes d'aluminium par maille). Ces rapports étant supérieurs à ceux des structures de zéolithes que nous possédons, il n'est pas possible de comparer nos constatations. Cependant, en ce concerne l'effet du type de cation sur le spectre, nous reproduisons les déplacements observés dus à un effet de masse [1].

Les spectres de vibration des faujasites cubiques sont bien reproduits par nos calculs exceptées les bandes à 300 et 500 cm^{-1} de ces spectres dont nous ne calculons pas le dédoublement pour de faible teneur en aluminium. Les effets d'un apport d'aluminium dans le réseau de la zéolithe tel que les déplacements et les élargissements des bandes des spectres expérimentaux sont reproduits par nos calculs pour les parties de hautes fréquences des spectres. De même la nature du cation induit les mêmes différences dans les spectres expérimentaux et calculés : on observe dans les deux cas un déplacement de bandes vers les basses fréquences pour des cations plus lourds.

La qualité des spectres devrait être améliorée par l'utilisation d'un nouveau champ de potentiel [12,13] afin de permettre la reproduction des effets tels que le dédoublement des bandes Raman à 300 et 500 cm^{-1} . De même l'utilisation de modèle plus complet dans le calcul des intensités des spectres infrarouge et Raman devrait accroître l'accord entre les spectres expérimentaux et calculés.

REFERENCE :

- [1] M. Le Maire, thèse Lille 1994.
- [2] C.M. Flanigen, H. Khatami and H.A. Szymanski, *Adv. Chem. Ser.*, 1971, **101**, 201.
- [3] M.D. Baker, G.A. Ozin and J. Godber, *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, 1985, **27**, 591.
- [4] W.P.J.H. Jacobs, J.H.M.C. van Wolput and R.A. van Santen, *Zeolites.*, 1993, **13**, 170.
- [5] W.P.J.H. Jacobs, J.H.M.C. van Wolput and R.A. van Santen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1993, **89**, 1271.
- [6] K. Krause, E Geidel, J. Kindler, H. Förster and H. Böhlig, *J. Chem. Soc .Chem. Commun.*, 1995, 2481.
- [7] K. Krause, E Geidel, J. Kindler, H. Förster and K.S. Smirnov, *Vibr. Spectrosc.*, submitted.
- [8] K.S. Smirnov and D. Bougeard, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 9434.
- [9] G. Schimpf, M. Schlenkrich, J. Brickmann and Ph. Bopp, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 7404.
- [10] K.S. Smirnov and D. Bougeard, *Chem. Phys.*, 1994, **179**, 445.
- [11] C. Brémard and M. Le Maire, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 9695.
- [12] V.A. Ermoshin, K.S. Smirnov and D. Bougeard, *Chem. Phys.*, 1996, **202**, 53.
- [13] V.A. Ermoshin, K.S. Smirnov and D. Bougeard, *Chem. Phys.*, 1996, in press.

CHAPITRE IV

FAUJASITE HEXAGONALE EMT

INTRODUCTION

Les faujasites hexagonale et cubique sont très proches tant par leur structure que par leurs spectres de vibration. Les spectres infrarouge et Raman de ces deux zéolithes comportent cependant quelques différences. Cette étude a pour but de simuler les spectres de vibration de la faujasite hexagonale afin de les comparer aux spectres expérimentaux et aux spectres calculés de la faujasite cubique pour mieux comprendre ces différences. De plus, les diamètres des fenêtres ayant une influence importante sur la diffusion de molécules à travers le réseau, nous étudierons leur fluctuation afin d'observer l'influence des cations sur la taille des fenêtres et donc sur la diffusion et de comparer ces résultats à ceux déjà connus dans d'autres zéolithes (A, Y et zéolithes à canaux).

Une cellule cristallographique contenant 308 atomes (76 Si, 20 Al, 192 O et 20 Na) [1] est utilisée pour notre simulation. On ne trouve pas dans la littérature de structure de la zéolithe EMT contenant des cations potassium, ni de la forme purement silicique de cette zéolithe. Pour pallier ce manque de données, nous avons utilisé la structure de la zéolithe NaEMT en la modifiant. Pour la structure de KEMT nous avons simplement remplacé les ions sodium par des ions potassium en supposant que les changements de cations ne modifient ni la localisation de ceux-ci, ni les populations relatives des sites occupés. Pour la structure purement silicique, nous avons supprimé les cations et remplacé les atomes d'aluminium par des atomes de silicium. Nous supposons que les changements occasionnés dans la structure sont minimes comme dans le cas de la zéolithe cubique.

En plus des distributions de longueurs de liaisons et d'ouvertures des angles, nous avons calculé les distributions des diamètres et des aires des fenêtres. Les diamètres des fenêtres sont obtenus en prenant la distance entre deux atomes d'une fenêtre diamétralement opposés. La

surface des fenêtres se calcule par la formule $\pi Rr/4$ avec r et R les diamètres des axes principaux de la fenêtre elliptique. Ces diamètres sont définis dans la figure 1.

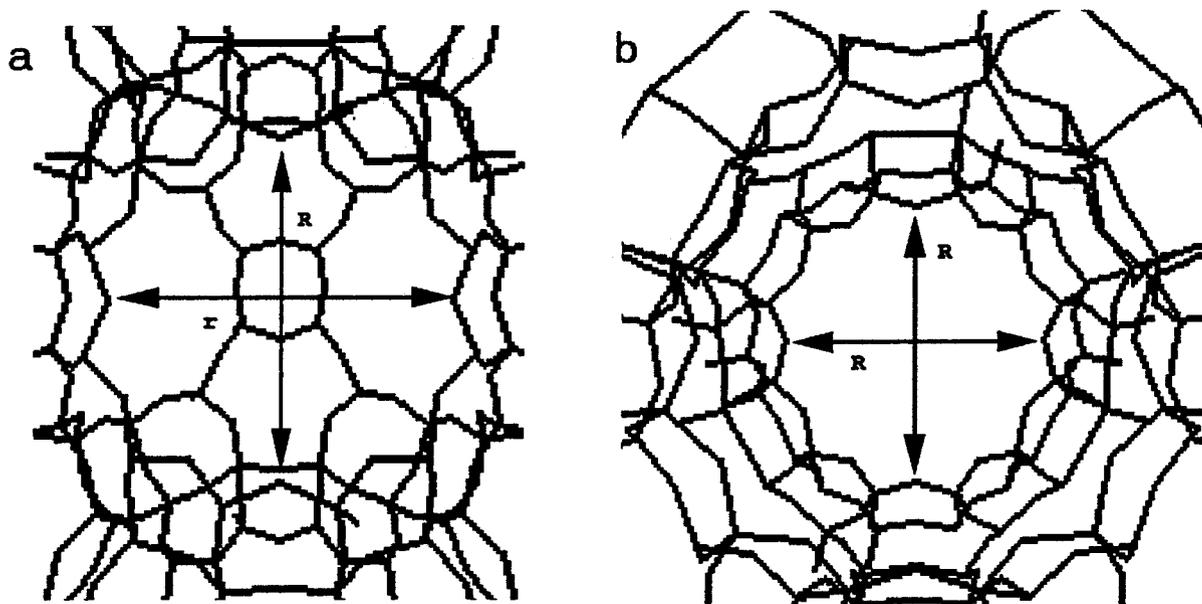


Figure 1 : définition des diamètres des fenêtres elliptiques (a) et circulaires (b).

A partir de ces résultats nous pouvons comparer les spectres obtenus d'une part aux spectres expérimentaux de la faujasite hexagonale et d'autre part aux spectres calculés des faujasites cubiques. Ces derniers sont choisis pour avoir un rapport du nombre d'atomes de silicium sur celui d'aluminium proche de celui de la faujasite hexagonale. Enfin, nous étudierons l'effet des cations sur les diamètres des différentes fenêtres.

IV.1 COMPARAISON AVEC LES SPECTRES EXPERIMENTAUX DE LA FAUJASITE HEXAGONALE

Nous comparons nos résultats aux spectres expérimentaux des zéolithes NaEMT et KEMT déshydratées [2]. Les spectres infrarouge sont présentés dans les figures 2, 3 et 4, les spectres Raman dans les figures 5 et 6. Les figures 7 et 8 représentent les spectres infrarouge complets et des cations seuls dans les basses fréquences pour les zéolithes NaEMT et KEMT.

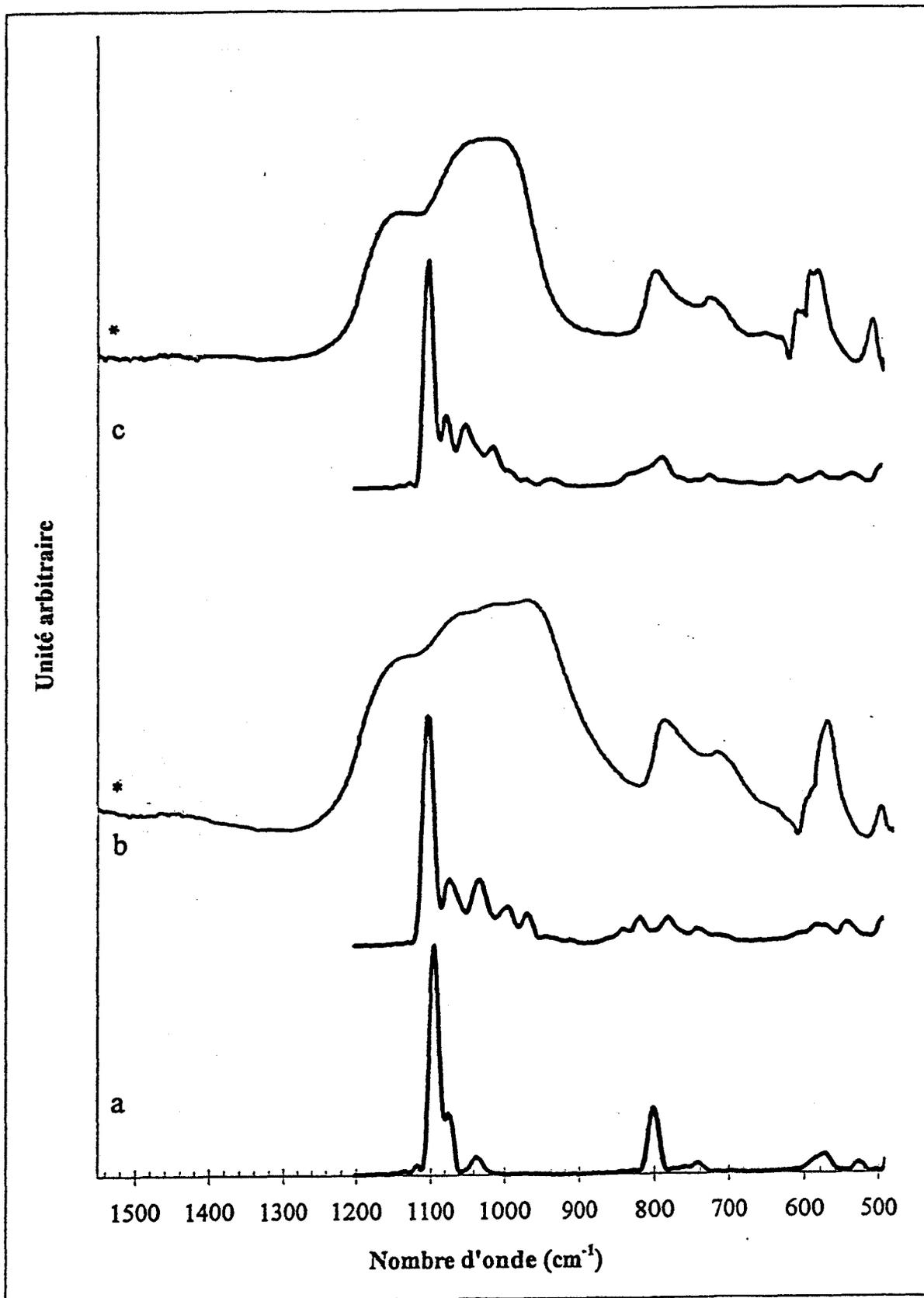


Figure 2 : Spectres infrarouge des zéolithes EMT dans la zone 500-1550 cm^{-1} . a : EMT, b : NaEMT, c : KEMT. * expérimental : ref. [2].

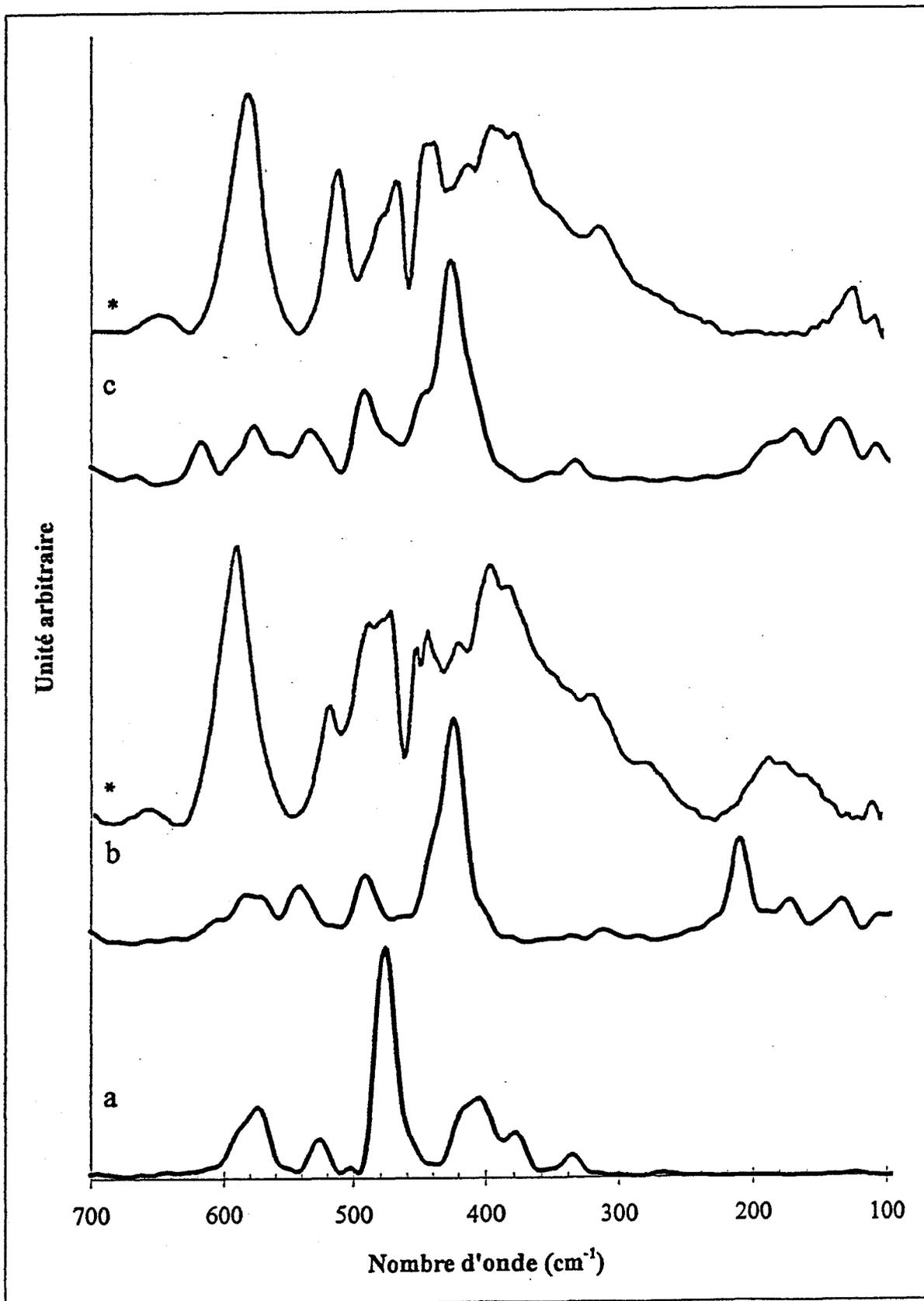


Figure 3 : Spectres infrarouge des zéolithes EMT dans la zone 100-700 cm^{-1} . a : EMT, b : NaEMT, c : KEMT. * expérimental : ref. [2].

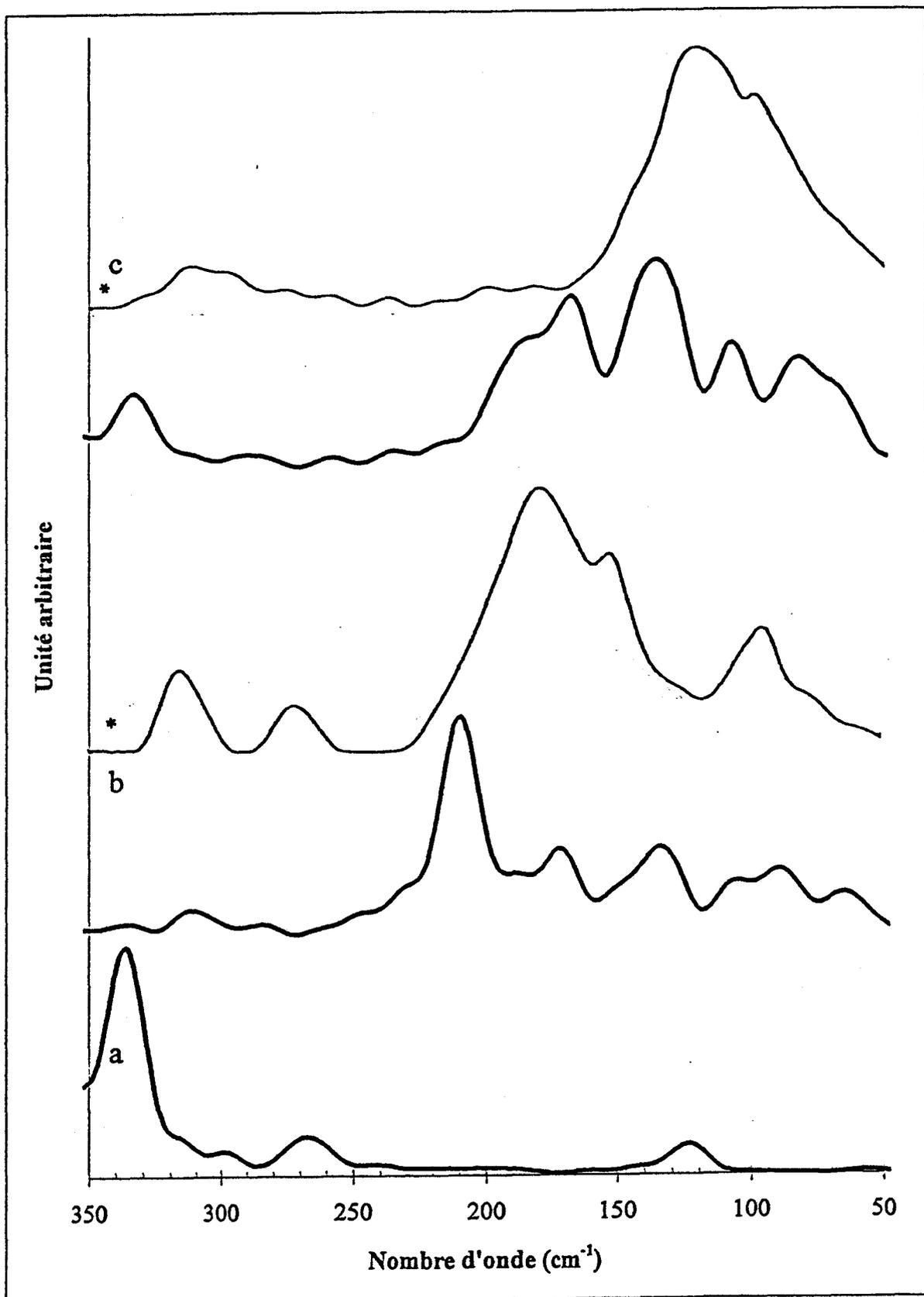


Figure 4 : Spectres infrarouge des zéolithes EMT dans la zone 50-350 cm^{-1} . a : EMT, b : NaEMT, c : KEMT. * expérimental : ref. [2].

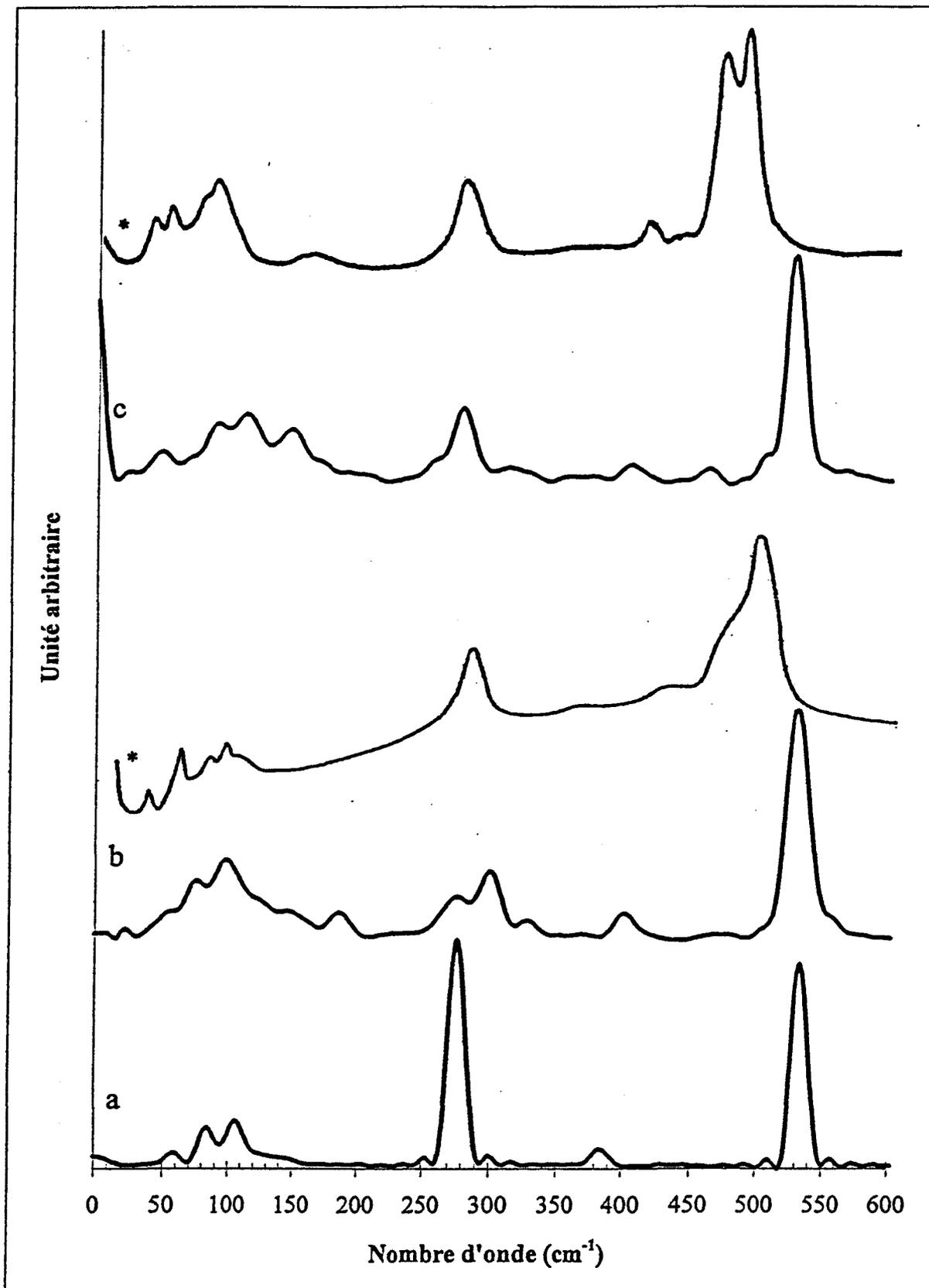


Figure 5 : Spectres Raman des zéolithes EMT dans la zone 0-600 cm^{-1} . a : EMT, b : NaEMT, c : KEMT. * expérimenta : ref. [2].

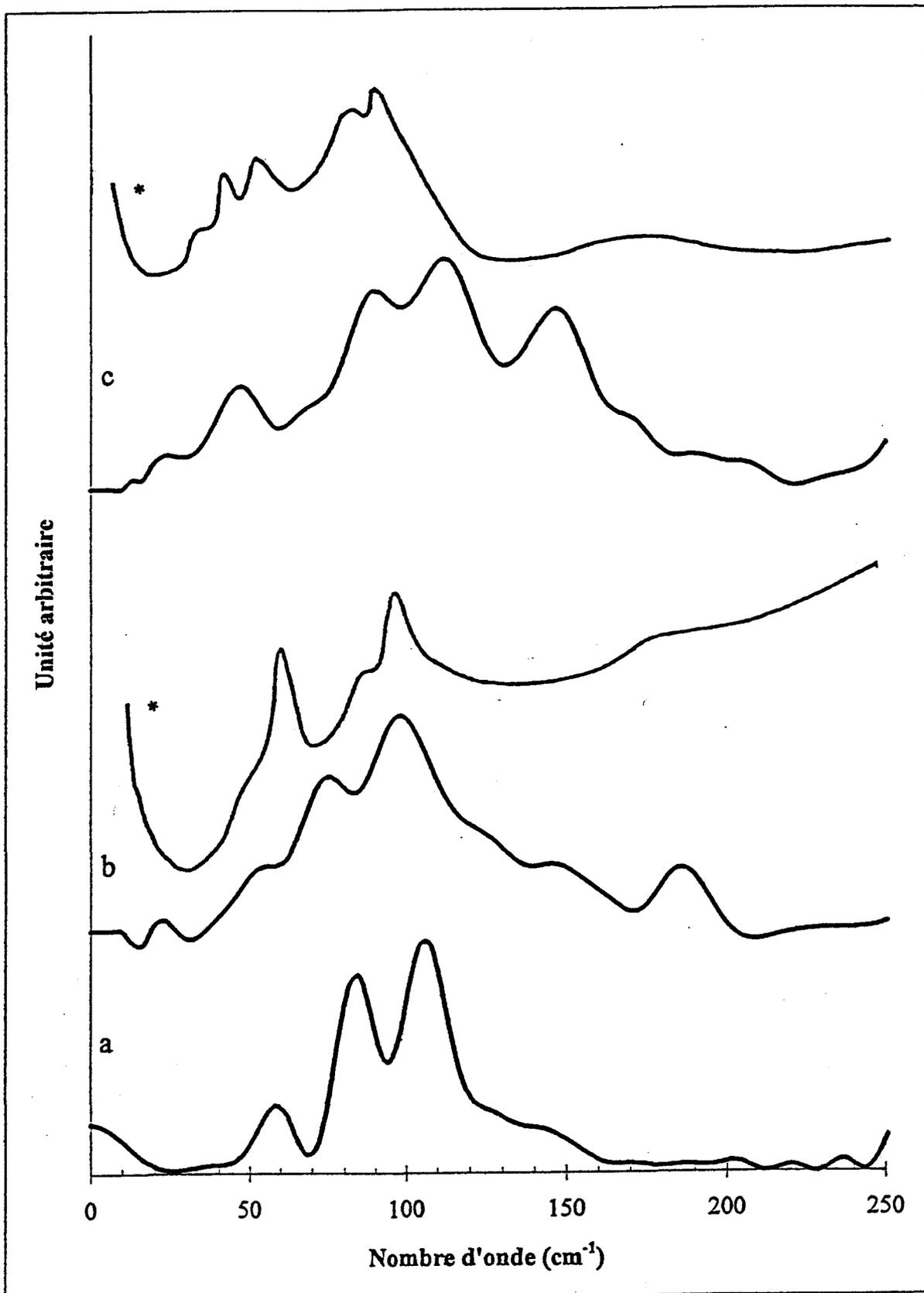


Figure 6 : Spectres Raman des zéolithes EM1 dans la zone 0-250 cm^{-1} . a : EMT, b : NaEMT, c : KEMT. * expérimental : ref. [2].

IV.1.a NaEMT

On retrouve globalement le motif du spectre infrarouge expérimental dans le spectre calculé, en particulier en ce qui concerne la décomposition en quatre groupes de bandes. La première région entre 1000 et 1200 cm^{-1} de notre calcul est constituée de cinq bandes entre 970 et 1103 cm^{-1} correspond à un très large massif de bandes compris entre 986 et 1155 cm^{-1} . Quatre bandes à 838, 816, 779 et 743 cm^{-1} sont présentes dans la deuxième région, elles peuvent être comparées aux deux larges bandes à 807 et 738 cm^{-1} du spectre expérimental. Une forte bande à 423 cm^{-1} et trois larges de faible intensité à 570, 540 et 489 cm^{-1} sont présentes dans le spectre calculé. Elles correspondent aux bandes situées entre 400 et 600 cm^{-1} . Dans la région située en dessous de 350 cm^{-1} , le motif est bien représenté excepté un écart de 24 cm^{-1} pour la bande de la plus haute fréquence observée à 185 cm^{-1} et calculée à 209 cm^{-1} . Les bandes entre 215 et 50 cm^{-1} peuvent être attribuées pour trois d'entre elles à 90, 135 et 209 cm^{-1} aux vibrations des cations (figure 7). Les trois autres bandes à 64, 105 et 172 cm^{-1} ainsi que les bandes à 310 et 280 cm^{-1} correspondent à des mouvements du réseau.

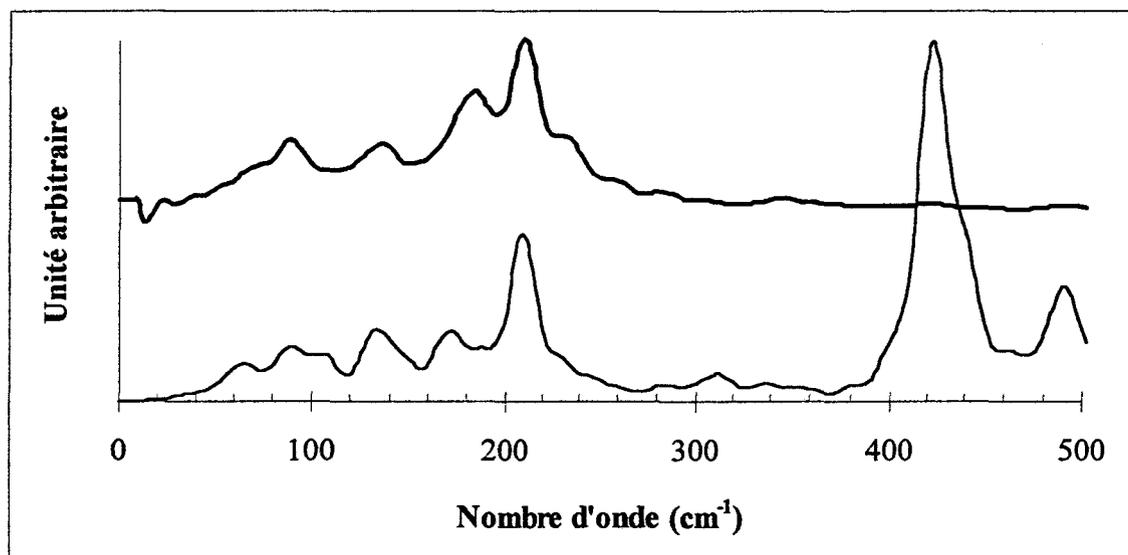


Figure 7 : Spectres infrarouge complet (trait fin) et des cations uniquement (trait gras) de NaEMT

Pour les intensités respectives des bandes, on peut dire globalement que les intensités au dessus de 1000 cm^{-1} sont surestimées tandis que celles de la région entre 450 et 600 cm^{-1} sont sous-évaluées. Pour les autres régions on a un accord raisonnable au niveau des intensités.

En ce qui concerne le spectre Raman, les bandes correspondant aux mouvements d'élongation des liaisons Si-O et Al-O sont de très faible intensité et ne peuvent être observées avec une précision suffisante. Cependant, on observe dans les deux premières régions du spectre calculé deux groupes de bandes de faible intensité et très larges entre 1100 et 1000 cm^{-1} et entre 700 et 850 cm^{-1} . Dans la zone 400 - 600 cm^{-1} , la forte bande observée à 498 cm^{-1} est reproduite à 533 cm^{-1} , l'épaule de cette bande vers les basses fréquences n'est pas reproduit par notre calcul. De même, deux bandes de faible intensité observées à 439 et 370 cm^{-1} sont déplacées de 30 cm^{-1} vers les hautes fréquences à 474 et 401 cm^{-1} . La zone entre 200 et 400 cm^{-1} comporte une unique et intense bande à 293 cm^{-1} dans le spectre expérimental que nous reproduisons par un groupe de trois bandes centrées autour de la bande d'intensité la plus forte à 298 cm^{-1} . Le spectre expérimental qui est composé de trois bandes dans la région située en dessous de 200 cm^{-1} est bien reproduit par le spectre calculé compte tenu du fait que les cations ne sont pas explicitement intégrés au calcul des intensités. La première à 184 cm^{-1} est calculée à la même fréquence. Les deux autres à 111 - 100 cm^{-1} et 78 - 64 cm^{-1} sont reproduites par une large bande dont les maxima se situent à 96 et 73 cm^{-1} .

Les intensités des bandes du spectre Raman calculé sont en très bon accord avec les spectres expérimentaux.

IV.1.b KEMT

Les spectres infrarouge et Raman de la zéolithe KEMT sont très semblables aux spectres de la zéolithe NaEMT ; seules quelques bandes sont déplacées.

Dans le spectre infrarouge tant expérimental que calculé le massif de bandes entre 1000 et 1200 cm^{-1} est moins large mais la bande la plus intense à 1103 cm^{-1} n'est pas déplacée. Le groupe entre 400 et 600 cm^{-1} se retrouve à la même position, mais la bande qui était la plus intense voit son intensité réduite et une bande de faible intensité à 448 cm^{-1} apparaît. Ce phénomène n'est pas observé dans le spectre expérimental. Les plus grands changements se trouvent dans la région où apparaissent les vibrations des cations, au dessous de 200 cm^{-1} . Tandis que les vibrations des cations sodium étaient entre 210 et 80 cm^{-1} , par effet de masse ces vibrations pour les cations potassium sont comprises entre 160 et 75 cm^{-1} . Les bandes calculées à 209 et 90 cm^{-1} pour la zéolithe au sodium sont déplacées à 187 et 80 cm^{-1} . Les bandes à 169, 135, 105 et 65 cm^{-1} qui étaient présentes dans le spectre de la zéolithe sodique ne bougent pas et sont donc attribuées essentiellement aux mouvements du réseau (figure 8). Globalement les bandes sont regroupées entre 187 et 70 cm^{-1} . On observe le même décalage d'environ trente cm^{-1} que pour la zéolithe au sodium entre la bande de plus haute fréquence du spectre calculé et celle du spectre expérimental.

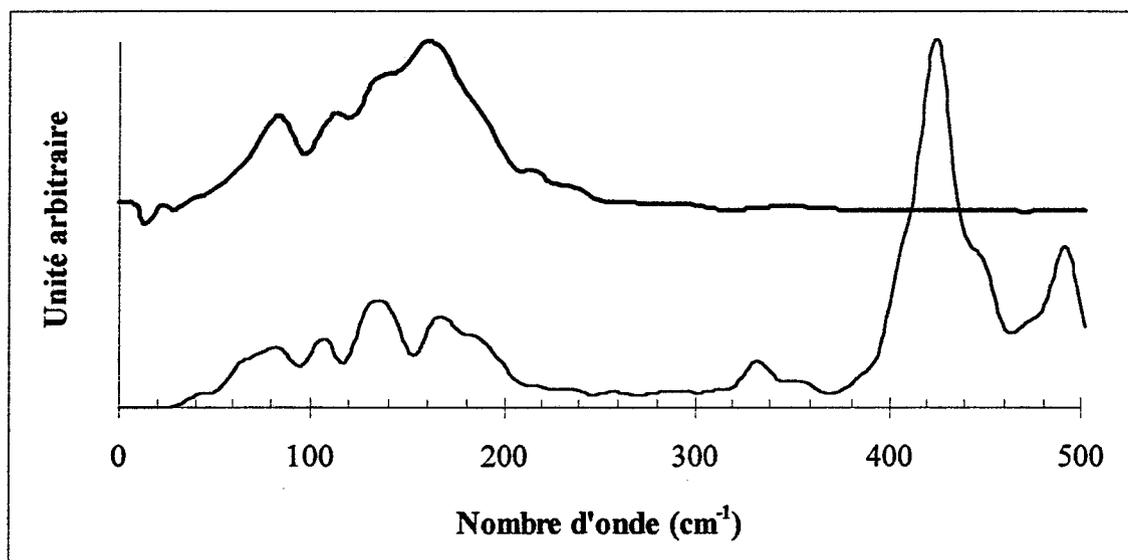


Figure 8 : Spectres infrarouge complet (trait fin) et des cations uniquement (trait gras) de KEMT.

Dans le spectre Raman, les intensités des bandes de hautes fréquences sont toujours très faibles. Dans la région entre 400 et 600 cm^{-1} on observe les mêmes bandes avec le même décalage de 30 cm^{-1} pour la plus intense. Cette dernière est scindée en deux à 471 et 488 cm^{-1} dans le spectre expérimental, nous avons simplement l'apparition d'un épaulement de faible intensité à 507 cm^{-1} . Pour les basses fréquences, on observe comme dans les spectres expérimentaux une forte bande à 300 cm^{-1} et un groupe de bandes à 100 cm^{-1} .

Les remarques quant aux intensités relatives des bandes tant infrarouge que Raman faites pour la zéolithe NaEMT restent valables pour la zéolithe KEMT

IV.1.c EMT

Les spectres de vibration de la faujasite hexagonale purement silicique sont beaucoup moins complexes que les spectres des zéolithes contenant des cations et des atomes d'aluminium.

Ainsi, dans le spectre infrarouge, la région située entre 1000 et 1100 cm^{-1} ne comporte que trois bandes à 1033, 1076 et 1092 cm^{-1} correspondant aux trois bandes de plus hautes fréquences des cinq bandes contenues dans chacune des régions des spectres de KEMT et NaEMT. La bande de plus haute fréquence est déplacée de 11 cm^{-1} vers les basses fréquences. L'intensité relative des bandes entre les différents spectres est respectée excepté pour la bande à 1033 cm^{-1} dont l'intensité est beaucoup plus faible. Les deux bandes à 970 et 993 cm^{-1} peuvent donc être attribuées aux vibrations asymétriques des liaisons Al-O.

De même, la partie du spectre contenant les vibrations d'élongation des liaisons Si-O n'est composée que de deux bandes à 743 et 798 cm^{-1} , ces deux bandes étant respectivement de faible et de moyenne intensité, alors que les zéolithes aluminées comportent un massif de quatre à cinq bandes de faible intensité. Comme dans la zone précédente, ce surplus de bandes peut être attribué aux vibrations symétriques des liaisons Al-O.

Les bandes de la région entre 450 et 600 cm^{-1} du spectre des faujasites hexagonales aluminées sont présentes aux mêmes places dans la faujasite hexagonale silicique. La seule différence réside dans la forte intensité relative de la bande à 489 cm^{-1} dans la zéolithe aluminée qui se déplace à 474 cm^{-1} .

Trois bandes d'intensité moyenne à 335, 379 et 404 cm^{-1} sont présentes dans le spectre de la faujasite hexagonale purement silicique contre une forte bande à 423 cm^{-1} dans les zéolithes cationiques.

Globalement dans ces deux dernières régions, on constate que les bandes à 423 et 498 cm^{-1} ont leurs intensités relatives échangées lorsqu'on introduit des cations dans une faujasite hexagonale silicique.

En dessous de 300 cm^{-1} , aucune bande n'est présente dans le spectre infrarouge ce qui montre l'influence dynamique des cations dans les vibrations du réseau et en particulier dans l'ouverture des fenêtres.

Dans le spectre Raman des zéolithes aluminées, les deux massifs correspondant aux modes d'élongation symétrique et antisymétrique étaient larges, de très faible intensité et sans structure apparente. Lorsque la zéolithe est purement silicique, ils sont constitués de trois bandes de faible intensité à 1044 et 1081 cm^{-1} dans la première région et 801 cm^{-1} dans la seconde.

De même, le motif de la région entre 400 et 600 cm^{-1} n'est constitué que d'une bande : la bande à 401 cm^{-1} dans le spectre de NaEMT et 404 cm^{-1} dans celui de KEMT est déplacée à 382 cm^{-1} pour EMT.

Le massif autour de 300 cm^{-1} dans les spectres des zéolithes cationiques est calculé dans la zéolithe silicique par une unique et intense bande à 276 cm^{-1} .

La région de 0 à 200 cm^{-1} du spectre Raman correspond aux vibrations de forte amplitude du réseau, elle est composée de trois bandes à 59, 83 et 105 cm^{-1} dans la zéolithe silicique. Dans

les spectres des zéolithes cationiques, cette région a un profil de bande beaucoup plus complexe. Cette région contient, en plus des vibrations du réseau, les répercussions sur le réseau des mouvements des cations. L'augmentation du nombre de bandes peut s'expliquer par la présence des atomes d'aluminium et des cations qui perturbent les vibrations du réseau.

Par comparaison avec les spectres des zéolithes cationiques, on peut conclure que l'apport implicite dans le spectre Raman des cations est très important sur les déformations du réseau. De plus la présence des atomes d'aluminium et le désordre qu'ils occasionnent changent notablement le motif général de ces spectres de vibrations. Ces modifications se traduisent par l'apparition de nouvelles bandes et par l'élargissement des bandes.

IV.1.d La dynamique des cations

Afin de mieux appréhender les comportements des cations dans la structure zéolithique, nous allons étudier plus finement les basses fréquences des spectres. Les cations se répartissent dans trois sites du réseau, il est tentant d'assigner à ces sites des bandes des spectres de vibrations particulières comme Baker *et al.* [3] le propose dans la faujasite Y. Pour valider la possibilité d'une telle attribution, nous avons calculé les densités d'état vibrationnel de tous les atomes puis de tous les cations et enfin des cations de chaque site. Les résultats sont rassemblés dans les figures 9 et 10. Comme il a été dit précédemment, les fréquences de vibration des cations sodium sont réparties entre 50 et 250 cm^{-1} tandis que celles attribuées aux cations potassium le sont dans la région entre 50 et 200 cm^{-1} . Ce déplacement de la partie des hautes fréquences peut s'expliquer par un effet de masse, un atome de potassium étant plus lourd qu'un atome de sodium.

On peut reconnaître certains motifs de fréquences de vibration des cations dans les densités d'état vibrationnel complètes des zéolithes dans la partie de 0 à 160 cm^{-1} .

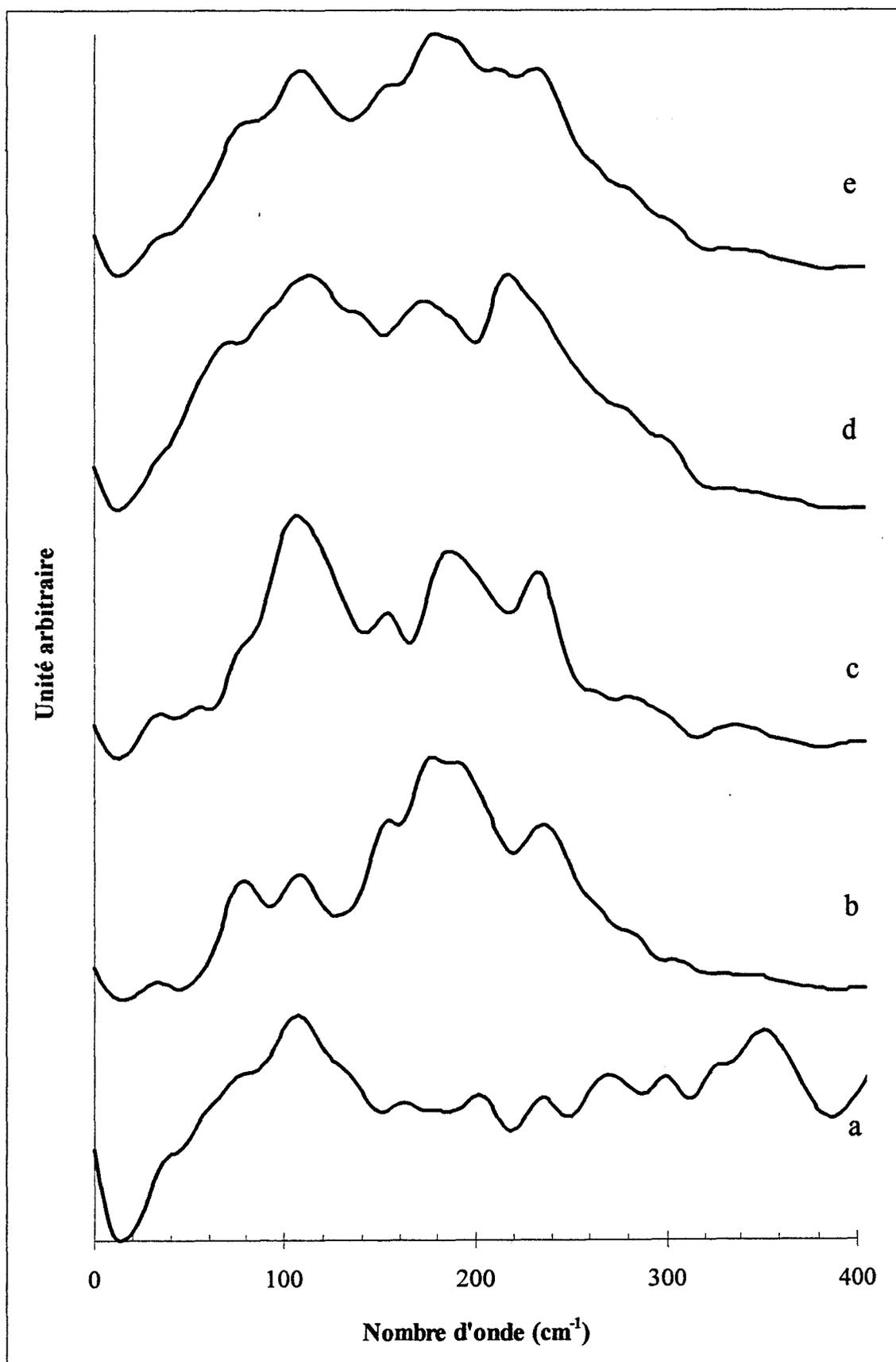


Figure 9 : Densité d'état vibrationnel des cations de la NaEMT. a : total, b : site 2, c : site 3, d : site 4, e : total cations.

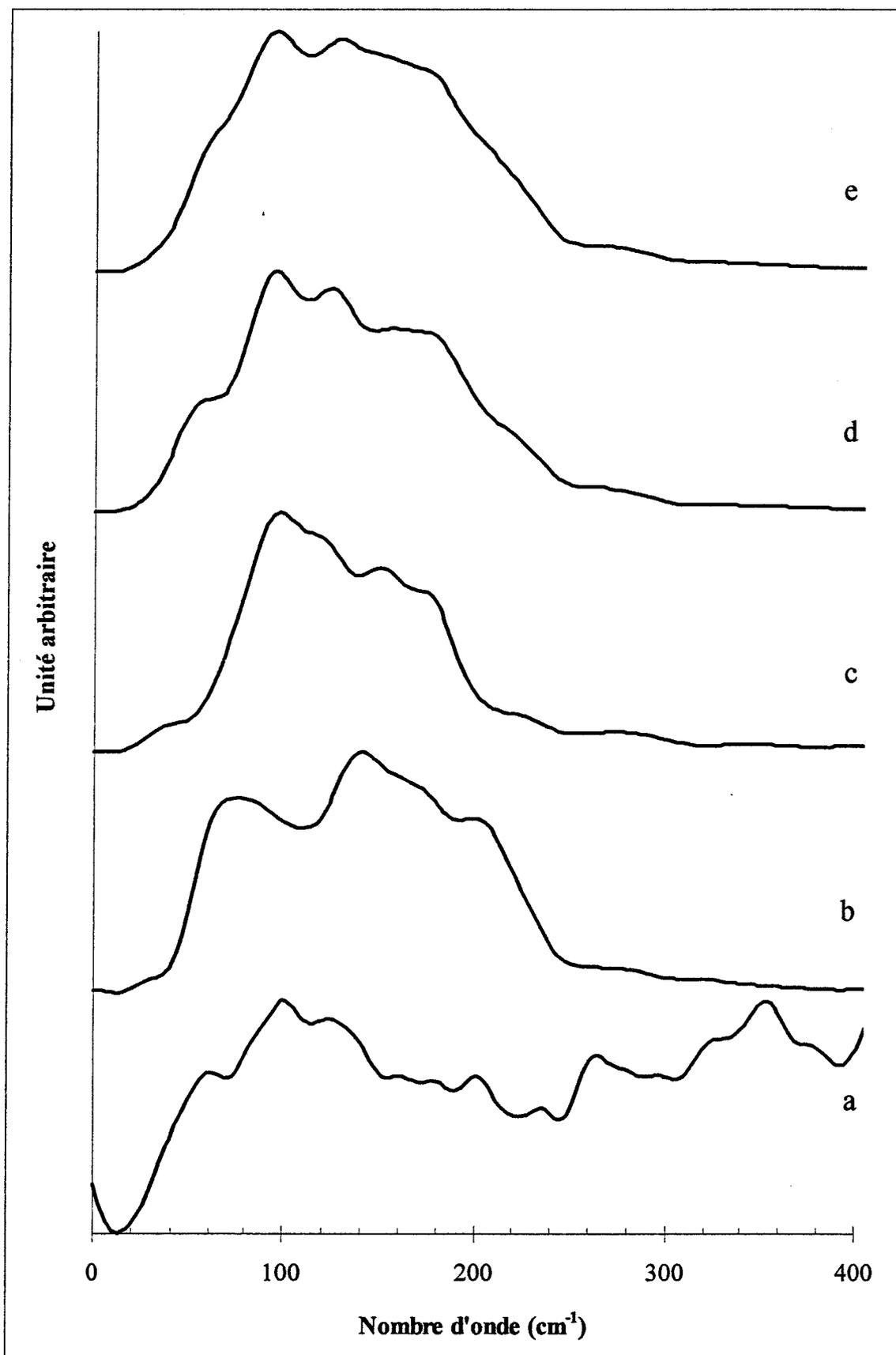


Figure 10 : Densité d'état vibrationnel des cations de la KEMT. a : total, b : site 2, c : site 3, d : site 4, e : total cations.

Mais les vibrations dans la partie 160 à 250 cm^{-1} , attribuables aux cations, ont des intensités moindres et sont masquées par les bandes résultant des vibrations internes au réseau.

Enfin, la comparaison des spectres des cations dans les trois types de site indique que ces cations ont des modes de vibration différents suivant le site qu'ils occupent. Malheureusement, les gammes de fréquences de vibration de ces différents cations sont superposées. Il est donc impossible d'attribuer une bande à un mode de vibration d'un cation dans un site donné.

Comme nous l'avons vu, les spectres de vibration sont dans l'ensemble bien reproduits. En ce qui concerne les cations, nous reproduisons bien les déplacements des bandes entre 0 et 250 cm^{-1} . Mais, comme dans les zéolithes A [3] et Y, il est impossible d'attribuer les bandes aux modes de vibration de cations dans un site déterminé. Les faujasites cubique et hexagonale étant très proches, nous allons comparer leurs spectres de vibration calculés.

IV.2 COMPARAISON AVEC LES SPECTRES CALCULES DE LA FAUJASITE CUBIQUE

Nous possédons de nombreuses structures de faujasite ce qui permet de comparer les structures siliciques et aluminées. Enfin nous étudierons les similitudes des vibrations des cations des faujasites cubique et hexagonale.

IV.2.a Faujasite silicique

Les spectres de vibration de la faujasite cubique purement silicique ont été calculés par Smirnov [5] avec la même méthode et le même potentiel.

Ces deux faujasites qui ne diffèrent que par l'arrangement cubique ou hexagonal des blocs sodalite ont des spectres expérimentaux et calculés très similaires.

Dans le spectre infrarouge, Smirnov trouve 14 bandes réparties en trois groupes dans les régions $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, $750\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ et $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. Ces bandes, exceptées trois de très faible intensité à 127 , 300 et 640 cm^{-1} se retrouvent dans le spectre de la faujasite hexagonale (figure 11). L'intensité relative des bandes est respectée sauf pour les bandes à 404 et 570 cm^{-1} . Ces bandes sont peu intenses et considérablement élargies.

Dans le spectre Raman, nous retrouvons aussi les bandes de la faujasite cubique. Comme dans le spectre infrarouge les bandes de très faible intensité ne sont pas observées.

On n'observe pas de déplacement de bandes entre les deux faujasites, seules les intensités relatives de quelques bandes varient. Les bandes à 533 et 276 cm^{-1} sont nettement plus intenses tandis que le bande à 801 cm^{-1} a une intensité réduite.

IV.2.b NaEMT et Na₄₈Y

Pour étudier la faujasite hexagonale que nous comparons à une faujasite cubique de même rapport silicium sur aluminium nous pouvons utiliser la zéolithe Y de formule $\text{Na}_{40}\text{Si}_{156}\text{Al}_{40}\text{O}_{384}$. Nous possédons uniquement les structures de zéolithes contenant 48 et 32 atomes d'aluminium dans cette zone de rapport silicium sur aluminium.

Compte tenu de la similarité des spectres de ces deux zéolithes, nous utiliserons seulement pour cette comparaison la zéolithe Na_{48}Y (figure 12).

Comme évoqué plus haut, les bandes dans le spectre infrarouge se répartissent en quatre groupes.

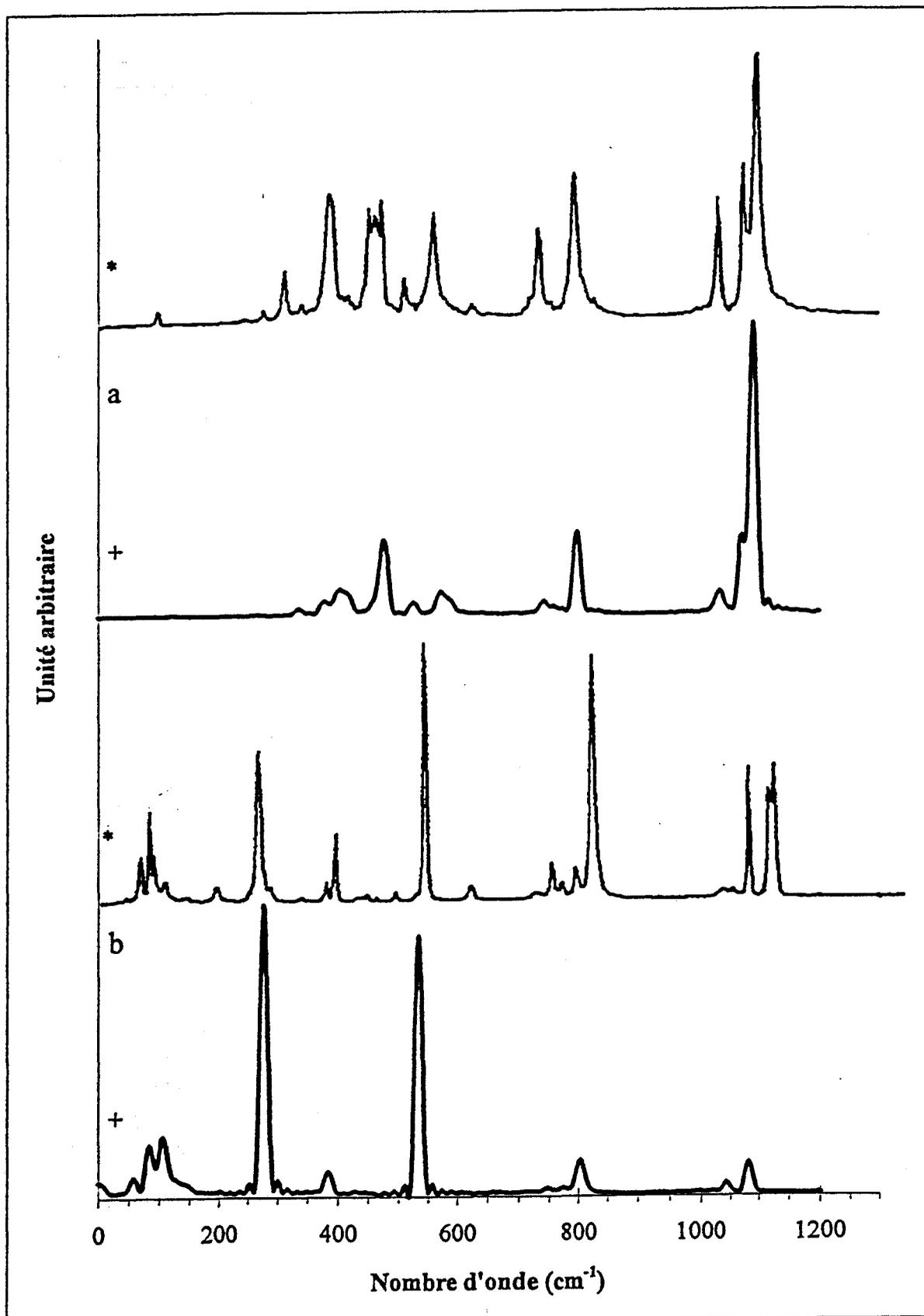


Figure 11 : Spectres infrarouge (a) et Raman (b) calculés des zéolithes Y et EMT siliciques. * zéolithe Y : ref. [5], + zéolithe EMT.

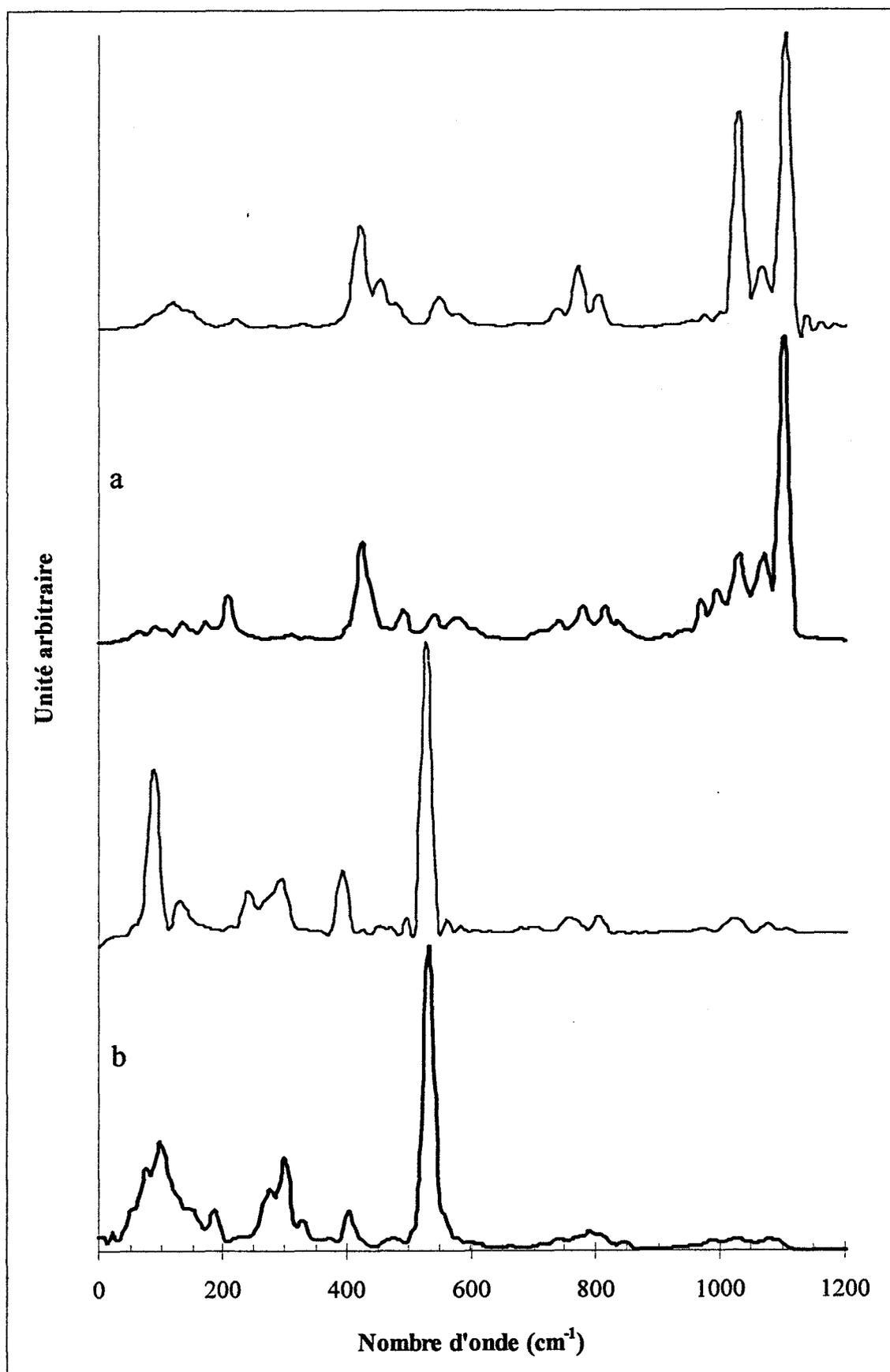


Figure 12 : Spectres infrarouge (a) et Raman (b) calculés des zéolithes Na₄₈Y et Na₂₀EMT. Trait fin : zéolithe NaY, trait gras : zéolithe NaEMT.

Dans la région entre 950 et 1150 cm^{-1} , on dénombre pour chaque zéolithe cinq bandes. Tandis que deux bandes de forte intensité sont présentes à 1103 et 1029 cm^{-1} dans la faujasite cubique, seule la bande à 1103 cm^{-1} a une forte intensité dans l'EMT. La bande à 1029 cm^{-1} a une intensité moyenne dans le spectre de l'EMT comparable à celle de la bande à 1070 cm^{-1} présente dans les deux spectres. Les deux dernières bandes ont une intensité très faible.

L'intensité relative des bandes de la région 850-700 cm^{-1} est plus faible dans l'EMT. On retrouve la bande à 750 cm^{-1} dans les deux spectres, mais les bandes que l'on trouve à 800 et 770 cm^{-1} dans le spectre de la zéolithe Y sont déplacées de 20 cm^{-1} vers les hautes fréquences dans le spectre de l'EMT.

Dans la région entre 600 et 350 cm^{-1} , on retrouve le motif du spectre de la zéolithe Y dans le spectre de la zéolithe EMT : les bandes sont d'intensité comparable mais trois bandes sont déplacées d'environ 10 cm^{-1} . Les bandes à 453 et 550 cm^{-1} sont déplacées vers les basses fréquences à 441 et 539 cm^{-1} , la bande à 480 cm^{-1} vers les hautes fréquences à 489 cm^{-1} .

Enfin dans la région des basses fréquences, en dessous de 300 cm^{-1} , les massifs de bandes correspondant aux mouvements des cations et aux déformations du réseau de la zéolithe sont présents. Le motif dans le spectre de la faujasite hexagonale est cependant plus complexe que celui de la faujasite cubique.

En ce qui concerne le spectre Raman, nous ne discuterons que de la partie inférieure à 600 cm^{-1} car l'intensité très faible des bandes de hautes fréquences permet seulement de dire que l'on retrouve bien deux massifs autour de 1050 et 800 cm^{-1} .

Dans la région 450-550 cm^{-1} , on retrouve pour les deux zéolithes une forte bande à 529 cm^{-1} et une large bande de faible intensité autour de 470 cm^{-1} .

On observe des déplacements vers les hautes fréquences de 10 à 30 cm^{-1} des bandes de la région 200-400 cm^{-1} . La bande du spectre de la faujasite cubique à 390 cm^{-1} est déplacée à 400 cm^{-1} . Le groupe de bandes entre 240 et 290 cm^{-1} est déplacé et regroupé entre 270 et 300 cm^{-1} . Pour les basses fréquences, comme on l'avait noté dans le spectre infrarouge, le motif est beaucoup plus complexe. On retrouve des bandes autour de 100 cm^{-1} qui correspondent principalement aux déformations de la structure (les cations ne sont pas pris explicitement en compte dans le calcul du spectre Raman).

Les remarques faites lors de la comparaison des zéolithes sodiques s'appliquent aux spectres de la KEMT et de la KY.

IV.2.c Les cations

Les sites 2 d'une part et 3 et 4 d'autre part des cations de la faujasite hexagonale correspondent aux sites I' et II respectivement de la faujasite cubique. Les densités d'état vibrationnel des cations des différents sites montrent des similitudes.

Dans les faujasites cubiques et hexagonales sodiques, les densités d'état des cations dans les sites 2 ou I' sont composées de deux massifs autour de 90 et 170 cm^{-1} , le second massif étant de plus forte intensité. Les densités d'état des cations inclus dans les sites 3 et 4 ou II sont composées de trois à quatre bandes d'intensités relatives voisines entre 60 et 250 cm^{-1} .

Dans les faujasites cubiques et hexagonales potassiques, du fait de la masse plus importante de ces cations, les bandes sont déplacées vers les basses fréquences. Les modes de vibration correspondant aux différents cations apparaissent sensiblement aux mêmes fréquences. Il est très difficile de discuter les différences entre les sites ; nous pouvons juste remarquer que les vibrations des cations de ces sites ont les même fréquences dans les deux faujasites.

Comme on le voit, les spectres de vibration tant infrarouge que Raman de ces deux types de faujasite sont très proches quant à leur aspect et à leurs intensités relatives. Les différences

observées ne sont que des déplacements de bandes de 10 cm^{-1} au plus et des séparations de bandes en plusieurs composantes. De même, les densités d'état vibrationnel correspondant aux mouvements des cations se ressemblent. Ces observations vont dans le même sens que les conclusions tirées de la comparaison des spectres expérimentaux de ces deux faujasites. Les différences structurales de ces deux zéolithes induisent pourtant des comportements différents des molécules incluses. Pour comprendre ces différences, nous avons étudié la structure dynamique de la faujasite hexagonale.

IV.3 LES FENETRES

La présence d'un cation et sa nature ont une grande influence sur les propriétés dynamiques d'une zéolithe. En particulier le diamètre des fenêtres des cages évolue de façon importante avec les cations comme l'ont montré les études de Smirnov sur la zéolithe A [6], de Schrimpf et collaborateurs sur la faujasite cubique [7] et Deem *et al.* sur d'autres zéolithes [8].

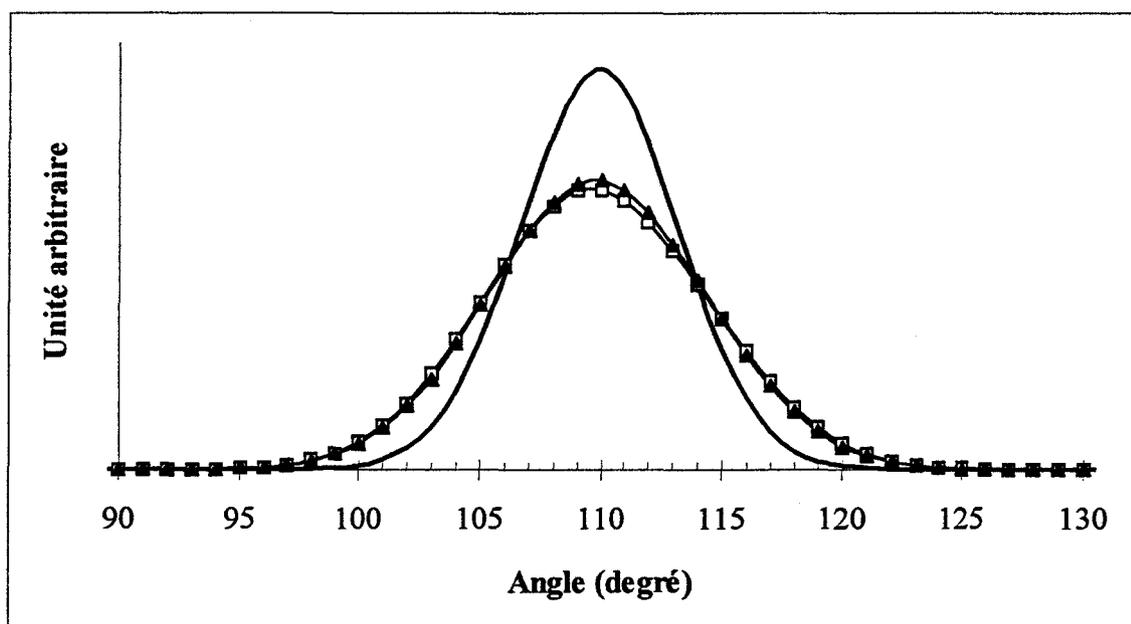


Figure 13 : Distribution des angle T-O-T. Trait gras : EMT, carré : NaEMT et triangle plein : KEMT

Ces fenêtres, formées par des tétraèdres TO_4 assemblés en anneaux, sont sensibles aux déformations des angles O-T-O et T-O-T occasionnées par les cations. Les distributions des valeurs de ces angles montrent d'importantes différences entre la zéolithe purement silicique et les autres. Bien que le maximum de la distribution des angles T-O-T reste constant à $109,47^\circ$, la distribution est beaucoup plus large lorsque les cations sont présents (figure 13).

Cet élargissement se retrouve aussi dans la distribution des angles O-T-O (figure 14), mais il est accompagné d'un déplacement du maximum de 141° à 143° .

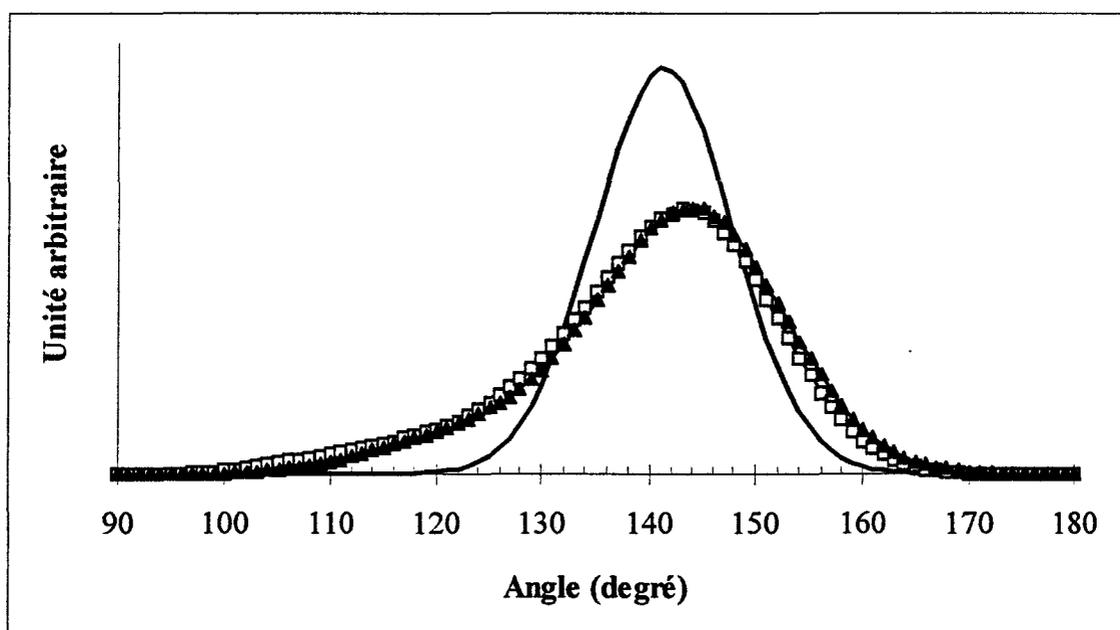


Figure 14 : Distribution des angle O-T-O. Trait gras : EMT, carré : NaEMT et triangle plein : KEMT

Ces modifications des angles induisent des changements dans la géométrie des fenêtres. Les dimensions de ces fenêtres fluctuent en fonction de la présence d'un cation et des caractéristiques de ce cation, c'est à dire sa masse et son encombrement. Ces cations influent différemment sur les deux types de fenêtres.

IV.3.a les fenêtres du canal

Les figures 15 et 16 présentent respectivement les distributions des diamètres et de la surface des fenêtres du canal.

Les fenêtres du canal dans la faujasite hexagonale purement silicique sont circulaires avec un diamètre moyen de 10,15 Å et une largeur à mi-hauteur (l.m.h.) de la distribution de cette distance de 0,44 Å. L'aire de cette fenêtre est de 81,25 Å² avec une l.m.h. de 4,75 Å². Globalement, la présence d'un cation augmente le diamètre moyen, l'amplitude de vibration de respiration de cette fenêtre et l'aire de la fenêtre. La présence d'un ion sodium, plus petit et plus léger que le potassium, a une plus forte influence sur l'ouverture maximale de la fenêtre (respectivement 10,6 Å et 10,3 Å pour les zéolithes au sodium et potassium).

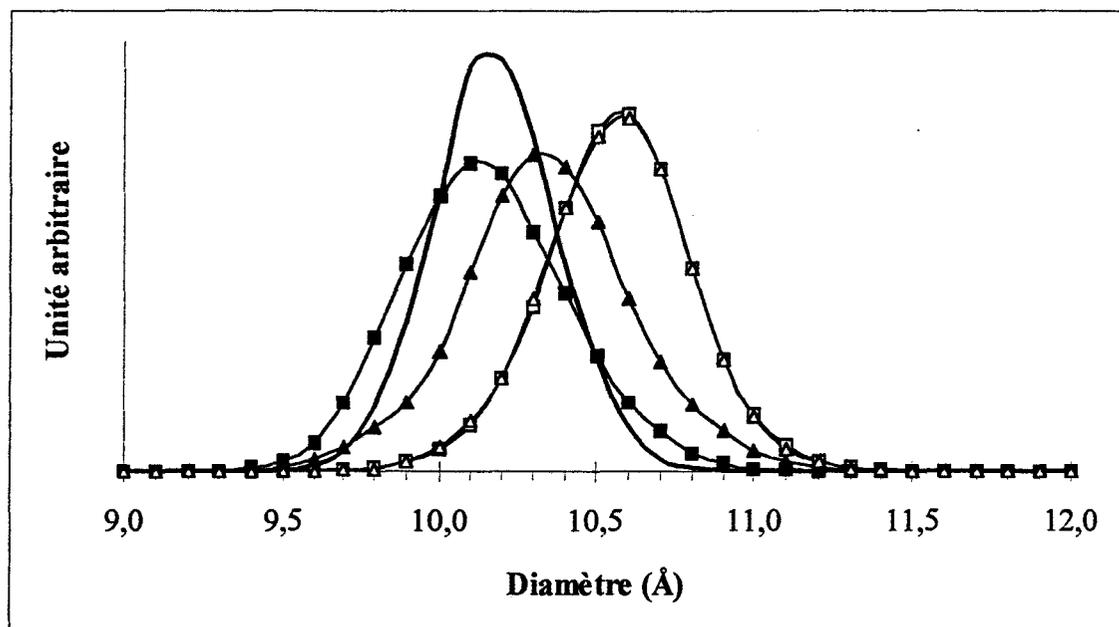


Figure 15 : Distribution du diamètre des fenêtres du canal de la zéolithe EMT.

Trait gras : sans cation. Poids du cation : vide pour Na et plein pour K.

Autres caractéristiques du cation : carré pour Na et triangle pour K.

Par contre, l'amplitude de la respiration de la fenêtre est plus importante avec un cation de type potassium (respectivement l.m.h. de 0,50 et 0,57 Å pour les zéolithes au sodium et au potassium). De même, l'aire de cette fenêtre est plus grande avec des cations sodium (87,75 Å² contre 84,50 Å² pour le potassium) mais la respiration est de plus faible amplitude (6,00 Å² contre 7,00 Å² pour le potassium).

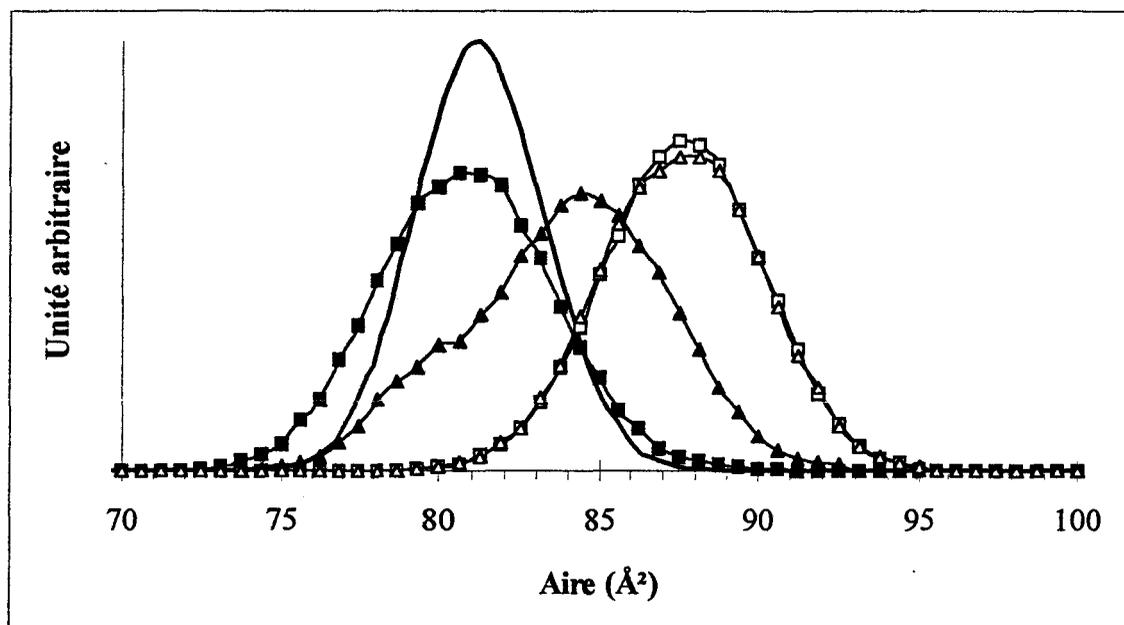


Figure 16 : Distribution de l'aire des fenêtres du canal de la zéolithe EMT.

Trait gras : sans cation. Caractéristique du cation : carré pour Na et triangle pour K.

Poids du cation : vide pour Na et plein pour K

Pour essayer de séparer les effets dus aux différences d'encombrement et de poids, nous avons aussi calculé les distributions de diamètre de simulation de la faujasite hexagonale avec des cations sodium ayant le poids d'ions potassium et avec des cations potassium ayant le poids de cations sodium. La zéolithe contenant les cations sodium alourdis réagit exactement comme la zéolithe contenant des ions sodium réels. Tandis que la zéolithe contenant les cations potassium allégés voit son diamètre réduit (10,10 Å) mais une amplitude plus grande (0,61 Å).

On peut conclure que la présence d'un cation agrandit la taille de la fenêtre mais qu'une augmentation de l'encombrement de ce cation la réduit. Une influence de la masse est perceptible avec les gros cations : en effet, un gros cation rétrécit le diamètre des fenêtres lorsque sa masse augmente tandis qu'avec un petit cation cet effet de masse n'est pas observé.

IV.3.b les fenêtres des cages moyennes

Les figures 17 et 18 présentent respectivement les distributions des diamètres principaux et de la surface des fenêtres des cages moyennes.

Ces fenêtres sont elliptiques, nous étudierons donc les variations du petit et du grand diamètre.

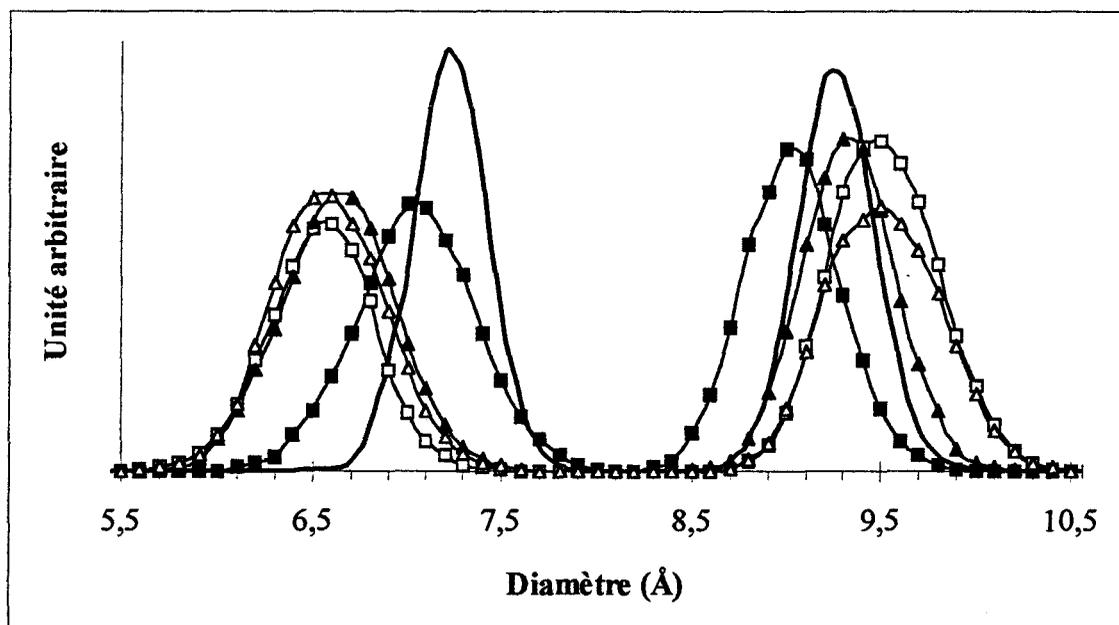


Figure 17 : Distribution des diamètres des fenêtres de la cage moyenne de la EMT.

Trait gras : sans cation. Caractéristique du cation : carré pour Na et triangle pour K.

Poids du cation : vide pour Na et plein pour K

Dans la faujasite hexagonale purement silicique ces diamètres ont respectivement pour valeurs 7,2 Å et 9,2 Å avec des l.m.h. de 0,39 Å et 0,47 Å; l'aire de cette fenêtre est 52,25 Å² avec une

l.m.h. de $4,38 \text{ \AA}^2$. L'introduction de cations modifie cette surface à $48,25 \text{ \AA}^2$ et $48,75 \text{ \AA}^2$ pour les cations de type sodium et potassium respectivement.

La forme elliptique de la fenêtre s'aplatit un peu plus par la présence des cations : le petit diamètre se réduit tandis que le grand s'allonge. L'amplitude de vibration des diamètres et de l'aire est plus grande comme dans le canal. Contrairement à ce qui se passait dans le canal, la distribution de l'aire de la fenêtre de la cage médium est asymétrique et est plus large dans la zéolithe contenant des ions sodium que dans celle contenant des ions potassium.

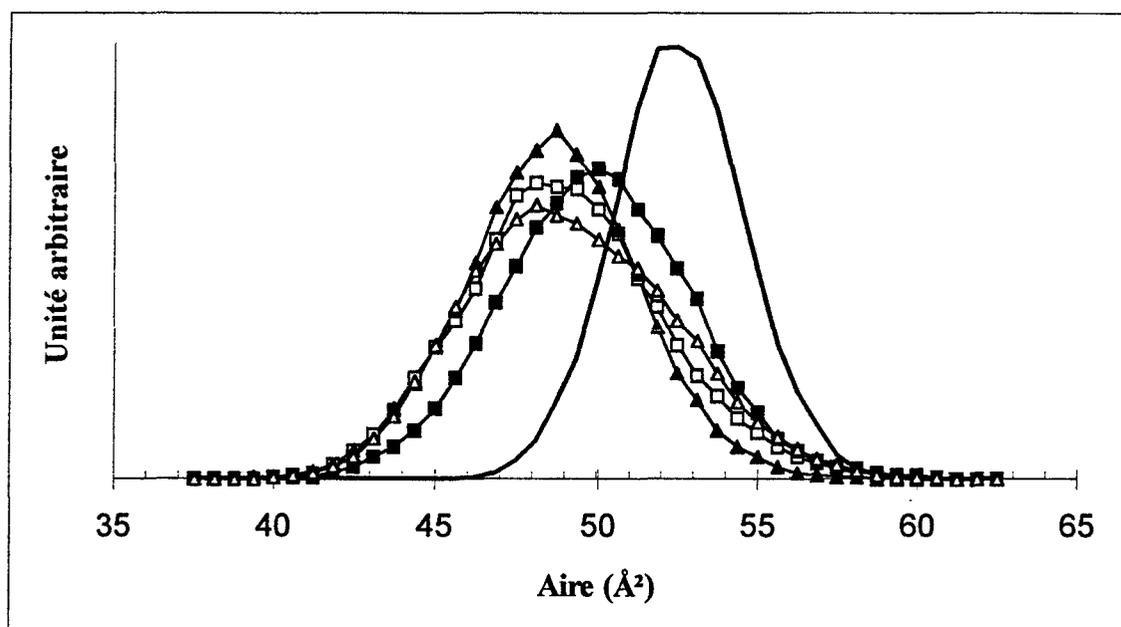


Figure 18 : Distribution de l'aire des fenêtres de la cage moyenne de la zéolithe EMT.

Trait gras : sans cation. Caractéristique du cation : carré pour Na et triangle pour K.

Poids du cation : vide pour Na et plein pour K

La présence d'un cation et le type de ce cation ont les mêmes effets sur le grand diamètre que sur le diamètre de la fenêtre du canal. Sur le petit diamètre, les effets sont inversés : un cation plus encombrant l'agrandit.

Bien que les modifications des diamètres des cages soient induites par la présence des cations dans la structure, il est difficile d'attribuer plus finement un rôle aux différents sites sur les changements de diamètres. Les cations étant tous à proximité des fenêtres, il est difficile d'identifier les effets de chacun. On peut expliquer tout de même ces modifications de structure par l'attraction de ces cations avec les atomes d'oxygène du réseau et par la répulsion mutuelle des cations dans les divers sites. La transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation des diamètres permet d'avoir accès aux fréquences de vibration des diamètres. Pour tous les diamètres et pour toutes les faujasites hexagonales calculées, la gamme de fréquences de vibration est 25-150 cm^{-1} . Les fréquences de vibration des diamètres calculées pour d'autres zéolithes [6-8] sont situées dans la même gamme. Cette zone est donc caractéristique des modes de respiration des fenêtres. La présence des cations n'est perceptible que par un dédoublement des bandes.

Les spectres de vibration des faujasites hexagonales sont bien reproduits par nos calculs. Néanmoins, l'utilisation d'un potentiel plus complet incluant les termes d'interaction des coordonnées normales permettrait de mieux reproduire les spectres notamment le dédoublement de la bande Raman à 500 cm^{-1} . La qualité des spectres devrait être améliorée par l'utilisation de charges de valeur variable pour les spectres infrarouge et par la prise en compte de la polarisabilité perpendiculaire aux liaisons.

Ces modifications géométriques des diamètres ont des répercussions sur la sélectivité de la diffusion à travers les cages. Les cations agrandissent les fenêtres, mais leur présence près de celles-ci gênent aussi le passage des molécules à travers leurs ouvertures. Ces cations modifient donc la diffusion des molécules d'une cage à l'autre. L'existence d'un champ électrique dans la zéolithe par la présence d'atomes d'aluminium et de cations modifie la réactivité de cette zéolithe. Ces deux faits combinés influent sur les utilisations industrielles de ces zéolithes.

REFERENCE :

- [1] C. Baerlocher, L.B McCusker and R. Chiappetta, *Micropor. Mater.*, 1994, **2**, 269.
- [2] M. Le Maire, thèse Lille 1994.
- [3] M.D. Baker, G.A. Ozin and J. Godber, *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, 1985, **27**, 591.
- [4] K.S. Smirnov and D. Bougeard, *Chem. Phys.*, 1994, **179**, 445.
- [5] K.S. Smirnov and D. Bougeard, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 9434.
- [6] K.S. Smirnov and D. Bougeard, *Zeolites*, 1994, **14**, 203.
- [7] G. Schrimpf, M. Schlenkrich, J. Brickmann and Ph. Bopp, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 7404.
- [8] M.W. Deem, J.M. Newsam and J.A. Creighton, *J. Am. Soc. Chem.*, 1992, **114**, 7198.

La simulation des spectres de vibrations de réseau de zéolithes par le biais des techniques de dynamique moléculaire a montré l'efficacité de cette méthode. Les spectres infrarouge et Raman calculés sont en bon accord avec les spectres expérimentaux tant au point de vue des fréquences de vibration que de celui de l'intensité des bandes. Les effets de la nature des cations et du nombre d'atomes d'aluminium inclus dans la structure zéolithique sont dans l'ensemble bien reproduits. Ainsi on observe bien le déplacement des bandes de basses fréquences dans les spectres infrarouge pour un cation plus lourd. De même les élargissements et les déplacements de bandes consécutifs à une baisse du rapport Si/Al sont calculés. Cependant les dédoublements des bandes à 300 et 500 cm^{-1} des spectres Raman des faujasites cubiques contenant peu d'atomes d'aluminium ne sont pas reproduits. Les différences spectrales entre les zéolithes Y et EMT sont reproduites qualitativement. Mais les intensités relatives des bandes des spectres infrarouge et Raman, qui sont globalement en accord avec les spectres expérimentaux, comportent des différences. La qualité des spectres obtenus pourra être améliorée par l'introduction d'un potentiel plus complet qui en particulier reproduit les dédoublements de bandes et par l'utilisation de modèles plus complexes pour le calcul des intensités des spectres infrarouge et Raman. Cependant dans l'état actuel, avec un potentiel très simple ne comportant que six paramètres, cette étude permet une comparaison fine de la dynamique du réseau en particulier des fluctuations de fenêtres et met en évidence des différences entre les structures à base de blocs sodalite.

III^{ème} PARTIE

SIMULATIONS DES MOLECULES
ADSORBEES DANS DES ZEOLITHES

Les zéolithes peuvent accueillir dans leur structure microporeuse des molécules. Les propriétés des molécules adsorbées et en particulier leurs spectres de vibration sont modifiés par la présence du réseau et des cations de la zéolithe. Ainsi les bandes des spectres de vibration des molécules adsorbées subissent des déplacements et des élargissements par rapport aux spectres des molécules libres. Des bandes interdites par symétrie apparaissent dans les spectres.

De plus dans les zéolithes composées de canaux ou de cages interconnectées, les molécules adsorbées ont la possibilité de se déplacer dans le réseau. Ces phénomènes de diffusion sont complexes et sont difficiles à comprendre à partir des mesures macroscopiques.

Afin de mieux comprendre les effets de la zéolithe sur les molécules adsorbées, les techniques de dynamique moléculaire ont été appliquées à différents systèmes.

Ces études ont principalement utilisé des formes purement siliciques des zéolithes pour lesquelles nous avons négligées les interactions coulombiennes.

Dans une première étape de faisabilité, des molécules de méthane libres et adsorbées dans la zéolithe A et dans la silicalite ont été étudiées.

Dans la silicalite, dont le réseau forme deux types de canaux, nous avons calculé les spectres de vibration de cinq petits hydrocarbures afin de les comparer aux spectres de ces molécules libres. Les cinq molécules ont été choisies afin de mettre en évidence l'effet de la taille (série méthane, éthane et propane) et de la forme (méthane : sphérique, éthène : plan et éthyne : linéaire) de la molécule adsorbée.

L'encombrement des molécules et le type du canal dans lequel elles sont situées ont une forte influence sur les phénomènes de diffusion. Nous avons étudié ces facteurs influant sur la diffusion par la simulation de la série de cinq hydrocarbures dans la silicalite. De même ces simulations permettent d'avoir accès aux paramètres structuraux des molécules ainsi qu'à leurs positions au cours de leurs déplacements.

Le dodecasil 3C est un silicate dont le réseau est composé de deux types de cages de dimension différente. Lors de la synthèse de cette structure des molécules sont piégées dans les cages. Les molécules de méthane, suivant la dimension de la cavité dans laquelle elles se trouvent, ont des comportements différents. Pour comprendre la dynamique des molécules mise en évidence par les spectres de diffusion quasiélastique de neutron et en particulier les différences entre les deux types de cages nous avons simulé divers systèmes méthane/dodecasil 3C.

Cette étude complète celle effectuée au chapitre précédent dans la mesure où on observe au niveau de la diffusion, quand elle est possible, l'influence des cations sur les fluctuations de fenêtres et canaux sur le mouvement des molécules adsorbées.

Enfin nous avons effectué des simulation de molécules adsorbées dans des réseaux de zéolithes aluminées dans le but de reproduire les modifications dans les spectres de vibration tels que l'apparition de bandes interdites ou la séparation de bandes.

et $\text{Mo}(\text{CO})_6$

CHAPITRE V

MOLECULAR DYNAMICS

CALCULATION OF THE VIBRATIONAL

SPECTRA OF HYDROCARBONS

ADSORBED IN SILICALITE

AND ZEOLITE A

Molecular-Dynamical Calculations of the Vibrational Spectra of Hydrocarbons Adsorbed in Silicalite and Zeolite A

D. Dumont and D. Bougeard

Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman du CNRS (LASIR), Bât. C5,
Université des Sciences et Technologies de Lille, F 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex

SUMMARY

A molecular-dynamical study of hydrocarbons adsorbed in silicalite and zeolite A was performed using flexible molecules in rigid frameworks. A good agreement is obtained for silicalite while discrepancies due to the cations appear for zeolite A.

1. INTRODUCTION

For all applications of zeolites there is a great interest in locating the preferred positions of the molecules in the framework in order to understand the separation and/or catalytic properties. Among the techniques suitable to obtain such information vibrational spectroscopy was used because it gives access to the local dynamics. Several works were already reported on the vibrational spectra of zeolites and of adsorbed molecules [1-4]. But due to the complexity of the sample in all cases the spectra contain complicated patterns; a direct interpretation of the spectra is always difficult and has mostly to remain qualitative. In previous works [5-8] we used molecular dynamics (MD) as a tool for the interpretation of the spectra of bare zeolites. It turned out that several features observed in the IR and Raman spectra of these samples could be interpreted with the help of the calculated spectra. In this paper we continue this approach for the spectra of molecules adsorbed in zeolites. By comparison with the gas phase frequency shifts, variations of intensities and modifications of band profiles occur, when a molecule is adsorbed. This paper reports preliminary results after a short presentation of the applied methods. In order to hold the computational expenses in reasonable limits we treated small hydrocarbons in a cation-free zeolite (silicalite) permitting to neglect the electrostatic forces. In zeolite A these forces are shown to command the spectral patterns.

2. COMPUTATIONAL PROCEDURE

2.1. Molecular dynamics

The flexibility of the molecule during the MD runs, performed in the NVE ensemble, was taken into account by using internal coordinates as suggested by Hayashi et al. [9]. This approach has the advantage of making all force constants already known from normal coordinate analyses available for MD treatments of molecules when

spectral data are to be derived. For each type of internal coordinate the B-matrix [10] is used in order to transform the force constants into the cartesian system where the MD calculations are performed. The following internal coordinates were defined: bond-stretching, planar angular deformation, linear bending (used for ethyne), out-of-plane bending (used for ethene) and bond torsion (variation of dihedral angle). The equations of motion were integrated by using the velocity form of the Verlet algorithm [11] with a time step of 0.5 fs ensuring energy conservation and permitting a subsequent calculation of the vibrational spectra. Periodic boundary conditions were applied in order to simulate an infinite crystal. An initial Maxwell-Boltzmann distribution of velocities corresponding to 300 K was applied to the system and rescaled to the reference temperature during the first 6000 steps. The trajectories were calculated over 88000 steps. At every fifth step of the last 84000 steps (42 ps) positions and velocities were stored for further treatment. All calculations were performed on a Silicon Graphics XS24Z workstation.

2.2. Calculation of the spectra

P. Berens et al. have shown that the IR and Raman spectra can be obtained from the Fourier transformation of the autocorrelation function of the dipole moment and polarisability tensor [12,13]. The charges necessary for the evaluation of the dipole moment were transferred from Nicholas et al. [14] for CH₄. For the other molecules the charge of the carbon atoms stayed constant and those of the hydrogen atoms were modified in order to obtain electric neutrality of the molecules. For the Raman spectra of the molecules the same procedure as in our previous work about the zeolite framework was applied [5]. The derivatives of the bond polarisability with respect to the bond length are the parameters controlling the Raman intensity. At this step of evaluation of the technique and in order to minimize the role of the parameters we defined one parameter for all CC bonds ($d\alpha/dr=2 \text{ \AA}^2$) and one for all CH bonds ($d\alpha/dr= 1 \text{ \AA}^2$) in reasonable agreement with the values (1.79 and 1.10 \AA^2) defined by Gussoni for alkanes [15].

2.3. Structural data

Silicalite has an orthorhombic framework corresponding to the Pnma space group [16] ($a=20.02$, $b=19.92$ and $c=13.42 \text{ \AA}$). In order to retain a system size similar to that used in our previous works and with the unit cell of zeolite A, the MD box was defined as a couple of crystallographic unit cells along the shorter c axis. The zeolite framework was identical for all simulations and was supposed rigid during all runs. The loading was also identical consisting of eight adsorbed molecules in the MD box, i.e. 4 molecules per unit cell. In order to improve the statistics 13 independent sets of such molecules were calculated simultaneously giving an ensemble of 104 molecules. At the initial stage the molecules were situated at the crossing of the channels and the statistical initial distribution of velocities insured the statistical distribution of molecules along the different possible propagation directions.

Zeolite A has a cubic structure corresponding to the space group Fm3c with $a=24.55 \text{ \AA}$ [17]. We supposed that the framework was purely siliceous and used all structural data of our previous paper [5]. The loading was performed by introducing 104 molecules corresponding to 13 independent sets of 8 molecules into the super-cages at statistical locations.

For comparison the spectra of 104 free molecules without interactions with each other were also calculated with identical parameters. The structural data of the molecules are gathered in Table 1.

Table 1
Geometrical parameters of the adsorbed molecules (in Å and degrees)

	r_{CH}	r_{CC}	HCH	HCC
Methane ¹⁹	1.093	—	109.47	—
Ethane ¹⁹	1.093	1.543	109.47	109.47
Propane ^{a,19}	1.093	1.543	109.47	109.47
Ethene ²⁰	1.089	1.339	117.08	121.46
Ethyne ²¹	1.053	1.194	—	180.00

a) Propane was assumed to be present with C_{2v} symmetry

2.4. Potential

Three participations to the potential were considered:

- i) interaction between molecules and framework
- ii) interactions between molecules and
- iii) intramolecular potential.

For the calculation of the first term it was assumed that the most important interaction occurs between oxygen and the molecules. The first two interactions were represented by a (6-12) Lennard-Jones potential issuing from MM2 [18] and recognized by Nicholas et al. as suitable to reproduce the heat of adsorption and the self-diffusion constants of methane in silicalite [14]. The cut-off distance was 10 Å. The coulombic term representing the interaction of the partial charges on the framework and on the molecules was neglected at this stage of the calculation, because for hydrocarbons adsorbed on silicalite it is supposed to be small. For the intramolecular potential we had to define a complete set of internal coor-

Table 2
Molecular force constants (in mdyn/Å, mdyn.Å/rad²)

	CH	CC	HCH	HCC	CCC	o.p.	τ_{CC}	Interaction
Methane	4.826		0.500					0.035 ^a
Ethane	4.703	4.745	0.541	0.606			0.050	
Propane ^b	4.703	4.745	0.496	0.662	1.144	0.044		0.135 ^a
	4.545		0.459	0.720				
Ethene	5.550	9.410	0.521	0.606	0.200	0.110		
Ethyne	5.770	15.550		0.210				

a) CH/CH interaction; b) values for the methylene group are given in the second line

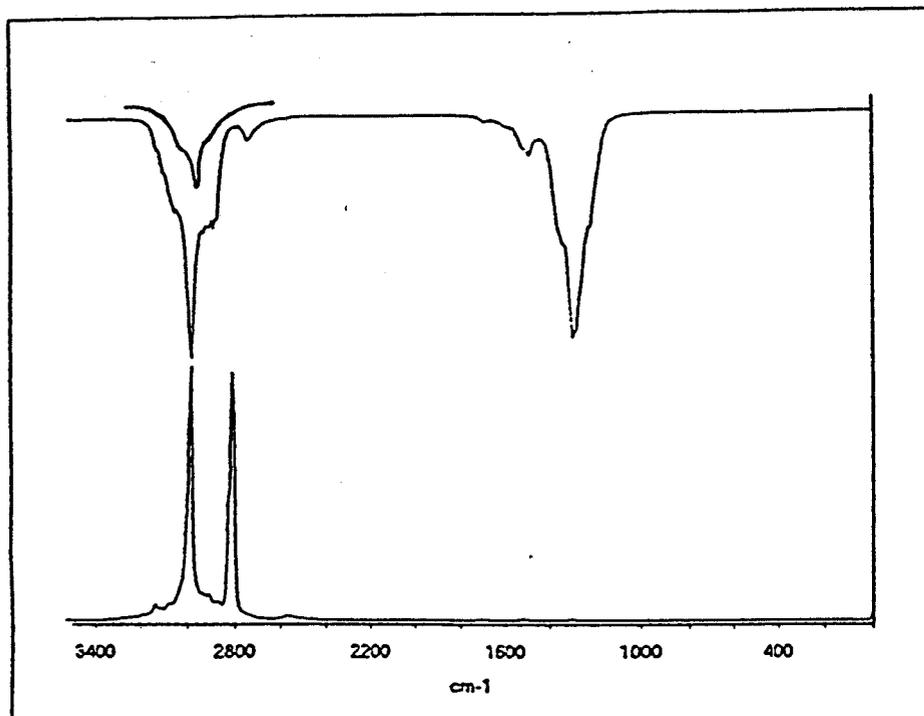


Figure 2. Vibrational spectra of methane in silicalite. Top: Infrared (the experimental spectrum is from reference 26); bottom: Raman.

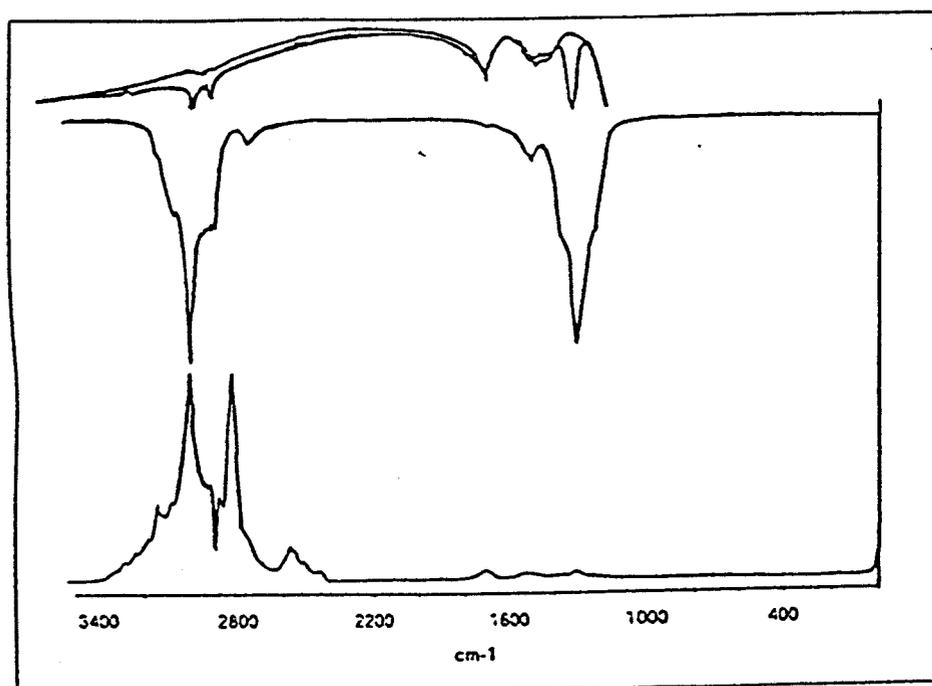


Figure 3. Vibrational spectra of methane in zeolite A. Top: Infrared (the experimental spectrum is from reference 27); bottom: Raman.

dinates describing all degrees of freedom accurately [22]. These coordinates are given in Table 2 together with the corresponding force constants transferred from the literature [19,23,24]. In order to save computer time only the most important values were used so that only a rough reproduction of the results from the normal coordinate analysis can be expected. In order to compensate this neglect some diagonal parameters were slightly modified, thus improving the comparison between calculation and experience. We maintained the values of all parameters by going from the free to the adsorbed molecules. A modification representing the structural changes due to the adsorption could also be used in order to obtain a more realistic simulation of the spectra. In the present version the torsional potential was supposed to be harmonic, but at a later stage it will be possible to introduce a more realistic periodic function representing the local symmetry and leading to more satisfactory barriers of rotation.

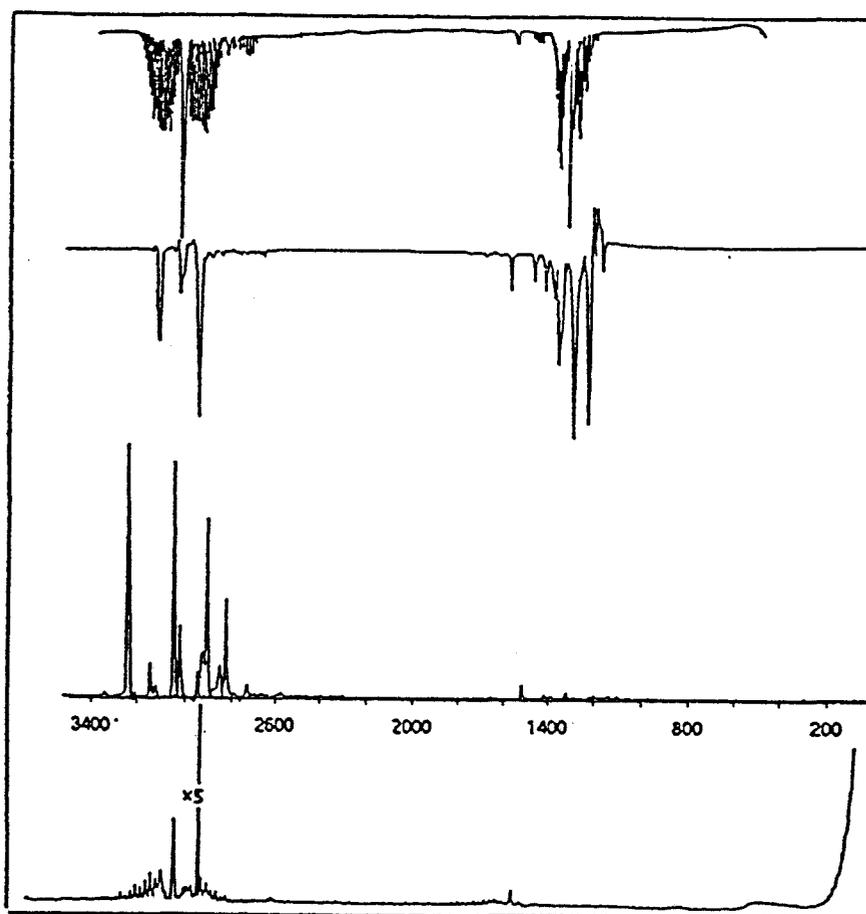


Figure 1. Vibrational spectra of methane. Upper half: infrared; lower half: Raman. Experimental IR (top) and Raman (bottom) spectra are from reference 25.

3. RESULTS

In this paper we put the emphasis on the spectral quantities supposed to represent the short-time dynamics. But as our calculations ran over 42 ps it is also interesting to compare our diffusion constants with experimental values. In Figures 1 and 2 we present the calculated spectra of methane as a free molecule and adsorbed in silicalite and compare them with available experimental data. Similar data were obtained for all other hydrocarbons but cannot be presented here due to insufficient space. Taking into account the simplicity of the potential model the reproduction of the frequencies is very satisfactory. A similar agreement is also obtained for the other substances. Concerning the intensities we first have to remark that the rotational structures of the bands, which is a quantum effect, cannot be reproduced by this classical model. But nevertheless the main patterns of the spectrum are reproduced in the IR and Raman spectrum, particularly the very low intensity of the δ_{CH_3} vibration by comparison with the region of the stretching motions in the Raman spectrum.

For methane adsorbed in silicalite the experimental data are less numerous. In the region around 3000 cm^{-1} in the infrared spectrum the overall structure of the band is well reproduced, with a high maximum between two shoulders. A comparison of figures 1 and 2 shows some spectral modifications due to the adsorption; i) a small frequency shift of the order of 10 cm^{-1} to lower frequencies, ii) a considerable broadening of all bands and iii) noticeable intensity variations (IR band at 3000 cm^{-1} and Raman bands above 3100 cm^{-1}). All these calculated effects reproduce the experimental behaviour and appear to some extent in all calculated spectra of this study. They also appear for example in figure 3 on the spectra of methane in zeolite A. The IR spectra are very similar for both zeolites, but two main differences appear in the Raman spectrum: small bands in the region of the bending modes and rise of a broad background in the region of the stretching modes. Unfortunately, experimental data are not available for comparison. For the IR spectrum experimental data [27] indicate a discrepancy in the ν_{CH} region. The intensity of the low frequency shoulder around 2900 cm^{-1} is much too low. This is probably due to the fact that our calculation considered a purely siliceous zeolite A without aluminium atoms and cations, while the experimental data were obtained from a zeolite with sodium cations. The electric field created by these cations is responsible for the intensity enhancement of this band which is inactive in the gaseous state (Figure 1).

Table 3

Diffusion constants of methane in silicalite (in $\text{\AA}^2/\text{ps}$ or $10^{-8}\text{ m}^2/\text{s}$)

	D_x	D_y	D_z	D	Exp.
Methane	1.52	2.71	0.31	1.51	1.00 ²⁸
Ethane	0.71	1.96	0.13	0.93	0.38 ²⁸ , 0.30 ²⁹
Propane	0.35	0.59	0.08	0.34	0.28 ²⁸ , 0.13 ²⁹
Ethyne	3.03	4.24	0.52	2.60	

A final test of the validity of this calculation is given by the diffusion constant D which describes the long-time consequence of the short-time dynamics represented with the vibrational spectra just described. The values given in table 3 were obtained with the help of the Einstein formula. The anisotropy already mentioned by several other authors [14] clearly appears. The whole table shows a good agreement between calculated and observed data and indicates the expected decrease of D with increasing molecular size. It is somewhat surprising to obtain a large constant for ethyne and to observe that the increase of the constant is particularly large for the sinusoidal channels along the x direction.

4. CONCLUSIONS

This work shows the usefulness of the MD techniques for the study of the spectra of molecules adsorbed in zeolites. We can conclude that the band broadening and shifts are mostly originating from the Lennard-Jones potential representing the van der Waals forces. The Coulombic forces created by the extra-framework cations are responsible for the appearance of forbidden bands and some intensity variations. The consideration of these long-range forces in a later step and the use of a flexible framework will allow the study of all types of aluminosilicate zeolites, the complete study of the network/molecule interaction. A more extensive presentation of these results is in preparation [30].

LITERATURE

1. W.P.J.H. Jacobs, J.H.M.C. van Wolput and R.A. van Santen, *Zeolites*, 13 (1992) 170.
2. P.K. Dutta and J. Twu, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 2498.
3. C. Brémard and H. des Grousilliers, *J. Raman Spectrosc.*, 22 (1991) 125.
4. C. Brémard and M. Le Maire, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 9695.
5. K.S. Smirnov and D. Bougeard, *J. Raman Spectrosc.*, 24 (1993) 255.
6. K.S. Smirnov, M. Le Maire, C. Brémard and D. Bougeard, *Chem. Phys* (1994), in press.
7. K.S. Smirnov and D. Bougeard, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 9434.
8. K. S. Smirnov and D. Bougeard, *Zeolites*, (1994) in press.
9. S. Hayashi, M. Oobatake, T. Ooi and K. Machida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 58 (1988) 1105.
- 10) E.B. Wilson, J.C. Decius and P.C. Cross, *Molecular vibrations*, Dover Publ., New York, 1980.
11. W.C. Swope, H.C. Anderson, P.H. Berens and K.R. Wilson, *J. Chem Phys.*, 76 (1982) 637.
12. P.H. Berens and K.R. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 74 (1981) 4872.
13. P.H. Berens, S.R. White and K.R. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 75 (1981) 515.
14. J.B. Nicholas, F.R. Trouw, J.E. Hertz, L.E. Ilton and A.J. Hopfinger, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 4149.
15. M. Gussoni, Chap. 2 in *Adv. in IR and Raman Spectroscopy*, R.J. Clark and R. Hoster, Editors, Heyden, London, 1979.
16. D.H. Olson, G.T. Kokotniko, S.L. Lawton and W.M. Meier, *J. Phys. Chem.*, 85

- (1981) 2238.
17. J.J. Pluth and J.V. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4704.
 18. U. Burkert and N.L. Allinger, *Molecular Mechanics*, Amer. Chem. Soc. Washington DC, 1982.
 19. R.G. Snyder and J.H. Schachtschneider, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 117.
 20. J.L. Duncan, I.J. Wright and D. Vanlerberghe, *J. Mol. Spectrosc.*, 41 (1972) 463.
 21. W.J. Lafferty and R.J. Thibault, *J. Mol. Spectrosc.*, 14 (1964) 79.
 22. J.C. Decius, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949) 1315.
 23. J. L. Duncan and E. Hamilton, *J. Mol. Struct. Theochem*, 76 (1981) 65.
 24. G. Strey and I.M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.*, 59 (1970) 103.
 25. B. Schrader, *Raman/Infrared Atlas of Organic compounds*, Verlag Chemie, Weinheim, 1975.
 26. T. Yamazaki, I. Watanuki, S. Ozawa and Y. Ogino, *Langmuir*, 4 (1988) 433.
 27. E. Cohen de Lara, Y. Delaval and J. Ksakis, *J. Chim. Phys.*, 73(1976) 388.
 28. J. Caro, M. Bülow, W. Schirmer, J.Kärger, W. Heink, H. Pfeifer and S.P. Zdanov, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 81 (1985) 2541.
 29. H. Jobic, M. Bée and G.J. Kearley, *Zeolites*, 12 (1992) 146.
 30. D. Dumont and D. Bougeard, in preparation.

CHAPITRE VI

MOLECULAR DYNAMICS

CALCULATION OF THE VIBRATIONAL

SPECTRA OF HYDROCARBONS

ADSORBED IN SILICALITE



ELSEVIER

Molecular-dynamical calculations of the vibrational spectra of hydrocarbons adsorbed in silicalite

D. Dumont, D. Bougeard *

Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman du CNRS (LASIR), Bât. C5, Université des Sciences et Technologies de Lille, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received 18 July 1994; accepted 18 January 1995

Abstract

The density of vibrational states, infrared and Raman spectra of methane, ethane, propane, ethene and ethyne adsorbed in silicalite are calculated by molecular dynamics techniques assuming flexible molecules in a rigid zeolite framework. Small frequency shifts, intensity variations and band broadening are observed by comparison with the spectra of the free molecules calculated with the same technique. The low-frequency spectra can be interpreted in terms of rigid entities floating in the zeolite channels.

1. Introduction

Zeolites and molecular sieves are a family of compounds with a large field of applications — separations, photochemical and electrochemical reactions, confinement of particles and composite materials — in correlation with their original structure [1]. Zeolites are aluminosilicates, whose structures contain cavities or channels of molecular size, and thus are able to host molecules and ions in a given size range. The zeolite framework is built from SiO_4 and AlO_4 tetrahedra connected by SiOSi and SiOAl linkages. As the presence of AlO_4 tetrahedra creates negative charges, cations distributed in the structure ensure the electrical neutrality of the sample. These cations are responsible for two properties. First, they occupy some places which could be free for adsorbed molecules. Thus, by their presence and the electrostatic potential they create, they control the motion of these molecules through the zeolite framework and consequently the separation properties of the zeolite. Second, if these cations are protons, their acidic properties influence the catalytic efficiency of the zeolite. For all applications of zeolites there is great interest in locating the preferred positions of molecules in the framework in order to understand the separation and/or catalytic properties. Among the techniques used to obtain such information, vibrational spectroscopy was used because of its access to local information. Several studies have reported on the vibrational spectra of zeolites and of adsorbed molecules [2–5], but in all cases, due to the complexity of the sample, the spectra contain complicated patterns and a direct interpretation is always difficult and mostly has to remain qualitative.

* Corresponding author.

In a series of papers [6] we used molecular dynamics (MD) as a tool for the interpretation of the spectra of bare zeolites. It turned out that several features observed in the IR and Raman spectra of these samples could be interpreted with the help of the calculated spectra. In this paper we continue this approach for the interpretation of the spectra of molecules adsorbed in zeolites. By comparison with the gas phase it is known that frequency shifts, variations of intensities and modifications of band profiles occur when a molecule is adsorbed. This paper reports the basics of the calculation techniques used for the MD simulation and for the calculation of the spectra, and presents characteristic results obtained. In order to keep the difficulties (number of parameters and computational expense) within reasonable limits, the study treats small hydrocarbons adsorbed in a cation-free zeolite (silicalite), permitting the neglect of calculation steps involving electrostatic forces. Further, the zeolite framework was assumed to be rigid. In work performed independently on methane in silicalite, Smirnov [7] obtained results identical to those reported here. He concludes from a comparison of calculations with flexible and rigid frameworks "that the framework flexibility does not significantly affect the characteristics of methane molecules adsorbed in silicalite". This clearly indicates that the flexibility of the framework can be neglected at least in silicalite where the channel is less flexible than in zeolites with large cavities [8]. A neutron diffraction study of faujasite containing up to 2.6 benzene molecules in each supercage has shown that the framework remains nearly unperturbed by the adsorption process [9]. A similar approach was used by Nicholas et al. [10] in a study dealing with diffusion processes and assuming flexible molecules.

2. Computational procedure

2.1. Molecular dynamics

The flexibility of the molecule during the MD runs, performed in the NVE ensemble, was taken into account by using internal coordinates as suggested by Hayashi et al. [11]. This approach has the great advantage of making all force constants already known from normal coordinate analyses available for MD treatments of molecules when spectral data are to be derived. For each type of internal coordinate the B -matrix [12] is used in order to transform the force constants into the cartesian system where the MD calculations are performed. The following internal coordinates were defined: bond stretching, planar angular deformation, linear bending (used for ethyne), out-of-plane bending (used for ethene), and bond torsion (variation of dihedral angle). Probably due to misprints, the B -matrix elements for the torsion coordinates are wrongly defined in the literature in several places. The corrected version in the Califano formalism [12] was used in this work and is given in the Appendix.

The equations of motion were integrated by using the velocity form of the Verlet algorithm [13]. After several trials with larger values a time-step of 0.5 fs was used ensuring conservation and permitting a subsequent calculation of the vibrational spectra. Periodic boundary conditions were applied in order to simulate an infinite crystal. An initial Maxwell-Boltzmann distribution of velocities corresponding to 300 K was applied to the system and rescaled to the reference temperature during the first 6000 steps. The trajectories were calculated over 88 000 steps. At every fifth step of the last 84 000 steps (42 ps) positions and velocities were stored for further treatment. All calculations were performed on a Silicon Graphics XS24Z workstation.

2.2. Calculation of the spectra

Berens and co-workers [14,15] have shown that the IR and Raman spectra can be obtained from the Fourier transformation of the autocorrelation function of the dipole moment and polarizability tensor: the Fourier-transformed autocorrelation function of

the velocities yields the density of vibrational states which can be compared to the spectra obtained by inelastic neutron scattering.

The charges necessary for the evaluation of the dipole moment were transferred from Nicholas et al. [10] for methane. For the other molecules the charge of the carbon atoms stayed constant and those of the hydrogen atoms were modified in order to obtain electric neutrality of the molecules. For the Raman spectra of the molecules the same procedure was applied as in our previous work on the zeolite framework [6]. A bond polarizability tensor α_i is defined in a bond-fixed system for each bond i . The variation of α_i during a vibration can conveniently be expanded in a Taylor series in r_i , and cut after the first term:

$$\alpha_i = \alpha_{0i} + \alpha'_i(r_i - r_{0i})$$

The α'_i , derivatives of the bond polarizability with respect to the bond length are therefore the parameters controlling the Raman intensity. At this step of evaluation of the technique and in order to minimize the role of the parameters we defined one parameter for all CC bonds ($dx/dr = 2 \text{ \AA}^2$) and one for all CH bonds ($dx/dr = 1 \text{ \AA}^2$) in reasonable agreement with the values (1.79 and 1.10 \AA^2) defined by Gussoni [16] for alkanes. Obviously this model is too simple and neglects at least two factors which are important for some vibrations: the perpendicular components of the bond polarizability and of the derivative. However, although these terms necessitate somewhat more extensive calculations, an implementation of such new parameters, if necessary, would cause no problem.

2.3. Structural data

Silicalite has an orthorhombic framework corresponding to the $Pnma$ space group [17] ($a = 20.02$, $b = 19.92$, $c = 13.42 \text{ \AA}$). Five- and six-membered rings create two types of channels. The so-called sinusoidal ones run along the a axis while the straight ones are formed along the b direction. In order to retain a system size similar to that used in our previous work [6], the MD box was defined as a couple of crystallographic unit cells along the shorter c axis. The zeolite framework was identical for all simulations and was assumed to be rigid during all runs. The loading was also identical, consisting of eight adsorbed molecules in the MD box, i.e. four molecules per unit cell. At the initial stage the molecules were situated at the crossings of the channels and the statistical distribution of initial velocities created the motions along the different possible directions. In order to improve the statistics 13 independent sets of such molecules were calculated simultaneously giving an ensemble of 104 molecules. To compare the spectra of free and adsorbed molecules, several runs of free molecules without interactions between them and with the framework were also calculated with identical parameters.

Methane, ethane and propane were assumed to have tetrahedral geometry with the standard bond lengths reported in Table 1. Ethene and ethyne geometries were transferred from the literature [19,20].

Table 1
Geometrical parameters of the adsorbed molecules (\AA and degrees)

	r_{CH}	r_{CC}	HCH	HCC	Ref.
Methane	1.093	—	109.47	—	18
Ethane	1.093	1.543	109.47	109.47	18
Propane*	1.093	1.543	109.47	109.47	18
Ethene	1.089	1.339	117.08	121.46	19
Ethyne	1.060	1.203	—	180.00	20

* Propane was assumed to be present with C_{2v} symmetry.

Table 2
Molecular force constants (in mdyne Å⁻¹ and mdyne Å rad⁻¹)

	CH	CC	HCH	HCC	CCC	o.p.	τ_{CC}	Interaction
Methane	4.826		0.500					0.035 ^a
Ethane	4.703	4.745	0.541	0.606			0.050	
Propane	4.703	4.745	0.496	0.662	1.144		0.044	0.135 ^a
	4.545 ^b		0.459 ^b	0.720 ^b				
Ethene	4.883	9.310	0.435	0.480		0.200	0.110	0.106 0.026 -0.040 0.270 0.035
Ethyne	5.770	15.550		0.210				

^a CH₂/CH interaction, except for ethene where this column contains CH/CH interaction in cis, trans and gem positions, CCH/CC and CCH₂/CCH interactions. ^b Values for the methylene group.

2.4. Potential

Three contributions to the potential were considered:

- (i) interaction between molecules and framework
- (ii) interactions between molecules and
- (iii) intramolecular potential.

For the calculation of the first term it was assumed that the most important interaction occurs between oxygen and the molecules. The first two interactions were represented by a (6–12) Lennard–Jones potential issuing from MM2 [21] and recognized by Nicholas et al. [10] as suitable to reproduce the heat of adsorption and the self-diffusion constants of methane in silicalite. The cut-off distance was 10 Å. The coulombic term representing the interaction of the partial charges on the framework and on the molecules was neglected at this stage of the calculation; for hydrocarbons adsorbed on silicalite it is assumed to be small because of the absence of cations and of the low polarity of the alkane bonds.

For the intramolecular potential we had to define a complete set of internal coordinates accurately describing all degrees of freedom [22]. These coordinates are presented in Table 2 together with the corresponding force constants transferred from the literature [23–25]. In order to save computer time only the most important values, mostly diagonal terms, were used so that only a rough reproduction of the results from the normal coordinate analysis can be expected. Some interactions are still present indicating that the necessary interactions could be introduced to improve the agreement between experiment and calculation, at the expense of the computer costs. In order to compensate for this neglect some diagonal parameters were slightly modified, thus improving the comparison between calculation and experiment. We maintained the values of all parameters by going from the free to the adsorbed molecules. A modification representing the structural changes due to the adsorption could also be used in order to obtain a more realistic simulation of the spectra. In the present version the torsional potential was assumed to be harmonic:

$$V_{\tau} = k_{\tau}(\tau - \tau_0)^2/2$$

However, at a later stage it will be possible to introduce a more realistic periodic function representing the local symmetry and leading to more satisfactory barriers of rotation.

3. Results

The performed MD runs yielded a huge quantity of data. In this paper we will concentrate on the spectral aspects of the results and leave all structural and diffusional data for a forthcoming paper [26]. However, it is interesting to note that the spectral data are a very good check of the quality of the modelling approach because a good

representation of these short-time patterns is a necessary condition for obtaining long-time results with sufficient quality.

In Figs. 1-5 we present the calculated spectra of the five hydrocarbons as free molecules and adsorbed in silicalite. Taking into account the simplicity of the potential model the reproduction of the frequencies is very satisfactory in comparison with experimental spectra of gaseous samples [27]. Concerning the intensities we first have to remark that the rotational structures of the bands, which are a quantum effect, cannot be reproduced by this classical model. Nevertheless, the main patterns of the spectrum are reproduced in the IR and Raman spectra, particularly the very low intensity of the δ_{CH_3} vibration in comparison with the region of the stretching motions in the Raman spectrum of methane. For the higher hydrocarbons the overall agreement is also at least semiquantitative and satisfactory if the approximations done for the intensity calculations are considered.

For molecules adsorbed in silicalite the experimental data are less numerous. The main question is the comparison of spectra calculated for molecules in purely siliceous silicalite with experimental data arising from molecules in ZSM5 [28-31]. In papers concerning ethene the Si/Al ratio is between 42 and 85 so that we can expect the effects of Si-Al disorder and cations to be negligible. For methane in ZSM5 the ratio is lower: 32 [31] and 23 [28]. The electrostatic terms become important in this case as shown in Ref. [28] by direct comparison of methane in silicalite and in NaZSM5. It is also necessary to keep in mind that some spectra were obtained with hydrated zeolite samples and that competition can occur between water and hydrocarbons.

In the region around 3000 cm^{-1} in the IR spectrum of methane [28] the overall structure of the band is well reproduced, with a high maximum between two shoulders. For ethene the agreement between calculated and observed IR spectra is also very satisfactory [29,30]. A comparison of the spectra of gaseous and adsorbed molecules shows some spectral modifications due to the adsorption: (i) a small frequency shift of the order of 10 cm^{-1} to lower frequencies, (ii) a broadening of all bands and (iii) intensity variations (IR bands around 3000 cm^{-1} in propane and Raman bands between 2900 and 3000 cm^{-1} for methane). All these calculated effects reproduce the experimental behaviour and appear to some extent in all calculated spectra of this study. Stronger effects due to structural changes of the molecules during adsorption are not taken into account in this simulation where equilibrium geometries and force constants were transferred from the gaseous state without any change. Better judgment of these results would be possible if we were also able to make comparisons with experimental Raman spectra. Unfortunately, such data are not available for this class of molecules. An attempt is currently under way to account for the Raman spectra of other molecules, the spectra of which have been obtained in faujasite [4].

The results concerning the internal modes also encouraged us to look at the external modes which represent the overall motions of the molecules against the walls of the channels and along the channels. The corresponding experimental data can be obtained by inelastic neutron scattering and are available for methane [31].

At 200 K Jobic [31] found a broad band in the region ranging from 3 to 50 meV (roughly 25 to 400 cm^{-1}) with a maximum around 9 meV (75 cm^{-1}) and a long tail to the high frequencies covering a shoulder around 20 meV (160 cm^{-1}). Our simulation yields results which are compatible with these findings for methane (Fig. 6) with a broad band ranging from 30 to 200 cm^{-1} and a structure showing the strongest maximum around 130 cm^{-1} and a shoulder at lower frequencies around 70 cm^{-1} . This result corresponds to the data obtained by Nicholas et al. [10] which show a shoulder at 55 cm^{-1} assigned to the translational motions and a maximum around 110 cm^{-1} due to librational degrees of freedom. Another paper reports an MD calculation of methane in ZSM5 by Dementis et al. [32]. The molecules were represented by spherical particles and as a consequence only one peak appears around 60 cm^{-1} corresponding to the translations. The comparison of all these results indicates that the MM2 potential yields good results for the translational motions while greater discrepancies appear for the

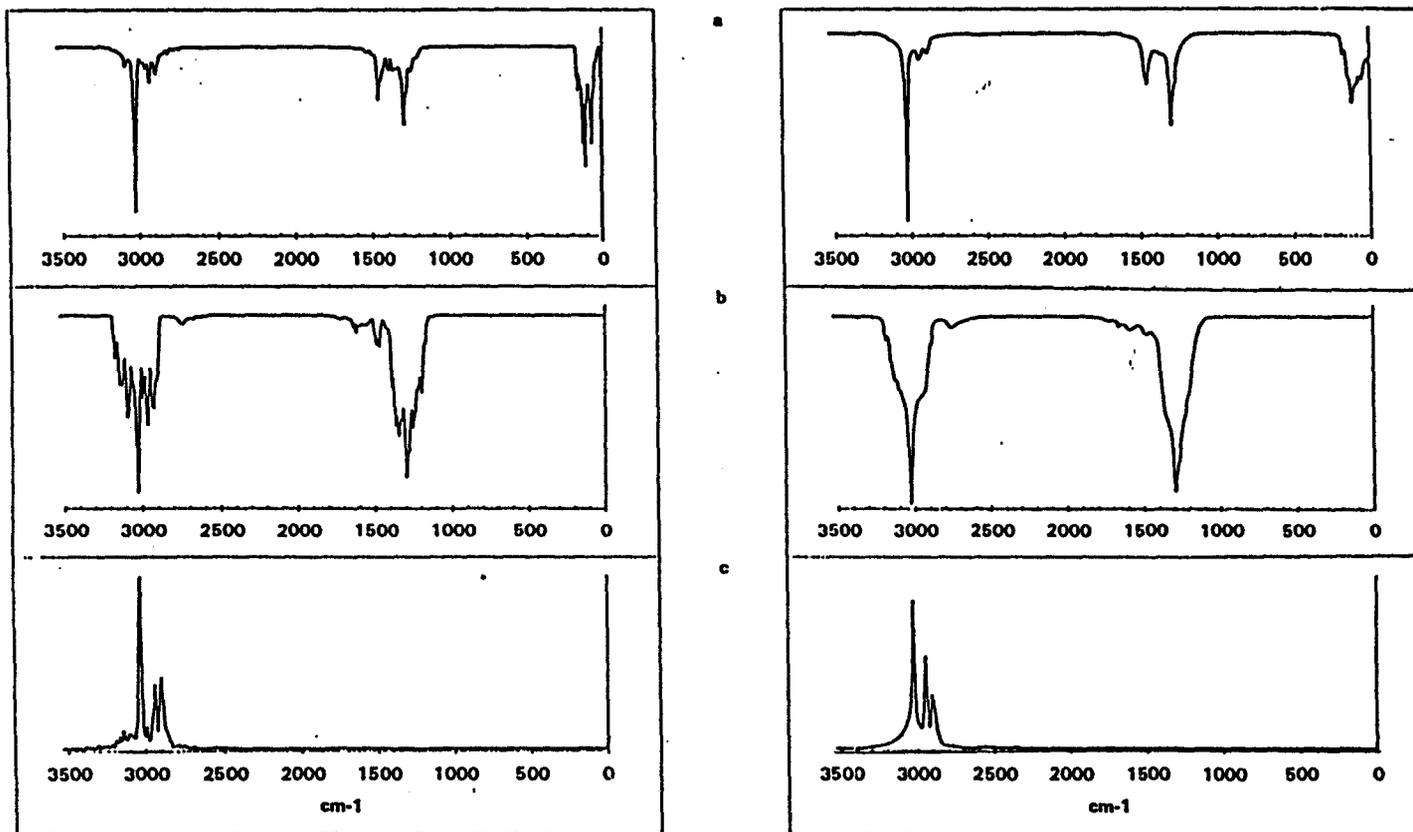


Fig. 1. Calculated vibrational spectra of methane. Left side: free molecule; right side: molecules adsorbed in silicalite (four molecules per unit cell). From top to bottom: density of vibrational state, IR spectrum, Raman spectrum.

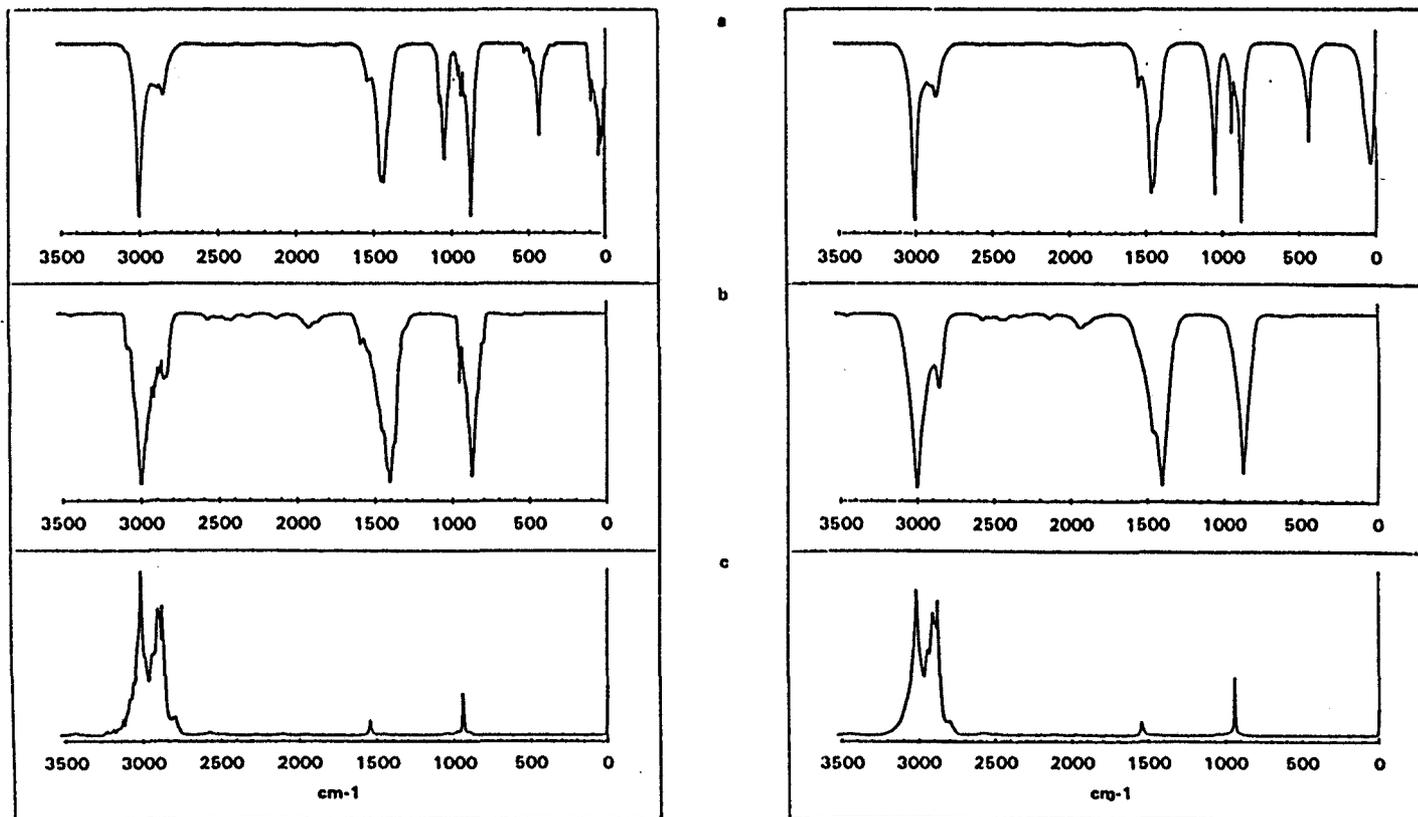


Fig. 2. Calculated vibrational spectra of ethane. For explanation, see Fig. 1.

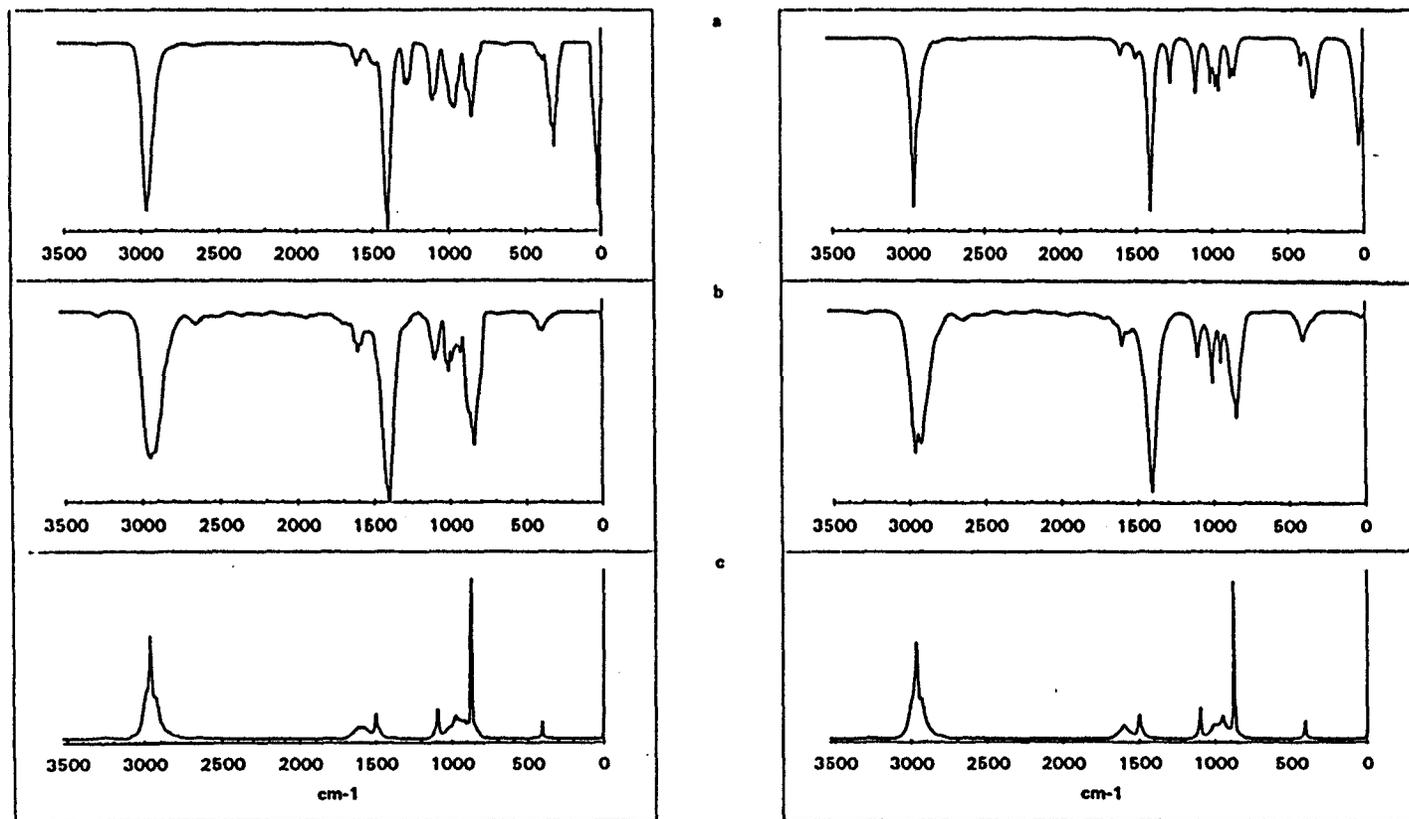


Fig. 3. Calculated vibrational spectra of propane. For explanation, see Fig. 1.

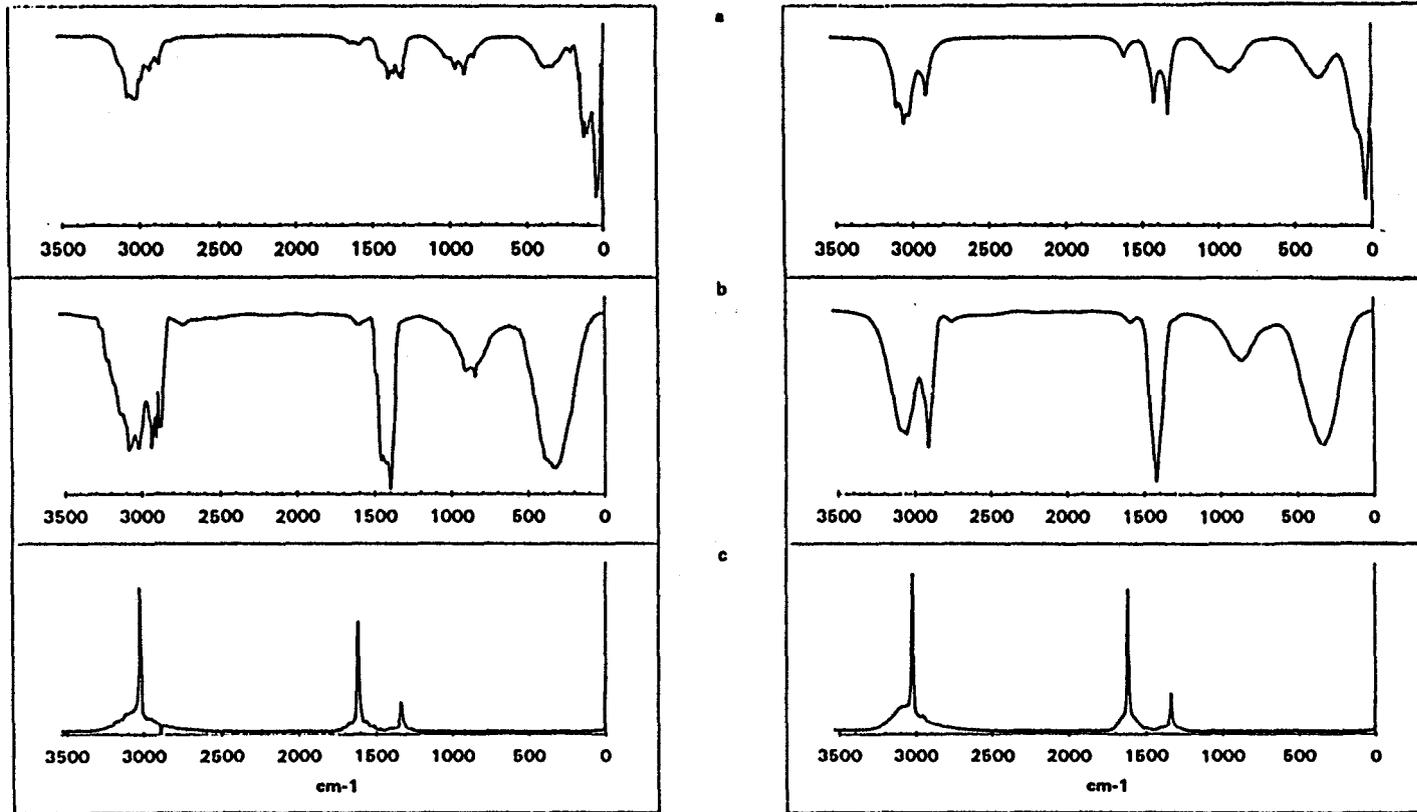


Fig. 4. Calculated vibrational spectra of ethene. For explanation, see Fig. 1.

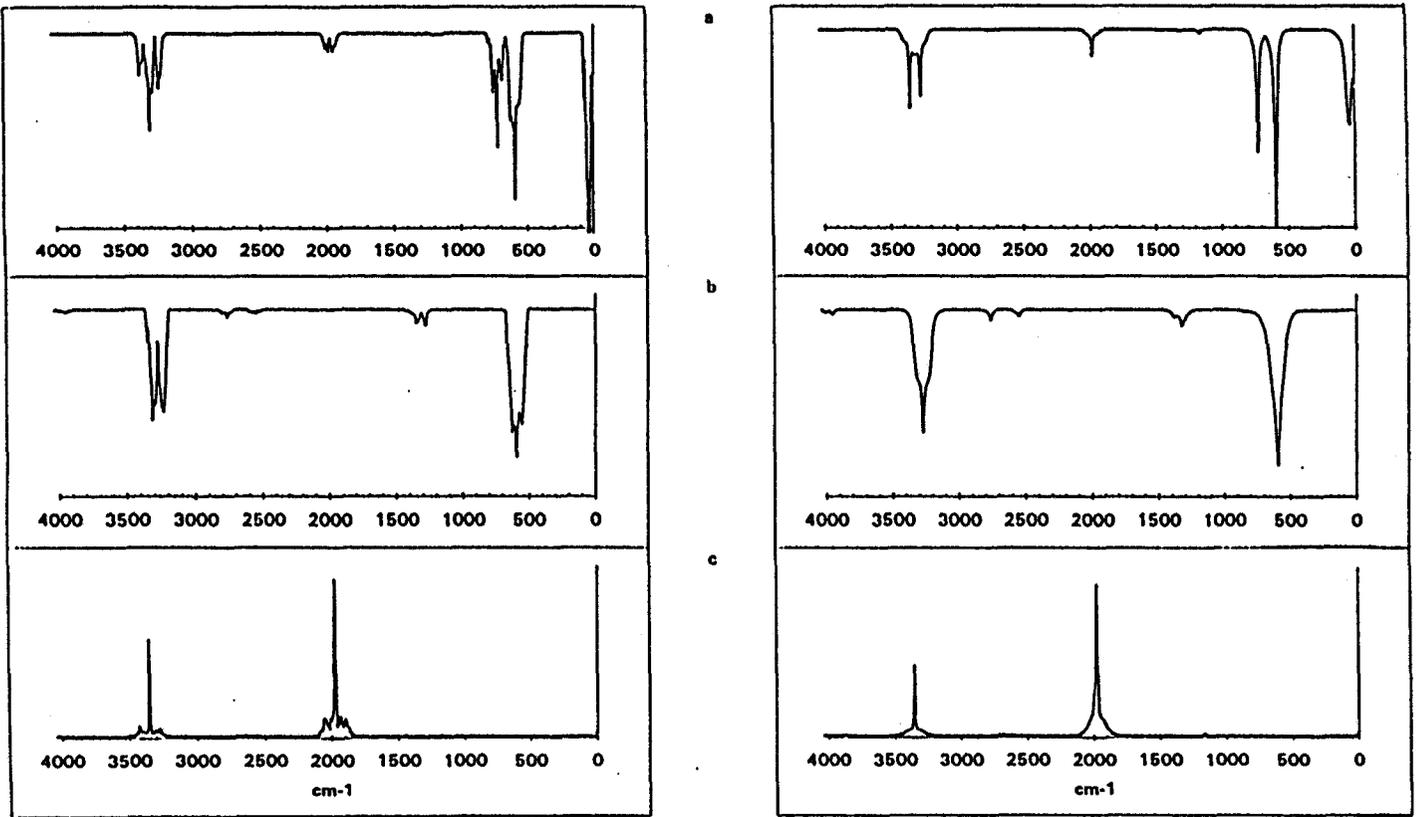


Fig. 5. Calculated vibrational spectra of ethyne. For explanation, see Fig. 1.

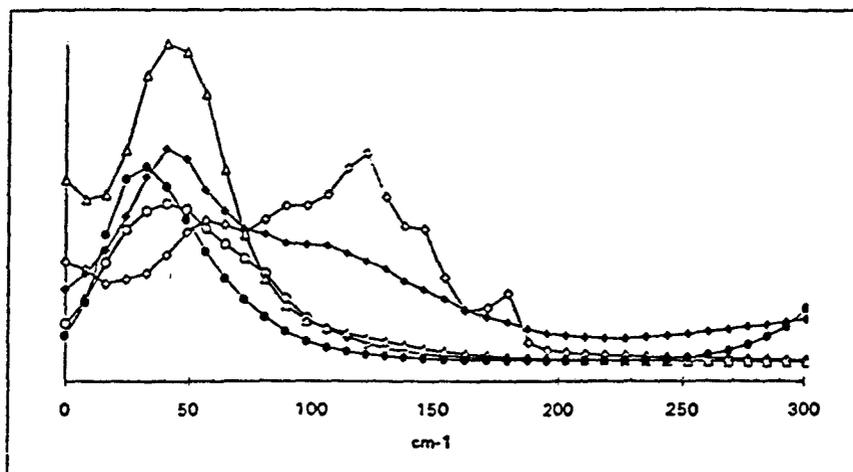


Fig. 6. Density of vibrational states in the low-frequency region: \diamond , methane; \circ , ethane; \bullet , propane; \blacklozenge , ethene; \triangle , ethyne.

librations. In both cases the MM2 potential may be suspected but for Nicholas et al. [10] the cause may also be the neglect of the internal flexibility of the molecule. In our work the neglect of the framework flexibility could be invoked, although we would expect that this factor softens the interaction between framework and molecule and leads to a frequency decrease. We feel that further work should be performed in order to ensure the validity of the MM2 potential or to test the applicability of other potentials developed in studies of intermolecular interactions.

Fig. 6 also shows the density of vibrational states for the whole series of molecules. In the alkane series the frequency distribution shifts to lower frequencies with increasing molecular mass. The lower frequency shoulder assigned to translational modes shifts as expected for the classical harmonic oscillator with increasing weight. The rotational motions similarly shift to lower frequencies. Finally, it is interesting to note that the maxima for C2 hydrocarbons roughly correspond. For ethyne there is no high-frequency tail but a high intensity down to 0 cm^{-1} indicating that this linear molecule can perform translation motions which are nearly free in some portions of the channel network in agreement with the high diffusion coefficient calculated [26].

4. Conclusions

This work shows the usefulness of the MD techniques for the study of the spectra of molecules adsorbed in zeolites. We can conclude that the band broadening and shifts are mostly originating from the Lennard-Jones potential representing the van der Waals forces. The Coulombic forces created by the extra-framework cations are responsible for the appearance of forbidden bands and some intensity variations have little influence in silicalite but should be considered for zeolites with lower Si/Al ratio. The consideration of these long-range forces in a later step and the use of a flexible framework will allow the study of all types of aluminosilicate zeolites, and the complete study of the network/molecule interaction. However, it seems necessary to continue a more precise estimation of the validity of different intermolecular potentials.

Appendix

The equations concerning the elements of the B -matrix for the torsion coordinate in Ref. [12] and in other places contain misprints. This appendix gives the corresponding corrected versions of eqs. 4.4.23 to 4.4.29 in chapter 4.4 of Ref. [12]

$$s_{ib} = \frac{e_{ba} \times e_{ac}}{r_{ab} \sin^2 \phi_a} \quad [4.4.23]$$

$$s_{id} = \frac{e_{dc} \times e_{ca}}{r_{dc} \sin^2 \phi_c} \quad [4.4.24]$$

$$s_{ic} = \frac{(r_{ac} - r_{dc} \cos \phi_c) e_{dc} \times e_{ca}}{r_{ac} r_{dc} \sin \phi_c \sin \phi_c} + \frac{\cos \phi_a}{r_{ac} \sin \phi_a} \frac{e_{ba} \times e_{ac}}{\sin \phi_a} \quad [4.4.29]$$

and

$$s_{ia} = \frac{-(r_{ca} - r_{ab} \cos \phi_a) e_{ab} \times e_{ac}}{r_{ca} r_{ab} \sin \phi_a \sin \phi_a} + \frac{\cos \phi_c}{r_{ca} \sin \phi_c} \frac{e_{ca} \times e_{cd}}{\sin \phi_c}$$

corresponding to the permutation of indices b and d, and a and c, respectively.

Accordingly, Eq. 4.3.15 and the elements of the B-matrix deduced from it should be corrected to

$$B_{ik} = \frac{r_{kl} - r_{ki} \cos \phi_k}{r_{ki} r_{kl} \sin^2 \phi_k} (B_{ik} C_{kl} - C_{ik} B_{kl}) + \frac{\cos \phi_l}{r_{kl} \sin^2 \phi_l} (B_{jl} C_{lk} - C_{jl} B_{lk})$$

with similar formulas for the y and z components.

References

- [1] M.E. Davies, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 1675.
- [2] W.P.J.H. Jacobs, J.H.M.C. van Wolput and R.A. van Santen, *Zeolites*, 13 (1992) 170.
- [3] P.K. Dutta and J. Twu, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 2498.
- [4] C. Brémard and H. des Grousilliers, *J. Raman Spectrosc.*, 22 (1991) 125.
- [5] C. Brémard and M. Le Maire, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 9695.
- [6] K.S. Smirnov and D. Bougeard, *J. Raman Spectrosc.*, 24 (1993) 255.
K.S. Smirnov, M. Le Marie, C. Brémard and D. Bougeard, *Chem. Phys.*, 179 (1994) 445.
K.S. Smirnov and D. Bougeard, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 9434.
K.S. Smirnov and D. Bougeard, *Zeolites*, 14 (1994) 203.
- [7] K.S. Smirnov, *Chem. Phys. Lett.*, 225 (1994) 250.
- [8] M.W. Deem, J.M. Newsam and J.A. Creighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 7198.
- [9] A.N. Fitch, H. Jobic and A. Renouprez, *J. Phys. Chem.*, 98 (1986) 1311.
- [10] J.B. Nicholas, F.R. Trouw, J.E. Mertz, L.E. Iton and A.J. Hopfinger, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 4149.
- [11] S. Hayashi, M. Oobatake, T. Ooi and K. Machida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58 (1988) 1105.
- [12] S. Califano, *Vibrational States*, Wiley, London, 1976.
- [13] W.C. Swope, H.C. Anderson, P.H. Berens and K.R. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 76 (1982) 637.
- [14] P.H. Berens and K.R. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 74 (1981) 4872.
- [15] P.H. Berens, S.R. White and K.R. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 75 (1981) 515.
- [16] M. Gussoni, in R.J. Clark and R. Hester (Eds.), *Advances in IR and Raman Spectroscopy*, Heyden, London, 1979, Chapter 2.
- [17] D.H. Olson, G.T. Kokotailo, S.L. Lawton and W.M. Meier, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 2238.
- [18] R.G. Snyder and J.H. Schachtschneider, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 117.
- [19] J.L. Duncan, I.J. Wright and D. Vanlerberghe, *J. Mol. Spectrosc.*, 42 (1972) 463.
- [20] F. Orduna, C. Domingo, S. Montero and W.F. Murphy, *Mol. Phys.*, 45 (1982) 65.
- [21] W. Burkert and N.L. Allinger, *Molecular Mechanics*, American Chemical Society, Washington, DC, 1982.
- [22] J.C. Decius, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949) 1315.
- [23] J.L. Duncan and E. Hamilton, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 76 (1981) 65.
- [24] G. Strey and I.M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.*, 59 (1970) 103.
- [25] G. Fogarasi and P. Pulay, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 108 (1981) 55.
- [26] D. Dumont and D. Bougeard, *Zeolites*, in press.
- [27] B. Schrader, *Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds*, Verlag Chemie, Weinheim, 1975.
- [28] T. Yamazaki, I. Watanuki, S. Ozawa and Y. Ogino, *Langmuir*, 4 (1988) 433.
- [29] V. Bolis, J.C. Védrine, J.P. Van de Berg, J.P. Wolthuisen and E.G. Derouane, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 76 (1980) 1606.
- [30] J. Howard, P.J. Lux and J. Yarwood, *Zeolites*, 8 (1988) 427.
- [31] H. Jobic, *Chem. Phys. Lett.*, 170 (1990) 427.
- [32] P. Demontis, E.S. Foix, G.B. Suffriti and S. Quartieri, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 4319.

CHAPITRE VII

MOLECULAR DYNAMICS STUDY OF HYDROCARBONS ADSORBED IN SILICALITE

A molecular dynamics study of hydrocarbons adsorbed in silicalite

D. Dumont and D. Bougeard

Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman du CNRS (LASIR), Université des Sciences et Technologies de Lille, France

A molecular dynamics study reproducing the vibrational spectra of a series of flexible hydrocarbon molecules adsorbed in silicalite yields very satisfactory structural and diffusional data. The form selectivity appears clearly when the molecules are compared. The influence of molecular flexibility on the calculated diffusional data is not obvious. The influence of adsorption on the molecular geometry is not very important.

Keywords: molecular dynamics; silicalite; hydrocarbons; I.r. spectra; Raman spectra

INTRODUCTION

ZSM-5 and its dealuminated analog, silicalite, are known for their catalytic and shape-specific properties connected to their microporous structure. Adsorption and subsequent diffusion of guest molecules in the zeolitic framework are key points for their applications. Therefore, it is important to characterize the diffusion of the molecules. Information about such dynamic properties is difficult to obtain from experimental measurements, and it is useful to complete them with theoretical approaches enabling a good insight into the microscopic processes. Quasi-elastic neutron scattering and pulsed field gradient (PFG) n.m.r. spectroscopy were used to study the diffusion of methane,^{1-4,6} ethane, and propane,^{5,6} *n*-butane to *n*-hexane^{7,8} in ZSM-5 or silicalite. The theoretical treatments⁸⁻¹⁵ like the experimental works mostly handle methane in the aluminum-free and thus cation-free silicalite. The electrostatic contribution to the potential can be neglected in this case, but the comparison with the experimental ZSM-5 data is possible because the diffusion constants are not influenced by the Si/Al ratio.⁸

Most of the calculations performed assumed that the molecules could be represented by rigid entities; only Ref. 10 (methane and ethene) and 15 (propane) treat completely flexible molecules. In our current research program using molecular dynamic techniques to interpret more quantitatively the vibrational spectra of materials¹⁶⁻¹⁹ we recently reported a simulation of the i.r. and Raman spectra of hydrocarbons adsorbed in silicalite.^{20,21} Considering the good agreement obtained validating on the short-time scale

the potential used we present in this report the corresponding structural and diffusional data permitting comparison of the behavior of flexible methane, ethane, propane, ethene, and ethyne at a longer time scale.

MODEL AND COMPUTATIONAL PROCEDURE

Structural data

Silicalite has an orthorhombic framework corresponding to the Pnma space group²² ($a = 20.02$, $b = 19.92$, and $c = 13.42$ Å). Five- and six-membered rings create two types of channels. The so-called sinusoidal ones run along the a axis, while the straight ones are formed along the b direction. To retain a system size similar to that used in our previous works,¹⁶⁻¹⁹ the molecular dynamics box was defined as a couple of crystallographic unit cells along the shorter c axis. The zeolite framework was identical for all simulations and was supposed to be rigid during all runs. The loading was also identical, consisting of eight adsorbed molecules in the molecular dynamics box, i.e., four molecules per unit cell. At the initial stage the molecules were situated at the crossings of the channels, and the statistical distribution of initial velocities created the motions along the different possible directions. To improve the statistics, 13 independent sets of such molecules were calculated simultaneously giving an ensemble of 104 molecules. To compare the spectra of free and adsorbed molecules, several runs of free molecules without interactions between each other and with the framework were also calculated with identical parameters.

Methane, ethane, and propane were assumed to have tetrahedral geometry with the standard bond lengths reported in Ref. 23. Ethene and ethyne ge-

Address reprint requests to Dr. Bougeard at LASIR, Bât CE Université des Sciences et Technologies de Lille, F 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex France.

Received 10 August 1994; accepted 17 March 1995

Zeolites 15:650-655, 1995

© Elsevier Science Inc. 1995

655 Avenue of the Americas, New York, NY 10010

0144-2449/95/\$10.00
SSDI 0144-2449(95)00032-2

ometries were transferred from literature.^{24,25} These geometrical data are gathered in *Table 1*.

Molecular dynamics

The flexibility of the molecule during the molecular dynamics runs, performed in the NVE ensemble, was taken into account by using internal coordinates as suggested by Hayashi et al.²⁶ This approach has the great advantage of making all force constants already known from normal coordinate analyses available for molecular dynamics treatments of molecules when spectral data are to be derived. For each type of internal coordinate the B-matrix is used to transform the force constants into the cartesian system where the molecular dynamics calculations are performed. The following internal coordinates were defined: bond stretching, planar angular deformation, linear bending (used for ethyne), out-of-plane bending (used for ethene), and bond torsion (variation of dihedral angle). The equations of motion were integrated by using the velocity form of the Verlet algorithm.²⁷ After several trials with larger values a time step of 0.5 fs was used ensuring energy conservation and permitting a subsequent calculation of the vibrational spectra. Periodic boundary conditions were applied to simulate an infinite crystal. An initial Maxwell-Boltzmann distribution of velocities corresponding to 300 K was applied to the system and rescaled to the reference temperature during the first 4,000 steps. The trajectories were calculated over 88,000 steps. At every fifth step of the last 84,000 steps (42 ps) positions and velocities were stored for further treatment. The potential field discussed in Ref. 20 is reported in *Table 2*. All calculations were performed on a Silicon Graphics XS24Z workstation.

RESULTS AND DISCUSSION

Molecular structural parameters

Inspection of the distribution functions of all structural parameters (*Figure 1*) for the whole set of molecules shows that these distributions become broader but by quantities at the limit of being significant. For the bonds the full width at half height (FWHH) increases by roughly 10^{-2} Å by going from a free to an adsorbed molecule, whereas the shift of the maxima is smaller than 10^{-3} Å. It is also interesting to note that this dispersion varies with the type of bond considered. For CH bonds of adsorbed molecules the

FWHH decreases from a mean value of $6.4 \cdot 10^{-2}$ Å for alkanes to $5.4 \cdot 10^{-2}$ Å for ethyne over $5.9 \cdot 10^{-2}$ Å for ethene. The values for the CC bonds are 6.3, 3.6, and $4.4 \cdot 10^{-2}$, respectively. For the angles the FWHH is of the order of 10° for the adsorbed molecules to be compared with 9° for the free molecules. The shift of the maxima is again negligible except for the CCC angle in propane which decreases by 0.5° upon adsorption. This result differs from the data of Nicholas et al.,¹⁵ who found an increase by 0.5° . It is not clear whether this difference is really significant and due to some difference of the model (intramolecular potential, size of the molecular dynamics box) or is an artifact caused by an insufficient statistic (too low molecule number or too short simulation). Finally, one can note that all distribution functions are symmetric and roughly gaussian, except the HCC angle distribution function of ethyne which is very asymmetric with a maximum around 173° and shows a value of zero at 180° angle corresponding with the mean value of the linear angle but where the system seems to have the largest velocities and thus a very short residence time and a low probability of presence.

Adsorbate-adsorbate interactions

Our radial distribution functions were limited to the range of 0–10 Å corresponding roughly to one half of the size of the molecular dynamics box to avoid artifacts caused by the periodic boundary conditions. At longer distances it is impossible to compare our results with those of Nicholas, who used larger molecular dynamics boxes for his simulations. For the radial distribution functions of the centers of mass of methane and propane our results confirm the curves obtained by Nicholas et al.¹⁵ for a loading of four molecules per unit cell. The first maximum is at 4.2, 5.0, and 6.1 Å for methane, ethane, and propane, respectively. In the series of the C_2 hydrocarbons the first maximum is always around 5 Å.

Another description of the adsorbate-adsorbate interaction is given by the radial distribution functions of the carbon atoms. These distributions are less structured than the centers of mass, but they all show (*Figure 2* for ethane) a first maximum between 4.0 and 4.2 Å corresponding to the maximum of methane and to the shortest possible distance between molecules located in the same channel.

Interaction between adsorbates and framework

One possible way to estimate the interaction between molecules and framework is to consider the radial distribution functions for the distances between oxygen atoms of the channels and the centers of mass, the carbon and the hydrogen atoms. All distribution functions of the centers of mass show the first maxima in the ranges 4.1–4.3 Å, 5.8–6.15 Å, and 8.2–8.3 Å (*Figure 3* for ethane as an example). These values correspond to the results obtained by Demonitis et al.⁹ identifying the maxima as the half of a channel diameter, the distances from the channel axis to

Table 1 Geometrical parameters of the adsorbed molecules (in Å and degrees)

	r_{CH}	r_{CC}	HCH	HCC
Methane	1.093		109.47	
Ethane	1.093	1.543	109.47	109.47
Propane*	1.093	1.543	109.47	109.47
Ethene	1.089	1.339	117.08	121.46
Ethyne	1.060	1.203		180.00

* Propane was assumed to be present with C_{2v} symmetry.

Table 2 Molecular force constants (in mdyn/Å, mdyn · Å rad²)

	CH	CC	HCH	HCC	CCC	o.p.	τ_{cc}	Interaction
Methane	4.826		0.500					0.035 ^a
Ethane	4.703	4.745	0.541	0.606			0.050	
Propane ^b	4.703	4.745	0.496	0.662	1.144		0.044	0.135 ^a
	4.545		0.459	0.720				
Ethene	4.883	9.310	0.435	0.480		0.200	0.110	0.106 0.026 -0.040 0.270 0.035
Ethyne	5.770	15.550		0.210				

^a CH/CH interaction, except for ethene, where this column contains CH/CH interaction in *cis*, *trans*, and *gem* positions, CCH/CC and CCH/CCH interactions.

^b Values for the methylene group are given in the second line.

the oxygens of the eight-membered rings, and the distances to the oxygens of the adjacent channels, respectively. The fact that all radial distribution functions show the same features seems to support the assumption that the molecules are floating at the centers of the channels in the channel segments, avoiding the intersections that would lead to the appearance of other peaks. This also corresponds to the results obtained by June et al.^{13a} for methane and xenon in silicalite.

The distribution functions oxygen-carbon are smeared over broader regions but show maxima at values shifted by 0.2 Å in comparison with those discussed above for the center of mass. The functions

oxygen-hydrogen are also similar for all molecules. The maxima just shift by 0.9 Å to 3.2, 5.1, and 7.3 Å. The difference between the maxima of the OC and OH curves is of the order of 0.7 Å corresponding roughly to the difference between the van der Waals radii of the C and H atoms.²⁸ This indicates that while the centers of mass of all molecules translate around the middle of the channels, librations occur which permit a closer interaction of the H and C atoms with the channel walls. These motions appeared in the low-frequency region of the spectra reported in a previous paper presenting the vibrational aspects of this simulation.²⁰

Molecular diffusion

As our simulations ran over 42 ps, it is interesting to perform a calculation of the diffusion coefficients to compare them with other simulations, with experimental data, and to compare our five molecules with each other. The diffusion behavior is shown in Figure 4, where the mean-square displacements (MSD) of the five molecules are given for each crystalline direction. The MSD were obtained by considering 100 different origins shifted by 0.12 ps from each other leading to a total simulation time of 30 ps. Obviously, two effects are present. The first is the anisotropy of

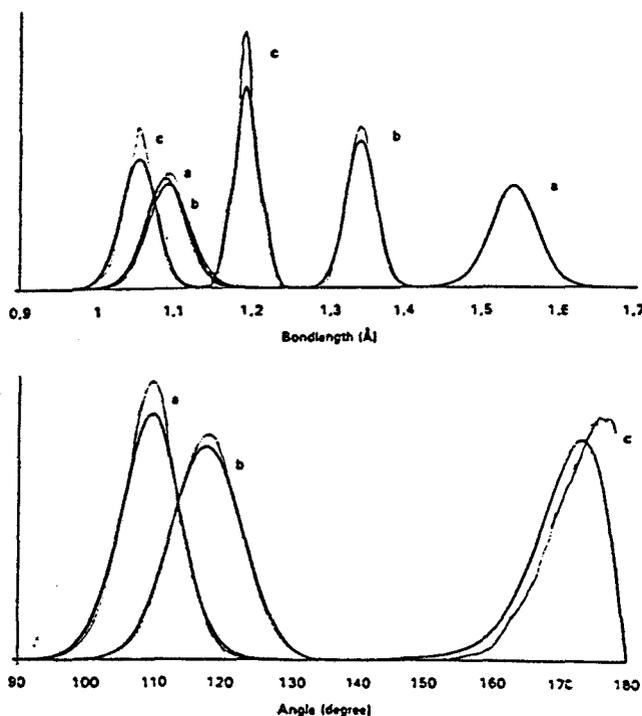


Figure 1 Radial and angle distribution functions for ethane (a), ethene (b), and ethyne (c) as free molecule (thin lines) and adsorbed in silicalite (thick lines). These distributions are normalized so that for each parameter the same surface is covered by counting 1,000 bonds or angles. CH bonds appear under 1.15 Å, CC bonds are above this limit. Only the HCC angles are represented.

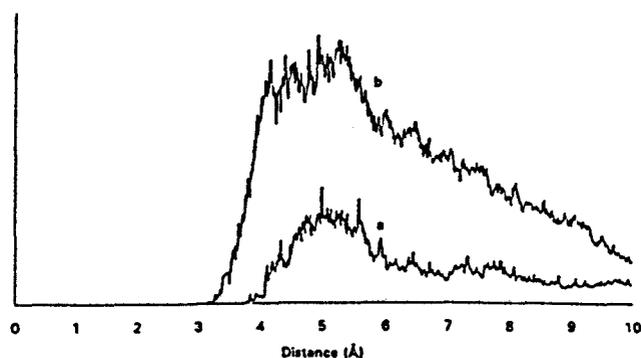


Figure 2 Distribution functions of the distances between ethane molecules: carbon-carbon (a) and carbon-hydrogen (b) distances in silicalite. These functions are not normalized but cut at 10 Å to avoid artifacts caused by the size of the molecular dynamics box. Thus arbitrary units are used along the ordinates axis.

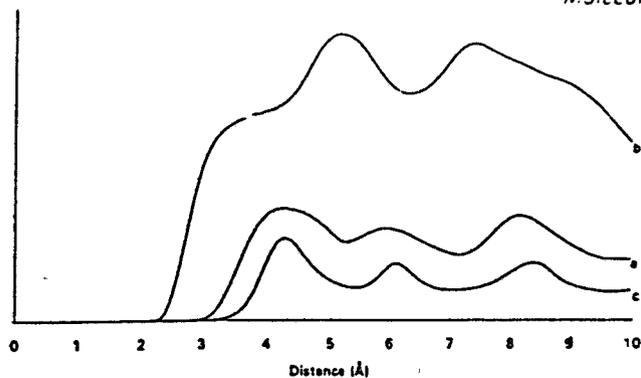


Figure 3 Distribution functions of the distances between ethane molecules and framework: carbon-oxygen distances (a), hydrogen-oxygen distances (b), and distances between oxygen and center of mass (c). See the legend to Figure 2.

the diffusion process, which occurs twice as fast in the *b* direction as in the *a* direction, while the factor between *b* and *c* is roughly 10. The second factor is the nature of the molecules, which is broadly sampled in our simulations where spherical (methane), planar (ethene), and linear (ethyne) molecules are considered. A more precise discussion is possible by using the diffusion coefficient gathered in Table 3. They were obtained with the help of the Einstein relation

$$D_{\alpha} = \langle [\alpha(t) - \alpha(0)]^2 \rangle / 2t \text{ with } \alpha = x, y, z$$

by using a least-square linear curve fit. The order of magnitude of the error on these values can be estimated to $\pm 15\%$ from the data shown in Figure 4. For derivatives where experimental values are available, the comparison between calculation and experience is satisfactory, especially if the large experimental error of up to 50 or 100% is considered.⁶ Comparison with the other calculations is also satisfactory. Our results are different from the values obtained by Nicholas et al.¹⁵ for methane. Our values are larger by a factor 1.6. For methane the flexibility of the molecule could be invoked. For propane where both simulations were performed similarly the results are nearly identical (0.19 versus 0.25 Å²/s). These comparisons show that an improvement of the statistics leading to more regular curves would hardly improve the results of the comparison with experiments and with other simulations.

The larger difference between experimental and calculated data obtained for ethane is surprising, but a literature review shows that the two experimental values are astonishingly similar although the confidence domain can be estimated to $1.5\text{--}6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ from neighbor measurements.⁸ The influence of the molecular shape can be estimated quantitatively by comparing the three C₂ hydrocarbons. In the *a* direction (sinusoidal channels) a significant difference between a linear molecule (ethyne) and planar or general one (ethene, ethane) is observed. This fact can certainly be assigned to the smaller cross-section of the molecule perpendicular to the CC bond leading to a double value of the diffusion coefficient. In the direct channels ethane is slower, whereas ethene and

ethyne show a similar diffusion behavior. In the *c* direction the *D* coefficient is roughly inversely proportional to the number of H atoms and at least four times smaller as in any other direction.

Finally it is interesting to discuss the anisotropy of the diffusion process. This fact is well documented in all calculations and has received an experimental basis by PFG n.m.r. measurements of methane,⁴ where the anisotropy D_{ab}/D_c is stated to be 4.5 ± 2.2 , while the anisotropy D_j/D_a is estimated to be of the order of 2–3. Concerning the D_{ab}/D_c anisotropy all molecules show a similar behavior with a ratio around 7, at the limit of the experimental value of methane. The dispersion of the in-plane anisotropy is larger with a particular status for ethane and ethene. In the *c* direction where over 30 ps the MSD is smaller than 20 Å² a longer simulation time would be necessary to ascertain the results. For propane the MSD corresponds to a distance shorter than the length of the molecule. This is because according to the structure of ZSM-5 diffusion in the *c* direction can only be achieved by successive diffusion steps in the other two directions of the solid.

Kärger proposed a simple model explaining the interdependence of the principal elements of the diffusion tensor.²⁹ Using a random walk through the

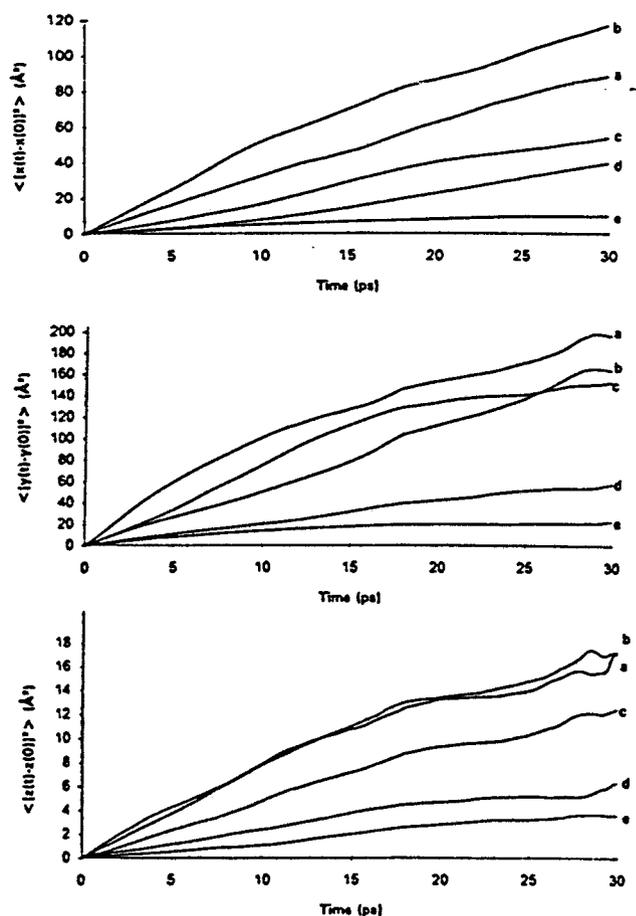


Figure 4 Mean square displacements of the molecules in the silicalite framework: methane (a), ethyne (b), ethene (c), ethane (d), and propane (e).

Table 3 Diffusion constants of methane in silicalite (in Å² ps or 10⁻⁸ m²/s)

	D _x	D _y	D _z	D		T (ps)	ΔT (ps)
				Calculated	Experience		
Methane	1.51	3.00	0.29	1.60	1.00 ⁶	-223	154
Ethane	0.69	0.99	0.10	0.59	0.38 ⁶ , 0.30 ⁵	-819	420
Propane	0.17	0.33	0.07	0.19	0.28 ⁶ , 0.13 ⁵	987	926
Ethene	0.97	2.68	0.21	1.29		-296	214
Ethyne	1.91	2.85	0.26	1.67		-343	158

two-channel lattice with complete loss of memory at each connexion and steps of motion corresponding to the distances between connexions, he could derive the equation

$$c^2/D_c = a^2/D_a + b^2/D_b$$

This simple equation illustrates that the diffusion time in the *c* direction is the sum of the diffusion time along the *a* and *b* directions. The expression $T = a^2/D_a + b^2/D_b - c^2/D_c$, which should be zero if the hypotheses are fulfilled, can be used to compare the behavior of a series of molecules calculated under identical conditions (Table 3). The form of the relation makes it very sensitive to errors in the values of the smallest diffusion coefficient *D_c*. An error calculation using a precision of 0.01 Å for the cell parameters and a relative error of 15% for the diffusion coefficient indicates the maximum expected departure from zero in the last column of Table 3. A review of literature data shows that *T* can vary broadly. Applied to the data of Ref. 11, *T* varies continuously from -134 to 828 ps when the number of methane molecules per unit cell increases from one to 16, thus showing the influence of the adsorbate-adsorbate interactions. The data of Ref. 12 indicate a strong positive difference for ethane and a negative one for propane. Our series indicates deviations larger than expected from the error calculation, particularly for ethane and propane, where the low diffusion rate in the *c* direction is probably involved. All other molecules show a similar behavior at the limit of fulfilling roughly the Kärger relation. The reasons for the deviation from the ideal can be numerous. From the work of Demontis et al.⁹ we can conclude that the influence of the framework flexibility should be small. The flexibility of the molecule can hardly give any significant effect because the results of Nicholas et al.¹⁵ yield a *T* value of about -100 ps for a rigid methane molecule to compare with -223 ps in our calculation of the flexible molecule with the same potential. But for the results presented here we can suppose that the hypothesis of the absence of memory is too drastic for large molecules showing important interactions with the framework and with each other.

As a general conclusion we have shown that a molecular dynamics study of a series of flexible alkane molecules adsorbed in silicalite and optimized to reproduce accurately the vibrational spectra also yields very satisfactory structural and diffusional data. The form selectivity appears clearly when the molecules are compared. The influence of molecular flexibility

on the calculated diffusional data is not obvious. The influence of adsorption on the molecular geometry is, in this case of a purely siliceous framework without cations, not very important. Work is in progress concerning a similar approach in zeolites containing aluminum and charge-equilibrating cations.

ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to Dr. K.S. Smirnov, University of St. Petersburg, for discussions during the elaboration of this project.

REFERENCES

- 1 Jobic, H., Bée, M. and Kearley, G.J. *Zeolites* 1989, 9, 312
- 2 Jobic, H., Bée, M., Caro, J., Bülow, M. and Kärger, J.J. *Chem. Soc. Faraday Trans. I* 1989, 85, 4201
- 3 Jobic, H. *Chem. Phys. Lett.* 1990, 170, 217
- 4 Hong, U., Kärger, J., Pfeifer, H., Müller, U. and Unger, K.K. *Z. Phys. Chem.* 1991, 173, 225
- 5 Jobic, H., Bée, M. and Kearley, G.J. *Zeolites* 1992, 12, 146
- 6 Caro, J., Bülow, M., Schirmer, W., Kärger, J., Heink, W., Pfeifer, H. and Zdanov, S.P. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 1985, 81, 2541
- 7 Jobic, H., Bée, M. and Caro, J. *Proc. 9th International Zeolite Conference* (Eds. J.B. Higgins, R. von Ballmoos, and M.M.J. Treacy) Butterworth-Heinemann, Montreal, 1992
- 8 Heink, W., Kärger, J., Pfeifer, H., Datema, K.P. and Nowak, A.K. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1992, 88, 3505
- 9 Demontis, P., Fois, E.S., Suffriti, G.B. and Quartieri, S. *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 4329
- 10 Catlow, C.R.A., Freeman, C.M., Vessal, B., Tomlinson, S.M. and Leslie, M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991, 87, 1947
- 11 Goodbody, S.J., Watanabe, K., MacGowan, D., Walton, J.P.R.B. and Quirke, N. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991, 87, 1951
- 12 Nowak, A.K., den Ouden, C.J.J., Picket, S.D., Smit, B., Cheetham, A.K., Post, M.F. and Thomas, J.M. *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 848
- 13 (a) June, R.L., Bell, A.T. and Theodorou, D.N. *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 8232. (b) June, R.L., Bell, A. T. and Theodorou, D.N. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 1051
- 14 Maginn, E.J., Bell, A.T. and Theodorou, D.N. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 4173
- 15 Nicholas, J.B., Trouw, F.R., Mertz, J.E., Iton, L.E. and Hopfinger, A.J. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 4149
- 16 Smirnov, K.S. and Bougeard, D. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 9434
- 17 Smirnov, K.S. and Bougeard, D. *J. Raman Spectrosc.* 1993, 24, 255
- 18 Smirnov, K.S., Le Maire, M., Brémard, C. and Bougeard, D. *Chem. Phys.* 1994, 179, 445
- 19 Smirnov, K.S. and Bougeard, D. *Zeolites* 1994, 14, 203
- 20 Dumont, D. and Bougeard, D. *Spectrochim. Acta* 1995, in press.

- 21 Dumont, D. and Bougeard, D. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994, 84, 2131
- 22 Olson, D.H., Kokotailo, G.T., Lawton, S.L. and Meier, W.M. *J. Phys. Chem.* 1981, 85, 2238
- 23 Snyder, R.G. and Schachtschneider, J.H. *Spectrochim. Acta* 1963, 19, 117
- 24 Duncan, J.L., Wright, I.J. and Vanlerberghe, D. *J. Mol. Spectrosc.* 1972, 42, 463
- 25 Orduna, F., Domingo, C., Montero, S. and Murphy, W.F. *Mol. Phys.* 1982, 45, 65
- 26 Hayashi, S., Oobatake, T., Ooi, T. and Machida, K. *Bull. Chem. Soc. Japan* 1985, 58, 115
- 27 Swope, W.C., Anderson, H.C., Berens, P.H. and Wilson, K.R. *J. Chem. Phys.* 1982, 76, 637
- 28 Bondi, A. *J. Phys. Chem.* 1964, 68, 441
- 29 Kärger, J. *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 5558

CHAPITRE VIII

A MOLECULAR DYNAMICAL STUDY OF METHANE ENCAPSULATED IN DODECASIL 3C

A MOLECULAR DYNAMICAL STUDY OF METHANE ENCAPSULATED IN DODECASIL 3C.

D. Dumont and D. Bougeard.

Laboratoire de spectrochimie infrarouge et Raman, USTL, Bat. C5, 59655 Villeneuve d'Ascq
Cédex, France

INTRODUCTION

Clathrasil is a class of clathrate silicates, the structure of which depends on the guest molecules present during the crystal growth. The structure consists of cages connected by windows. Dodecasil 3C (D3C), which is composed of two kinds of cavities is commonly built with two kinds of molecules as template (for example N_2 and $N(CH_3)_3$ [1]). D3C has been recently synthesized with methane as unique building molecule [2]. Such a sample containing sixteen molecules per unit cell (ie with methane filling about 65% of the available cages) has been studied with quasi-elastic neutron scattering (QENS) by Schröder-Heber et al.[2] to get insight into the dynamics of encapsulated molecules.

Molecular dynamics (MD) techniques have already been used for the study of molecules adsorbed in zeolites. These calculations mainly treat the diffusional behavior [3] but can also yield informations about the vibrational aspect [4]. Contrary to large-pored zeolites, molecules as small as methane entrapped in clathrasils cannot be removed except by decomposition and thus no diffusion can be observed. The study reported in this paper is focused on the vibrational and librational behavior of methane in D3C as a complement to the QENS study previously cited; it is also an attempt to identify the complementary information to be expected

from experimental work with infrared or/and Raman spectroscopy and inelastic neutron scattering.

VIII.1 COMPUTATIONAL PROCEDURE, STRUCTURE AND MODEL

VIII.1.a Molecular dynamics

This MD study was performed in the NVE ensemble and limited to 300 K to avoid problems with the phase transition found below 260 K [2]. The MD box was composed of a crystallographic cell of D3C containing between eight and twenty four molecules of methane encapsulated. The centers of mass of the methane molecules were initially defined at the centers of the cages. In a first attempt both D3C and methane molecules were assumed to be completely flexible by using internal coordinates as suggested by Hayashi et al. [5]. A comparison between simulations with flexible and rigid framework do not show significant differences as already reported by Smirnov [6] for silicalite. Thus the calculations presented in this paper were performed with a rigid framework to avoid too long runs. The use of internal coordinates has the great advantage of making all force constants already known from normal coordinate analysis available for MD treatment of molecules. For each type of internal coordinate the B -matrix [7] is used to transform the force constants into the cartesian system where the MD calculations are performed. To describe the methane molecules and the clathrasil framework, bond stretching and planar angular deformation were defined.

The equation of motion were integrated by using the velocity form of the Verlet algorithm with a time-step of 0.5 fs in order to ensure energy conservation and to permit the accurate calculation of vibrational spectra. An initial Maxwell-Boltzman distribution of velocities corresponding to a temperature of 300 K was applied to the system. During the first 10,000 time steps (5ps), the velocity of each atom was rescaled to the reference temperature every ten steps. After these steps, the trajectories were calculated over 80,000 steps (40 ps). In the last

60,000 steps (30 ps), positions and velocities were stored every eighth step for further treatments.

Berens and coworkers [8,9] have shown that the infrared and Raman spectra can be obtained from the Fourier transformation of the autocorrelation function (F_{taf}) of the dipole moment and of the polarizability tensor of system, respectively. The density of vibrational states, called in the article full density of vibrational states (full-DVS), can be calculated from the F_{taf} of the velocities of all atoms. The low frequency part of this full-DVS corresponds under consideration of the atomic cross sections to the spectra obtained by inelastic neutron scattering and corresponding mainly to rigid-body motions of the molecules in the cages. By applying the F_{taf} to the velocities of the centers of mass, we have access to the purely translational motion of the molecules (TDVS). A sight into the rotational behavior could be obtained from the F_{taf} of the velocities of each atom of methane molecules corrected by the velocity of center of mass. This calculation leads to the rotational density of states (RDVS).

The constant charges necessary for the evaluation of dipole moment were transferred from Nicholas et al. [10] for methane and from Uytterhoeve et al. [11] for clathrasil. For the Raman spectra the same procedure was applied as in our previous works [3,4].

VIII.1.b Structure

The structure of D3C has been clearly determined only at room temperature and with two kinds of template larger than methane. D3C has a cubic framework corresponding to the $Fd\bar{3}m$ space group ($a=19.402\text{\AA}$) [16] which will be used in the paper. We have used only methane as encapsulated molecules as in the sample studied by Schröder-Heber et al. [2]. However, the reported changes in the atomic distances for D3C upon change of the guest molecules are very small. D3C [14], $136 \text{ SiO}_2 \cdot 16\text{M}^{12} \cdot 8\text{M}^{16}$, is composed of two kinds of cages: sixteen pentagondodecahedra called $[5^{12}]$ able to contain a maximum of sixteen molecules called

16M¹² and eight larger cages constituted of twelve 5-membered rings and four 6-membered rings called [5¹²6⁴] for the eight molecules termed 8M¹⁶. While the free radius of 2.7 Å in the [5¹²] cage is identical by all authors [12-15], the free radius of the [5¹²6⁴] cage differs between 3.75 Å [12] and 3.90 Å [2]. This last value is obtained from the free volume of the cavity (circa 250 Å³) [15] which is overestimated in comparison with Gies value : 221 Å³ [12]. The distances between centers of cage and oxygen nuclei are distributed between 4.7 and 5.1 Å in ref. [12]. Using a van der Waals radius of 1.4 Å for oxygen atom, the free radius can be estimated between 3.3 and 3.7 Å.

The methane molecules were assumed to have a tetrahedral geometry with the standard bond length of 1.093 Å. The corresponding van der Waals radius of these molecules is of the order of 2.1 Å.

VIII.1.c Potential

Two contributions to the potential were considered:

- Interaction between molecules and between molecules and framework
- Intramolecular potential

The first term was represented by the (6-12) Lennard-Jones potential issuing from MM2 [9] previously used in our study of alkanes in silicalite [3,4]. The coulombic term representing the interaction of the partial charges on the framework and on the molecules was included although for hydrocarbons trapped in a siliceous framework it is expected to be very small because of the absence of cations and of the low polarity of the C-H bond. The cut-off distance was 9.5 Å (corresponding to about the half-length of the cell) for both coulombic and Lennard-Jones potentials. To avoid steps in the potential and in the forces at the cut-off distance, the shifted-force potential form was used [14].

The intramolecular potential described accurately all degrees of freedom by using a complete set of internal coordinates. These coordinates and the force constants were transferred from our previous study on silicalite [3,4]. The values of all parameters were let constant by going from the free to the trapped molecules.

We performed five kinds of simulations corresponding to different occupancy of the cages :

- 8 molecules of methane in the eight large cages ($5^{12}6^4$) corresponding to full large cages with empty small cages,
- 16 molecules of methane in the sixteen small cages (5^{12}) corresponding to full small cages with empty large cages,
- 8 molecules of methane in the eight large cages and 8 molecules of methane in the small cages corresponding to the same number of molecules of each type,
- 5 molecules of methane in the eight large cages and 11 molecules of methane in the small cages corresponding to a population of 60% in each kind of cage, and
- 8 molecules of methane in the eight large cages and 16 molecules of methane in the small cages corresponding to the full occupancy of each kind of cage.

This last configuration was also calculated without inclusion of the interactions between molecules in order to study the influence of surrounding molecules on a molecule.

The two first cases allow the study of the behavior of molecules in each cavity type but do not correspond to the reality. According to ref. 2 the third and the fifth cases are possible models of the real sample which could contain eight molecules in the large cages and between two and six (preferably six) in the small cages.

VIII.1 RESULT AND DISCUSSION

VIII.1.a Structural information

As shown in our previous study of methane in silicalite [3], the geometry of the methane molecules does not change when they are included in cavities. The distribution of the C-H bond length or the H-C-H angle values does not show any significant difference between adsorbed and free molecules or between molecules adsorbed in different cage types.

The radial distribution function (RDF) were limited to the range of 0-10 Å corresponding roughly to one half of the size of the MD box to avoid artifacts caused by the periodic boundary conditions.

Distances between centers of mass of methane

As molecules cannot move out of the cages, this RDF is related to the distances between the centers of cages (figure 1).

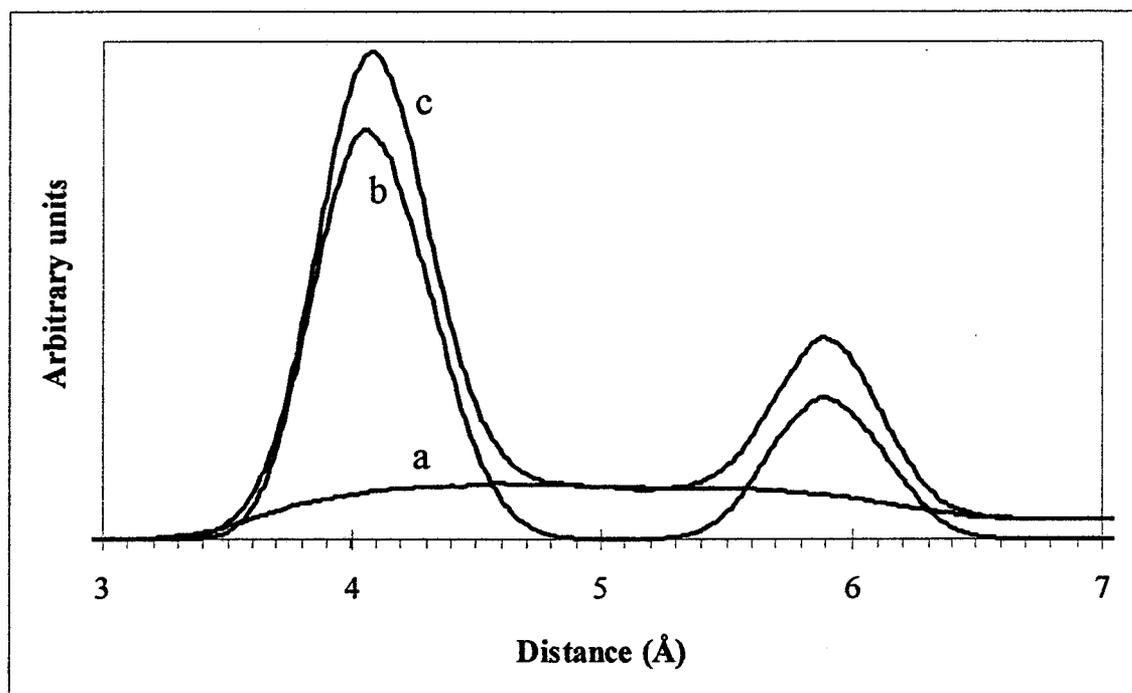


Figure 1 : RDF of the distance between centers of mass of methane molecule for several filling. a : full occupancy of larges cages, b : full occupancy of small cages and c : full occupancy of both cages.

The distances are 6.85 and 8.39 Å between centers of the small cages and between centers of large cages, respectively. For the full occupancy of small cages, the maximum is at 6.85 Å with a full width at half height (f.w.h.h.) of 0.31 Å. This value corresponds to the distance between small cages and shows also that the molecules are well localized around the center. On the contrary the distribution of methane in the large cavities is very broad. The maximum is at about 8.39 Å, the distance between large cages, but the f.w.h.h. is 3.10 Å showing that the methane molecules are not well localized and that the displacement of the methane molecules are not correlated. The comparison of the RDF with samples of full occupancy of both cages with and without interaction between molecules does not show any difference and thus leads to the conclusion that the motions of a molecule do not depend upon the motions of other molecules. When both the [5¹²] and [5¹²6⁴] cavities are populated, the distances between centers of small and of large cages at 7.26 Å and 8.03 Å should appear in the RDF. In fact a broad distribution appears between 7.0 and 8.5 Å for all models with mixed occupation.

Distances between oxygen and center of mass of methane

The different behaviors of the molecules in different cages can also be studied through the RDF of the distance between oxygen atoms of the cages and the centers of mass of molecules (figure 2). Similarly the use of the RDF of the distance between the centers of cages and the centers of mass of the molecules gives a good insight into the distribution of the molecules in the cavities. In small cavities the first maximum of the oxygen-molecule distribution is at 4.04 Å with a f.w.h.h. of 0.56 Å corresponding to the distance between centers of cages [5¹²] and oxygen atom of these cages (4.1 Å). The centers of mass of the methane molecules are located at 0.007 Å from the center of the cages (figure 3).

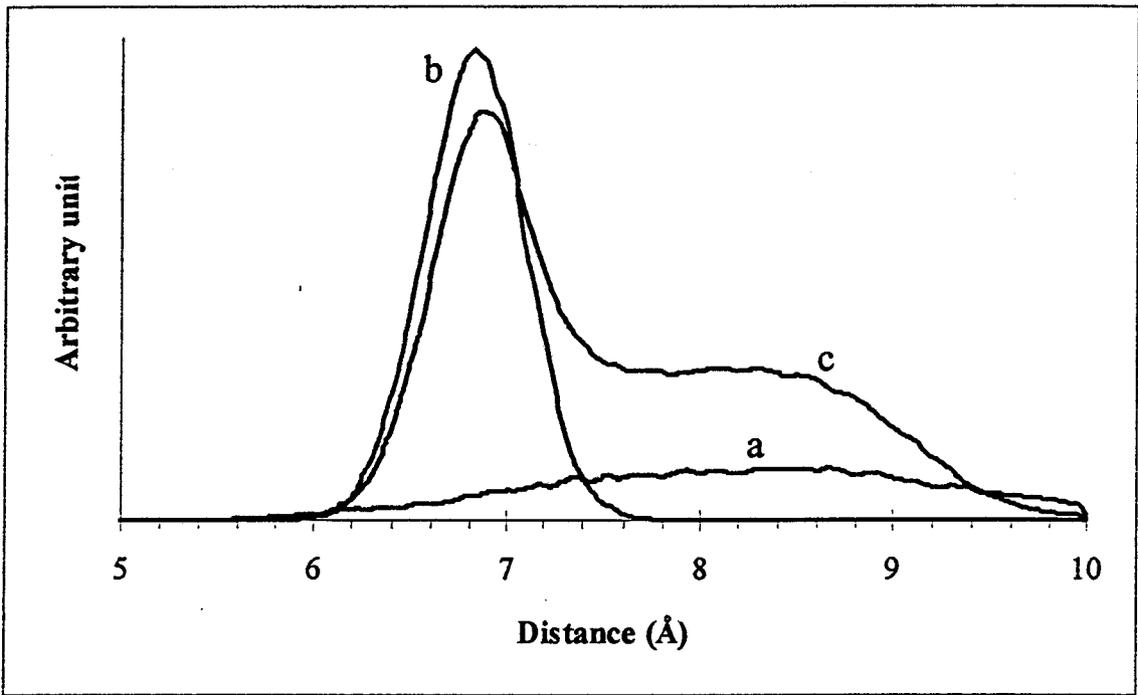


Figure 2 : RDF of the distance between centers of mass of methane molecules and oxygen atoms of the framework of D3C. a : full occupancy of larges cages, b : full occupancy of small cages and c : full occupancy of both cages.

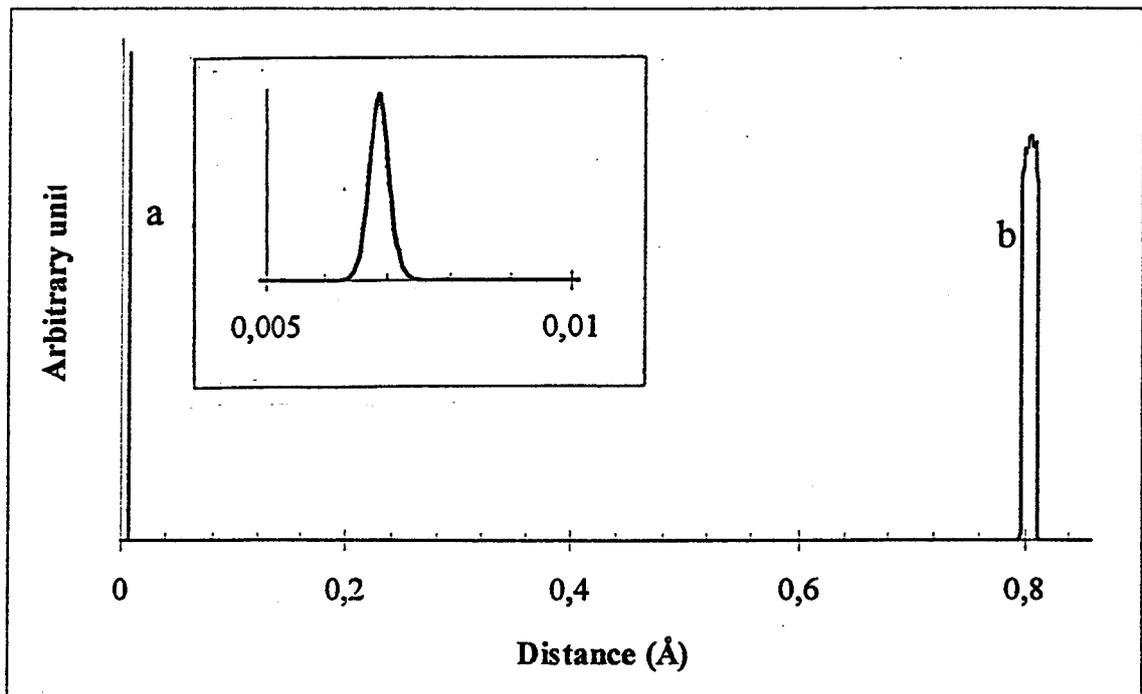


Figure 3 : RDF of the distance between centers of mass of methane molecules and center of cage. a : small cages, b : larges cages.

Figure 4 representing the trajectory of the center of mass of the molecules for full occupancy of small cavities shows the strong probability of presence near the centers of the cages.

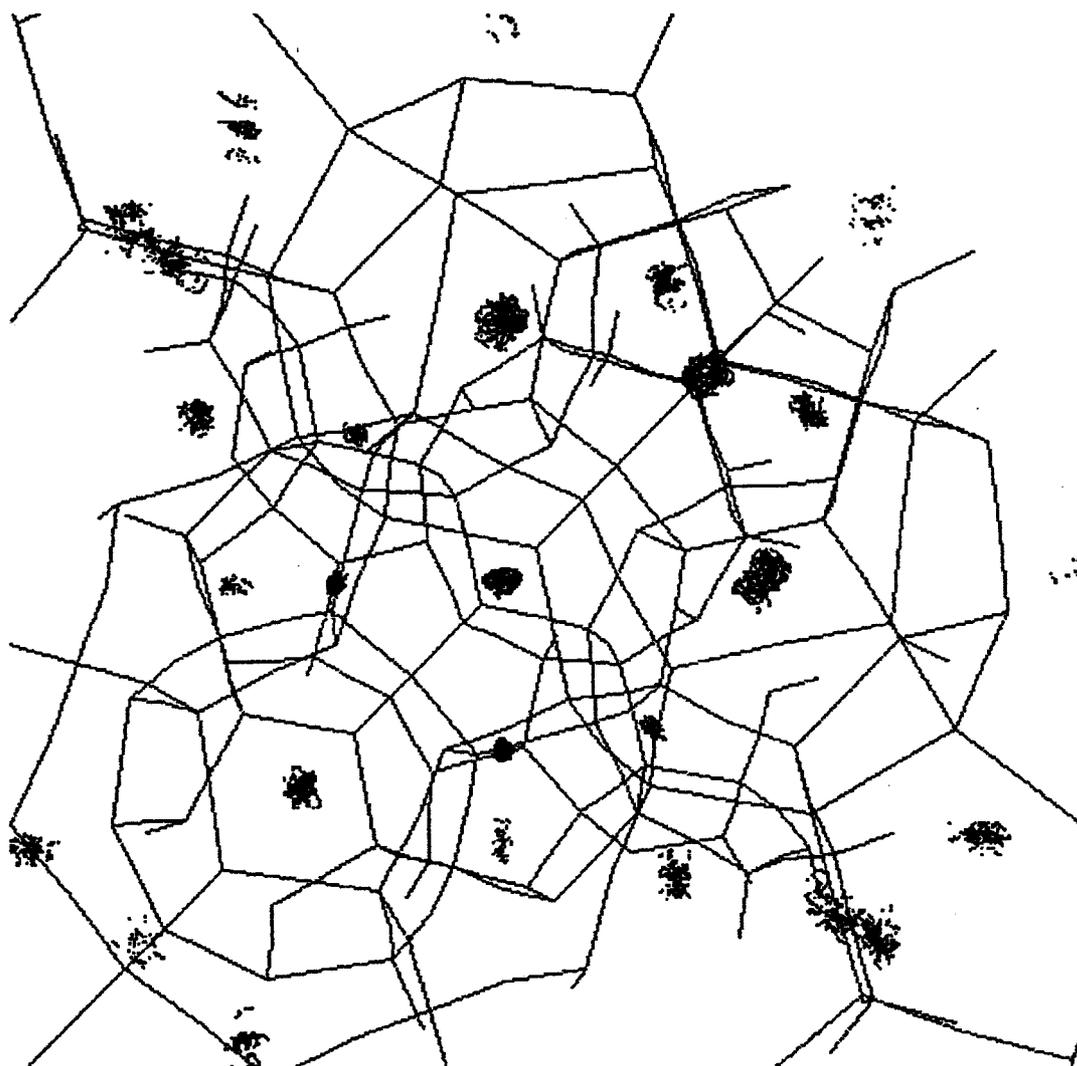


Figure 4 : Trajectories of centers of mass of methane molecules in small cages.

On the contrary the distribution in the large cages is very broad and asymmetric. The mean value is about 5.00 Å and the value of the first maximum is 4.65 Å with a f.w.h.h. of 2.70 Å. As this RDF contains all distances center of mass-oxygen of the cage and not only the shortest it is interesting to notice that the distance between center of mass and center of cage has a sharp distribution around 0.8 Å (figure 3). Obviously the probability of presence of the molecule

in not homogenous over the whole cage. The molecules turn around at constant distance from the wall of the cage as shown in Figure 5 which represents the trajectory of center of mass of the molecules for a full occupancy of large cavities.

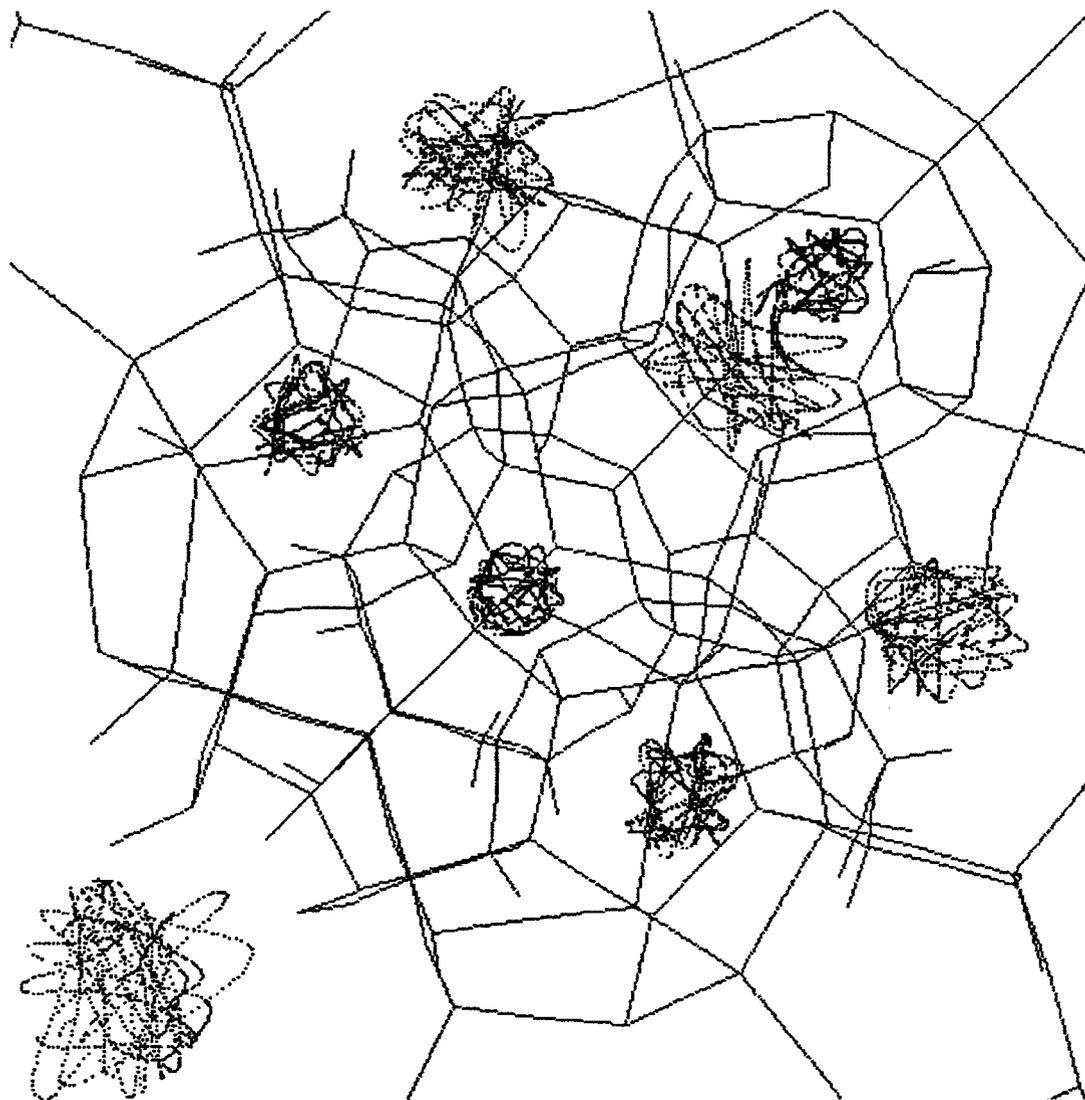


Figure 5 : Trajectories of centers of mass of methane molecules in large cages.

According to the free radius of 3.3-3.7 Å and to the van der Waals radius of the methane molecules (2.1 Å) on the 0.8 Å sphere, a space of 0.4-0.8 Å remains nearly free along the walls of the cavity. The center is occupied by the molecules; the carbon atoms of the methane molecules move on the 0.8 Å radius sphere and the hydrogen atoms occupy the remaining

room. The fact that molecules are not located in the centers of cage and the presence of a second layer of oxygen atoms at 6.5 Å from the center of cages can be given as an explanation of the broad distribution of distance between center of mass and oxygen atoms.

VIII.2.b Intramolecular spectra

Although the infrared and Raman spectra show similar patterns in all simulations and for both cages, some differences appear upon more precise examination.

The infrared spectrum of a free methane molecule (figure 6) is composed of two pairs of bands with rotational fine structure around 1300 cm⁻¹ for the bending vibrations and 3015 cm⁻¹ for the stretching modes. The infrared spectrum of molecules in the small cages is composed of two nearly symmetric bands at 1300 and 3030 cm⁻¹. The form of the bands corresponding to molecules in the large cages recalls the rotational structure of the free molecules with shoulders around the band maxima. The f.w.h.h. of the bands corresponding to the bending vibrations are 217 and 149 cm⁻¹ for small or large cavities, respectively; for the stretching vibrations the values are 270 and 167 cm⁻¹. The band assigned to the C-H stretching vibrations of methane in the small cavities is shifted by 15 cm⁻¹ upward from the free methane value, while no shift appears in the large cages. We can observe an intermediate behavior by partial occupancies of cages, but the broadening does not obey a linear law between the two extrema.

On the contrary, in the Raman spectrum (figure 7), the broadening of the bands is larger for the small cages than for the large ones. In [5¹²] two bands corresponding to the stretching vibrations are calculated at 2960 and 3030 cm⁻¹, while two bands at 2930 and 3015 cm⁻¹ are present in the spectra of methane in [5¹²6⁴]. In both cage types the intensities of the symmetric and asymmetric C-H stretching bands are inverted. The asymmetric stretching vibration which appears as sharp in the spectrum of free methane is calculated as a very broad and flat pattern.

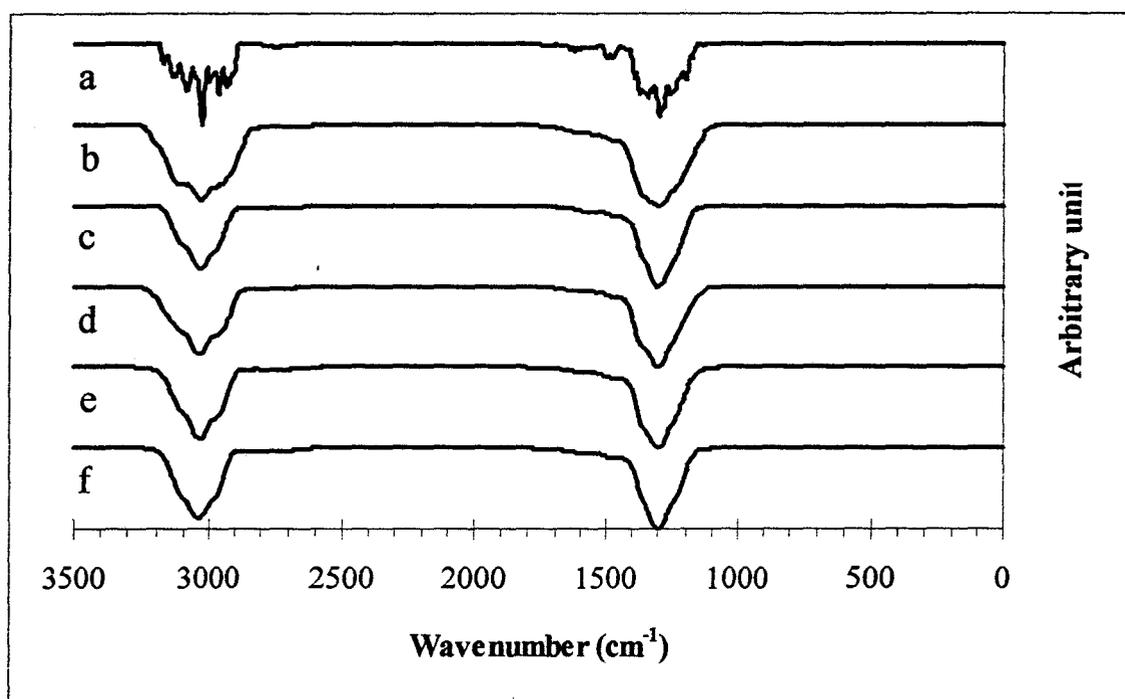


Figure 6 : Infrared spectra of methane. a : free, b : full occupancy in large cages, c : eight molecules in each cage type, d : 60% of occupancy of each cage type, e : full occupancy of each cage type, f : full occupancy in small cages

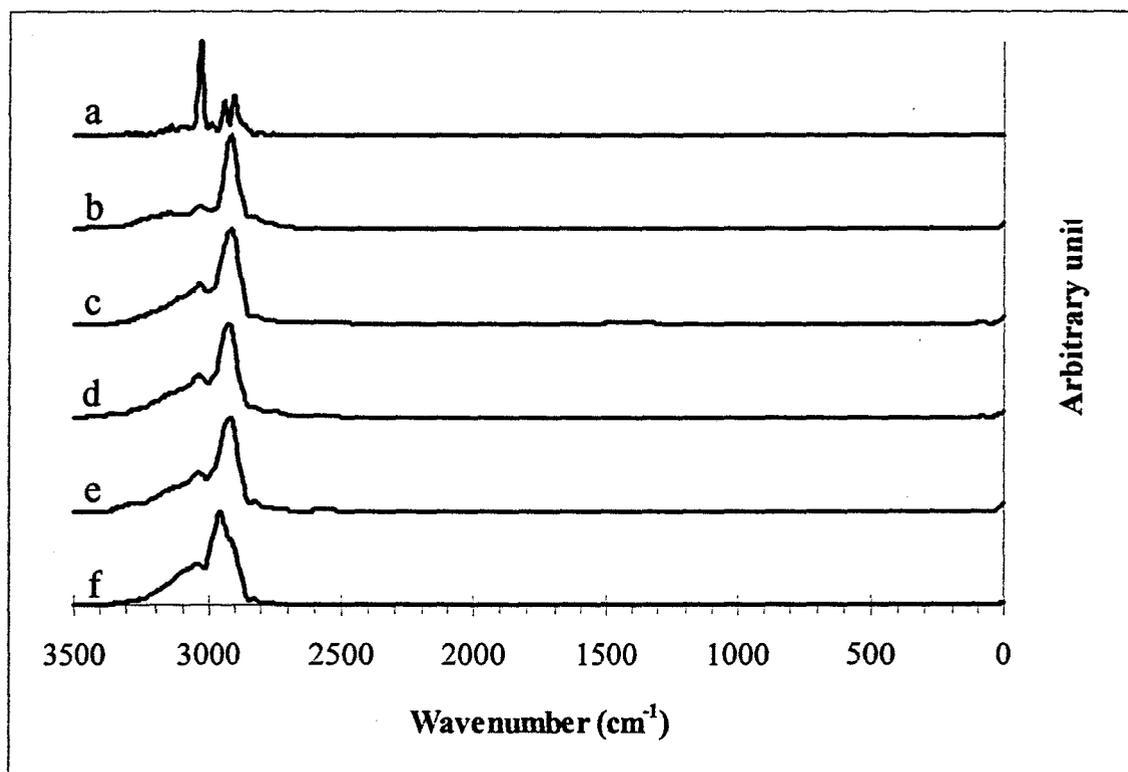


Figure 7 : Raman spectra of methane. a : free, b : full occupancy in large cages, c : eight molecules in each cage type, d : 60% of occupancy of each cage type, e : full occupancy of each cage type, f : full occupancy in small cages

For the symmetrical band, the f.w.h.h. is 72 cm^{-1} for the large cages and 108 cm^{-1} for the small ones. Intermediate fillings yield an intermediate value of 96 cm^{-1} . The antisymmetric stretching band of methane is much broader in the spectrum for molecules in $[5^{12}6^4]$ than in $[5^{12}]$. In comparison with a free molecule the ratio of the intensities of symmetrical and antisymmetrical bands (A/S) is inverted for a encapsulated molecule. This ratio decreases with the increase of the size of the cavities (A/S=0.23 and 0.47 for $[5^{12}6^4]$ and $[5^{12}]$ cages respectively).

Finally one notes that the ν_s mode shifts to higher frequencies for molecules trapped in small cages.

The study of the infrared and Raman spectra shows only light differences between the spectra of methane molecules in the two cages mainly due to the difference of rotational behavior. Thus we can conclude that the intramolecular modes of both molecules types are similar in both cages but the broadening and frequency shifts indicate that the interactions with the framework are stronger in the small cages as in the large ones. By comparing the spectra of calculations performed with and without interactions between molecules it is possible to conclude that these interactions have no influence on the vibrational spectra. More important differences are calculated in the low frequency region of the density of vibrational states.

VIII.2.c Intermolecular modes

The low frequency range of the full-DVS (figure 8) permits the study the motions of molecules treated as rigid bodies. It is useful to consider the participation of the translational and rotational degrees of freedom to these motions. This analysis can be performed with the partial-DVS defined above (figure 9 and 10). The behavior of the molecules appears to be completely different in the two cage types. While rigid-body vibrators are observed in $[5^{12}6^4]$ between 20 and 190 cm^{-1} , in $[5^{12}]$ this domain is restricted to the region $50\text{-}130\text{ cm}^{-1}$ with a simpler structure.

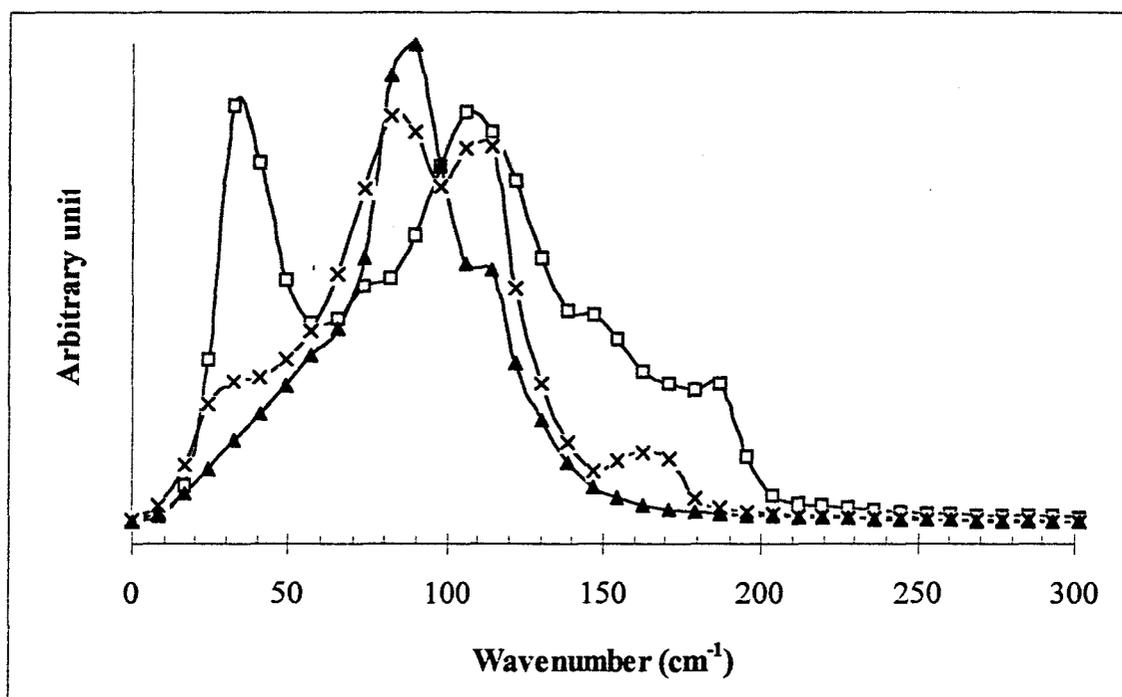


Figure 8 : full-DVS of methane. Square : full occupancy of large cages, triangle : full occupancy of small cages and cross : full occupancy of all cage types

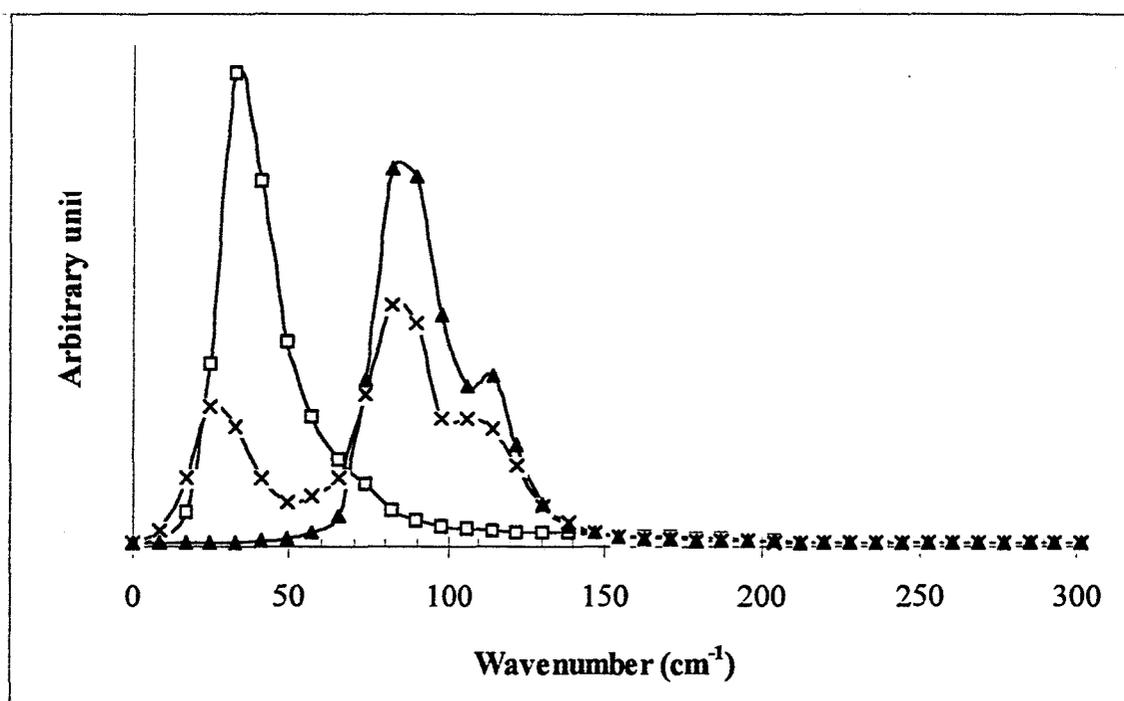


Figure 9 : Translational DVS of methane. Square : full occupancy of large cages, triangle : full occupancy of small cages and cross : full occupancy of all cage types

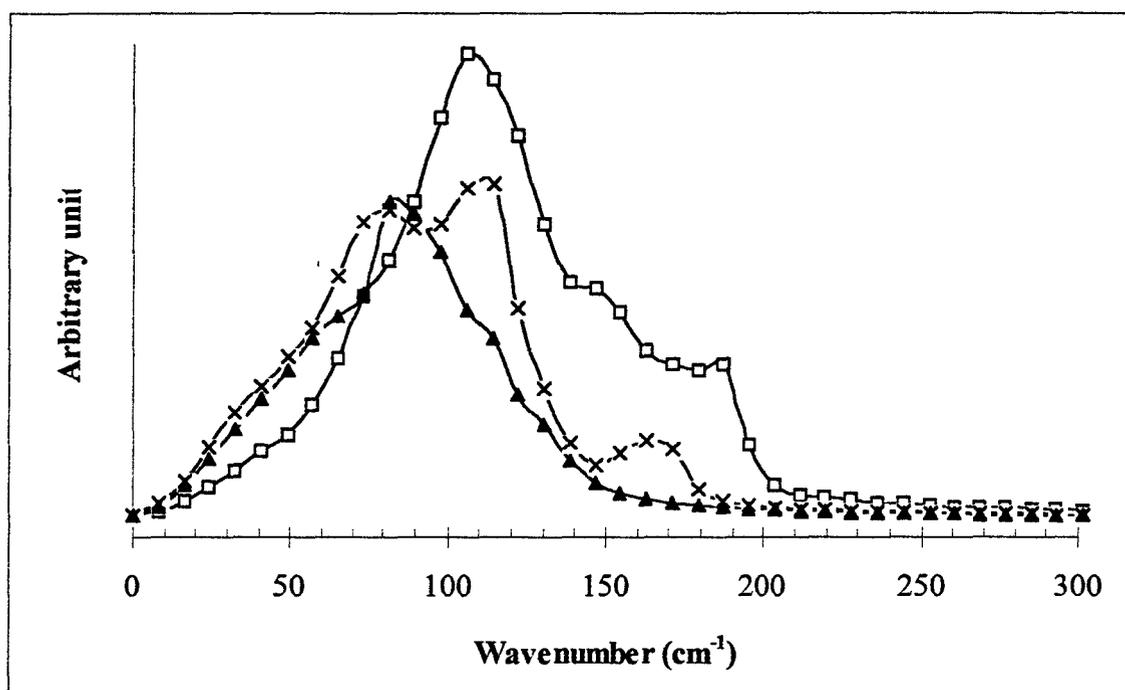


Figure 10 : Rotational DVS of methane. Square : full occupancy of large cages, triangle : full occupancy of small cages and cross : full occupancy of all cage types

In small cavities (figure 11) the full-DVS has three maxima at 60, 87 and 113 cm^{-1} . The first band is a very broad shoulder in the band at 87 cm^{-1} . Except the first band which corresponds to a purely rotational motion, all bands contain contributions from both rotational and translational degrees of freedom.

In the large cavities (figure 12), the region of the spectrum where rigid-body vibrators appear is twice as broad as for smaller cages. The full-DVS is more complicated than in small cavities. In opposition to the motions in the small cages, the two degrees of freedom are separated: translations appear below 80 cm^{-1} and rotations above 70 cm^{-1} . The decomposition in translational and rotational parts show that the first strong band at 34 cm^{-1} could be attributed to translation, while the strong band at 107 cm^{-1} and two of the three small bands at 146 and 185 cm^{-1} are due to rotational motions. Only the band at 73 cm^{-1} receives contribution of both kinds of motions.

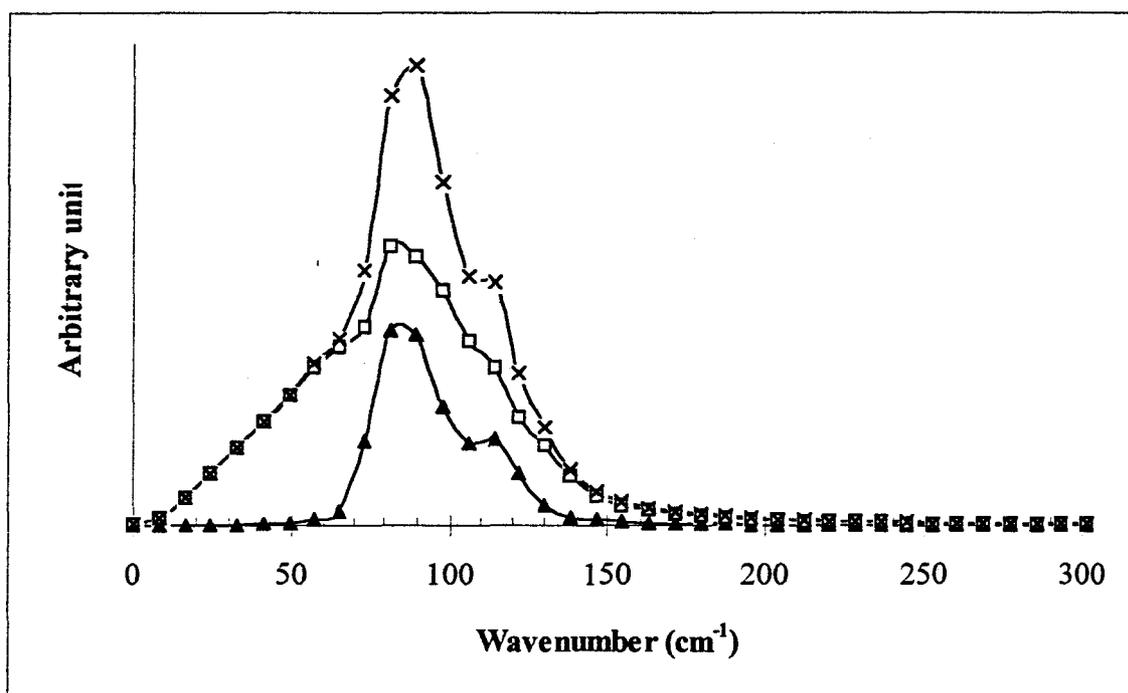


Figure 11 : DVS of methane in small cages. Square : rotational DVS, triangle : translational DVS and cross : full DVS

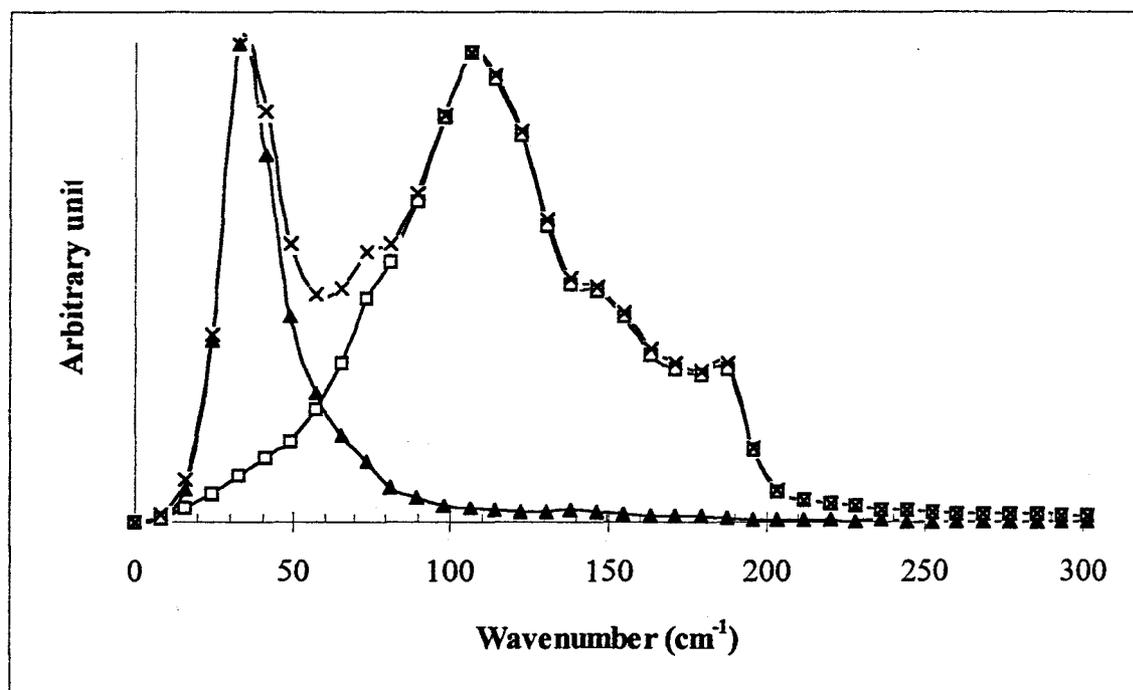


Figure 12 : DVS of methane in large cages. Square : rotational DVS, triangle : translational DVS and cross : full DVS

When going from the small to the large cages, the frequencies of the translational motions decrease, as a consequence of the difference of the cage size. The higher frequencies of the rotational motions in the $[5^{12}6^4]$ cage could be explained by the fact that the centers of mass of the methane molecules turn on a sphere of radius 0.8 \AA centered at the center of the cage.

When both cage types are filled simultaneously the DVS are essentially the sums of the individual DVS for each type. But some frequency shifts can also be observed which indicate the couplings of molecules from different cage types. We have a better sight of these shifts with the DVS obtained from calculations with and without interactions runs. These shifts to smaller values have a larger amplitude for molecules encapsulated in small cages (20cm^{-1}). The importance of these interactions between molecules in the DVS is also observed for the calculations with 60% of each cages occupied.

CONCLUSION

As general conclusion we have shown that a molecular dynamics study could separate the behavior of methane entrapped in both kinds of cavities. In the large cages, methane molecules are not located in the center of cages as in smaller cage, but stay at 4.1 \AA from the oxygene atoms. The size of the cavities have an important role on the width of bands of the vibrational spectra through the different rotational behavior of molecules. The study of the rigid body motions of the molecules by the densities of vibrational states which are related to quasi-elastic neutron scattering shows that these motions are also strongly dependent on the environment.

Schröder-Heber et al. [2] simulated their neutron data with a model treating only the molecules in the larges cages as randomly distributed in a sphere with a radius of 1.8 \AA or turning on the surface of a sphere with a radius of 1.4 \AA (both models lead to the same mathematical formulation). They were unable to identify motions of molecules in small cages. Our picture seems more realistic as both types of molecules can be differentiated. In small cages the

molecules are strictly located at the center of the cages, while molecules in large cages perform translation of their centers of mass on a sphere with a radius of 0.8 Å. The DVS obtained from the MD runs indicate that both molecule types are well differentiated and that INS measurements could be a good test of the theoretical prediction. On the contrary the infrared and Raman spectra of methane, although sensitive to environment, should yield only qualitative information.

REFERENCE

- [1] H. Gies, *Z. Kristallogr.*, 1984, **167**, 73.
- [2] A. Schröder-Heber, B. Asmussen, W. Press, H. Blank, and H. Gies, *Mol. Phys.*, 1994, **82**, 857.
- [3] D. Dumont and D. Bougeard, *Zeolite*, 1995,
- [4] D. Dumont and D. Bougeard, *Spectrochim. Acta*, 1995, **51A**, 1671
- [5] S. Hayashi, M. Oobatake, T. Ooi and K. Machida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1988, **76**, 1105
- [6] K.S. Smirnov, *Chem. Phys. Letter*, 1994, **225**, 250
- [7] S. Califano, *Vibrational States*, Wiley, London, 1976.
- [8] P.H. Berens and K.R. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, 4872
- [9] P.H. Berens, S.R. White and K.R. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**, 515
- [10] J.B. Nicholas, F.R. Trouw, J.E. Mertz and L.E. Iton, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 4149
- [11] L. Uytterhoeve, D. Dompas and W.J. Mortier, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, **88**,
2753
- [12] H. Gies, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 1985, **33**, 387.
- [13] M. Könnecke, G. Miehe, and H. Fuess, *Z. Kristallogr.*, 1992, **201**, 147.
- [14] A.J.M. de Man, H. Küppers, and R.A. van Santen, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 2092.
- [15] F. Liebau, in *Silicon Chemistry*, E.R. Corey and P.P. Gasper, eds., Ellis Horwood,
Chichester, 1988, p. 313.
- [16] R. Hofmann und W. Sterzel, *Z. Kristallogr.*, 1992, **200**, 101.
- [17] M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Oxford Univ. Press,
Oxford, 1987

CHAPITRE IX

SIMULATION DE SPECTRES DE VIBRATION DE MOLECULES ADSORBEES DANS DES ZEOLITHES ALUMINEES

INTRODUCTION

Les systèmes dans lesquels nous avons jusqu'à présent étudié les molécules adsorbées étaient soit purement silicique, soit très peu aluminés ce qui a pour conséquence que les champs électriques y sont peu intenses et que les effets spectraux observés expérimentalement y sont peu marqués. Nous avons essayé d'appliquer les techniques à des systèmes aluminés pour lesquels expérimentalement des modifications beaucoup plus importantes des spectres sont obtenus (levée de dégénérescence ou apparition de bandes interdites). Nous traiterons le méthane adsorbé dans la zéolithe NaA et l'hexacarbonyle de molybdène adsorbé dans la zéolithe KY.

IX.1 LE METHANE DANS LA ZEOLITHE NaA

La structure de la zéolithe NaA décrite dans le chapitre I peut accueillir dans les cavités α une molécule de méthane. Les effets de cette zéolithe et surtout des cations inclus dans la structure induisent des transformations dans leur spectre infrarouge expérimental des molécules adsorbées. Ainsi dans le spectre infrarouge du méthane isolé, la bande ν_1 à 2900 cm^{-1} qui correspond à un mode d'élongation symétrique des liaisons C-H, est inactive par symétrie. Cette bande apparaît lorsque le méthane est adsorbé dans la zéolithe NaA [1,2,3]. Nous avons tenté de reproduire ce comportement par une simulation de molécules de méthane dans la zéolithe NaA à 300 K à raison de huit molécules par maille soit une molécule par cage α . Les molécules sont initialement placées au centre des cages α . Les potentiels et tous les autres détails de la simulation identiques aux calculs des parties précédentes.

On observe dans le spectre infrarouge calculé (figure 1) une unique bande très large à 3000 cm^{-1} comportant une structure rotationnelle. Elle correspond au mode ν_3 d'élongation antisymétrique des liaisons C-H. La bande ν_1 est absente.

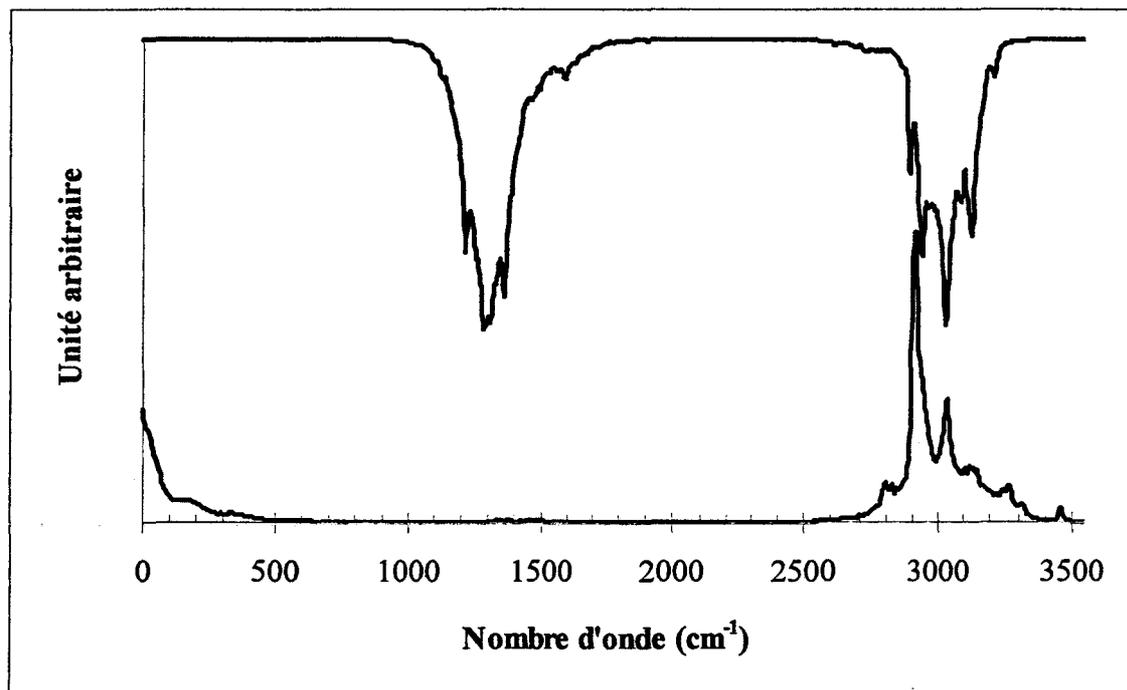


Figure 1 : Spectres infrarouge et Raman du méthane dans la zéolithe NaA.

L'apparition de la bande ν_1 est une conséquence de la levée de la symétrie des variations des moments dipolaires. Cette baisse de symétrie peut être occasionnée par deux facteurs :

- Une rupture de la symétrie de la molécule de méthane, c'est à dire que les liaisons C-H ne sont pas toutes de la même longueur ;
- La non-équivalence des charges des atomes d'hydrogène, c'est à dire que les charges des atomes changent en fonction de leur environnement.

La zéolithe étant complètement flexible, le premier facteur est pris en compte dans notre calcul.

En effet la molécule est libre de se déformer.

Les variations des charges des atomes ne sont pas prises en compte. Ces valeurs constantes des charges seraient l'explication de la non levée d'interdiction de la bande ν_1 . Cette hypothèse est corroborée par les calculs de Smirnov [4] sur des molécules de méthane flexibles dans ZSM-5 où la bande ν_1 est aussi présente [5]. Le spectre infrarouge calculé issu de la simulation adaptant les charges du méthane en fonction du milieu environnant, a une bande ν_1 de faible intensité à côté de la bande ν_3 .

IX.2 L'HEXACARBONYLE DE MOLYBDÈNE DANS LA ZEOLITHE KY

De nombreuses études ont été réalisées sur le comportement des métaux carbonyles adsorbés dans les zéolithes [14,15] en raison de leur rôle de précurseurs dans diverses réactions catalytiques. L'hexacarbonyle de molybdène (HCM) isolé (figure 2) appartient au groupe de symétrie O_h .

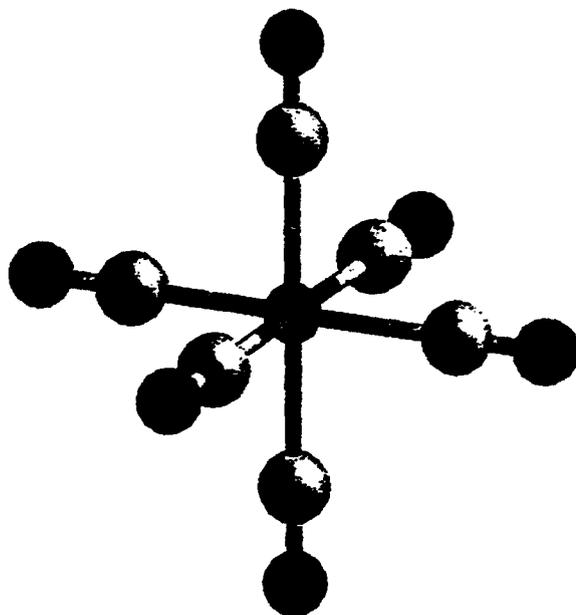


Figure 2 : structure de la molécule $Mo(CO)_6$

Les longueurs de liaison ont été déterminées par diffraction de rayon X [6,7]. Elles sont respectivement de 2,08 Å et 1,15 Å pour les liaisons Mo-C et C-O. Les charges partielles, portées par les atomes, sont données d'après les calculs de la référence [8]. Les constantes de forces, résumées dans la table 1, sont tirées d'études en coordonnées normales [9-12].

Mo-C *	1,805	Mo-C / Mo-C ^a	0,435	C-O / C-Mo ^c	0,475
C-O *	16,62	Mo-C / Mo-C ^b	0,125	C-O / C-Mo ^a	-0,195
O-C-Mo ⁺	0,19	C-O / C-O ^a	0,008	C-O / C-Mo ^b	-0,160
C-Mo-C ⁺	0,76	C-O / C-O ^b	0,004		

Tableau 1 : paramètres du potentiel interne. a opposés, b perpendiculaires, c avec un carbone commun; * mdyn/Å, ⁺mdynÅ/rd²

Les valeurs des paramètres des potentiels de type Lennard-Jones sont issus de la référence [13] (table 2).

	Mo	C	O	Si	Al	K
Charge (e ⁻)	0,06	0,20	-0,21 / -0,80	1,46	1,27	1,00
Distance (Å)	3,052	3,851	3,500	4,295	4,499	
Energie (kcal)	0,056	0,105	0,060	0,402	0,505	
Rayon ionique (Å)	1,40	1,71	1,35	0,26	0,39	1,23
Polarisabilité (Å ³)	1,00	0,96	3,86			0,84
Susceptibilité (Å ³)	-1,00	-12,29	-20,92			-27,54

Tableau 2 : paramètres de potentiel Lennard-Jones et coulombien.

Dans la région $1900-2100\text{ cm}^{-1}$ du spectre infrarouge expérimental [10-12], l'HCM en solution ne produit qu'une seule bande très fine à 1986 cm^{-1} . Cette bande ν_6 , correspondant aux modes de vibrations symétriques des liaisons C-O, a une symétrie F_{1u} . Lorsque cette molécule est adsorbée dans une zéolithe, la bande ν_6 se scinde en un massif par levée de dégénérescence [14,15]. En particulier dans la zéolithe KY, la bande ν_6 est double à 1950 cm^{-1} [14].

Notre spectre infrarouge calculé (figure 3) dans la zone $1900-2100\text{ cm}^{-1}$ ne comporte qu'une bande ν_6 très fine. Nous ne parvenons pas à reproduire cette levée de dégénérescence.

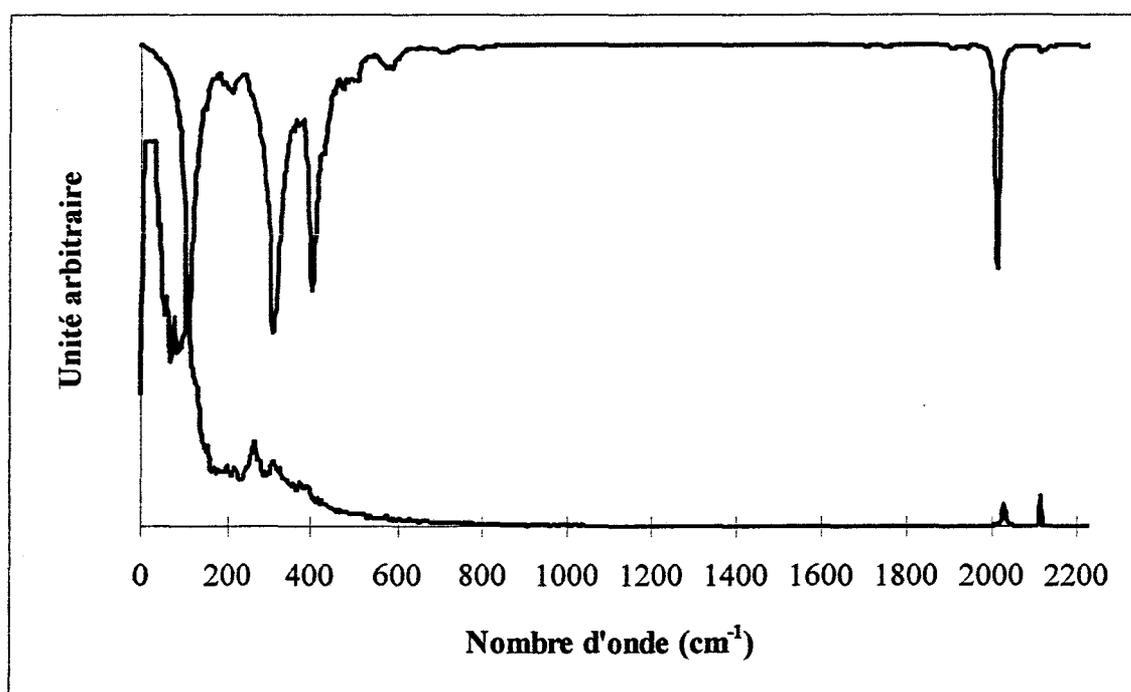


Figure 2 : Spectres infrarouge et Raman de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ dans la zéolithe KY.

Dans la densité d'état vibrationnel, qui contient les bandes de toutes les vibrations, ne renferme aucun éclatement de bandes. Comme précédemment le fait d'utiliser des charges constantes peut être incriminée pour cette non levée de dégénérescence. En effet cette levée de dégénérescence peut être expliquée par la non équivalence des liaisons C-O ou par la

déformation de la structure de HCM consécutive à une position d'équilibre privilégiée de la molécule avec les cations et le réseau de la zéolithe.

Le fait d'utiliser des charges de valeur fixe ne permet pas de simuler précisément les spectres infrarouge expérimentaux. De plus des simplifications ont été effectuées pour alléger les calculs. L'utilisation des flux de ces charges comme le fait Zerbi [6] permet d'obtenir une meilleure sensibilité dans les intensités relatives des bandes des spectres infrarouge. Dans les calculs des spectres Raman, les simplifications qui consistent à négliger la polarisabilité perpendiculaire aux liaisons introduisent des inexactitudes. La prise en compte de ces éléments permettrait d'obtenir des spectres simulés de meilleure qualité. Cette amélioration demandera un alourdissement important des calculs.

- [1] E. Cohen de Lara, Y. Delaval and J. Tsakiris, *J. Chimie Phys.*, 1976, **73**, 387
- [2] E. Cohen de Lara and R. Kahn, *J. Physique*, 1981, **42**, 1029
- [3] E. Cohen de Lara, R. Kahn and R. Seloudoux, *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**, 2646
- [4] K.S. Smirnov,
- [5] T. Yamazaki, Y. Abe, I. Watanuki, T. Ding, S. Ozawa and Y. Ogino, *J. Chem. Soc. Jpn.*, 1988, **9**, 1530
- [6] S.P. Arnesen, *Acta Chem. Scand.*, 1966, **20**, 274
- [7] S.K. Samvelyan, V.T. Aleksanyan and B.V. Lokskin, *J. Mol. Spectrosc.*, 1973, **48**, 47
- [81] B. Folkesson and R. Larssen, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1990, **50**, 267
- [9] C.W.F.T Pistorius and P.C. Haarhoff, *J. Mol. Spectrosc.*, 1959, **3**, 621
- [10] L.H. Jones, *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 2375
- [11] L.H. Jones, *J. Mol. Spectrosc.*, 1962, **8**, 105
- [12] L.H. Jones, *Spectrochim. Acta*, 1963, **19**, 329
- [13] A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard III, W.M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10024
- [14] M. Le Maire, thèse Lille 1994
- [15] H. Desgrousilliers, thèse Lille 1991
- [16] S. Abbate, M. Gussoni, S. Masetti and G. Zerbi; *J. Chem. Phys.*, 1977, **67**, 85

L'utilisation de la dynamique moléculaire a montré sa capacité à reproduire des systèmes composés d'une zéolithe et de molécules adsorbées dans le réseau notamment au niveau de la diffusion et des spectres de vibrations de ces molécules.

Les propriétés vibrationnelles des molécules adsorbées dans les silicates ont été reproduites par nos calculs en ce qui concerne les élargissements des bandes. De même les simulations de d'hydrocarbures dans la silicalite ont permis de mieux comprendre les disparités de vitesses de diffusion dans les différents canaux. L'influence, dans le processus de diffusion, de la longueur et de l'encombrement des molécules adsorbées a été mis en évidence.

La différence entre les coefficients de diffusion présentés dans le chapitre V et dans le chapitre VI résulte de traitements statistiques différents. Les coefficients de diffusion présentés dans le chapitre VI sont moyennés sur des origines de temps variables et sont donc de meilleure qualité.

Les simulations des molécules de méthane piégées dans les cages du dodecasil 3C ont permis d'étudier la localisation des molécules dans la structure ainsi que de pouvoir différencier les comportements des molécules dans les deux cages.

Ces résultats sont de bonne qualité pour les zéolithes purement siliciques. Lorsque ces structures contiennent des cations et des atomes d'aluminium, nous ne parvenons pas à reproduire les effets observés expérimentalement. Toutefois l'utilisation de charges de valeur variable permettent de les simuler. Cependant les paramètres rendent compte des flux de charges ne sont connus actuellement que pour des systèmes simples.

De même la qualité des intensités des spectres infrarouge et Raman pourra être améliorée en prenant en compte respectivement les flux des charges et la partie transversale de la polarisabilité.

IV^{ème} PARTIE

SIMULATIONS DES SPECTRES
DE VIBRATIONS DE POLYMERES

Les polymères, qui représentent une importante famille de matériaux, comportent de nombreuses formes tant par la structure que par la composition. Leurs structures étant complexes, la spectroscopie de vibration est utilisée afin de les caractériser. Dans le but de faciliter l'interprétation des spectres de vibration, nous avons appliqué les techniques de dynamique moléculaire à des formes simples correspondant à des polymères en chaîne linéaire. Le polyéthylène et le polytétrafluoroéthylène ont été ainsi calculés en vue de reproduire leurs spectres de vibration.

Après une étude de l'influence sur les spectres de vibration de la conformation des chaînes de polydichlorophosphazène, nous avons simulé ce polymère sous tension. L'effet de cette contrainte longitudinale a été observé sur les spectres de vibration.

CHAPITRE X

SIMULATION OF VIBRATIONAL SPECTRA OF POLYMERS THROUGH MOLECULAR DYNAMICS CALCULATIONS

Simulation of vibrational spectra of polymers through molecular dynamics calculations.

D Dumont¹, E. Henssge², D. Fischer² and D. Bougeard¹.

¹ Laboratoire de spectrochimie infrarouge et Raman, USTL, Bat. C5, 59655 Villeneuve d'Ascq
Cédex, France

² Institut für Polymerforschung, Hohe Strasse 6, 01069 Dresden Germany

INTRODUCTION

Polymers are a family of compounds with a large field of applications in correlation with their chain structures.

Among the experimental techniques, vibrational spectroscopy is one of the most used methods to study this kind of compounds. But due to the complexity of the systems, the complete interpretation of their vibrational spectra mostly necessitates the use of some computational methods. These calculations permit an assignment of the bands and a quantitative description of the influence of the different parameters of the spectra.

Molecular dynamics (MD) techniques, which enable studies on large systems under consideration of disorder and without the limitation of approximations like the harmonic one, have already been used for the study of conformations in polymers with good results [2,3]. The

present study is focused on the use of MD to simulate the vibrational spectra and shows the application of these methods to simple systems for test purpose.

Polyalkane and polyperfluoroalkane are among the most used polymers, polyethylene (PE) and polytetrafluorethylene (PTFE) being the simplest ones. These two macromolecules provide a good starting point for a study about more complex molecules. PE and PTFE have a multitude of unusual properties with regard to their physical and chemical behaviors. Although they have some similarity in their molecular structure, the substitution of all hydrogen atoms by fluorine, which affect masses and electronic patterns induces drastic differences in the conformation of the chain, and thus important differences in their physical and mechanical properties.

PE is a well-known product with a good resistance to chemical attacks and thermal plasticity used to produce pieces with a wide range of shapes out of an inert material. PE is often used to package goods (by example in form of films or bottles) or to transport fluids (water pipes ...).

PTFE is suitable for hydrophobic layers on surfaces like fibers, metals or membranes with a high thermal stability and good resistance to chemical attacks. Its small surface energy limits the adherence on surfaces. Therefore many present investigations concern the modification of surfaces of fluorine polymers by physical and chemical methods. But systematic structural investigations of modified fluorine polymers are rare. While the structural properties of PTFE is largely known [1] the structure of copolymers and laminated compounds containing PTFE are less investigated.

More than to discuss new assignments of the spectra of these derivatives, we wish to present the application of some simple models to the study of polymers with MD techniques, comparing the results with usual normal mode analysis and discussing limitations of the models as well as possible improvements of the approach.

X.1 STRUCTURAL DATA AND METHODS OF CALCULATION

X.1.a Computational procedure

A chain of polymer is generated from the geometry of a generating unit periodically translated along the chain axis. The number of units is chosen in order to represent the experimental chain length. The size of the MD box perpendicularly to the chain-axis is larger than twice the cut-off distance set to 10 Å. The number of chains in the MD box is in agreement with the experimental density. The chains are randomly shifted along the chain axis. Cyclic boundary conditions are used to simulate infinite chains.

During the MD runs, the degree of freedom in the polymer were taken into account by using internal coordinates as suggested by Hayashi et al [4]. This approach has the great advantage of making all force constants already known from normal coordinate analyses available for the MD treatments of molecules when spectral data are to be derived. Bond stretching, planar angle deformation and bond torsion (variation of dihedral angle) were defined. As the MD simulations are performed in the cartesian system, the B-matrix [5] is used to transform the force constants from internal to cartesian coordinates. To take into account interactions between internal coordinates, we should have the B-matrix of the whole molecule which represent a very large matrix. To reduce the size of the matrices the calculation of forces is performed for each building unit along the chain by memorizing the previous unit to introduce interactions between following units in a chain.

The molecular dynamical calculations were performed in the NVE ensemble. The equations of motion are integrated by using the velocity form of the Verlet algorithm with a time step of 0.5 fs in order to ensure the conservation of energy and to permit the calculation of spectra with a sufficient accuracy. An initial Maxwell-Boltzmann distribution of velocities corresponding to

300 K was applied to the system and rescaled to the reference temperature during the first 15,000 steps (7.5 ps). The trajectories are calculated over 70,000 steps. At every sixteenth steps of the last 50,000 steps (25 ps) velocities of each atoms, the dipole moment and polarizability tensor of each polymer chain were stored for spectra calculation.. All calculations were performed on Silicon Graphics workstation.

The infrared and Raman spectra are obtained from the autocorrelation function of the dipole moment and the polarizability tensor respectively, as derived by Berens and coworkers [6,7]. The dipole moment was calculated using the partial charges located on the atoms. The same charges were used during the simulation for the coulombic interactions. The variations of the polarisability tensor were obtained from the variations of the bond polarisabilities which are assumed to be purely longitudinal. Thus the infrared and Raman spectra were obtained from the history of the velocities and of the coordinates, respectively

X.1.b Structural data

Polyethylene

PE is assumed to have a tetrahedral geometry with standard bondlengths (C-C: 1.53Å and C-H : 1.093Å). All carbon atoms are set in the same plane corresponding to a D_{2h} group symmetry. The simulation box contained twenty four chains formed by 24 $-C_2H_4-$ building units (3456 atoms). The dimensions of this box were fitted in order to have a density of 1.0 g.cm⁻³ [10]. For the calculation of the Raman spectra, the derivative of bond polarisability with respect to the bondlength were taken from Gussoni [11] : 1.0 Å² and 1.0 Å² respectively for the C-C and the C-H bonds.

Polytetrafluorethylene

PTFE, as PE, has a tetrahedral geometry with bondlengths of 1.57 Å for C-C and 1.37 Å for C-F. The carbon skeleton has a helical conformation with 15 CF₂-groups in seven turns at 298 K corresponding to a D(14π/15) symmetry group. Accordingly the screw angle is 168 degrees. The simulations were carried out with a box containing 24 chains formed by 16 -(C₂F₄)-building units each (2304 atoms) and with a density of 2.0 g.cm⁻³[10].

There are no electrooptical parameters available for C-F bonds and so we used values similar to those used previously but increased the ratio in favor of C-C, since a C-F bond is less polarizable than a C-H bond. The derivatives of bond the polarisability with respect to the bondlengths were set to 2.0 Å² for C-C bonds and 1.0 Å² for C-F bonds.

X.1.c Potential

The intermolecular potential

The interactions between polymers were described by a (6-12) Lennard-Jones and by a coulombic potential (table1). The charges used for the coulombic interactions are given in [12]. The values for the van der Waals term are listed in table 1 and taken from [13]. The cut-off distance of 10 Å was assumed to limit the time of calculation. As this truncation at cut-off distance introduced a discontinuity at this distance; both potential and force calculations are shifted to set to zero both the potential and the force acting on of an atom.

The intramolecular potential

The intramolecular potential was developed in the complete set of internal coordinates describing all internal degrees of freedom. This potential was harmonic for all kinds of internal coordinates except for the torsions. In order to reproduce the conformational behavior, we

used a sinusoidal form of the potential for the dihedral angles with a minimum every $2\pi/3$ to allow changes of conformation. Although it was time consuming, all significant interactions between coordinates were introduced (1) because of their strong influence on the vibrational spectra.

$$V = \frac{1}{2}k_r(r-r_0)^2 + \frac{1}{2}k_\theta(\theta-\theta_0)^2 + \frac{1}{2}k_\tau \cos(3(\tau-\tau_0)) + k_{rR}(r-r_0)(R-R_0) + k_{r\theta}(\theta-\theta_0)(r-r_0) + k_{\phi\theta}(\theta-\theta_0)(\phi-\phi_0) \quad (1)$$

It was assumed that there was no coupling between torsions and other internal coordinates and therefore all corresponding force constants were set to zero. For PTFE we started with a set of 19 force constants from Boerio and Koenig [14]. The set was derived by a normal mode analysis by Hannon et al. [15] and revised on the basis of new spectral results using the method of damped least squares by Boerio and Koenig [14]. Using this set we calculated the spectra. In the infrared spectrum we had in a bad agreement in the region of the FCF- and CCF-bending vibrations between 500 and 650 cm^{-1} . We obtained two peaks at 546 and 603 cm^{-1} , while in the experimental spectra there are strong peaks appear at 502, 553 and 625 cm^{-1} . More differences we found in the Raman spectrum. The FCF- and CCF-bending vibrations observed at 290 and 385 cm^{-1} are calculated at 309 and 338 cm^{-1} . In the range of th CF-stretching modes we calculated two strong peaks at 1270 and 1315 cm^{-1} , but the experimental spectra shows only one peak with a medium intensity at 1379 cm^{-1} and two weak peaks at 1297 and 1215 cm^{-1} . Accordingly we changed the force constants of the CC- and CF- stretchings, the CCF- and FCF-bendings and the CC/CF- as well as CF/CF-stretching interaction empirically and found a better agreement with experimental spectra with the set given in table 2.

In the case of PE we started with a force field of 21 force constants reported by Schachtschneider and Snyder [16] and derived from a normal coordinate analysis. In the infrared spectra we observed the most important differences with the experimental values in the CH_2 -rocking and in CH-stretching vibrations. The CH_2 -rocking mode were calculated at 806

cm^{-1} , while the experimental value is 720 cm^{-1} . Furthermore we found at 2875 and 2940 cm^{-1} the CH-stretching modes observed at 2848 and 2920 cm^{-1} . In the Raman spectrum we had differences in the CC- and CH-stretching vibrations. The CC-stretching modes were found at 1075 and 1108 cm^{-1} , but observed at 1059 and 1126 cm^{-1} [16]. The CH-stretching modes were calculated at 2883 and 2956 cm^{-1} , while they are observed at 2848 and 2883 cm^{-1} . Thus we modified the force field and the results leading to the best agreement with the experimental values are shown in table 3.

X.2 RESULTS AND DISCUSSION

The calculated spectra are shown together with the experimental ones in figure 1 for PE and figure 2 for PTFE. All spectra are normalized to have the band of highest intensity at full scale. Our experimental spectra are in complete agreement with the spectra of ref. [17,18].

X.2.a Infrared and Raman spectra of PE

Results are summarized in the table 4.

In the calculated infrared spectrum we find a single peak and four doublets. The single peak at 712 cm^{-1} corresponds to the experimental one at 720 cm^{-1} and is assigned as CH_2 rocking mode. This band was reported at 721 cm^{-1} by Snyder [19]. The doublet at $1059/1091 \text{ cm}^{-1}$ is not observed in the experimental spectra but reported by Snyder et al. resp. Nielsen et al. [19,20] at 1061 cm^{-1} and Mohan et al. [21] at 1041 cm^{-1} as CH_2 twisting vibration and should be infrared inactive under the conditions of the point group. These bands which also exist in the density of vibrational states appear in our calculated infrared spectrum because of the lower symmetry of the chain which is a disordered system performing large amplitude.

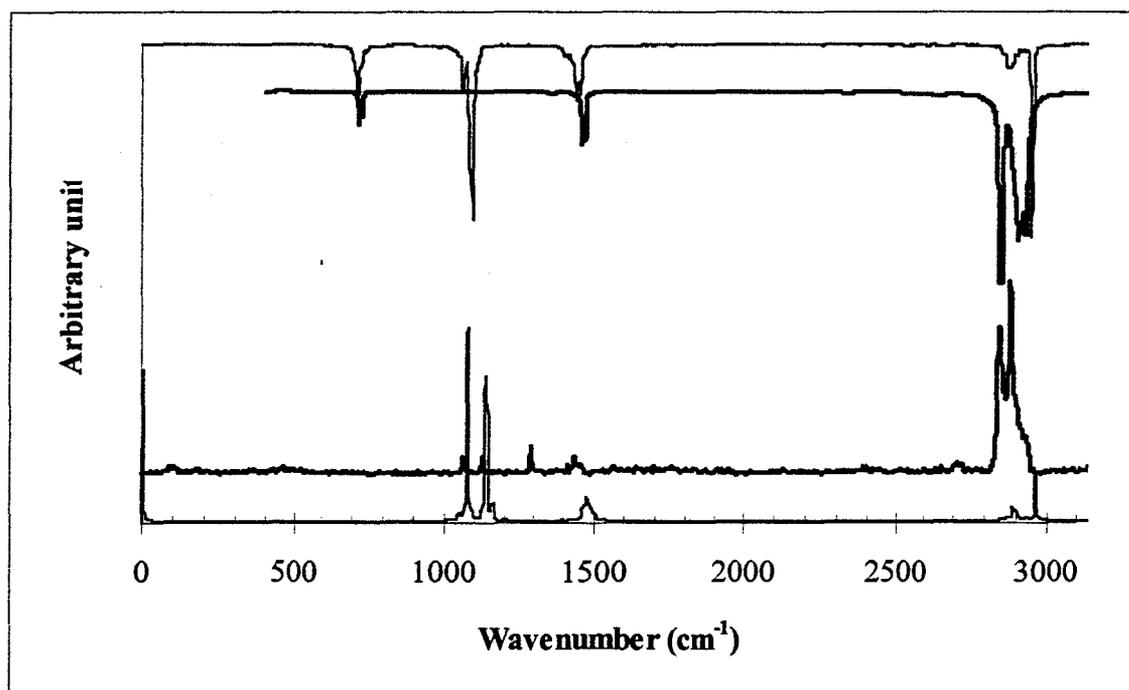


Figure 1 : Infrared and Raman spectra of polyethylene. Thick : experimental, thin : calculated.

The double peak calculated at $1445/1454\text{ cm}^{-1}$ is observed at $1463/1473\text{ cm}^{-1}$ and calculated by normal coordinate analysis at 1474 cm^{-1} and defined as the CH_2 bending mode. We calculate the CH_2 stretching modes at 2871 and 2948 cm^{-1} which were calculated at 2851 and 2913 cm^{-1} by Snyder [19] and at 2850 and 2910 cm^{-1} by Zerbi [18]. The experimental values are 2848 and 2920 cm^{-1} . The discrepancies are mainly due to the anharmonicity which was not considered in this treatment but which is known to be important for the C-H vibrations. The relative intensities of the peaks (strong stretching bands and medium bending modes) agrees with the experimental spectra and with the calculations of Zerbi.

In the calculated Raman spectrum we also obtain the CH_2 stretching at too high frequencies (2964 and 2887 cm^{-1}). The experimental values are 2930 , 2883 and 2848 cm^{-1} and were calculated by Schachtschneider et al. at 2931 and 2864 cm^{-1} . For the CH_2 wagging mode at 1437 cm^{-1} we found 1478 cm^{-1} . At 1433 cm^{-1} we calculated the CH_2 wagging mode which was measured at 1413 cm^{-1} by both Schachtschneider and Schrader. A CH_2 rocking band is

reported at 1174 cm^{-1} by Schrader as well as Schachtschneider et al. and 1164 cm^{-1} by Mohan et al.; we calculate it at 1160 cm^{-1} . The C-C stretching motions were observed in the experimental spectra at 1126 and 1059 cm^{-1} [17] and at 1130 and 1062 cm^{-1} [18]. We calculate these bands at 1140 and 1079 cm^{-1} . They obtained at 1133 and 1163 cm^{-1} by Snyder and at 1134 and 1160 cm^{-1} by Zerbi. A strong band defined as CH_2 twisting observed at 1292 cm^{-1} and calculated by Schachtschneider et al. at 1295 cm^{-1} does not appear in our calculated spectra.

The intensities of the bands are different from the experimental data and from the spectra calculated by Zerbi. The intensities of the C-H stretching bands are too weak, while the C-C stretching peaks are too strong. Changes of the derivatives of the bond polarizabilities do not lead to better results. The electrooptical parameter set derived by Gussoni et al. [18] for alkanes show that for a precise calculation of the Raman intensities of this class of molecules the variation of the anisotropy of the bond polarisability tensor should be taken into account. A development in this direction should improve the quality of the calculated spectra but will lead to longer calculations.

X.2.b Infrared and Raman spectra of PTFE

Results are summarized in the table 5.

Due to the more complicated geometry with a helix configuration a higher number of bands are activated as in the spectra of PE. Several of these bands were assigned to harmonics and combinations. The highest calculated infrared active mode appears at 1222 and 1165 cm^{-1} . The corresponding experimental values are 1207 and 1152 cm^{-1} ; they are assigned to the symmetric and asymmetric CF_2 stretching, respectively. Boerio and Koenig [14] calculated these vibrations at 1212 and 1150 cm^{-1} . The next fundamentals are the CF_2 rocking modes at 625

and 553 cm^{-1} which are calculated at 614 and 578 cm^{-1} . A band observed at 502 cm^{-1} does not appear in the calculated spectra.

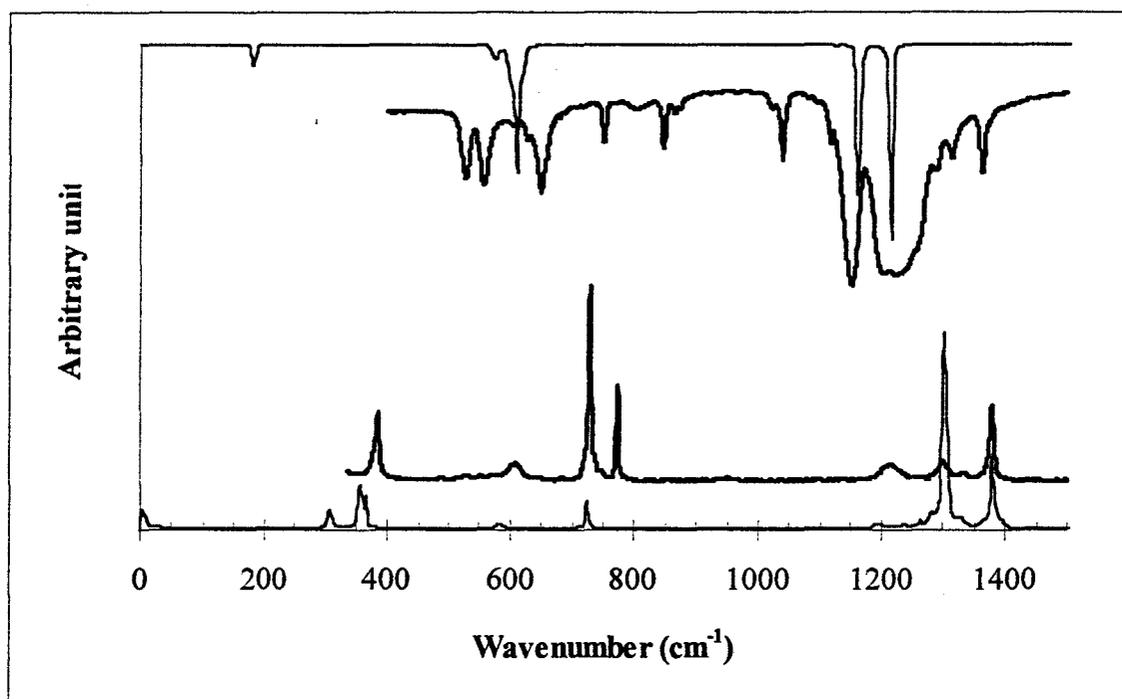


Figure 1 : Infrared and Raman spectra of polytetrafluoroethylene. Thick : experimental, thin : calculated.

Boerio and Koenig as well as Peacock et al. [22] and Piseri et al. [23] did not find this band assigned by Cutler et al. as a CF_2 wagging vibration [24]. The band observed at 198 cm^{-1} was calculated at 188 cm^{-1} by Boerio and Koenig appears at 187 cm^{-1} and is assigned to the CF_2 stretching vibration.

The relative intensities are in satisfactory agreement with the experimental spectra. The CF_2 stretching modes around 1200 cm^{-1} are strong, the deformation vibrations around 600 cm^{-1} have a medium intensity and the band at 200 cm^{-1} is weak.

The peak positions in calculated Raman spectra are in good agreement with the experimental data. The experimental CF_2 stretching bands at 1379 , 1297 and 1215 cm^{-1} are reproduced at 1384 , 1307 and 1201 cm^{-1} . The band at 732 cm^{-1} assigned as CC stretching is calculated at 729

cm^{-1} . The experimental band around 580 was not recognized as fundamental, but we calculate a weak broad band at 586 cm^{-1} . The CF_2 bending and the CF_2 stretching modes which are observed at 385 and 290 respectively are calculated at 362 and 314 cm^{-1} .

The reproduction of the intensity is not accurate. But it is difficult to identify any systematic discrepancy. As in the case of PE a better intensity calculation will require the determination of complete electrooptical parameter sets for fluorin derivatives.

CONCLUSIONS

The frequency accuracy obtained in this MD study for both polymers is of the same order as in previous spectra simulations performed in normal mode analysis. The maximum discrepancy is around 30 cm^{-1} . The advantage of the MD studies is that one gets access to both frequencies and intensities. A major drawback is that due to the duration of MD calculations the fit process is much more difficult than in usual normal mode analysis.

While the infrared intensities are satisfactory, the reproduction of the Raman spectra is poor. For the infrared spectra the introduction of charges fluxes as already proposed for zeolites and adsorbed molecules could improve the spectra. For the Raman spectra the inclusion of supplementary electrooptical parameters could also lead to better spectra as shown by Zerbi for PE from normal modes analysis. But anyway in the present simplified form this work demonstrates that MD calculations of the vibrational spectra can be a powerful tool for the study and the interpretation of the spectra which offers particularly the possibility of studying the dependence of spectrum on physical quantities like temperature or pressure and also permits the correlation of the variation of spectral patterns with structural modifications.

- [1] D.A. Dixon, F.A. Van-Catledge ; *The International Journal of Supercomputer Applications*, 1988, **2**, 62
- [2] R. H. Boyd, R. H. Gee, J. Han, Y. Jin, *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**, 789
- [3] S. Neyertz, D. Brown and J.O. Thomas, *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**, 10064
- [4] S. Hayashi, M. Oobatake, T. Ooi and K. Machida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1988, **76**, 1105
- [5] S. Califano, *Vibrational States*, Wiley, London, 1976.
- [6] P.H. Berens and K.R. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, 4872
- [7] P.H. Berens, S.R. White and K.R. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**, 515
- [8] K.S. Smirnov and D. Bougeard, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 9434
- [9] D. Dumont and D. Bougeard, *Spectrochim. Acta*, 1995, **51A**, 1671
- [10] *Polymer handbook*, Third edition, J. Wiley & Sons, 1989, New York, V/15-V/35
- [11] M. Gussoni, in R.J. Clark and R. Hester (Eds.), *Advances in IR and Raman Spectroscopy*, Heyden, London, 1979, Chapter 2
- [12] A.K. Rappe, W.A. Goddard III, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 3358
- [13] A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard III, W.M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10024
- [14] F.J. Boerio, J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.*, 1976, **52**, 4826
- [15] M.J. Hannon, F.J. Boerio, J.L. Koenig; *J. Chem. Phys.*, 1969, **50**, 2829
- [16] J.H. Schachtschneider, R.G. Snyder, *Spectrochim. Acta*, 1963, **19**, 117
- [17] B. Schrader; *Raman/Infrared Atlas of Organic compounds*, 2nd edn. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim
- [18] S. Abbate, M. Gussoni, S. Masetti and G. Zerbi; *J. Chem. Phys.*, 1977, **67**, 85
- [19] R.G. Snyder, J.H. Schachtschneider; *Spectrochim. Acta*, 1963, **19**, 85
- [20] J.R. Nielsen, A.H. Wollett; *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 1391

- [21] S. Mohan, A. R. Prabakaran; Asian Journal of Chemistry, 1989, **1**, 162
- [22] C. J. Peacock, P.J. Hendra, H.A. Willis, M.E.A. Cudby; J. Chem. Soc.(A), 1970, 2943
- [23] L. Piseri, B.M. Powell, G.J. Dolling; J. Chem. Phys., 1973, **58**, 158
- [24] D. J. Cutler, P.J. Hendra, R.R. Rahalkar, M.E.A. Cudby; Polymer, 1981, **22**, 726

Kind of atom	energy (kcal/mol)	distance (Å)	charge (e ⁻)
C	0.105	3.851	-0,286 ^a / -0.64 ^b
F	0.050	3.364	0.32
H	0.044	2.886	0.143

Table 1: Parameter for Lennard-Jones and coulombic interactions. a : PE, b : PTFE.

Table 2: Force field used for molecular dynamics simulation of PTFE (bond stretching constants in $\text{mdyn} \cdot \text{\AA}^{-1}$, angle bending constants in $\text{mdyn} \cdot \text{\AA} \cdot \text{rad}^{-2}$)

Fitted force constant	Force constant in [6]	Interaction
5,200	5.057	CC
5,940	6.095	CF
1,375	1.375	CCC
1,130	1.086	CCF
1,900	1.628	FCF
0,116	0.116	C1C2/C2C3
0,582	0.702	C1C2/C2F1
0,231	0.093	C1F1/C1F2
0,516	0.516	CC/CCC
0,551	0.551	CC/CCF
0,673	0.673	CF/CCF
0,488	0.488	CF/FCF
0,532	0.532	CCC/CCC
-0,114	-0.014	C1C2F1/C3C2F1
-0,025	-0.025	C2C1F1/C1C2F2 trans
0,126	0.126	C2C1F1/C1C2F2 gauche
0,387	0.387	C1C2C3/C1C2F1
-0,118	-0.118	C1C2F1/C3C2F2
0,050	0.050	torsional force const.

Table 3: Force field used for molecular dynamics simulation of PE (bond stretching constants in mdyn \AA^{-1} , angle bending constants in mdyn \AA rad^{-2})

Fitted force constant	Force constant in [6]	Interaction
4.544	4.544	CC
4.476	4.545	CH
0.944	0.944	CCC
0.636	0.665	CCH
0.524	0.519	HCH
0.014	0.024	torsional force const.
0.139	0.138	CC/CC
0.015	0.015	CH/CH
0.222	0.279	CC/CCC
0.120	0.120	CC/HCC, C-C common
-0.164	-0.164	CC/HCC, C common
0.007	-0.014	HCC/HCC, C-C common
0.042	-0.062	HC1C2/HC2C1 trans
0.043	0.063	HC1C2/HC2C1 gauche
0.015	0.015	HCC/HCC, H-C common
-0.010	-0.010	H1C1C2/H2C2C3 trans
-0.005	-0.005	H1C1C2/H2C2C3 gauche
0.031	0.031	H1C1C2/H2C2C3 trans
0.029	0.029	H1C1C2/H2C3C4 gauche
-0.074	-0.074	HCC/CCC, C-C common
0.081	0.081	CCC/CCC

Infrared			Raman		
Obs. ^a (cm ⁻¹)	calc. ^b (cm ⁻¹)	our calc. (cm ⁻¹)	Obs. ^a (cm ⁻¹)	calc. ^b (cm ⁻¹)	our calc. (cm ⁻¹)
2920	2913	2948	2883+2930	2931	2964
2848	2851	2871	2848	2864	2887
1473	1474	1454	1437	1445	1478
-	1061	1091	1413	1413	1433
720	721	712	1292	1295	-
			1174	1174	1160
			1126	1133	1140
			1059	1063	1079

Table 4 : Fundamentals of PE : a Ref. 16, b Ref. 15.

Infrared			Raman		
Obs. ^a (cm ⁻¹)	calc. ^b (cm ⁻¹)	our calc. (cm ⁻¹)	Obs. ^a (cm ⁻¹)	calc. ^b (cm ⁻¹)	our calc. (cm ⁻¹)
1297	1298	1307	1379	1379	1384
1207	1212, 1241	1222		1347	
1152	1150	1165	1297	1298	1307
625	636	614		1241	
553	552	578	1215	1216	1201
502	522		732	731, 741	729
	322			675	
	271			552	
198	188	187		523	
			385	385, 387	362
				322	
			290	304, 300, 271	314
				188	

Table 5 : Fundamentals of PTFE : a Ref. 16, b Ref. 14.

CHAPITRE XI

LE POLYDICHLOROPHOSHAZENE

INTRODUCTION

Cette étude, comme la précédente sur le polyéthylène et le polytétrafluoroéthylène, est axée sur l'utilisation de la MD pour interpréter et étudier les spectres de vibration. La première partie de cette étude portera sur l'influence de la structure sur les spectres infrarouge et Raman calculés. Ensuite nous étudierons l'effet d'une contrainte longitudinale appliquée à ce polymère en suivant les modifications apparaissant dans les spectres de vibration.

XI.1 STRUCTURE ET METHODES

XI.1.a Structure

La structure du polydichlorophosphazène a longtemps été discutée. Plusieurs auteurs décrivent des structures qui diffèrent par la conformation du squelette P-N et par la longueur des liaisons P-N. Nous avons utilisé sept structures initiales pour cette étude.

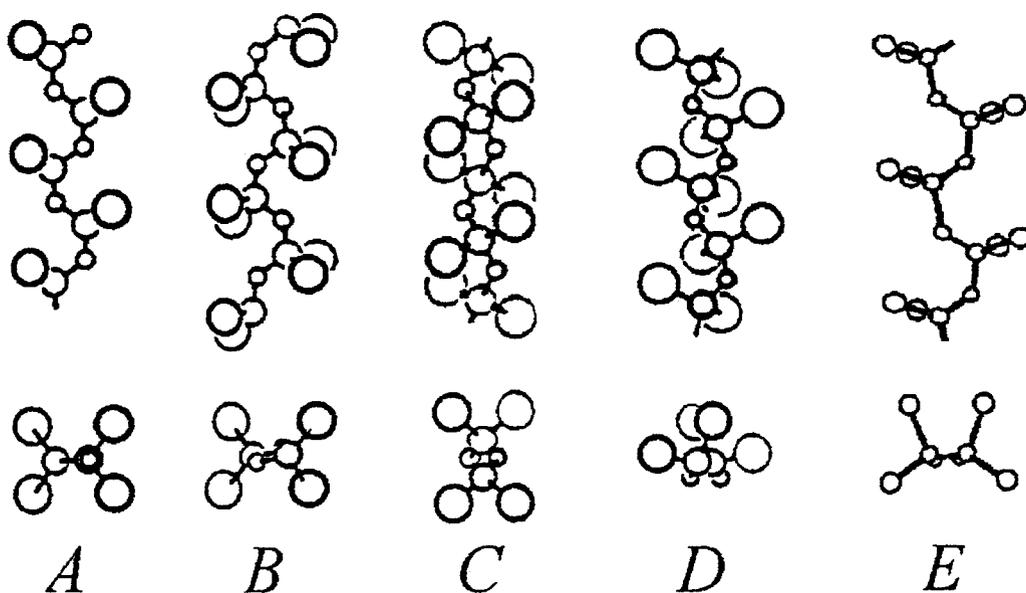


Figure 1 : Représentation des structures du polyphosphazène.

Avant la détermination de la structure cristalline par diffraction de rayon X [6] discutée plus loin, Allcock et collaborateurs [2] ont décrit quatre conformations à partir d'une comparaison de diagrammes de rayon X calculés avec les diagrammes expérimentaux. Toutes ont une structure orthorhombique correspondant au groupe d'espace Pnma avec des paramètres de maille $a = 13,01 \text{ \AA}$, $b = 11,09 \text{ \AA}$ et c (axe de la chaîne) $= 4,92 \text{ \AA}$ et forment une structure hélicoïdale 2_1 . La première conformation, appelée A, a une structure plane cis-trans ($0^\circ, 180^\circ$) et appartient au groupe de symétrie C_{2v} . Le polymère B a une structure proche de A avec le squelette P-N déformé (groupe de symétrie C_2). Une hélice non-dipolaire est la base de la troisième structure, appelée C, de groupe de symétrie D_2 . Dans la quatrième, appelée D, nous avons un arrangement trans-trans déformé. Des structures proches de A, B et C d'une part et B et C d'autre part sont aussi utilisées par Coleman et al. [3] et Manley et collaborateurs [4] dans leurs calculs d'analyse de coordonnées normales. Les structures B et C ont aussi été décrites à partir de l'étude de diffraction de rayon X [5].

Chatani *et al.* [6] rapportent une structure cristalline de polydichlorophosphazène obtenue à partir d'une étude par diffraction de rayon X. Le cristal appartiendrait au groupe d'espace monoclinique $P2_1/c$ avec des paramètres de maille $a = 5,98 \text{ \AA}$, $b = 12,99 \text{ \AA}$, c (axe de la chaîne) $= 4,92 \text{ \AA}$ et $\beta = 117,7^\circ$. Contrairement aux structures précédentes où les liaisons P-N étaient toutes équivalentes, Chatani différencie les liaisons P-N et P=N. Les liaisons P-Cl ne sont pas non plus équivalentes. Cette structure est appelée E.

Cependant, des calculs MNDO réalisés sur de petits oligomères [7,8] avec le programme MOPAC ont montré que la différence des longueurs des liaisons P-N et P=N n'est jamais aussi importante. Lorsque la longueur de la chaîne de l'oligomère augmente les liaisons dites «P-N» et «P=N» tendent à devenir équivalentes.

Bougeard *et al.* [9] ont utilisé cette structure et deux conformations similaires pour des calculs d'analyse de coordonnées normales afin d'étudier l'influence de paramètres tels que la valeur de l'angle dièdre du squelette ou la longueur des liaisons P-N et P=N sur les fréquences de vibration. Le type F a la même structure que E mais les angles dièdres sont définis comme plans. La structure G a la même structure plane avec toutes les liaisons P-N équivalentes.

Les paramètres géométriques de ces polymères sont résumés dans le tableau 1.

	P-N (Å)	P-Cl (Å)	Cl-P-Cl (°)	N-P-N (°)	P-N-P (°)	τ_{N-P} (°)	τ_{P-N} (°)
A ^a	1.60	1.96	102	120	125	180	0
B ^a	1.60	1.96	103	119	127	156	14
C ^a	1.60	1.96	102	119	133,5	75,5	75,5
D ^a	1.60	1.96	102	119	105,7		-2,55
E ^b	1,44/1,67	2,04/1,97	99	115	131	175	31
F ^c	1,44/1,67	2,04/1,97	99	115	131	180	0
G ^c	1,55	2,04/1,97	99	115	131	180	0

Tableau 1 : paramètres des structures de polyphosphazène. a : ref. [2], b: ref. [6], c : ref. [9].

Les simulations sont effectuées sur des boîtes contenant seize chaînes de vingt unités de base - [-PCl₂N]- soit 1280 atomes et une densité de 2,15 g.cm⁻³[2]. La longueur des chaînes est 49,20 Å. Vingt est le nombre d'unités de base à partir duquel un accroissement de la longueur de la chaîne n'a plus d'effet sur l'aspect des spectres.

Les liaisons P-N, autour desquelles sont calculés les angles dièdres, sont connectées à trois atomes du côté de l'atome de phosphore et à un atome du côté de l'atome d'azote, nous notons ce type d'angle dièdre {3,1}.

XI.1.b Procédures de calcul

Dans la partie consacrée à l'étude des différentes structures, les polymères ont une longueur finie. Ils sont terminés d'un côté par une unité $[\text{Cl}_3\text{P-N-}]$ - et de l'autre par une unité $-\text{[PCl}_2\text{=O]}$ (figure 2a). Dans la deuxième partie, ils seront considérés comme infinis par l'utilisation des conditions de bords cycliques : les extrémités d'une chaîne de polymère sont connectées de chaque côté de la boîte de simulation (figure 2b). Les chaînes sont traduites le long de l'axe de la chaîne aléatoirement (figure 2c).

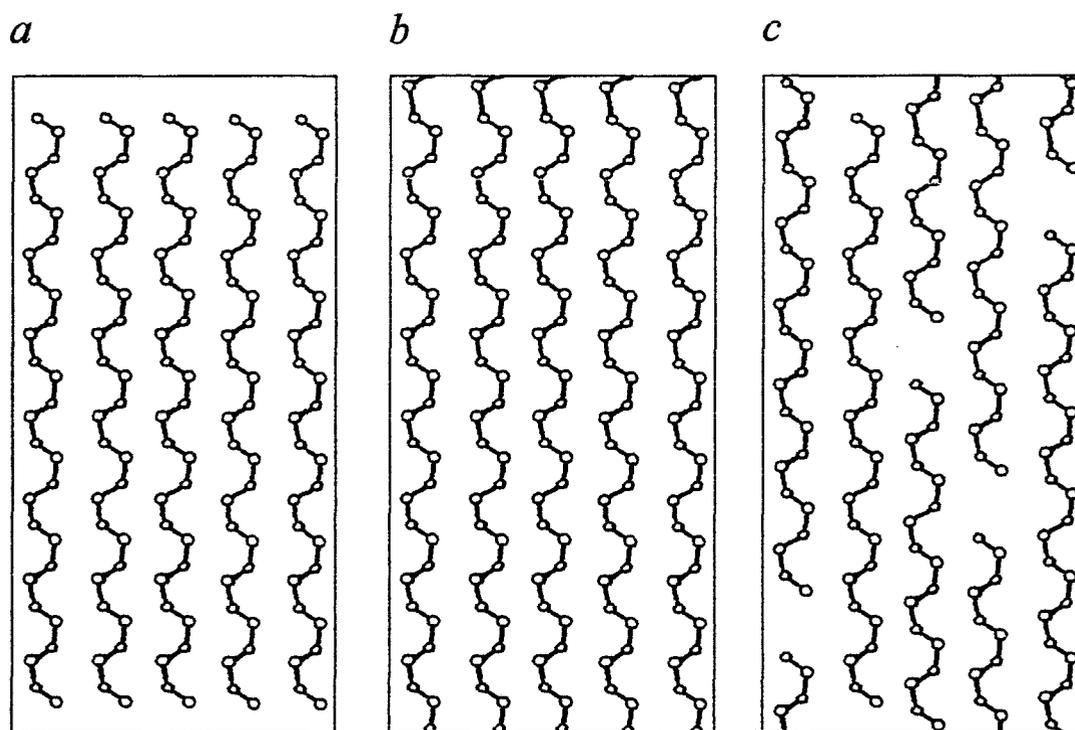


Figure 2 : Coupes transversales de la boîte de simulation.

Pendant les 15000 premiers pas (7,5 ps) la température est stabilisée à 300 K. Les trajectoires sont calculées sur 70000 pas (35 ps), elles sont stockées seulement dans les 50000 derniers pas (25 ps) pour des traitements ultérieurs.

Nous ne pouvons pas appliquer des forces à chaque bout pour simuler les contraintes car ceci enlèverait aux chaînes la liberté de se déplacer indépendamment les unes par rapport aux autres dans l'axe des chaînes. Une conséquence d'une contrainte longitudinale sur le polymère est une élongation de la cellule. La contrainte sera simulée en ajoutant dans la direction des chaînes un incrément représentant cette déformation. Une fois le polymère généré, avant le premier pas, sans répercuter cette déformation sur la géométrie de la molécule, la cellule est agrandie. La contrainte qui est située seulement sur les liaisons à cheval sur le bord de la cellule est distribuée sur l'ensemble du polymère dans les premiers pas de la simulation. Deux fois plus de pas de recalibration sont nécessaires de façon à obtenir une stabilité suffisante. Nous ne pouvons pas étudier cette élongation de façon dynamique à cause du manque de stabilité de l'énergie (spécialement dans le cas du polydichlorophosphazène où l'angle dièdre {3,1} induit des instabilités). La boîte de simulation a été étirée pour l'étude de contrainte de 0,75 Å ; 1,5 Å ; 1,875 Å ; 2,25 Å ; 3 Å ; 3,5 Å pour une longueur totale de 49,20 Å avant traction. Les dimensions de la cellule perpendiculaires à la direction des chaînes ne sont pas modifiées pour conserver la densité constante. Comme le maximum d'élongation représente à peine plus de 7% de la longueur totale, les modifications des autres dimensions sont considérées comme négligeables.

Les paramètres pour le calcul du spectre infrarouge sont les charges des particules utilisées lors du calcul des interactions coulombiennes de la simulation. Pour le calcul du spectre Raman, il n'y a pas de paramètres correspondant aux dérivées de la polarisabilité longitudinale des liaisons P-N et P-Cl par rapport aux liaisons disponibles pour ces liaisons phosphorées. Nous avons joué sur le ratio de ces deux paramètres de façon à avoir la meilleure représentation possible du spectre Raman. Les variations de ce ratio n'influent en rien sur les positions des bandes, seule l'intensité relative des bandes évolue. Un rapport de 1,2 correspondant aux

valeurs $1,2 \text{ \AA}^2$ et $1,0 \text{ \AA}^2$ respectivement pour les liaisons P-N et P-Cl donne des intensités comparables aux spectres expérimentaux. Pour la liaison P=O nous avons pris la même valeur que pour P-N. En considérant que cette liaison n'apparaît qu'une fois par polymère et que l'atome d'oxygène a des caractéristiques proches de celles de l'atome d'azote, nous n'introduisons qu'une erreur minime dans le calcul.

XI.1.c Potentiels

Les atomes des chaînes de polymères sont soumis à des forces d'interaction entre atomes à l'intérieur de la chaîne et entre chaînes.

Potentiel intermoléculaire

Les interactions entre polymères sont décrites par des potentiels de type Lennard-Jones (6-12) et coulombien (table 2). Les charges utilisées dans les interactions coulombiennes sont données dans la référence [7]. Les valeurs des paramètres du potentiel van-der-Waals sont prises dans la référence [10].

	P	N	Cl	O
charge q (e^-)	1,0 (0,9 ; 1,1 ^a)	-0,6	-0,2	-0,4
distance σ (Å)	4,147	3,660	3,947	3,500
énergie ϵ (Cal)	0,305	0,069	0,227	0,060

Table 2 : paramètres des potentiels Lennard-Jones et coulombien. a : valeurs en bout de chaîne.

Potentiel intramoléculaire

Le potentiel intramoléculaire prend en compte l'ensemble complet des coordonnées internes qui décrivent tous les degrés de liberté de la molécule. Ce potentiel est de forme harmonique pour toutes ces coordonnées exceptées les angles dièdres. En vue de reproduire le comportement de la conformation de la chaîne, nous avons choisi d'utiliser un potentiel de type sinusoïdal avec des minima tous les $2\pi/3$ afin de permettre les changements de conformation. Par comparaison avec le polyéthylène, dont les angles dièdres sont $\{3,3\}$, le polydichlorophosphazène est moins stable et a des changements de conformation plus aisés comme le montre la distribution des angles dièdres (figure 9). La présence de valeurs d'angle dièdre hors d'équilibre est le signe de changements de conformation. Les constantes de force harmoniques définies pour des chaînes courtes sont transférées de la référence [7] (Table 3).

P=O ^a	10,10	O=P-N ^b	1,00	τ_{P-N}^{b*}	0,09	P-N / P-N-P ^c	0,18
P=N ^a	7,85	O=P-Cl ^b	1,05	τ_{P-N}^{b*}	0,18	P-N / N-P-N ^c	0,18
P-N ^a	4,12	N-P-N ^b	1,00	τ_{P-N}^{b*}	0,13	P-N / N-P-Cl ^c	0,18
P~N ^a	5,98	P-N-P ^b	1,00			P-Cl / Cl-P-Cl ^c	-0,07
P-Cl ^a	2,05	N-P-Cl ^b	1,07	P-N / P-X ^a	0,08	P-Cl / Cl-P-X ^c	0,07
		Cl-P-Cl ^b	1,15	P-Cl / P-Y ^a	0,23	O-P-N / O-P-Cl ^b	0,30

Table 3 : Constantes de force du potentiel interne des polyphosphazènes. X=Cl,O et Y=O,N.

a : mdyn/Å, b : mdynÅ/rad² et c : mdyn/rad. * potentiel sinusoïdal.

XI.2 RESULTATS ET DISCUSSION

L'influence des extrémités peut être considérée comme négligeable au vue de la longueur des chaînes. Nous avons effectué des simulations en faisant varier le nombre d'unité : à partir de dix unités on n'observe plus de modification dans les spectres. Nous ne parlerons pas des

modes de vibration dus aux coordonnées internes comportant un atome d'oxygène dont les bandes ne sont quasiment plus observées avec la longueur de chaîne utilisée.

XI.2.a Etude des conformations

La géométrie des polymères a une grande importance dans l'allure des spectres de vibrations calculés. Les sept spectres infrarouge (figures 3 et 4) et Raman (figure 5) ont été calculés avec le même potentiel et aux mêmes densités et températures. Les différences qu'ils comportent sont donc uniquement dues à la structure de leur unité de base.

Les spectres infrarouge et Raman calculés comportent six zones caractéristiques :

- la région $1400-1200\text{ cm}^{-1}$ correspond aux modes d'élongation des liaisons P-N ;
- la zone $1000-750\text{ cm}^{-1}$ reçoit des contributions des modes de vibration des liaisons P-N et des angles N-P-N et P-N-P ;
- la région $650-300\text{ cm}^{-1}$ correspond principalement aux modes de vibration des liaisons P-Cl et des angles N-P-Cl ;
- la région $300-190\text{ cm}^{-1}$ reçoit des contributions des modes de vibration des liaisons P-Cl et des angles Cl-P-Cl.
- la région $150-100\text{ cm}^{-1}$ correspond principalement aux modes de vibration des angles N-P-Cl ;
- la région $100-0\text{ cm}^{-1}$ correspond principalement aux modes de vibration des angles dièdres et aux déformations de grande amplitude.

Les bandes des parties situées en dessous de 500 cm^{-1} du spectre infrarouge sont de beaucoup plus faible intensité que celle de fréquence plus élevée. En dessous de 600 cm^{-1} le spectre Raman est un ensemble complexe de bandes quelque soit la structure.

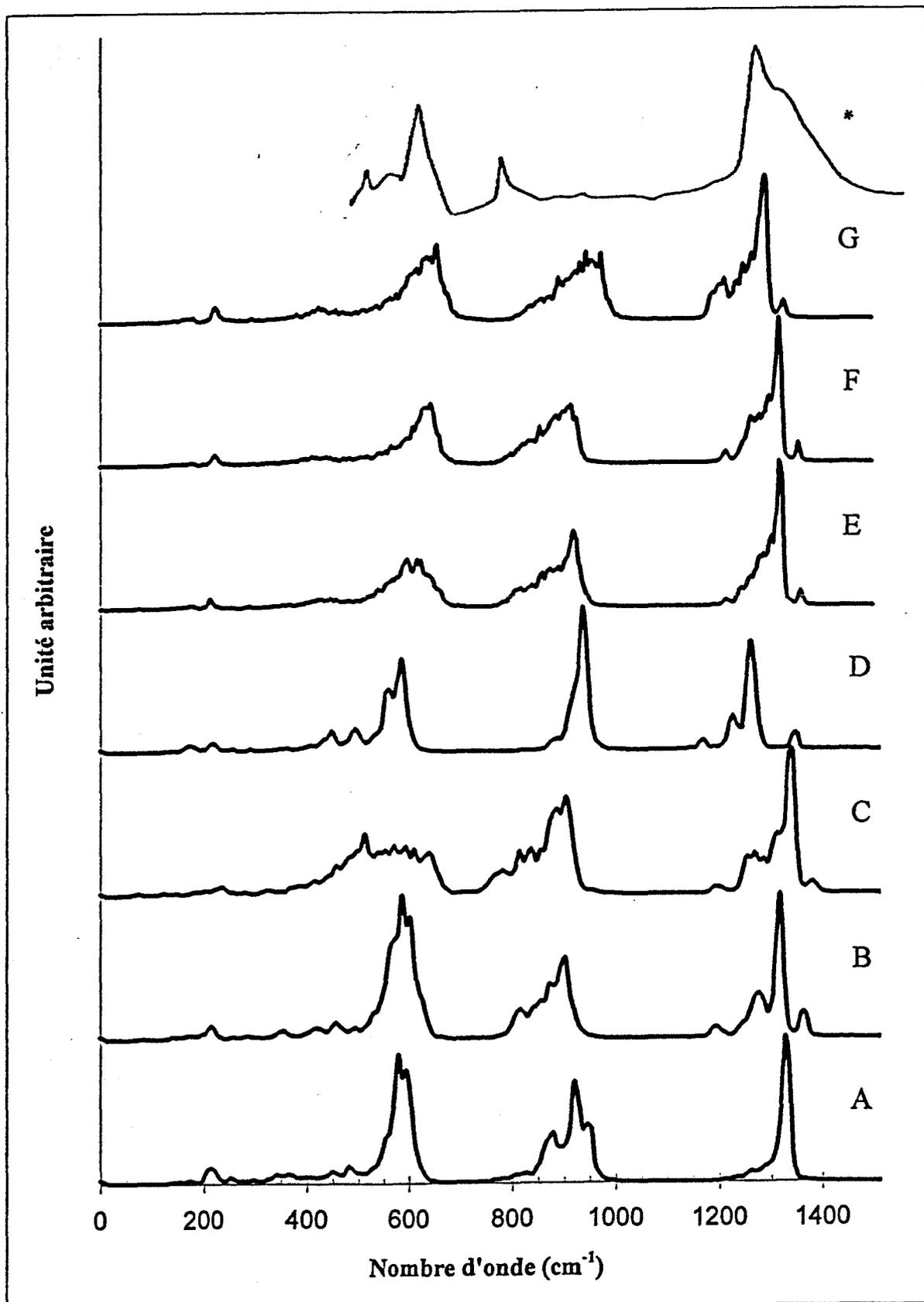


Figure 3 : Spectres infrarouges des modèles A à G et expérimental (*) : ref [3].

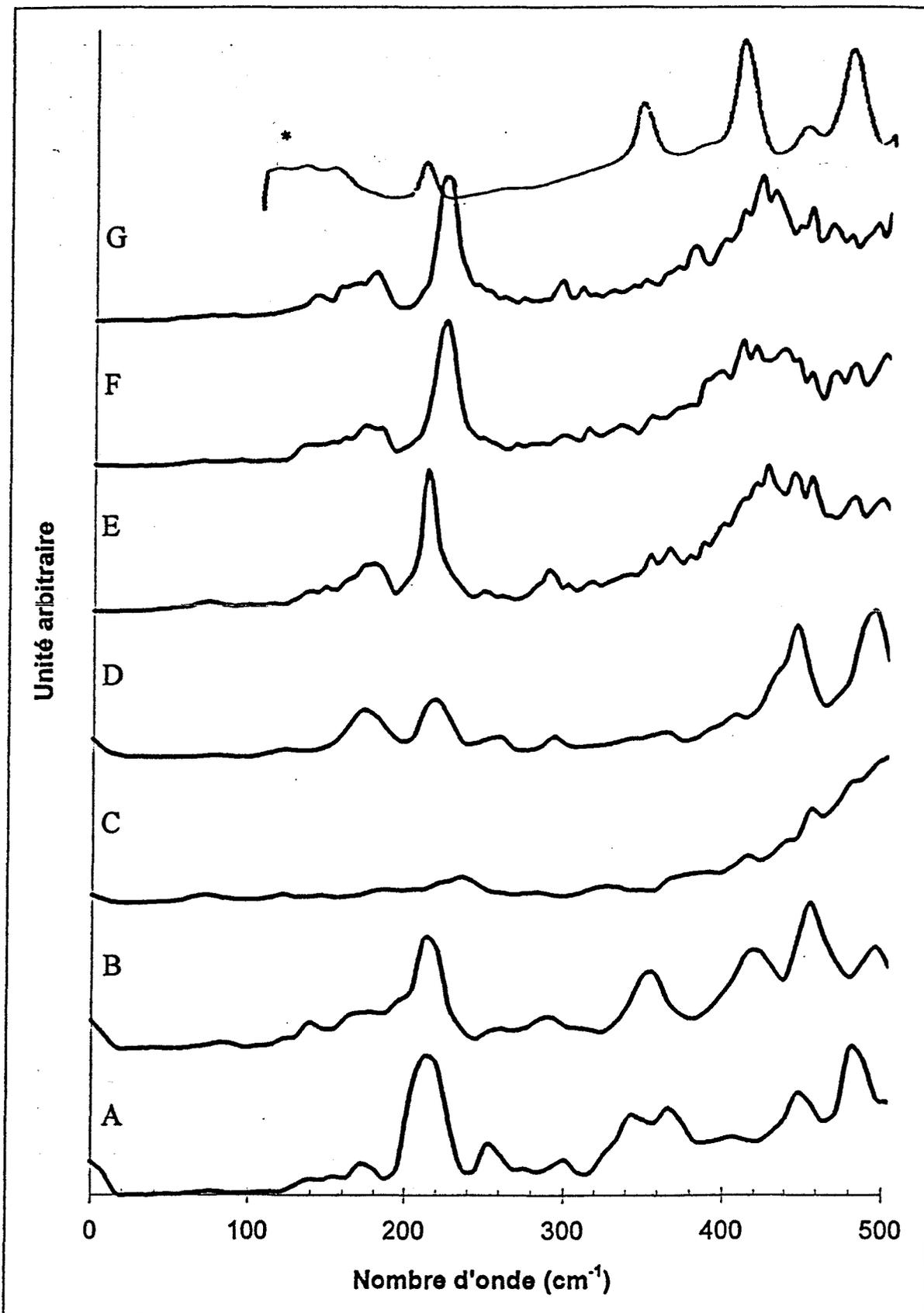


Figure 4 : Spectres infrarouges lointains des modèles A à G et expérimental (*) : ref [3].

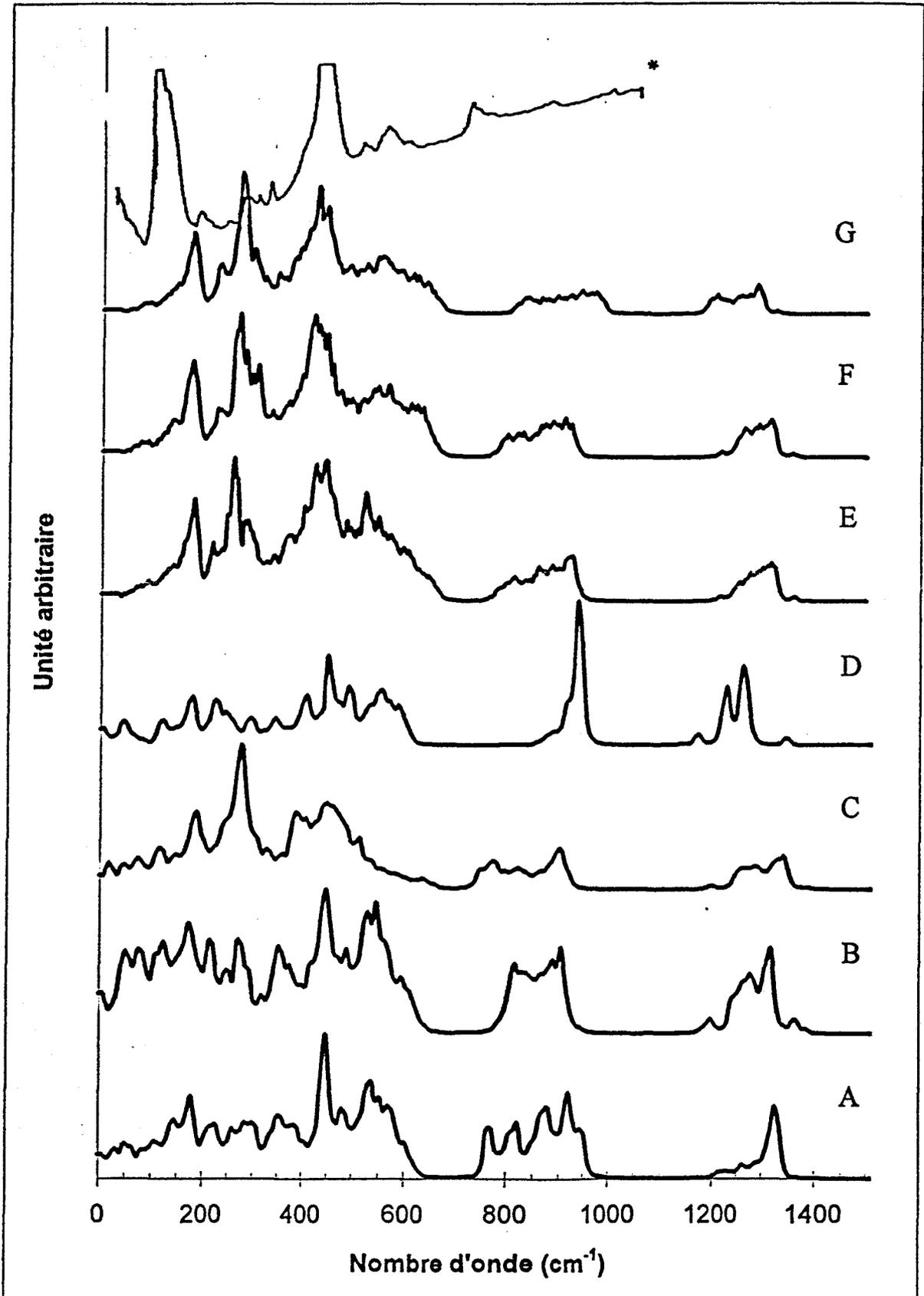


Figure 5 : Spectres Raman des modèles A à G et expérimental (*) : ref [3].

Dans l'ensemble tous les spectres sont similaires dans cette disposition des bandes. Plus finement des déplacements de l'ordre de 50 cm^{-1} apparaissent entre bandes correspondantes dans les différents spectres. Mais la plus importante modification correspond à un changement de l'aspect de ces bandes.

Dans les essais A à D et G les longueurs de liaison P-N ont des longueurs identiques. Or les bandes des spectres infrarouge et Raman calculés entre 1200 et 1400 cm^{-1} montrent des disparités. Ceci indique que ces bandes sont fortement influencées par les variations des autres facteurs notamment la conformation de la chaîne.

Alors que cette région du spectre du polymère A ne présente qu'une seule forte bande, pour les polymères B à G elle est composée d'une bande de forte intensité entourée de trois à quatre bandes plus faibles. Cette différence peut être mis en relation avec la conformation de ces chaînes. La symétrie C_{2v} du polymère A rend des bandes inactives en infrarouge. Dans les spectres des polymères E à G on retrouve les variations de l'écart entre les bandes correspondant aux modes antisymétriques et celles correspondant aux modes symétriques de vibration des liaisons P-N observées par Bougeard et collaborateurs [9], bien que ces écarts soient de plus faible amplitude dans notre étude. Ces écarts sont de 51 , 95 et 113 cm^{-1} respectivement pour les polymères E, F et G dans les calculs de Bougeard, nous trouvons 36 , 57 et 82 cm^{-1} .

Dans la région $1000-750 \text{ cm}^{-1}$, toutes les conformations ont le même profil d'une bande principale et d'un épaulement vers les basses fréquences. Seuls les polymères A et D dérogent à ceci. Le spectre du polymère A est composé de trois bandes tandis que le polymère D ne présente que la bande principale. Il est intéressant de remarquer qu'il existe une connexion entre les déplacements de ces deux massifs : lorsque le massif vers 1300 cm^{-1} est déplacé vers les basses fréquences, le massif vers 900 cm^{-1} est déplacé vers les hautes fréquences comme le montrent les spectres des polymères G et D.

La bande à 730 cm^{-1} correspondant à une déformation du squelette n'est reproduite dans aucun des spectres.

Pour la partie en dessous de 600 cm^{-1} les spectres des conformations A, B, E, F et G ont des aspects similaires quant à leur. Les bandes les plus intenses sont présentes dans chacun de ces spectres bien que les intensités relatives de ces bandes varient.

Quelque soit la structure du PDCP, parmi celles que nous avons étudiées, les spectres de vibration sont voisins les uns des autres. Pour la suite de notre étude nous devons choisir celle de ces structures dont le spectre est le plus proche des spectres expérimentaux comme base de l'étude en traction. Le choix s'opèrera à partir des bandes au dessus de 500 cm^{-1} , c'est à dire la partie des spectres la plus facilement comparable parce que la structure des bandes est plus simple.

La structure A semble exclue par la présence d'une unique bande dans la région $1200\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ du spectre infrarouge où trois ou quatre bandes sont attendues. De même la structure D peut être écartée : les fréquences des bandes de la région $1200\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ sont trop basses et les fréquences des bandes de la région $1000\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ sont trop hautes. C ne comporte pas de fortes bandes autour de 600 cm^{-1} et peut donc être exclue. Parmi les quatre structures restantes, nous choisirons la structure B car les bandes de son spectre sont les plus proches des bandes correspondantes du spectre expérimental entre 1000 et 500 cm^{-1} . L'observation des spectres Raman amène aux même conclusions.

Il est important, maintenant, de comparer plus finement les spectres du polymère B avec les spectres expérimentaux.

Dans la première région du spectre infrarouge, trois bandes à 1312 , 1281 et 1228 cm^{-1} sont observées par Coleman et quatre bandes à 1330 , 1275 , 1230 et 1194 cm^{-1} par Manley. Dans notre calcul quatre bandes sont présentes à 1300 , 1280 , 1250 et 1199 cm^{-1} . La forme amorphe

et cristallin explique ces différences dans le nombre de bandes observées. Le modèle utilisé ne correspond pas à l'étude d'un cristal mais permet de simuler des polymères amorphes.

La bande que nous calculons par un doublet à 900-877 cm^{-1} , correspond à la bande à 872 cm^{-1} [5] ou 882 cm^{-1} [4]. Les bandes entre 700 et 800 cm^{-1} ne sont pas reproduites par notre calcul. Dans la région 650-300 cm^{-1} Coleman dénombre huit bandes et Manley sept. Notre calcul simule huit bandes qui reproduisent ces bandes à moins de 10 cm^{-1} au maximum. Nous avons trois bandes dans la région 300-190 à 260, 218 et 198 cm^{-1} . Manley les observe à 262, 220 et 185 cm^{-1} . Les quatre dernières bandes à 162, 137, 122 et 82 cm^{-1} correspondent respectivement à 172, 157, 128 et 89 cm^{-1} [5] et 150 cm^{-1} [4]. L'accord entre notre calcul et les spectres infrarouge expérimentaux est relativement bon excepté dans la partie entre 700 et 800 cm^{-1} où les modes correspondant aux mouvements de «wagging» ne sont pas reproduits.

Les spectres Raman expérimentaux ne décrivent efficacement que les parties en dessous de 900 cm^{-1} . Nous calculons une large bande entre 908 et 816 cm^{-1} pour reproduire les bandes à 880 cm^{-1} [4] et 840 cm^{-1} [9]. Comme dans le spectre infrarouge, la région entre 700 et 800 cm^{-1} n'est pas reproduite. La région 650-300 cm^{-1} est composée de sept [9] à huit [4] bandes. Trois de ces bandes sont très bien reproduites (597, 566 et 321 cm^{-1} contre 600, 565 et 319 cm^{-1} [9,4]). Les autres le sont à une dizaine de cm^{-1} près. Trois bandes à 296, 276 et 219 cm^{-1} correspondent aux bandes à 292, 260 et 205 cm^{-1} [4] et à 292 et 225 cm^{-1} [9]. Dans le reste du spectre la référence [4] cite quatre bandes à 160, 151, 132 et 70 cm^{-1} , tandis que Bougeard n'en cite que deux à 151 et 132 cm^{-1} . La bande à 151 cm^{-1} n'est pas reproduite par notre calcul, mais les autres sont calculées à 173, 122 et 77 cm^{-1} . Le spectre Raman calculé est aussi en bon accord avec les spectres expérimentaux.

XI.2.b Etude d'un polymère sous contrainte

Pour étudier l'influence d'une contrainte longitudinale appliquée à un polymère sur ses spectres de vibration nous utilisons un modèle infini de ce polymère.

Les spectres de vibration calculés de polymère sont influencés par le choix d'un modèle de chaîne de longueur finie et infinie. En effet, le polymère infini conserve sa chaîne suivant l'axe où elle se trouvait à l'instant initial tout au long de la simulation. Dans le polymère de longueur finie, cette chaîne peut se tordre, les unités de base des polymères n'ont pas toutes le même environnement à cause de ces déformations, ce qui crée un élargissement et des déplacements des bandes.

La structure des spectres infrarouge et Raman (figure 6) des polymères de longueur infinie est donc plus simple : les bandes sont plus fines, les massifs moins larges.

Géométriquement, la traction se traduit par des variations des distributions des valeurs des longueurs de liaisons (figure 7) et de l'ouverture des angles plans (figure 8) et dièdres (figure 9). Le tableau 4 rassemble les largeurs à mi hauteur des distributions des longueurs P-N et des angles dièdres.

	Pourcentage de longueur ajouté dans l'axe du polymère						
	0,0 %	1,4 %	2,8 %	3,6 %	4,3 %	5,7 %	7,1 %
Liaison P-N (Å)	0,054	0,063	0,060	0,055	0,044	0,043	0,038
Angle dièdre (degré)	44,6	40,1	61,8	67,4	74,2	72,6	80,0

Tableau 4 : Largeur à mi hauteur des distributions de longueur de liaison P-N et d'angle dièdre.

Les valeurs moyennes des liaisons ne varient pas, mais les distributions sont de plus en plus fines. Entre 0,0 et 1,4% la distribution des longueurs de liaison P-N s'élargit, tandis qu'après 1,4% d'étirement l'affinement est globalement continu sauf un saut entre 3,6 et 4,3%

XI.2.b Etude d'un polymère sous contrainte

Pour étudier l'influence d'une contrainte longitudinale appliquée à un polymère sur ses spectres de vibration nous utilisons un modèle infini de ce polymère.

Les spectres de vibration calculés de polymère sont influencés par le choix d'un modèle de chaîne de longueur finie et infinie. En effet, le polymère infini conserve sa chaîne suivant l'axe où elle se trouvait à l'instant initial tout au long de la simulation. Dans le polymère de longueur finie, cette chaîne peut se tordre, les unités de base des polymères n'ont pas toutes le même environnement à cause de ces déformations, ce qui crée un élargissement et des déplacements des bandes.

La structure des spectres infrarouge et Raman (figure 6) des polymères de longueur infinie est donc plus simple : les bandes sont plus fines, les massifs moins larges.

Géométriquement, la traction se traduit par des variations des distributions des valeurs des longueurs de liaisons (figure 7) et de l'ouverture des angles plans (figure 8) et dièdres (figure 9). Le tableau 4 rassemble les largeurs à mi hauteur des distributions des longueurs P-N et des angles dièdres.

	Pourcentage de longueur ajouté dans l'axe du polymère						
	0,0 %	1,4 %	2,8 %	3,6 %	4,3 %	5,7 %	7,1 %
Liaison P-N (Å)	0,054	0,063	0,060	0,055	0,044	0,043	0,038
Angle dièdre (degré)	44,6	40,1	61,8	67,4	74,2	72,6	80,0

Tableau 4 : Largeur à mi hauteur des distributions de longueur de liaison P-N et d'angle dièdre.

Les valeurs moyennes des liaisons ne varient pas, mais les distributions sont de plus en plus fines. Entre 0,0 et 1,4% la distribution des longueurs de liaison P-N s'élargit, tandis qu'après 1,4% d'étirement l'affinement est globalement continu sauf un saut entre 3,6 et 4,3% d'étirement.

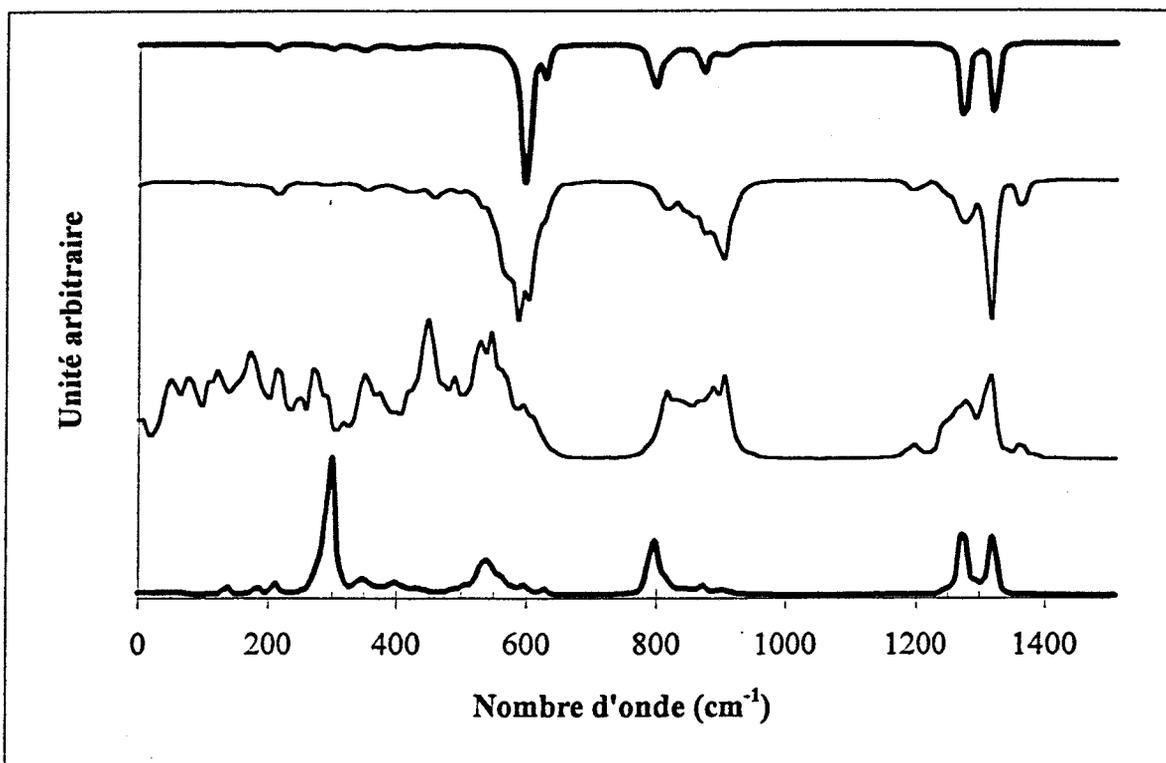


Figure 6 : Spectres infrarouges (en haut) et Raman (en bas) du modèle B de longueur finie (trait fin) et infinie (trait gras).

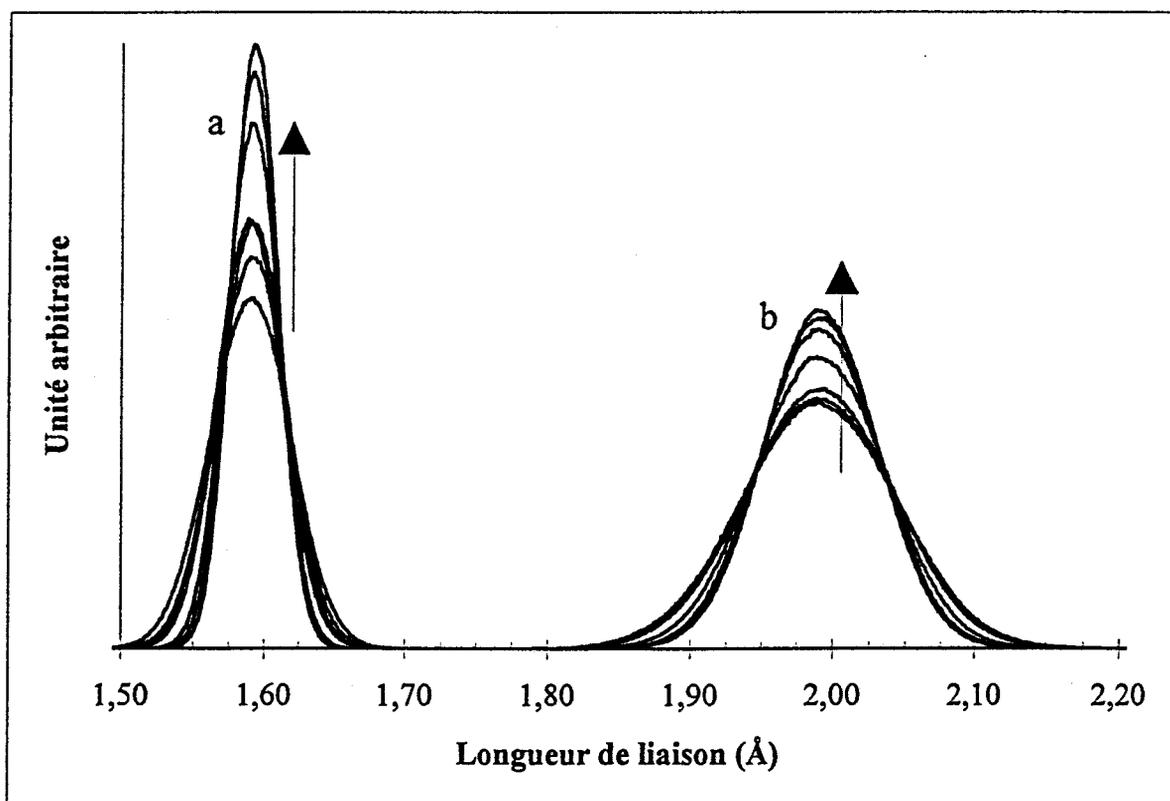


Figure 7 : Distribution des longueurs de liaisons P-N (a) et P-Cl (b) du modèle B étiré.

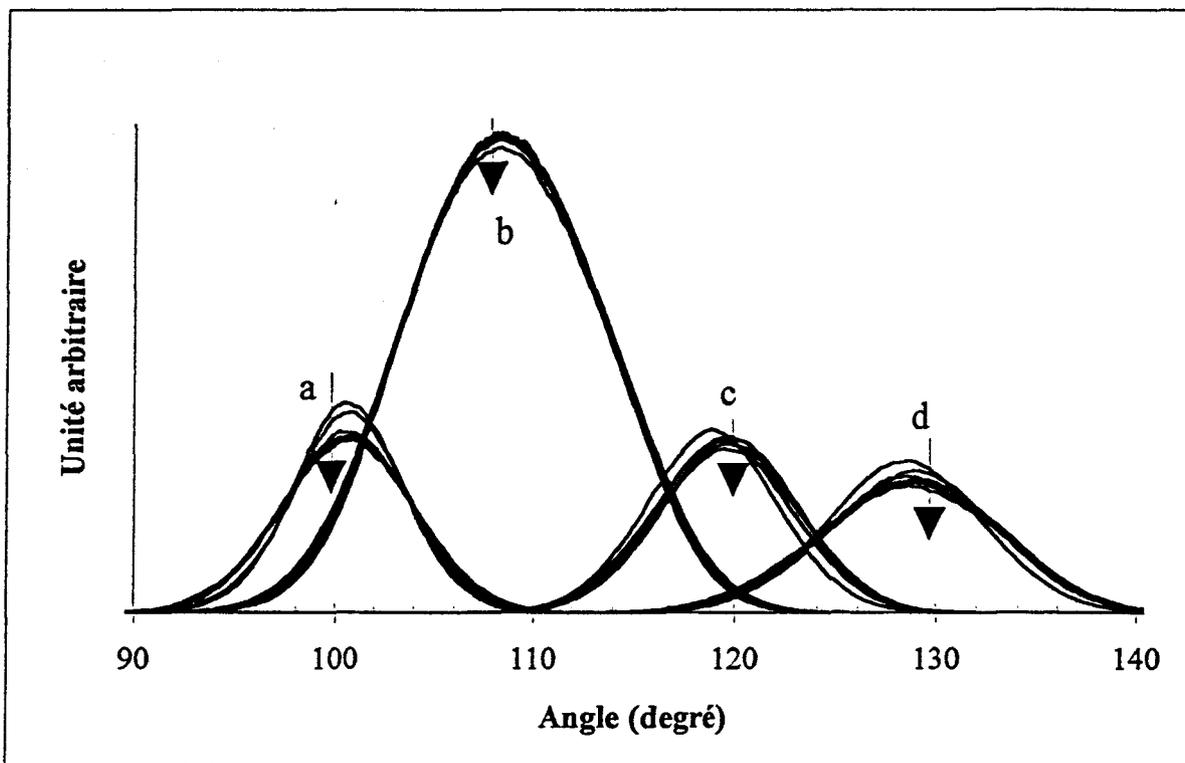


Figure 8 : Distribution des angles Cl-P-Cl (a), N-P-Cl (b), N-P-N (c) et P-N-P (d) du modèle B étiré.

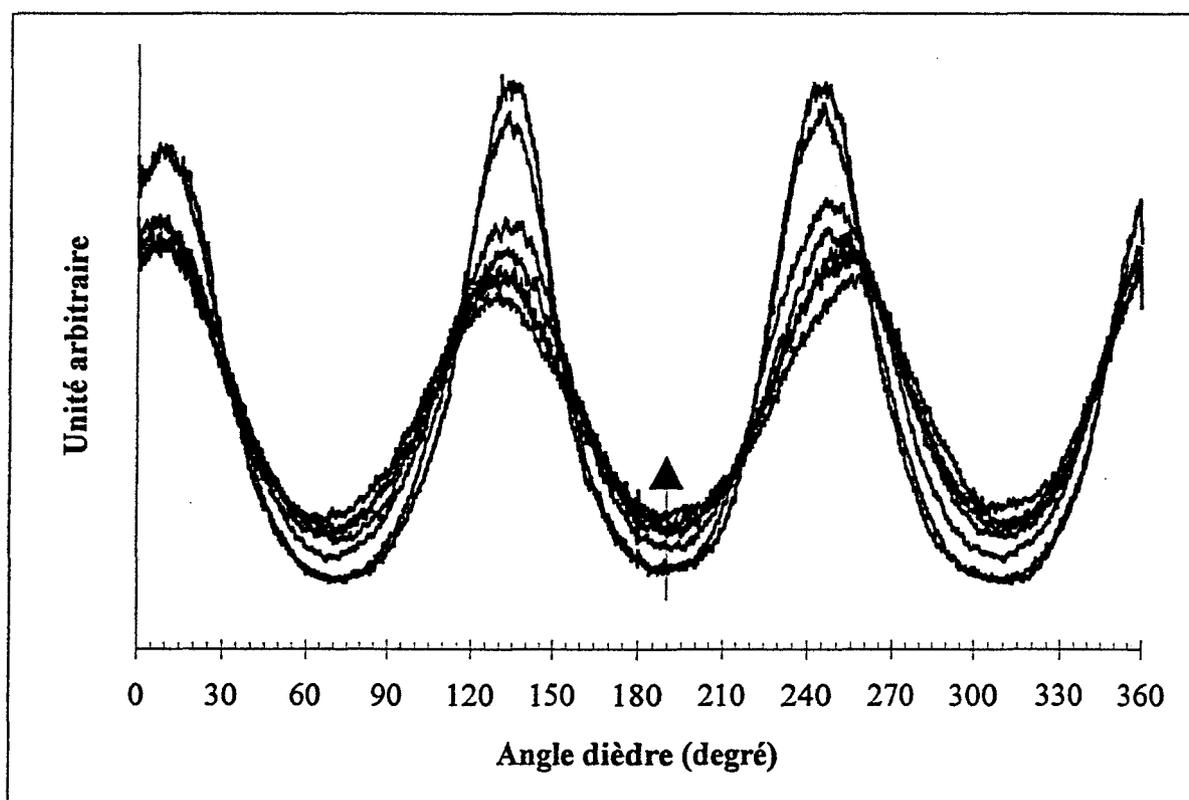


Figure 9 : Distribution des angles dièdres du modèle B étiré.

La distribution des longueurs de liaison P-Cl ne se modifie qu'à partir de 3,6% d'étirement. La distribution des angles plans devient plus larges. Les valeurs moyennes des angles N-P-Cl et Cl-P-Cl ne varient pas tandis que celles des angles N-P-N et P-N-P augmentent légèrement de l'ordre de deux degrés pour 7% de traction. En ce qui concerne les angles dièdres, leur distribution, qui s'affine entre 0,0 et 1,4%, s'élargit de plus en plus par la suite. La distribution connaît un saut entre 1,4 et 2,8% d'étirement. La probabilité de passage d'une conformation à l'autre augmente (il y a un nombre plus important d'angle en opposition de la valeur d'équilibre). La fluctuation autour de la valeur d'équilibre est de plus grande amplitude. De même le nombre d'angles de torsion en dehors de la valeur d'équilibre augmente comme le traduit la figure 9. Les effets de l'étirement sur les distributions des longueurs de liaisons P-N et des angles dièdres sont inverses entre 0,0 et 1,4% et pour des tractions plus importantes.

Ces différences de structure du polymère se traduisent sur le spectres de vibration par des déplacements et des élargissements de bandes. Les spectres infrarouge et Raman des polymères pour les diverses élongations sont présentés dans les figures 10 et 11.

Dans la région $1400-1200\text{ cm}^{-1}$ du spectre infrarouge correspondant aux modes d'élongation des liaisons P-N, des modifications du motif n'apparaissent qu'après 4% d'étirement c'est à dire après le saut dans la distribution des longueurs de liaison P-N. Avant 4% d'étirement on observe seulement des variations de l'intensité relative des deux bandes. Au delà de cette limite la bande correspondant à l'élongation symétrique s'élargit et décroît en intensité pour disparaître à 7% d'étirement. Les intensités relatives de ces bandes par rapport aux celles des autres bandes du spectre décroissent avec l'augmentation de la traction. Dans cette même région du spectre Raman on observe un comportement semblable. Mais ces modifications sont perceptibles avec une traction plus faible par le dédoublement de la bande correspondant aux vibrations d'élongation asymétrique des liaisons P-N. Comme dans le spectre infrarouge, l'intensité des bandes diminuent.

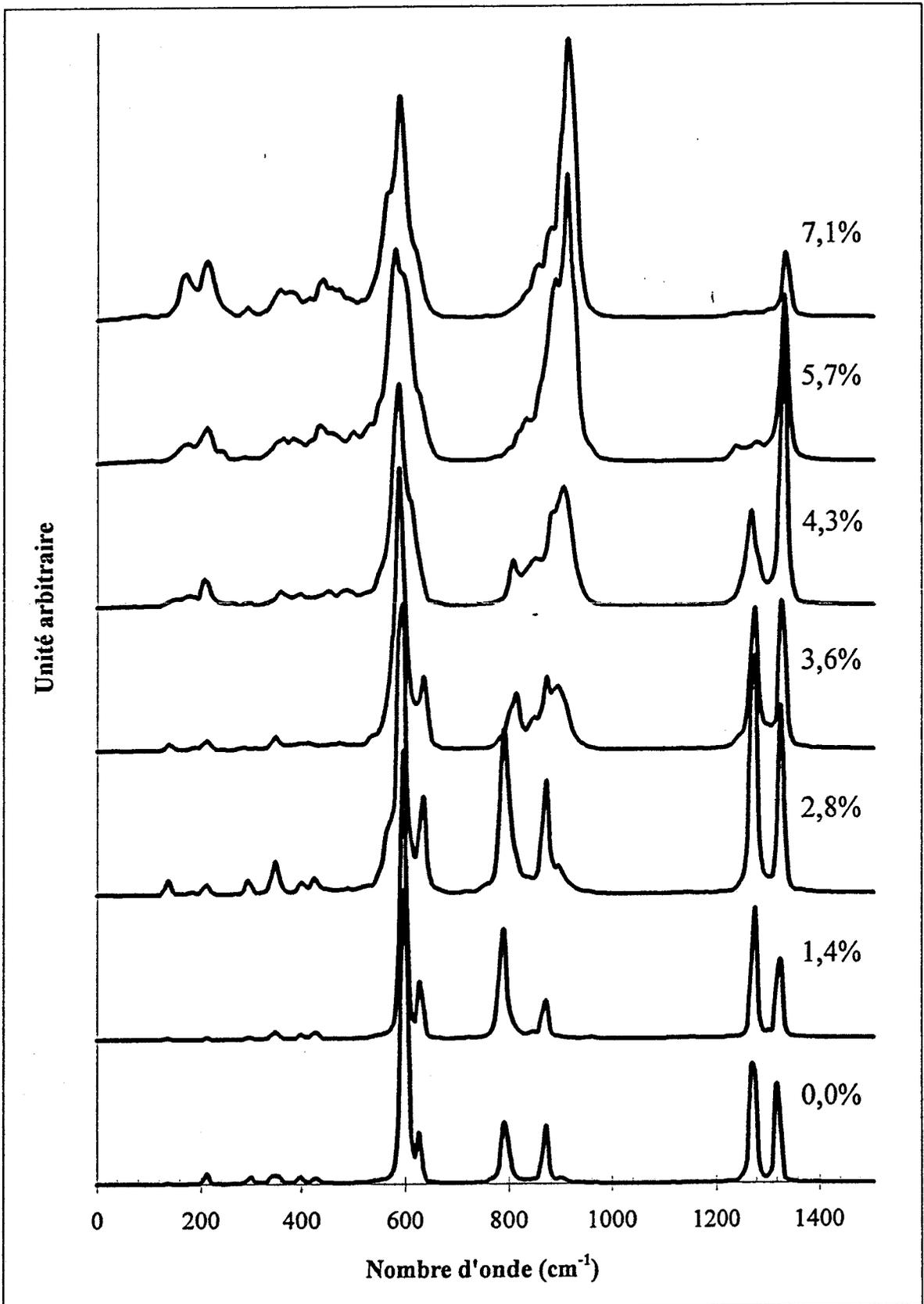


Figure 10 : Spectres infrarouges du modèle B étiré.

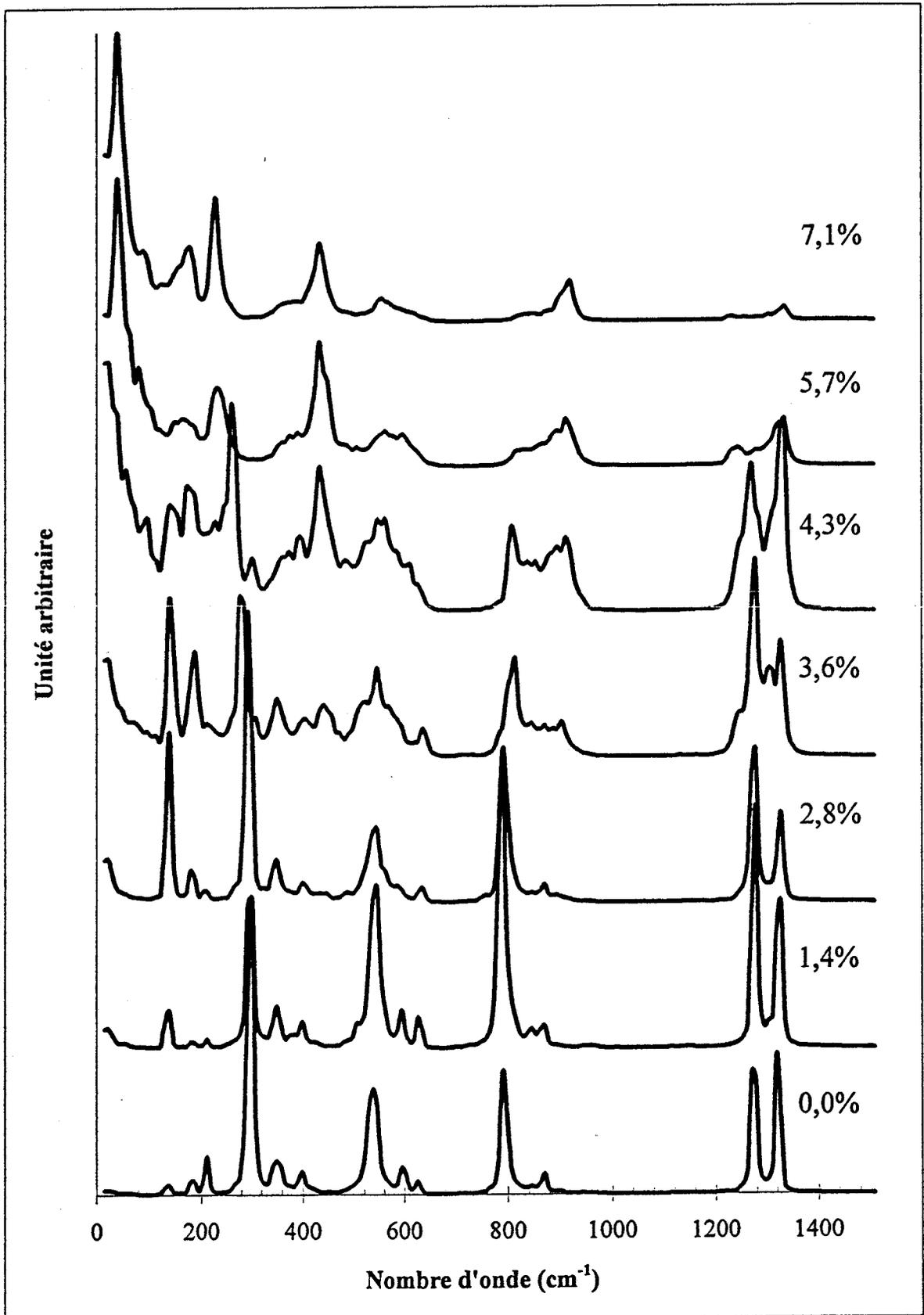


Figure 11 : Spectres Raman du modèle B étiré.

La région 900-750 cm^{-1} ne se modifie que pour une traction correspondant à 3,6% de la longueur totale. Globalement les spectres infrarouge et Raman ont le même comportement. La bande à 880 cm^{-1} s'élargit et sa structure devient complexe. Cette bande se déplace de 880 cm^{-1} à 930 cm^{-1} entre 2,8 et 7,1 % d'élongation. De même la bande à 700 cm^{-1} se déplace vers les hautes fréquences. A fortes contraintes son intensité devient très faible.

Dans le spectre infrarouge, la bande se situant à 580 cm^{-1} se déplace vers les basses fréquences à partir de 3,6% d'étirement pour n'être plus discernable de la bande à 530 cm^{-1} . Cette bande recevant des contributions des liaisons P-Cl devient très large et d'une structure complexe. Elle se déplace vers les basses fréquences dès 3,6% d'étirement c'est à dire au moment où la distribution des longueurs de liaison P-Cl se modifie. Dans le spectre Raman la bande à 550 cm^{-1} s'élargit dès 2,8 % d'élongation et absorbe les bandes de fréquence proche après 4,3% d'étirement. Il est intéressant de noter qu'une bande absente à élongation nulle fait son apparition à 425 cm^{-1} dès 3,6% d'étirement. Des bandes de basses fréquences correspondant aux modes de vibration de grande amplitude du squelette et aux torsions apparaissent. Cette région voit d'importants changements d'intensités relatives des différentes bandes accompagnés de déplacements en fréquences. Ainsi une bande qui se trouvait à 310 cm^{-1} dans le spectre Raman se déplace à 220 cm^{-1} avec 7,1% d'étirement, et la bande à 150 cm^{-1} d'intensité quasi nulle devient intense entre 2,8 et 3,6 % d'élongation avant de disparaître à 7,1%. En dessous de 100 cm^{-1} le spectre Raman qui était plat hors étirement présente une bande de très forte intensité à 40 cm^{-1} à partir de 4,3% d'élongation. Ces modifications sont à rapprocher des changements de l'aspect de la distribution des angles dièdres.

Comme on le voit, les changements survenus sur les spectres lors de la contrainte du polymère peuvent être rapprochés des modifications de structure. En particulier, les variations des longueurs de liaisons et des valeurs des angles dièdres peuvent être facilement reliées aux

modifications des spectres. Les bandes n'étant pas clairement attribuables à un type de variation d'angle, il est difficile de rapprocher les légères modifications des distributions aux changements dans les spectres. Le polyéthylène [11-15] sous tension a été étudié en utilisant la spectroscopie de vibration. Les modifications de ces spectres lors de la traction des polymères sont des déplacements ainsi que des élargissements de bandes tout comme dans nos simulation. Ces déplacements pour des contraintes consécutives à l'application d'une force de 2 GPa sont d'une dizaine de cm^{-1} ce qui correspond à la précision de notre calcul. De plus ces déplacements sont observés dans la région correspondant aux vibrations des liaisons formant le squelette. Dans notre calcul les bandes entre 700 et 1400 cm^{-1} correspondant aux vibrations des liaisons P-N ne se déplacent pas. Ces études macroscopiques sont dans l'état actuel difficilement comparables à nos calculs moléculaires qui sont quantifiés au niveau microscopique.

REFERENCE :

- [1] Ph. Potin and R. de Jaeger, *Eur. Polym. J.*, 1991, **27**, 341
- [2] H.R. Allcock, R.A. Arcus and E.G. Stroh, *Macromol.*, 1980, **13**, 919
- [3] M.M. Coleman, J. Zarian and P.C. Painter, *Applied Spectrosc.*, 1982, **36**, 277
- [4] T.R. Manley and D.A. Williams, *Polymer*, 1969, **10**, 307
- [5] E. Giglio, F. Rompa and A. Ripamonti, *J. Polym. Sci.*, 1962, **101**, 293
- [6] Y. Chatani and K. Yatsuyanagi, *Macromol.*, 1987, **20**, 1042
- [7] D. Bougeard, C. Brémard, R. de Jaeger and Y. Lemmouchi, *Spectrochim. Acta*, 1993, **49**, 199
- [8] D. Bougeard, C. Brémard, R. de Jaeger and Y. Lemmouchi, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 8850
- [9] D. Bougeard, C. Brémard, R. de Jaeger and Y. Lemmouchi, *Macromol. Chem. Phys.*, 1994, **195**, 105
- [10] A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard III, W.M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10024
- [11] U. Hoffmann, P. Pfeifer, S. Okretic, N. Völk, M. Zakedi and H.W Siesler, *Applied Spectrosc.*, 1993, **47**, 1531
- [12] R.P. Wool, R.S. Bretzloff, B.Y. Li, C.H. Wang and R.H. Boyd, *J. Polym. Sci., Part. B Polym. Phys.*, 1986, **24**, 1039
- [13] M.C.P. van Eijk, P.J.R. Leblans, R.J. Meier and B.J. Kip, *J. Mat. Sci. Lett.*, 1992, **9**, 4
- [14] K. Prasad and D.T. Grubb, *J. Polym. Sci., Part. B Polym. Phys.*, 1989, **27**, 381
- [15] R.P. Wool, *Polym. Eng.*, 1980, **20**, 805

L'application des techniques de dynamique moléculaire a permis de simuler les spectres de vibration de systèmes polymériques simples constitués par des polymères en chaîne linéaire.

Les propriétés vibrationnelles de ces polymères ont été reproduites avec un assez bon accord en ce qui concerne les fréquences de vibration et leur intensité. La qualité de ces spectres devrait être améliorée par l'introduction d'un calcul plus complet des intensités infrarouge et Raman.

Comme l'a montré notre étude sur le polydichlorophosphazène, la structure du polymère (notamment la conformation de la chaîne) choisie pour les simulations a une grande importance dans la qualité de la reproduction des spectres expérimentaux.

L'étude de l'influence sur les spectres de vibration de contraintes longitudinales appliquées à un polymère a montré que la dynamique moléculaire est capable de rendre compte des phénomènes observés expérimentalement tels que des déplacements et des élargissements de bandes des spectres de vibration. Cependant la mise en relation des résultats d'étude de contrainte au niveau macroscopique avec ceux obtenus par notre étude est difficile et devra être approfondie.

Enfin nous avons simulé des copolymères de polytétrafluoroéthylène et de polyhexafluoropropylène. Cette étude au stade de la faisabilité devrait pouvoir faciliter l'interprétation des spectres de copolymères et peut-être permettre une quantification de population des deux types d'unités de base dans un copolymère.

CONCLUSION

Les matériaux et parmi eux les aluminosilicates microporeux et des polymères étudiés dans ce travail sont des composés ayant une structure complexe. La caractérisation et l'étude microscopique de la dynamique de ces systèmes sont nécessaires afin de mieux comprendre leurs propriétés. Parmi les méthodes expérimentales qui permettent ces études, la spectroscopie de vibration est souvent utilisée. Cependant ces structures complexes et les désordres qu'elles contiennent rendent difficile l'interprétation de leurs spectres de vibration.

Afin de faciliter ces interprétations, l'outil informatique est utilisé pour simuler les spectres infrarouge et Raman de ces systèmes. Les techniques de dynamique moléculaire donnent accès à la dynamique de ces systèmes moléculaires avec un formalisme relativement simple à mettre en oeuvre. Les particules du système sont soumis à des potentiels intramoléculaire et intermoléculaire. A partir de la relation fondamentale de la dynamique les trajectoires de tous les atomes sont calculées. Par des traitements statistiques des données, ces techniques permettent le calcul des propriétés vibrationnelles des matériaux en plus de leurs données structurales.

Les spectres infrarouge et Raman sont obtenus à partir des positions et des vitesses des atomes au cours de la simulation. Pour le spectre infrarouge, nous utilisons la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire qui est calculé avec les charges portées par les atomes. Le spectre Raman est calculé par la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation du tenseur de la polarisabilité du système. Les valeurs de ce tenseur sont calculés sur la somme sur toutes les liaisons du système et pour chaque liaison nous ne prenons en compte que la partie longitudinale. Comme les positions des cations sont calculées à partir d'interactions non liés, les cations ne sont pas pris en compte par ce calcul.

Les modèles utilisés ont été appliqués à des systèmes simples des deux familles de matériaux étudiés : des zéolithes, des molécules adsorbées dans les zéolithes et des polymères linéaires.

Dans la première partie de cette étude nous nous sommes intéressés aux zéolithes et plus particulièrement à deux éléments de cette famille constitués de différents empilements de blocs sodalite : la faujasite cubique ou zéolithe Y et la faujasite hexagonale ou zéolithe EMT.

Pour compléter une étude précédente sur la forme purement silicique, la faujasite cubique a été simulée avec des rapports Si/Al de 21 à 1,8. Ces zéolithes peuvent être rassemblées en deux séries contenant respectivement des cations sodium et potassium.

Les spectres de vibration calculés de ces deux zéolithes sont en bon accord avec les spectres expérimentaux tant au point de vue des fréquences de vibration que de l'intensité des bandes.

L'influence sur les spectres de vibrations de l'augmentation du nombre d'atome d'aluminium par maille de faujasite cubique a été étudiée. Les élargissements et les déplacements de bandes observés expérimentalement sont reproduits dans les spectres infrarouge et Raman calculés. Cependant le dédoublement des bandes à 300 et 500 cm^{-1} du spectre Raman n'apparaît pas dans nos calculs à cause de la structure trop simple du champ de force constitué de six paramètres.

Dans la région de basses fréquences, comme dans la zéolithe A, il n'est pas possible d'attribuer les bandes aux vibrations de cations dans un site donné : Les vibrations des cations de tous les sites participent à toutes les bandes. Il faut cependant remarquer que les densités d'état vibrationnel des cations dans un environnement similaire, comme les sites I et I' des faujasites cubiques, ont des profils de bande de mêmes types. Les cations des faujasites cubiques et hexagonales dans des sites équivalents ont des fréquences de vibration semblables.

L'influence de la nature du cation a pu être mise en évidence : dans les spectres infrarouge lointain calculés comme expérimentaux, on observe un déplacement des bandes vers les basses fréquences.

Dans l'étude de la faujasite hexagonale, les formes silicique, sodique et potassique de la zéolithe ont été simulées. Ces calculs ont permis de comparer les spectres de vibration des faujasites cubiques et hexagonales. Les différences spectrales entre les zéolithes Y et EMT sont reproduites qualitativement.

L'arrangement hexagonal des blocs sodalite délimite deux types de cages séparées par deux types de fenêtres. Ces dernières, dont une est circulaire et l'autre elliptique, ont des comportements différents avec la présence d'un cation. La dynamique des fenêtres de la zéolithe EMT a été étudiée. Nous avons pu établir que, bien que les cations ne soient pas situés dans les fenêtres, leur présence et leur nature ont tous deux une influence sur les dimensions de ces fenêtres et donc sur la diffusion des molécules à travers celles-ci. La présence de cation dans la structure a tendance à agrandir la fenêtre circulaire et aplatir la fenêtre elliptique. Lorsque le cation est plus lourd et plus gros, l'effet s'inverse.

Les techniques de dynamique moléculaire ^{DMC} a été appliquées, dans une deuxième partie, à des molécules adsorbées dans le réseau de silicate poreux afin d'étudier l'influence du milieu sur le comportement des molécules.

Les spectres de vibration de ces molécules adsorbées dans des zéolithes purement siliciques ont été calculés et reproduisent les élargissements de bande observés expérimentalement.

En plus de cette étude vibrationnelle correspondant aux temps courts (femtoseconde), nous avons pu observer la dynamique d'une série d'hydrocarbures adsorbés dans les canaux de la silicalite sur des temps longs à l'échelle de la picoseconde ce qui donne accès aux phénomènes de diffusion.

Pour étudier ces problèmes de diffusion nous avons simulé une série d'hydrocarbures (méthane, éthane, propane, éthène et éthyne) dans la silicalite. Ces molécules représentent une diversité de géométrie dont nous avons étudié l'influence.

Ainsi le type de canal (droit ou sinusoïdal) dans le quel se déroule les mouvements des molécules a une grande influence sur les vitesses de diffusion des molécules à travers le réseau. De même la longueur et l'encombrement des molécules limitent la diffusion. Les constantes de diffusion calculées sont comparables à celles qui sont mesurées expérimentalement.

Le dodecasil 3C est constitué d'un empilement de deux types de cages de différentes tailles. La simulation de molécules de méthane dans les deux types de cages du dodecasil 3C a permis d'étudier l'influence de la grandeur de la cage sur les propriétés vibrationnelles. Plus particulièrement les molécules de méthane ont été localisées dans chacune des cages. Alors que les molécules adsorbées dans les petites cages ^{NK} restent au centre de la cage, les centres de masse des molécules dans les grandes cages restent à la surface d'une sphère de rayon 0,8 Å. Les mouvements de basses fréquences des molécules dans les cages ont été caractérisés.

Nous avons étudié l'influence de la présence d'atome d'aluminium et de cations dans la structure de la zéolithe. Les phénomènes tels que l'apparition dans les spectres infrarouge de bandes interdites par symétrie ou l'éclatement de bande n'ont pu être simulés. L'utilisation de charges de valeurs variables pendant la simulation permettra de résoudre ce problème.

Enfin en troisième lieu, la dynamique moléculaire a été appliquée à la simulation de spectres de vibration de polymères en chaîne linéaire tel que le polyéthylène et le polytétrafluoroéthylène dans une étude de faisabilité. Ces simulations ont montré la possibilité de simuler de tels systèmes, bien que le potentiel et les paramètres pour les calculs des intensités puissent être améliorés.

Le polydichlorophosphazène a donné lieu à une étude de l'influence de la conformation sur les spectres de vibration. Cette influence est aussi importante sur l'aspect des spectres que le champs de force.

Ce polymère sous tension a été étudié afin d'observer l'influence de cette contrainte sur les spectres de vibration. Les modifications sont principalement des déplacements de bandes et des modifications de leur intensité qui peuvent être mis en relations avec les changements de conformation. Nos spectres calculés sont qualitativement en accord avec les spectres expérimentaux.

La dynamique moléculaire a montré son efficacité à reproduire les comportements des matériaux sur des temps courts tels que leurs spectres de vibration et sur des temps plus longs tel que la diffusion.

Ces résultats sont satisfaisant. Un potentiel plus précis pour le réseau des zéolithes et plus de paramètres dans le calcul des intensités des spectres devraient améliorer de façon sensible la qualité des résultats. Mais déjà dans la situation présente, cette étude montre que la reproduction de phénomènes expérimentaux à différentes échelles de temps est un bon test pour le potentiel permettant d'avoir accès aux mouvements microscopiques (respirations de fenêtres, dynamique des cations, diffusion de molécules, conformation des polymères).

SUMMARY

Materials and among them the microporous aluminosilicates and polymers studied in this work are compounds with a complex structure. The characterization and the dynamical microscopic study of these systems is necessary in order to have a better understanding of their properties. Among the experimental techniques which allow this study, vibrational spectroscopy is often used. However these complicated structures and the disorder, they contain, render the interpretation of their vibrational spectra very difficult.

As a help to assignment, computer programs can be used to simulate the infrared and Raman spectra of these systems. Molecular dynamic techniques describes to the dynamical behavior of molecular systems with a simple formalism. The atoms of the studied system are submitted to intramolecular and intermolecular potentials and the trajectories of all particles are calculated using classical mechanics. Following statistical treatments allow the calculation of vibrational properties and structural data of the materials.

The infrared and Raman spectra are obtained from the positions and velocities of all particles during the simulation. For the calculation of the infrared spectrum, we use the Fourier transform of the autocorrelation function of the dipole moment which is calculated with the charges of the atoms. The Raman spectra is calculated by the Fourier transform of the autocorrelation function of the polarisability tensor of the system. The components are calculated as a sum over all bonds in the system and for each bond only the longitudinal component is considered. As only non bonded interactions fix their positions, cations cannot be included in this calculation.

These methods had been applied to simple systems of two kinds of compounds : zeolites, adsorbed molecules in zeolites and chain polymers.

In the first part, we have studied two zeolites built up from sodalite cages : the cubic faujasite or zeolite Y and the hexagonal faujasite or zeolite EMT.

In order to supplement a previous study on purely silicic zeolites and to follow the influence of aluminium presence on the spectra, cubic faujasite has been calculated with different ratio Si/Al between 21 and 1.8. These zeolites can be ordered into two series with sodium and potassium cations, respectively.

The calculated vibrational spectra of these two series of zeolites are in good agreement with the experimental spectra: the vibrational frequencies as well as the intensities of the bands are well reproduced.

The influence on the vibrational spectra of the increase of aluminium in the structure of the cubic faujasite had been studied. The band broadening and shifts experimentally observed are reproduced in the calculated infrared and Raman spectra. However bands splittings at 300 and 500 cm^{-1} in the Raman spectrum are not reproduced by our calculation probably because of the too simple structure of the force field which contains only six parameters.

In the low frequency region, as in zeolite A, it is not possible to assign one particular band to one specific site. All cations take part in all vibrations. But the density of vibrational states shows that cations in similar environment have similar spectra : cations in sites I and I' of cubic faujasites have nearly identical spectra. A cation in corresponding sites of cubic and hexagonal faujasites also have similar spectra.

The influence of the nature of the cation have been reproduced : in calculated and experimental far-infrared spectra we can observe a shift to low frequencies.

In the study of the hexagonal faujasite, we have calculated the silicic, sodic et potassic compounds. These calculations have been used to compare the vibrational spectra of cubic and

hexagonal faujasites. The small experimental spectral differences between Y and EMT zeolites caused by the different packing of the sodalite cages are reproduced.

The hexagonal order of the sodalite blocs defined two kinds of cages and two kinds of windows. The behaviors of circular and elliptic windows in presence of a cation are different. A dynamical study of the opening of the windows have been done. Although the cations are not located in the windows, their nature and their presence have an influence on the size of the window and therefore on the diffusion processes. When light cations are included in the structure the circular windows become larger and the elliptic ones flater. With heavy cations the influence is inverted.

The molecular dynamical techniques have been applied, in a second part, to systems composed of molecules adsorbed in the framework of zeolite in order to study the influence of the environment on the behavior of molecules.

The vibrational spectra of adsorbed molecules in purely silicic zeolites have been calculated and reproduces the experimental broadening and shifts of bands observed.

With this vibrational study corresponding to short time processes (femtoseconde), we have observed the dynamical properties of a serie of hydrocarbons adsorbed in the chanel network of the silicalite on the picoseconde time scale in order to study the diffusional processes.

In order to study the diffusional behavior, we have done simulations on a serie of hydrocarbons (methane, ethane, propane, ethene et ethyne) in the silicalite network. These molecules have different geometries and sizes so that it was possible to study the influence of these parameters on diffusion.

The kind of canal (straight or sinusoidal) in which the molecules move has a great importance on the velocity of the motion through the network. The length and the size of molecules limit the diffusion. The observed and calculated of diffusion constants are in the same range.

Dodecasil 3C is composed of two kinds of cavities with different inner size. The simulation of the methane molecules in both kinds of cage in the dodecasil 3C permits the study of the influence of the size of the cage on the vibrational properties. The methane molecules were localized in both cage types. The methane molecules in small cages stay in the center of the cage; on the contrary for methane molecules in large cages the centers of mass turn on a sphere of radius 0.8 Å. The low frequency motions in both cages have been characterized.

We also have studied the influence of the presence of aluminium atoms and of cations in the framework of zeolites. Phenomena like the appearance of forbidden bands by symmetry in the infrared spectra or the splitting of a band could not be reproduced. The use of variable charges during the simulation should permit to solve these problems.

In the third part, molecular dynamical techniques have been applied to the simulation of the vibrational spectra of chain polymers: polyethylene and polytetrafluoroethylene. These simulations have shown the possibility to model this kind of systems although the potential and the parameters for the intensity calculation could be improved.

For polydichlorophosphazene we have studied the influence of the conformation on the vibrational spectra. It turn out that the conformation of the polymer is as important as the force field for the determination of the spectra.

This polymer has also been studied under a longitudinal constraint in order to study the influence of this constraint on its vibrational spectra. The main differences calculated are some frequency shifts and some modification of the relative intensities which are correlated to variations of the conformation and which are in qualitative agreement with the experimental data obtained for other system.

Molecular dynamical techniques have shown their efficiency to reproduce the behavior of materials in short-time process like vibrational spectra and in long-time processes like diffusional phenomena.

The results are satisfactory. A more precise potential for the zeolite framework (interaction force constant) and more parameters for the calculation of the intensities of the vibrational spectra will lead to an improvement of the calculated spectra. But already in the present situation this study indicates that the consideration of the observed data in different time scales enables a good test of the potential permitting a valuable insight into the microscopic processes in materials (window fluctuation, cation dynamics, molecular diffusion, polymer conformation).

