Institutional Repository - Research Portal
Dépôt Institutionnel - Portail de la Recherche
researchportal.unamur.be
University of Namur

THESIS / THÈSE

DOCTEUR EN SCIENCES

Etude théorique de la structure et de l'activité catalytique des zéolithes

Galet, Pascal

Award date:
1996

Awarding institution:
Universite de Namur

Link to publication

General rights
Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy
If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Download date: 02. May. 2026

Namur

Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix

Faculté des Sciences

Laboratoire de Chimie Théorique Appliquée

ETUDE THEORIQUE DE LA STRUCTURE ET DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE DES ZEOLITHES.

Dissertation présentée pour
l'obtention du grade de
Docteur en Sciences

Pascal Galet

-1996-

TABLE DES MATIÈRES

OBJECTIFS GÉNÉRAUX 7

CHAPITRE I GÉNÉRALITÉS 9

Sommaire 9

I.1 DESCRIPTION DES ZÉOLITHES 9

I.1.1 Définition des zéolithes 9
I.1.2 Structure des zéolithes 10
I.1.3 Propriétés remarquables et utilisation des zéolithes 12
I.1.4 Propriétés de diffusion dans les zéolithes 13

I.2 CANEVAS GÉNÉRAL DE CE TRAVAIL 15

I.2.1 Introduction 15
I.2.2 Détermination de l'énergie d'interaction 15
I.2.3 Formulation quantique de l'énergie d'interaction 16
I.2.4 Formulations analytiques du potentiel d'interaction 18
I.2.5 Représentation des zéolithes 19
I.2.6 Conclusion 20

I.3 INTRODUCTION A LA CHIMIE QUANTIQUE 21

I.3.1 Introduction 21
I.3.2 Méthode Hartree-Fock 21

a. L'équation de Schrödinger 21
b. Approximation de Born-Oppenheimer 22
c. Le Modèle Indépendant (MI) 23
d. Approximation de Hartree-Fock 25
e. Méthode LCAO de Roothaan 27
f. Base de fonctions 30
g. Bases de fonctions atomiques utilisées 32

I.3.3 Propriétés Physiques Calculées 34

a. L'énergie totale 34
b. Les charges atomiques nettes 34
c. Le moment dipolaire 36

I.3.4 Déficience de la méthode Hartree-Fock: correction de la corrélation électronique. 36

a. Energie de corrélation déterminée par l'interaction de configuration 37
b. Energie de corrélation déterminée par la méthode de coupled-cluster 39
c. Energie de corrélation déterminée par la méthode de perturbation 40

I.3.5 Précision technique 43

I.3.6 Conclusion 43

I.4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE II DESCRIPTION MOLÉCULAIRE DES ZÉOLITHES 47

Sommaire 47

II.1 INTRODUCTION 47

II.2 NATURE DU MODÈLE DE LA ZÉOLITHE 49

II.2.1 Introduction 49

II.2.2 Critère de sélection du modèle de la zéolithe 49

II.2.3 Traitement ionique du réseau zéolithique 51

II.2.4 Traitement covalent du réseau zéolithique 54

a. Introduction 54
b. Schéma de l'atome fractionné dans la représentation moléculaire 54
c. Saturation du modèle moléculaire par des atomes d'hydrogène 55
d. Limitations des modèles moléculaires 56
e. Utilités des modèles moléculaires: optimisation de géométrie 57
f. Nécessité de corriger l'absence des forces électrostatiques 59

II.2.5 Propriétés des zéolithes calculées dans l'approche moléculaire 61

a. Introduction 61
b. Détermination de la distribution des atomes d'aluminium 62

c. Détermination des propriétés des sites acides 65

II.2.5 Conclusion 71.

II.3 DESCRIPTION DE LA ZÉOLITHE GISMONDINE 73

II.3.1 Généralités 73
II.3.2 Représentation moléculaire de la gismondine. 76

II.4 METHODOLOGIE DE LA DETERMINATION DES FORCES INTERMOLECULAIRES 80

II.4.1 Introduction 80
II.4.2 Caractéristiques des forces de van der waals 80
II.4.3 Détermination théoriques des forces de van der waals 81
II.4.4 Correction de l'erreur de superposition de base 83
II.4.5 Conclusion 85

II.5 QUALITÉ DU TRAITEMENT HARTREE-FOCK APPLIQUÉ AUX MODELES MOLECULAIRES. 86

II.5.1 Introduction 86
II.5.2 Méthodologie 86
II.5.3 Evolution du potentiel électrostatique 86
II.5.4 Evolution de la densité électronique 98
II.5.5 Evolution de l'acidité 105

a. Influence de la taille des modèles et de la base de fonctions atomiques 105
b. Correction de l'extension de base 108
c. Correction de la corrélation électronique 110

II.5.6 Conclusion 119

II.6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 120

CHAPITRE III DESCRIPTION PERIODIQUE DES ZÉOLITHES 126

Sommaire 126

III.1 INTRODUCTION 126

III.2. MÉTHODE HARTREE-FOCK EN PHYSIQUE DE L'ÉTAT SOLIDE 127

III.2.1 Principales caractéristiques 127

a. Le réseau cristallin direct 127
b. Le réseau cristallin réciproque 127
c. Formulation des équations fondamentales dans l'espace réciproque 128
d. Formulations des équations fondamentales dans l'espace directe 129
e. Calcul de l'énergie totale 131
f. Calcul des charges atomiques nettes 131

III.2.2 Troncature des sommes de réseaux 132

a. Termes de répulsion électron-électron et d'attraction électron-noyau 133
b. Terme d'échange 136

III.2.3 Intégration dans l'espace réciproque 137
III.2.4 Synthèse sur le programme CRYSTAL92 138

III.3 PRECISIONS TECHNIQUES 139

III.3.1 Introduction 139
III.3.2 Problème de convergence dans le processus itératif SCF 139
III.3.3 Choix de la base de fonctions atomiques 141
III.3.4 Optimisation de la base de fonctions atomiques double zeta de valence 6-21G 142

III.4 DESCRIPTION DU RESEAU PERIODIQUE DE LA GISMONDINE 144

III.5 CALCUL DE L'ENERGIE D'INTERACTION 145

III.6 INFLUENCE DES APPROXIMATIONS DANS LA METHODE LCAO-CO-SCF. 146

III.6.1. Introduction 146

III.6.2. Le seuil de recouvrement pour le calcul des intégrales de coulomb Sc et les intégrales d'échanges Sex. 148

III.6.3. Couplage entre le seuil de penetration pour les intégrales de coulomb t_m et l'ordre de l'expansion multipolaire. 149

III.6.4. Influence de l'ordre de l'expansion multipolaire sur l'énergie d'interaction. 150

III.6.5. Le seuil de pseudo-recouvrement P_g et P_h pour les sommes sur g et h sur les intégrales d'échange. 152

III.6.6. Interpolation et intégration dans l'espace réciproque. 154

III.6.7 Conclusion. 156

III.7 COMPARAISON ENTRE LES DESCRIPTIONS MOLÉCULAIRE ET PÉRIODIQUE DE L'INTERACTION DES MOLÉCULES ADSORBÉES DANS LA ZÉOLITHE GISMONDINE. 157

III.7.1 Introduction. 157

III.7.2 Calcul de l'énergie d'interaction 157

III.7.3 Calcul de la correction de superposition de base 158

III.7.4 Calcul de la correction de la corrélation électronique 161

III.7.5 Influence de la taille de la base de fonctions atomiques sur l'énergie d'interaction 165

III.7.6 Influence de la taille des modèles sur l'énergie d'interaction 168

III.7.7 Comparaison de l'énergie d'interaction calculée avec la méthode Hartree-Fock et l'expérience. 170

III.7.8 Comparaison avec des composantes classiques de l'énergie d'interaction. 173

III.7.9 Conclusion. 176

III.8 INFLUENCE DU TRAITEMENT PÉRIODIQUE DANS L'ANALYSE DES PROPRIÉTÉS DE LA ZÉOLITHE GISMONDINE 177

III.8.1 Introduction 177

III.8.2 Influence du traitement périodique sur l'acidité 177

III.8.3 Influence du traitement périodique sur l'interaction entre la gismondine et une molécule d'eau 178

a. Densité électronique 178

b. Energie d'interaction 187

III.8.4 Conclusion 191

III.9 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 192

IV CONLUSIONS ET PERSPECTIVES 195

OBJECTIFS GENERAUX

Catalyseurs efficaces et d'une grande souplesse, les zéolithes participent de plus en plus au développement et à la mise en oeuvre d'une grande variété de nouveaux procédés de l'industrie du pétrole, de la pétrochimie, et de la chimie fine.

Il est certain que le développement des techniques physico-chimiques a contribué largement ces dernières années à leur caractérisation et à une meilleure connaissance de leurs comportements physico-chimique et catalytique. C'est un des éléments majeurs du rayonnement accru dont bénéficient actuellement les zéolithes. Plus de 200 structures distinctes sont synthétisées à ce jour.

Certes, il n'est pas utopique de songer à améliorer encore ces divers matériaux dont les applications industrielles ne cessent de se multiplier et de se diversifier. Des efforts considérables restent, cependant, à réaliser pour améliorer leurs performances et pour optimiser leur spécificité afin qu'elles soient mieux adaptées à une utilisation bien déterminée. La nature des zéolithes permet, en effet, d'imaginer et ensuite de réaliser par voie de synthèse, les modifications susceptibles de les rendre plus performantes encore.

Dans ce contexte, une analyse théorique présente un intérêt tout particulier car, par ses prédictions spécifiques, elle permet d'éviter bon nombre de manipulations coûteuses et peut guider la synthèse ou la transformation vers des voies plus prometteuses.

Notre travail s'incrit directement dans cette voie : à travers un formalisme théorique, nous espérons pouvoir aider à la compréhension du comportement catalytique singulier des zéolithes, à l'échelle atomique et électronique, en relation directe avec des données expérimentales.

Dans cette optique, différentes voies s'offrent à nous. Nous pouvons soit utiliser les procédés de la chimie quantique pour atteindre des informations sur les systèmes isolés au niveau microscopique, soit recourir à la mécanique statistique pour calculer les variables thermodynamiques qui caractérisent l'état macroscopique des systèmes chimiques et leur équilibre : ces quantités sont dépendantes des comportements des systèmes en interaction, et sont fondamentalement régies par la mécanique quantique.

Dans le premier chapitre, nous présentons succintement les zéolithes qui sont analysées au cours de ce travail, le canevas général de ce travail, les principes de base du formalisme quantique utilisé.

Le chapitre II s'attache à cerner, via le calcul de l'état fondamental de modèles simples du réseau zéolithique, différentes propriétés électroniques et catalytiques qui peuvent être évaluées au niveau quantique. Nous précisons, ensuite, les problèmes rencontrés dans la description moléculaire des réseaux zéolithiques.

Dans le chapitre III, nous présentons les divers essais entrepris afin de corriger la représentation moléculaire des réseaux. Nous montrerons ainsi l'apport du formalisme quantique périodique. Afin de décrire au mieux les interactions zéolithes-adsorbats, nous avons recherché la meilleure description minimale des centres actifs, précisé les avantages mais aussi les limites d'usage.

Nous dégagons enfin les conclusions de ce travail et les perpectives futures qui en découlent.

CHAPITRE I GENERALITES

Sommaire

Dans ce premier chapitre, nous nous proposons de rappeler succinctement la composition chimique, la structure, les propriétés, les avantages et les applications des zéolithes.

Nous explicitons ensuite l'encadrement théorique utilisé au cours de cette recherche. La méthode de Hartree-Fock et les diverses approximations apparentées y sont reprises, ainsi que les diverses propriétés qui peuvent en être tirées. Le concept de **bases de fonctions atomiques** est également détaillé.

I.1 DESCRIPTION DES ZEOLITHES

I.1.1 Définition des zéolithes

Les zéolithes sont connues par les minéralogistes depuis plus de 200 ans. C'est en 1756, que le baron suédois Cronstedt (**Fig. I.1**) classa le minéral stilbite dans une nouvelle famille de silicoaluminates : un groupe qu'il baptisa du nom de zéolithe, dénomination qui précise le comportement thermique de ces matériaux (Zéolithes, du grec Zeo : bouillir et lithos : pierre).



Figure I.1 : Portrait du Baron A.F. Cronstedt (1722-1765).

Ces substances sont constituées par un agencement régulier d'atomes de silicium et d'aluminium, tétracoordonnés par des atomes d'oxygène qui assurent leur liaison, et définissent ainsi une charpente cristalline tridimensionnelle. Ce réseau délimite des cages et des canaux occupés par l'eau intracristalline et par des contre-ions qui compensent la charge négative issue de la substitution isomorphe d'un atome de silicium par un atome d'aluminium**[1.1-2]**.

La composition chimique d'une maille unitaire de zéolithe peut être décrite par la formule

$$M_x D_y [Al_{x+2y} Si_{n-(x+2y)} O_{2n}]. mH_2O \qquad \textbf{I.1}$$

- M, D sont les contre-ions monovalents et bivalents inorganiques ou organiques dont les rapports stoechiométriques sont représentés par x et y,
- $[Al_{x+2y} Si_{n-(x+2y)} O_{2n}]$ constitue le réseau tridimensionnel
- n représente le nombre de sites tétraédriques, Al ou Si, dans la maille unitaire
- H_2O est l'eau de constitution

Précisons que des structures cristallines de type zéolithe sont également synthétisées avec des éléments aussi varié que le bore, le gallium, le fer, le chrome, le titane, le vanadium, le manganèse, le cobalt, le zinc, le cuivre, etc...

Ces composés de type zéolithe (zéotype) ont généré les noms des alumino-phosphates (ALPO), silico-alumino-phosphates (SAPO), Métal-alumino-phosphates (MeAPO)[1.3-7] etc...

I.1.2 Structure des zéolithes

Ces composés présentent une grande variété de compositions chimiques et de structures pour lesquelles Meier a proposé une classification rationnelle en fonction d'unités de construction secondaires (S.B.U. = Secondary Building Units)[1.8]. Ces unités sont construites par un nombre et une organisation variable de sites tétraédriques (**Fig. I.2**)

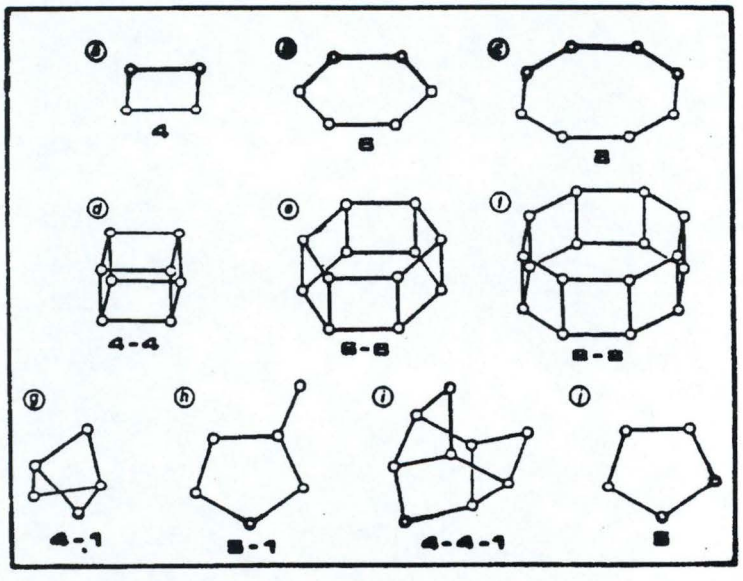


Figure I.2 : Unité de construction secondaire des zéolithes

Certaines zéolithes sont formées par des empilements de cages, comme la sodalite ou la faujasite (**Fig. I.3**). D'autre apparaissent constituées par un ensemble de feuillets (**Fig. I.3**) qui forment des canaux limités par des anneaux ou des doubles anneaux dont l'ouverture est délimitée par n tétraèdres avec n pouvant prendre les valeurs 4, 5, 6, 8, 10, 12, ou 18. Citons par exemple les zéolithes ZSM-5[**1.9**] (n=10) (ZSM signifie Zeolite Socony Mobil), ZSM-11[**1.10**] (n=10), la ferriérite[**1.11**] (n=12) (**Fig. I.3**), ou encore l'offrétite[**1.12**] (n=12) et le VPI[**1.13**] pour ne reprendre que les plus connues.

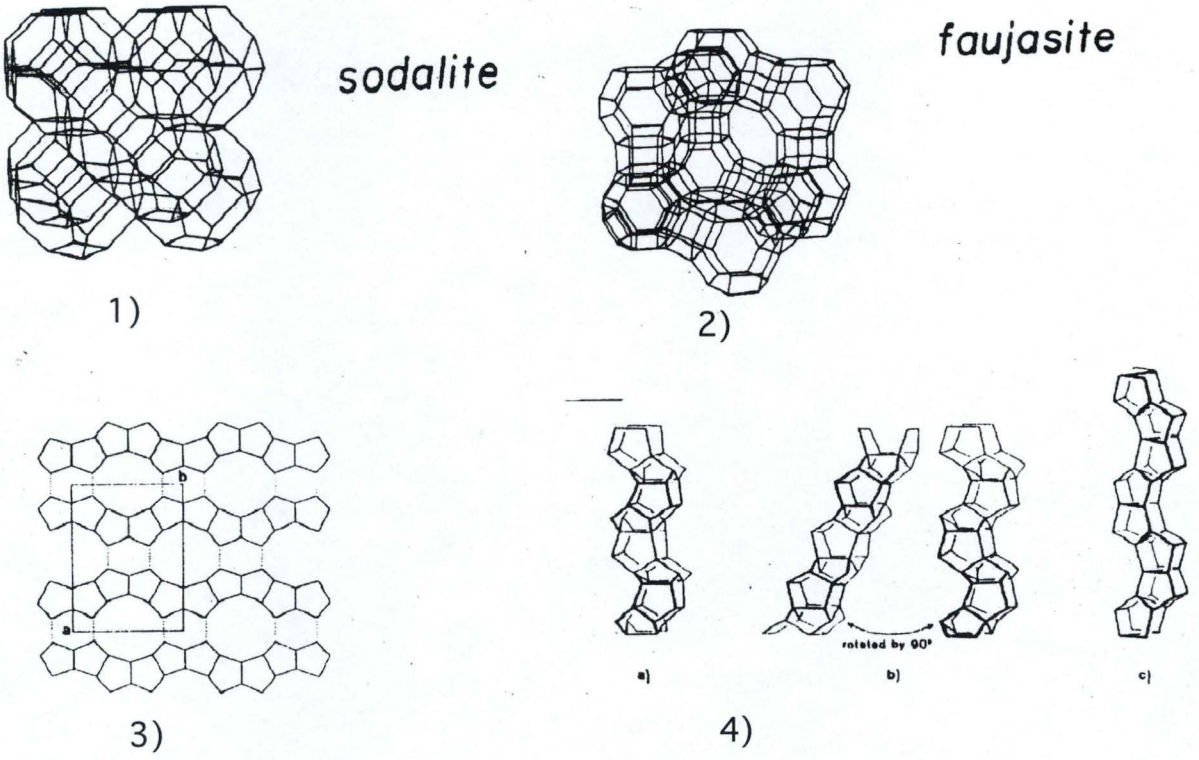


Figure I.3 : Exemple typique de structure 1) cage sodalite, 2) supercage de la faujasite, 3) empilement de feuillets pour former la zéolithe ferriérite (3) et ZSM-5 (4).

Typiquement, on distingue quatre groupes de systèmes poreux selon les diamètres des pores :

◦ n = 6 ou 8 : Dans ces zéolithes à pores étroits, (diamètre des pores inférieur à 4.5Å), s'adsorbent des molécules de petite taille comme les paraffines linéaires. Les érionites et les analcimes sont reprises dans cette catégorie de zeolithes.

◦ n = 10 : Ce sont les zéolithes à pores de dimension intermédiaire dont le diamètre est compris entre 5 et 6 Å. Le réseau poreux ainsi généré est capable d'adsorber des paraffines monosubstituées ou des hydrocarbures aromatiques généralement monocycliques et éventuellement substitués par des groupements de faible encombrement. Citons par exemple la ZSM-5, et la ZSM-11.

◦ n = 12 : Ces zéolithes à larges pores, dont le diamètre varie entre 6.5 et 7.5 Å, permettent l'adsorption des molécules aussi volumineuses que les hydrocarbures aromatiques polysubstitués telles que le triméthylbenzène. La mordénite et l' offrétite sont classées dans ce type de zéolithe.

◦ n = 18-20 : Il s'agit là d'une nouvelle catégorie de zéolithes à pores extra-larges dont le diamètre avoisine 12.5 Å. Elle est principalement représentée par un phosphoaluminate, récemment synthétisé : le VIP-5[1.14], le silicoaluminophosphate MCM-22[1.15], et la clovérite[1.7]. Ils permettent l'adsorption d'hydrocarbures aromatiques multibranchés comme le triisopropylbenzène.

I.1.3 Propriétés remarquables et utilisation des zéolithes

Les différentes propriétés qui sont à la base de l'intérêt manifesté par les chercheurs pour ces matériaux sont :

a) **La capacité d'échange ionique et la sélectivité** des zéolithes vis-à-vis des cations alcalino-terreux (Mg^{2+}, Ca^{2+}) qui a notamment permis l'utilisation des zéolithes comme adoucisseurs d'eau[1.16], par exemple dans les détergents, ou encore pour la récupération des cations lourds et radioactifs présents dans les déchets nucléaires[1.17].

b) **L'activivité catalytique**. C'est en 1962 que la société MOBIL introduisit les premières zéolithes X et Y dans des unités de craquage catalytique[1.18]. Ces catalyseurs se distinguent des précédentes silices-alumines amorphes par une activité catalytique très élevée[1.19]. Cette activité provient notamment d'une très forte acidité inhérente à la substitution des atomes de silicium par des atomes d'aluminium. Elle dépend aussi d'une grande surface spécifique (jusqu'à 800 m^2/g), d'une grande capacité d'échange ionique, d'une résistance à la désactivation considérable et d'un rendement en essence considérablement augmenté.

c) **La sélectivité de forme** qui dépend de la taille des pores constitue un aspect particulièrement attrayant qui a connu de nombreux développements depuis la synthèse de la ZSM-5 dans les années 1970.

Le phénomène de sélectivité de forme peut agir à plusieurs moments dans un processus catalytique. Selon :

◦ l'adsorption et la diffusion des réactifs,

◦ la formation des espèces intermédiaires activées;
◦ la réaction proprement dite;
◦ enfin, la désorption et la diffusion des produits,

On peut expliquer physiquement ces propriétés comme suit[1.20] :

◦ **Sélectivité envers les réactifs** : Les sites actifs sont localisés au sein des cavités et des canaux, lesquels possèdent des dimensions précises. Ainsi, seules les molécules dont la taille est inférieure au diamètre des pores peuvent être adsorbées et diffusées jusqu'aux sites actifs et enfin interagir avec ces sites. Ce type de sélectivité est donc dépendant des propriétés d'adsorption de la zéolithe.

◦ **Sélectivité envers les produits** : Lorsque la réaction à l'intérieur des cavités ou canaux produit des molécules volumineuses, la faible diffusion de ces entités augmente leur temps de contact et induit des réactions secondaires qui favorisent la formation de produits plus légers, ou à l'inverse des composés indésorbables. Ces composés carbonés déficients en hydrogène, forment ce que l'on nomme couramment le "coke" et agissent comme poison pour les centres actifs de la zéolithe, ou dans certains cas obstruent l'entrée des cavités et restreignent l'accessibilité aux centres actifs.

◦ **Sélectivité envers l'état de transition** : La sélectivité peut intervenir en inhibant la formation d'espèces intermédiaires, à cause du trop faible espace disponible dans les canaux et cavités.

En résumé, il apparaît ainsi que les zéolithes se distinguent des autres catalyseurs hétérogènes par la combinaison d'une activité catalytique intrinsèque très élevée et d'une sélectivité importante vis-à-vis de certains composés (réactifs et/ou produits). Il s'ensuit une utilisation des catalyseurs zéolithiques dans une vaste gamme de procédés industriels.

I.1.4 Propriétés de diffusion dans les zéolithes

Dans ces procédés, la diffusion des réactifs joue un rôle prédominant sur la vitesse de réaction globale. Pour le justifier, Weisz[1.21] a introduit le concept de diffusion configurationnelle ou de migration intracristalline. Ce processus se caractérise par un faible coefficient de diffusion de 10^{-8} à 10^{-20} m^2/sec. Il est influencé par la nature du réactif et du site d'adsorption, mais aussi par le type de réseau et par la température. En pratique, il témoigne des propriétés exceptionnelles de la zéolithe comme tamis moléculaire (**Fig. I.4**).

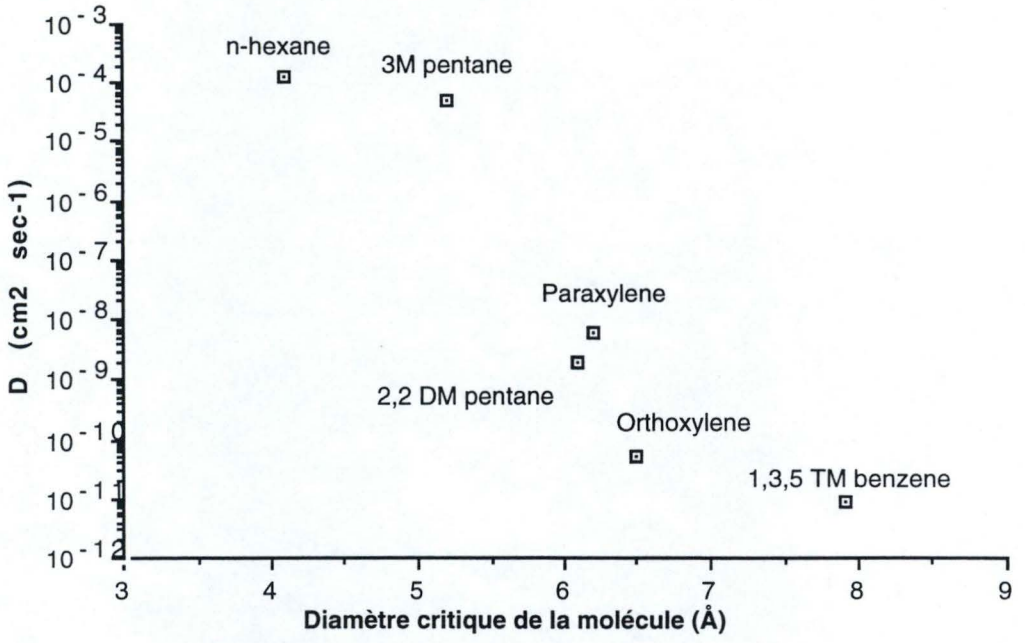


Figure I.4 : Coefficient de diffusion mesuré dans la H-ZSM-5 pour l'hexane et ses isomères à 500°C, et pour des aromatiques à 315°C[**1.22**].

Ce phénomène par lequel le produit de la réaction catalysée est contrôlé par le degré de diffusion est extrêmement important dans la catalyse hétérogène. De plus, comme cette diffusion des molécules dans la zéolithe procède par saut thermique de site en site[**1.23-24**] la géométrie intrinsèque de la zéolithe influence considérablement la circulation des molécules.

Dans ce cas, tout changement de la composition chimique de la zéolithe qui altère la structure induira une variation dans le trafic moléculaire par simple modification des composantes énergétiques de l'interaction entre le réseau zéolithique et les molécules. Nous entrons dans l'ère de l'ingéniérie moléculaire.

D'un point de vue expérimental, la méthode de diffraction de rayons X permet d'accéder à un grand nombre d'informations sur les propriétés statiques des zéolithes. La technique de résonance magnétique nucléaire peut, en principe, atteindre les propriétés dynamiques. Toutefois, des informations atomiques détaillées sur le processus de diffusion sont particulièrement rares. Dans ce contexte, des méthodes de simulations moléculaires se révèlent particulièrement importantes. Elles permettront la rationalisation des processus fondamentaux qui régissent la catalyse en général et la sélectivité des produits en particulier.

Nous en explicitons brièvement le contenu dans la section suivante.

I.2 CANEVAS GENERAL DU TRAVAIL

I.2.1 Introduction

Dans cette section, nous allons présenter le canevas de ce travail. Nous estimons cette discussion importante car les objectifs et la problématique sous-jacente sont brièvement exposés. Certes, certains mots, expressions, et jargons techniques sont utilisés et pourraient apparaître étranges au lecteur. Ils sont généralement imprimés en italiques et sont explicités ultérieurement. Les objectifs intermédiaires de ce travail sont en double impression.

Un des objectifs majeurs de l'analyse théorique appliquée aux zéolithes consiste à entreprendre une étude statistique de ces systèmes. Cette branche de la chimie théorique regroupe deux grandes méthodes dites de Monte Carlo et de Dynamique Moléculaire.

Ces deux techniques sont le plus couramment utilisées pour la modélisation des liquides dans les zéolithes. La première a été introduite par Métropolis et al.[**1.25**] et modifiée par Wood et al.[**1.26**]. Cette méthode de Monte Carlo est restrictive car les propriétés sont calculées de manière probabiliste dans l'ensemble canonique (nombre de particules (N), volume (V), température (T) constants) uniquement à l'équilibre. Parmi celles-ci, nous trouvons les fonctions de distribution radiale, l'énergie, la pression et la capacité calorifique à volume constant. La seconde, la dynamique moléculaire, par constraste avec la technique de Monte carlo, permet un calcul déterministe des propriétés dynamiques. Cette technique a été introduite par Alder et al.[**1.27**] et modifiée par Rahman et al.[**1.28**] Il s'agit de simulations dans l'ensemble microcanonique (nombre de particules (N), volume (V), énergie (E) constants) selon l'algorithme de Verlet[**1.29**] afin de déterminer un grand nombre de propriétés, et notamment le coefficient de diffusion d'un matériau dans une zéolithe. La précision sur ces propriétés dépend de la qualité de la description de l'énergie totale du système.

I.2.2 Energie d'interaction

En toute généralité, l'énergie totale U_N d'un système composé de N molécules est déterminée par la somme des contributions énergétiques de ces N molécules.

$$U_N = \sum_{i,j} u_{(i,j)} + \sum_{i,j,k} u_{(i,j,k)} + \ldots + \sum_{i,j,k,\ldots,N} u_{(i,j,k,\ldots,N)} \qquad \textbf{1.2}$$

-u(i,j) ,u(i,j,k),u(i,j,k,...,N)... représentent l'énergie à deux, trois, ..., N corps.

Lorsque cette relation **1.2** s'applique à un grand nombre de particules, ce développement

est limité au premier terme de l'expression. Ainsi, pour certains liquides, les contributions supérieures au deuxième ordre sont faibles et peuvent être négligées. Toutefois, pour le cas de l'eau, ces quantités devraient être prise en compte[1.30]. Ce qui n'est pas toujours le cas car l'effort calculatoire est important.

Ainsi, la sommation de l'équation **1.2** est généralement limitée au premier terme.

$$U_N = \sum_{i,j} u_{(i,j)} \qquad \textbf{1.3}$$

C'est le premier objectif de ce travail, à savoir déterminer l'énergie d'interaction d'un composé adsorbé dans une zéolithe. Une tâche particulièrement difficile car ce type d'interaction est particulièrement faible et la détermination des interactions est entachée de deux imprécisions fondamentales. La première est liée au niveau d'approximation utilisé dans les méthodes de calcul. La seconde provient de la modélisation du réseau zéolithique.

I.2.3 Formulation quantique de l'énergie d'interaction

Précisons la première problématique. Comme les comportements à l'échelle atomique et moléculaire sont régis par les principes de la *mécanique quantique,* nous souhaitons calculer les forces intermoléculaires qui gouvernent les propriétés des matériaux zéolithiques avec des méthodes quantiques par opposition au formalisme empirique :

L'adoption d'un processus dit empirique permettrait de tirer parti de toute donnée observable (expérimentale) concernant les interactions intermoléculaires. Malheureusement, des informations propres à certaines régions de l'espace de configuration (aux petites interdistances, par exemple) ne sont pas toujours accessibles expérimentalement, ce qui limite par conséquent les domaines d'application.

En revanche, l'adoption d'un procédé quantique permet en principe de traiter quasi tous les types d'interactions intermoléculaires. L'évaluation repose uniquement sur la détermination théorique de l'énergie d'interaction. La décision de choisir une technique spécifique parmi d'autres dépend principalement du degré de précision que nous désirons atteindre.

Comme les interactions qui nous préoccupent sont du type de Van der Waals, à très courtes distances, il est admis que l'interaction entre les orbitales occupées mène à une déstabilisation progressive du complexe par suite du recouvrement de charge et des effets

d'échange[1.31]. Ce processus est généralement dénommé "l'échange-répulsion". En revanche, pour de plus grandes séparations, l'interaction entre les multipôles permanents (terme de coulomb attractif ou répulsif dépendant de l'orientation mutuelle des multipôles), entre les multipôles permaments et induits (terme d'induction attractif), et entre les multipôles instantanés et induits (terme de dispersion attractif) mène à une stabilisation progressive du système. Ce sont les forces intermoléculaires

Ces forces peuvent être modélisées dans le cadre de la *théorie des perturbations*[1.32]. Nous n'utiliserons pas cette voie, car l'évaluation séparée des différents termes est complexe et requiert un effort de calcul trop important pour les systèmes que nous traitons. Par exemple, la détermination du terme d'échange-répulsion pour être rigoureuse doit se limiter à l'analyse de systèmes de petite taille et de faible interaction, tandis que les diverses méthodes approchées utilisées comme substituts, apparaissent trop dépendantes des approximations sur les intégrales.

En revanche, une *approche supermoléculaire* permet une évaluation de l'énergie d'interaction plus aisée. Dans ce cas, l'énergie d'interaction $U_{(P,Q)}$ est déterminée comme la différence entre les énergies totales du complexe $E_{(P,Q)}$ et de ses deux composantes $E_{(P)}$ et $E_{(Q)}$ suivant la relation :

$$U_{(P,Q)} = E_{(P,Q)} - E_{(Q)} - E_{(P)} \qquad \mathbf{1.4}$$

$E_{(P,Q)}$ représente l'*énergie totale* calculée pour les molécules P et Q en interaction.
$E_{(P)}$ et $E_{(Q)}$ sont les énergies totales évaluées pour P et Q isolés.

Cette méthode est valable quelle que soit l'orientation des molécules en interaction et présente l'énorme avantage de permettre la réalisation de calculs répétitifs avec des programmes quantiques standards contrairement à une approche perturbationnelle qui nécessite des développements plus complexes et relativement onéreux au point de vue de l'effort de calcul. Comparativement à *l'approche perturbationnelle*, l'énergie d'interaction supermoléculaire contient les contributions du premier ordre (énergie coulombienne et d'échange répulsion). Au second ordre, seule l'énergie d'induction est prise en compte à l'inverse de l'énergie de dispersion qui s'assimile, aux grandes distances d'interaction, à la corrélation électronique. Il est généralement admis que l'énergie d'interaction évaluée par la méthode supermoléculaire a une précision approchée de 80%.

Cette méthode présente de sérieux avantages : Elle traite l'entièreté de la surface de potentiel de manière uniforme, ne souffre pas de problèmes de convergence comme dans les méthodes de perturbation, et présente une description exacte des effets d'échange

intermoléculaire tels qu'ils sont définis par *le principe de Pauli*..

I.2.4 Formulations analytiques du potentiel d'interaction

Pour être utilisable en mécanique statistique, cette énergie (**éq. 1.4**) est scindée en contributions atomiques. Cette procédure a été introduite par Kitaigorodsky selon nos sources bibliographiques[**1.33**].

A la base de cette approximation sévère mais très avantageuse, l'additivité du potentiel à deux corps est supposée vérifiée. Ce n'est pas toujours le cas.

Premièrement, ce modèle implique l'existence d'entités "pseudoatomiques", ou reconnues comme telles dans la molécule. En d'autres termes, il est admis qu'un ensemble d'électrons peut être attribué à un noyau précis contrairement aux lois fondamentales de la chimie quantique pour lesquelles l'hamiltonien ne reconnaît pas l'existence d'atome dans la molécule. Une définition quantique de l'atome et de la molécule est donc nécessaire. Dans certains cas, la notion de Molecular Orbital Valency State (MOVS) est introduite[**1.34**]. Un fractionnement de la fonction d'onde moléculaire est réalisé de sorte à isoler un état de valence fictif de l'atome inséré dans la molécule au sens de Heitler-Slater-Pauling.

Deuxièmement, cette partition repose le problème de l'additivité pour chaque composante de l'énergie d'interaction. L'additivité a été vérifiée pour l'échange-répulsion, pour l'interaction coulombienne, pour l'interaction de dispersion, mais pas pour l'énergie d'induction. Cela signifie qu'à partir des contributions atomiques, l'interaction peut être estimée de manière satisfaisante. L'énergie d'induction n'est pas additive car l'énergie d'une molécule P est une fonction quadratique du champ de la molécule Q. Comme les molécules sont polarisables, leur moment induit dépend du moment total (induit et permanent) de leurs voisins. La solution réside soit dans l'évaluation de l'énergie d'induction totale de N molécules en interaction par une méthode itérative de résolution d'un ensemble de N équations couplées, soit dans la suppression de ce terme négligeable en regard des autres contributions attractives coulombienne et de dispersion. Nous en reparlerons ultérieurement.

Pratiquement, des fonctions analytiques d'énergie potentielle, ou, en l'absence de celles-ci, des fonctions susceptibles d'apporter la meilleure description des forces intermoléculaires, sont utilisées. Si l'on désire une analyse rigoureuse pour traiter des molécules de taille supérieure, comme les zéolithes, la recherche s'oriente vers l'obtention d'une représentation analytique des forces intermoléculaires (Lennard-Jones, Buckingham, etc...)

La fonction analytique la plus utilisée inclut un terme intramoléculaire (U_{intra}) et un terme intermoléculaire (U_{inter}) (**éq. 1.5**). Dans le premier, des termes représentent la liaison chimique, les angles, les torsions et les rotations (**éq. 1.6**). Le second décrit les interactions de Coulomb et de Van der Waals (**éq. 1.7**).

$$U_N = U_{intra} + U_{inter} \qquad \textbf{1.5}$$

$$U_{intra} = \sum_{liaisons} \frac{1}{2} k_b (b - b_0)^2 + \sum_{angles} \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{impropres} k_\omega (\omega - \omega_0)^2 + \sum_{torsions} k_\Phi [1 + \cos(n\varphi - \delta)] \qquad \textbf{1.6}$$

$$U_{inter} = \sum_{i,j} \left\{ 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{6} \right] + \frac{q_i q_j}{\varepsilon r} \right\} \qquad \textbf{1.7}$$

Les constantes k_b, k_θ, k_ω et k_Φ sont les constantes de forces respectivement pour la déformation des liaisons, angles dièdres, impropres et torsions. Les valeurs d'équilibre sont indicées 0. Dans le terme de torsion, n est la périodicité du potentiel de torsion. Les constantes ε, σ et q sont les profondeur, le diamètre et charge atomique du potentiel de Lennard-Jones.

Fréquemment, ce terme intermoléculaire est remplacé dans l'approximation biatomique par une fonction analytique similaire mais plus flexible (**éq. 1.8**).

$$U_{inter} = \sum_{i,j} \left(\frac{b_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{a_{ij}}{r_{ij}} \right)^{6} + \frac{c_{ij} q_i q_j}{r_{ij}} \qquad \textbf{1.8}$$

C'est le second objectif de ce travail, et certainement le plus crucial. Dériver les paramètres d'interaction (a,b,c) entre la zéolithe et un matériau par un procédé de lissage des énergies d'interaction calculées à un niveau quantique.

Nous avons jusqu'à présent abordé la problématique d'ordre méthodologique. Dans ce qui suit, nous allons présenter la problématique de la représentation du réseau zéolithique.

I.2.5 Représentation des zéolithes

Idéalement, la nature infinie du réseau zéolithique devrait être directement prise en compte dans une approche ab initio corrigée de la corrélation électronique[**1.35-36**]. Toutefois, ce niveau de précision est très onéreux et n'est toujours pas accessible en pratique. Dès lors, la zéolithe doit être modélisée afin de garder un même niveau de qualité théorique.

Le principal atout de la chimie théorique repose sur le fait que l'évaluation des propriétés est réalisée sans échantillon. Ce type de traitement requiert uniquement la connaissance des coordonnées cartésiennes du système étudié. Lorsque l'on connaît le temps que peut prendre la

synthèse d'une zéolithe, on imagine aisément l'apport considérable qui peut être attendu des méthodes quantiques si les informations qu'elles fournissent sont dignes de confiance.

Toutefois, pour des raisons pratiques de taille de mémoire, de coût de calcul, et de précision numérique, il est souvent nécessaire de remplacer et de simuler les structures réelles de grande dimension par des petits modèles moléculaires. Dans le cadre des structures zéolithiques, cela signifie qu'un nombre limité d'atomes du réseau est isolé. L'agrégat, ainsi obtenu, constitue le modèle moléculaire défini pour simuler la structure électronique de la zéolithe. Sa taille dépend de la puissance des ordinateurs utilisés mais doit être suffisante pour reproduire correctement et de façon significative les propriétés étudiées. Dans bien des cas cependant, il ne permet qu'une description localisée du réseau et il faut recourir à plusieurs modèles pour interpréter complètement la réalité expérimentale. De surcroît, il n'est pas toujours aisé d'introduire la corrélation électronique dans ce type de traitement des structures zéolithiques, ni même d'utiliser des bases de fonctions atomiques de types étendues, augmentées par des fonctions de polarisation.

Aussi, subsiste-il à leurs égards certaines réserves qui peuvent être formulées à travers les questions suivantes. Comment peut-on introduire les caractéristiques des solides dans ces descriptions localisées? Sont-elles nécessaires et suffisantes pour expliquer les faits expérimentaux connus? Quel crédit doit-on leur accorder?

C'est le troisième objectif de ce travail de répondre à ces questions à propos de la modélisation du réseau zéolithique. Pour ce faire, les résultats calculés pour ces petits modèles seront comparés à ceux obtenus sur le réseau infini considéré périodique.

I.2.6 Conclusion

Rappelons que nous désirons calculer les propriétés des zéolithes. Parmi celles-ci, les propriétés dynamiques telles que le coefficient de diffusion nous intéressent particulièrement. Dans ce cadre, il est admis que les propriétés d'un système composé d'un ou de plusieurs corps reposent sur les forces d'interaction existant entre ces derniers. Comme la connaissance des forces d'interaction n'est, à notre connaissance, pas parfaite pour les systèmes zéolithiques, nous tenterons de dériver les paramètres intervenant dans les fonctions analytiques d'énergie potentielle par un traitement quantique.

Dans les sections suivantes, le formalisme quantique utilisé au cours de l'approche moléculaire est présenté.

I.3 INTRODUCTION A LA CHIMIE QUANTIQUE

I.3.1 Introduction

De nombreux renseignements physico-chimiques sur une substance peuvent être obtenus à partir de l'équation de Schrödinger (**éq. 1.9**). Pour la résoudre nous avons recours aux approximations de Born-Oppenheimer et de Hartree-Fock traitée dans une approche non-empirique (ab initio)[1.37-39].

Dans ce qui suit, nous détaillons ce formalisme, les diverses approximations qui y sont apparentées ainsi que les propriétés qu'on peut en déduire.

I.3.2 Méthode Hartree-Fock

a. L'équation de Schrödinger

En mécanique quantique, les propriétés d'un état stationnaire d'une molécule composée de N noyaux et de n électrons peuvent être entièrement décrites par la résolution de l'équation de "Schrödinger" non-relativiste indépendante du temps[1.39] :

$$H\Psi = E\Psi \qquad \textbf{1.9}$$

◦ H est l'*opérateur Hamiltonien* moléculaire non-relativiste; cet opérateur permet d'atteindre l'énergie totale E de la molécule ainsi que sa fonction d'onde.

◦ Ψ est une *fonction propre* de H, encore dénommée "état stationnaire" si H est indépendant du temps. Elle est aussi dénommée fonction d'onde. Elle dépend des coordonnées spatiales et des coordonnées de spin de chacun des électrons. Le carré de son module $|\Psi|^2$ est interprété comme une mesure de la probabilité de trouver les particules dans une configuration précise.

◦ E est la *valeur propre* de H et représente l'énergie totale de l'état considéré du système.

L'opérateur hamiltonien H est la somme d'un opérateur cinétique T et d'un opérateur potentiel V :

◦ L'opérateur d'énergie cinétique T s'exprime comme une somme d'opérateurs différentiels appliqués aux coordonnées des particules (noyaux, et électrons). La sommation agit sur toutes les particules caractérisées par une masse m_i.

$$T = \frac{-h^2}{8\pi^2} \sum_{i=1}^{p} \frac{\nabla_i^2}{m_i} \qquad \textbf{1.10}$$

◦ L'opérateur d'énergie potentielle décrit l'interaction coulombienne entre les particules.

$$V = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{i=1}^{p} \sum_{j>i}^{p} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \qquad \textbf{1.11}$$

- $q_{i(j)}$ représente la charge de la particule i(j) (-e pour un électron et $Z_i e$ pour un noyau de nombre atomique Z_i)

- r_{ij} est la distance entre les deux particules i et j.

Dans le système d'unités atomiques habituellement utilisé par les chimistes théoriciens, l'opérateur hamiltonien se simplifie et s'écrit

$$H = -\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M} \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_{i=1}^{n} \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{n} \sum_{j>i}^{n} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M} \sum_{B>A}^{M} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \qquad \textbf{1.12}$$

où n désigne le nombre total d'électrons et, M, le nombre total de noyaux.

Les deux premiers termes sont les opérateurs d'énergie cinétique respectivement des n électrons et des N noyaux. Les termes suivants sont les opérateurs d'énergie potentielle qui caractérisent :

◦ l'attraction entre les électrons distants des noyaux de r_{iA}.
◦ la répulsion entre les électrons séparés par r_{ij}.
◦ la répulsion entre les noyaux distants de r_{AB}.

Malheureusement, les solutions exactes de l'équation de Schrödinger (**éq. 1.9**) ne peuvent être obtenues que dans quelques cas très simples tels que l'atome d'hydrogène, les systèmes hydrogénoïdes. Dans les autres cas, moyennant certaines simplifications, on obtient des valeurs approchées. Nous les présentons dans ce qui suit.

b. Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation est celle de Born-Oppenheimer[**1.40**]. Elle consiste à négliger le terme cinétique relatif aux noyaux. Cette approximation se justifie par la différence de masse qui existe entre les noyaux et électrons. Autrement dit, l'étude porte désormais sur le

mouvement des électrons dans un champ de noyaux fixes et l'équation **1.9** devient une équation purement électronique.

$$H_{élec}\,\Psi_{élec} = E_{élec}\,\Psi_{élec} \qquad \textbf{1.13}$$

Dans cette approximation,

◦ l'opérateur hamiltonien électronique s'écrit

$$H_{élec} = -\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{n}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{n}\sum_{j>i}^{n}\frac{1}{r_{ij}} \qquad \textbf{1.14}$$

◦ la fonction d'onde $\Psi_{élec}$ dépend explicitement des coordonnées électroniques, et de façon paramétrique des coordonnées nucléaires comme l'énergie électronique $E_{élec}$.

◦ L'énergie totale E_0 est la somme de l'énergie électronique et du terme de répulsion nucléaire :

$$E_o = E_{élec} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \qquad \textbf{1.15}$$

Malheureusement, cette équation électronique reste difficile à résoudre pour les problèmes à deux corps ou plus. Dès lors, diverses approximations supplémentaires sont nécessaires : nous présentons le modèle indépendant et la méthode Hartree-Fock .

c. Le Modèle Indépendant (MI)

Dans un premier temps, l'approximation du Modèle Indépendant néglige purement et simplement le terme de répulsion électronique. L'évaluation de ce terme est complexe car il dépend des coordonnées des deux électrons sans possibilité de séparation des variables.

Si ce terme est supprimé, l'opérateur devient :

$$H^{MI} = -\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{n}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}} \qquad \textbf{1.16}$$

Cet opérateur traduit une situation de n particules indépendantes, sans interaction. L'opérateur peut alors s'écrire comme une somme d'opérateurs dépendants chacun des coordonnées d'un seul électron. h_i décrit l'énergie cinétique et l'attraction nucléaire de l'électron i.

$$H^{MI} = \sum_{i=1}^{n} -(\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{r_{iA}}) = \sum_{i=1}^{n} h_i \qquad \textbf{1.17}$$

La fonction d'onde ψ_o^{MI} associée à cet opérateur s'écrit comme un produit d'orbitales ϕ_i monoélectroniques ne dépendant que des coordonnées d'un seul électron dénommé produit d'Hartree :

$$\psi_o^{MI} = \prod_{i=1}^{n} \phi_i \qquad \textbf{1.18}$$

L'équation de Schrödinger revient alors à écrire une série d'équations monoélectroniques :

$$h_i \, \phi_i = \varepsilon_i \, \phi_i \qquad i = 1,...,n \qquad \textbf{1.19}$$

où ε_i est la valeur propre de l'opérateur monoélectronique h_i et a les dimensions d'une énergie qui justifie sa dénomination "énergie monoélectronique ou énergie d'orbitale".

Dans ces conditions, l'énergie totale électronique s'exprime comme la somme des énergies monoélectroniques (ε_i)

$$E^{MI} = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i \qquad \textbf{1.20}$$

Précisons que ce produit d'Hartree est une fonction d'onde associée à n électrons indépendants. Par conséquent, *cette fonction n'est pas corrélée*. La probabilité de trouver un électron dans un point de l'espace est indépendante de la position des autres électrons. En réalité, les électrons se repoussent instantanément avec l'interaction de Coulomb.

En raison du *principe d'antisymétrie de Pauli*, la fonction d'onde électronique ne peut s'écrire comme un produit simple de spin-orbitales mais bien comme un produit antisymétrisé, encore appelé *déterminant de Slater*. Dans le cas d'un système à couches fermées, ψ_o^{MI} prend la forme suivante :

$$\psi_0^{MI} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(2)\alpha(2) & .. & \varphi_1(n)\alpha(n) \\ \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_1(2)\beta(2) & .. & \varphi_1(n)\beta(n) \\ : & : & : & : \\ \varphi_{\frac{n}{2}}(1)\beta(1) & \varphi_{\frac{n}{2}}(2)\beta(2) & .. & \varphi_{\frac{n}{2}}(n)\beta(n) \end{vmatrix} \qquad \textbf{1.21}$$

dans lequel α et β sont les fonctions de spin des électrons occupant l'orbitale considérée,

et $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est le facteur de normalisation

Sous cette forme, chaque spin orbitale contient un seul électron. Si deux électrons occupent la même spin orbitale, le déterminant s'annule.

Cette transformation du produit d'Hartree en déterminant de Slater introduit les effets d'échange et plus particulièrement, l'échange corrélation. Ainsi, le mouvement de deux électrons de spins parallèles est corrélé. En d'autres termes, la probabilité de trouver deux électrons de spins identiques en un même point de l'espace est nulle. Ce n'est pas le cas pour les électrons de spins antiparallèles.

d. Approximation de Hartree-Fock

Nous avons vu que la fonction d'onde décrite par la relation **1.21** est la solution d'une équation où l'opérateur n'est pas l'opérateur hamiltonien complet. On corrige alors ce modèle en réintroduisant les termes de répulsion électronique. Ce dernier terme représente l'essence même de l'approximation d'Hartree-Fock. Il permet de substituer au problème compliqué à plusieurs électrons, le cas monoélectronique un peu plus simple dans lequel la répulsion coulombienne biélectronique est moyennée

Le principe de la méthode de Hartree-Fock[**1.41-42**] consiste à utiliser une fonction Φ approchée de la forme **1.21** avec l'opérateur hamiltonien complet. Cette fonction Φ n'est malheureusement pas une fonction propre de l'opérateur, mais elle permet toujours de calculer une quantité E dont les dimensions restent une énergie :

$$E = \langle \Phi | H_{élec} | \Phi \rangle \qquad \mathbf{1.22}$$

Cette quantité E doit simplement être estimée à partir d'une fonction d'essai prise sous la forme d'un déterminant de Slater et qui d'après le théorème des variations sera toujours supérieure (ou égale) à l'énergie exacte E_0. La flexibilité variationnelle de la fonction d'onde réside dans le choix des spin-orbitales.

En plus d'une simple indication sur la valeur de E ou sur la qualité de la fonction Φ, ce théorème peut être appliqué pour la recherche de la fonction Φ se rapprochant le plus de la fonction exacte Ψ_0 .

On déduit ainsi une équation appelée *équation de Hartree-Fock* dont la solution fournit les meilleures orbitales. Cette équation aux valeurs propres se trouve sous la forme :

$$h(i)\,\varphi_i = \varepsilon_i\,\varphi_i \qquad \textbf{1.23}$$

dans laquelle h(i) est un opérateur monoélectronique appelé opérateur de Fock :

$$h(i) = h_n(i) + V^{HF}(i) \qquad \textbf{1.24}$$

où $h_{n(i)}$ est l'opérateur hamiltonien nucléaire

$$h_n(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \qquad \textbf{1.25}$$

et le potentiel de Hartree-Fock $V_{(i)}^{HF}$ s'écrit pour un système à couches fermées :

$$V_{(i)}^{HF} = \sum_{j=1}^{n/2}(2J_j(i) - K_j(i)) \qquad \textbf{1.26}$$

Jj est appelé l'opérateur de répulsion coulombienne

$$J_j(1)\varphi_i(1) = \int \frac{\varphi_j^*(2)\varphi_j(2)}{r_{12}} dr_2 \varphi_i(1) \qquad \textbf{1.27}$$

Kj est l'opérateur d'échange, dit de Pauli

$$K_j(1)\varphi_i(1) = \int \frac{\varphi_j^*(2)\varphi_i(2)}{r_{12}} dr_1 \varphi_j(1) \qquad \textbf{1.28}$$

Soulignons que le second terme de l'équation **1.24**, qui décrit une interaction moyenne entre l'électron i localisé en un point et le reste du nuage électronique laisse subsister l'erreur de corrélation. En effet, cette relation n'empêche pas deux électrons de spins antiparallèles d'occuper une même position de l'espace, situation physiquement impossible mais qui mathématiquement entraîne une surestimation de l'énergie par suite de la répulsion coulombienne qui en résulte.

L'objectif majeur de la méthode, dénommée aussi méthode SCF (Self-Consistent-Field, encore dénommé champ autocohérent en français) est la recherche des meilleures fonctions d'onde monoélectroniques, de façon à obtenir une description polyélectronique optimale, au sens d'une minimisation de l'énergie totale associée.

Par la résolution de l'équation **1.23,** l'énergie $\{\varepsilon_i\}$ de l'orbitale monoélectronique $\{\varphi_i\}$ est obtenue. Les n/2 orbitales de plus basses énergies $\{\varphi_i\}$ sont appelées orbitales moléculaires

(O.M) occupées. Le déterminant de Slater construit sur ces orbitales est la fonction d'onde de Hartree-Fock de l'état fondamental et est la meilleure approximation, au sens du théorème des variations et sous forme d'un seul déterminant, de l'état fondamental du système. Les orbitales de plus haute énergie $\{\varphi_r\}$ sont appelées orbitales virtuelles ou inoccupées. Leur nombre est en principe infini.

L'énergie totale du système considéré s'exprime comme suit :

$$E_{élec}^{HF} = 2\sum_{i}^{n/2} h_i - \sum_{i}^{n/2}\sum_{j}^{n/2}(2J_{ij} - K_{ij}) \qquad \textbf{1.29}$$

où ε_i est *le terme de coeur*

$$h_i = \int \varphi_i^*(i)\sum_{i=1}^{n}(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z_A}{r_{iA}})\varphi_i(i)dr_i \qquad \textbf{1.30}$$

et J_{ij} est *l'intégrale de Coulomb*

$$J_{ij} = \int \varphi_i^*(1)\int \frac{\varphi_j^*(2)\varphi_j(2)}{r_{12}} dr_2\varphi_i(1)dr_1 \qquad \textbf{1.31}$$

et K_{ij} est *l'intégrale d'échange*

$$K_{ij} = \int \varphi_i^*(1)\int \frac{\varphi_j^*(2)\varphi_i(2)}{r_{12}} dr_2\varphi_j(1)dr_1 \qquad \textbf{1.32}$$

L'équation de Fock (**1.23**) est la base fondamentale de la méthode Hartree-Fock destinée à résoudre l'équation de Schrödinger. Comme l'opérateur de Fock ($h_{(i)}$) contient les inconnues φ_i du problème, il est nécessaire de recourir à une méthode itérative. La solution est obtenue lorsqu'on atteint l'autocohérence, en pratique lorsque la différence entre les $\varphi_i(N)$ et $\varphi_i(N\text{-}1)$ est inférieure à un seuil fixé (N représente, ici, le nombre d'itérations).

e. Méthode LCAO de Roothaan

La résolution de l'équation **1.23** peut être réalisée soit de façon numérique, soit par un développement de type LCAO, (LCAO signifie Linear Combination of Atomic Orbitals).

◦ Dans le premier cas, la résolution passe par l'intégration numérique de l'équation différentielle **1.23**. Toutefois cette technique est uniquement applicable pour des petits systèmes (H_2...)

◦ La méthode LCAO a été proposé par Roothaan[1.43] qui a montré qu'en introduisant un jeu de fonctions de bases connues, l'équation différentielle peut être convertie en un jeu d'équations algébriques et être résolue par les techniques matricielles habituelles.

Cette méthode repose sur la représentation de l'orbitale moléculaire $\varphi_i(r)$ par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques $\chi_p(r)$ dans laquelle les inconnues du problème sont $\chi_p(r)$ (les orbitales atomiques) et C_{pi} (les coefficients LCAO).

$$\varphi_i(r) = \sum_{p=1}^{\omega} C_{pi}\chi_p(r) \qquad \textbf{1.33}$$

Il est, en effet, raisonnable d'imaginer intuitivement que le comportement des orbitales moléculaires au voisinage des noyaux, qui constituent le squelette de la molécule, pourrait se rapprocher très fort de celui obtenu pour des orbitales purement atomiques.

Cette méthode conduit à exprimer l'équation de Roothaan-Hartree-Fock sous forme matricielle :

$$\mathbb{F}\ \mathbb{C} = \mathbb{S}\ \mathbb{C}\ \varepsilon \qquad \textbf{1.34}$$

où $\mathbb{C}$ est la matrice carrée des coefficients LCAO,
ε, la matrice diagonale des ω niveaux d'énergie monoélectronique ε_i.
$\mathbb{S}$, la matrice de recouvrement des intégrales S_{pq}.
et $\mathbb{F}$, la matrice de Fock qui en méthode LCAO devient la représentation matricielle de l'opérateur h dans la base des $\{\chi_p\}$.

Les éléments S_{pq} de la matrice de recouvrement $\mathbb{S}$ valent :

$$S_{pq} = \langle \chi_q | \chi_p \rangle \qquad \textbf{1.35}$$

Les éléments F_{pq} de la matrice de Fock $\mathbb{F}$ sont :

$$F_{pq} = \langle \chi_q | h | \chi_p \rangle = T_{pq} - \sum_{A=1}^{M} Z_A V_{pq}(A) + \sum_r \sum_s D_{rs}[2(pq|rs) - (pr|qs)] \qquad \textbf{1.36}$$

où

$$T_{pq} = \langle \chi_p | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \chi_q \rangle \qquad \textbf{1.37}$$

représente l'intégrale monoélectronique d'énergie cinétique, et

$$V_{pq} = \left\langle \chi_p \left| \sum_{A}^{Z} \frac{Z_A}{r_A} \right| \chi_q \right\rangle \qquad \textbf{1.38}$$

l'intégrale monoélectronique d'attraction nucléaire, tandis que

$$D_{rs} = \sum_{a=1}^{N/2} C_{ra} C_{sa}^{*} \qquad \textbf{1.39}$$

est l'élément de matrice densité D,et finalement :

$$(pq|rs) = \iint \chi_p^{*}(1)\chi_q(1)\frac{1}{r_{12}}\chi_r^{*}(2)\chi_s(2)dr_1 dr_2 \qquad \textbf{1.40}$$

est l'intégrale biélectronique d'interaction électronique (intervenant dans les termes de Coulomb et d'échange).

L'énergie électronique du système s'obtient par l'expression :

$$E_o = \sum_p \sum_q D_{pq} F_{pq} + \sum_p \sum_q D_{pq} T_{pq} - \sum_{A=1}^{M} \sum_p \sum_q D_{pq} V_{pq}(A) \qquad \textbf{1.41}$$

et l'énergie totale sera obtenue en ajoutant l'énergie de répulsion nucléaire :

$$E_{tot} = E_o + \sum_{A=1}^{M} \sum_{B>A}^{M} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \qquad \textbf{1.42}$$

Cet examen du formalisme HF-LCAO montre que la recherche d'une fonction d'onde Ψ définie en tout point de l'espace est remplacée par la détermination d'un nombre limité de coefficients numériques C_{pi}. Ces derniers paramètres sont les inconnues qui interviennent pour le calcul des éléments de Fock.

Comme nous l'avons déjà signalé auparavant, seul un processus du type *autocohérent* permet de trouver la solution de cette équation aux valeurs propres : il suffit d'injecter au départ du processus une matrice densité qui permette le calcul des *élements de Fock.* On résoud ensuite le système d'équations qui fournit les vecteurs propres $\mathbb{C}$, a priori, de meilleure qualité que les précédents, que l'on réinjecte dans un nouveau cycle. La procédure est arrêtée lorsque la différence entre les matrices densités obtenues lors de deux cycles consécutifs n'est pas supérieure à un seuil fixé, dénommé "le seuil de convergence".

f. Base de fonctions

Malheureusement, cette utilisation d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques pour représenter les orbitales moléculaires d'un système (**éq. 1.33**) ne se fait pas sans certains problèmes. Plus précisément, le calcul des éléments de la matrice de Fock (**éq. 1.36**) nécessaires à la résolution des équations de Roothaan-Hartree-Fock (**éq. 1.34**) doit s'accompagner d'un développement LCAO le plus étendu possible afin d'accorder un maximum de souplesse à la fonction d'onde et de moduler celle-ci de façon à décrire les effets électroniques les plus fins (dans les limites imposées par l'hamiltonien).

La puissance actuelle des ordinateurs impose cependant une relative modération ou plus exactement un choix judicieux compte tenu de la dépendance en $\omega^{2.3}$ du nombre d'intégrales à calculer. Plus ce nombre augmente et plus le temps de calcul nécessaire pour obtenir ces intégrales croît. En outre, à ce problème, s'ajoute aussi l'espace physique disponible pour garder ces informations en mémoire.

Ces impératifs conjugués à la résolution analytique des intégrales conditionnent le type de fonctions de base utilisées dans la méthode HF-LCAO.

a) Un premier choix fut de considérer les *fonctions hydrogénoïdes*. Elles sont des solutions exactes de l'équation de Schrödinger dans le cas de systèmes monoélectroniques ($H, He^+, Li^{2+}, ...$) et sont du type :

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)\ Y_{lm}(\theta, \phi) \qquad \textbf{1.43}$$

où

- r, θ, ϕ sont les coordonnées sphériques de l'électron ;
- n, l, et m sont les nombres quantiques principal, azimutal et magnétique;
- $R_{nl}(r)$ est un polynôme de Laguerre; il définit la partie radiale de l'orbitale dépendant des nombres quantiques principal et azimutal;
- $Y_{lm}(\theta, \phi)$ est une harmonique sphérique définissant la partie angulaire qui est fonction des nombres quantiques azimutal et magnétique;

b) Malheureusement, la forme analytique des intégrales multicentriques (>3) n'est pas connue. On s'est donc tourné vers les *fonctions de Slater*. Ne présentant pas de noeuds dans leur partie radiale, elles sont plus faciles à manipuler mais ne sont pas orthogonales entre elles :

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \phi) = (2\xi)^{n+1/2}\ ((2n)!)^{-1/2}\ Y_{lm}(\theta, \phi)\ r^{n-1}\ e^{-\xi|r|} \qquad \textbf{1.44}$$

où

- ξ est l'exposant de l'orbitale de Slater.
- n,l,m sont les nombres quantiques principal, azimutal, et magnétique.

Malgré les simplifications apportées, ces fonctions ne permettent pas en général d'obtenir des solutions analytiques dans le cas d'intégrales biélectroniques, hormis pour les molécules diatomiques.

c) En pratique, les fonctions de base choisies sont généralement des *fonctions gaussiennes.*

$$\chi_{lm}(r,\theta,\phi) = Nr^{l}Y_{lm}(\theta,\phi)e^{-\alpha r^{2}} = g(\alpha,r) \qquad \textbf{1.45}$$

où N est ici un facteur de normalisation et α l'exposant.

Elles présentent un avantage certain : le produit de deux gaussiennes est une gaussienne, propriété qui conduit à des solutions analytiques pour les intégrales biélectroniques. Néanmoins, leur comportement au voisinage du noyau est incorrect. D'une part, leur dérivée première à l'origine est nulle, si bien que l'effet de pointe du potentiel attractif est ignoré, et d'autre part, elles possèdent une décroissance asymptotique trop rapide. Une amélioration est alors apportée par le choix d'une combinaison linéaire de plusieurs fonctions gaussiennes :

$$\chi_{p}(r) = \sum_{v} d_{pv} g_{v}(\alpha_{v}, r) \qquad \textbf{1.46}$$

où

- d_{pv} sont les coefficients de contraction;
- α_{v} sont les exposants.
- g_{r} sont les fonctions gaussiennes.

L'augmentation du nombre de gaussiennes pour représenter les fonctions atomiques permet en effet une meilleure représentation des orbitales atomiques et améliore ainsi la valeur de l'énergie totale. Souvent, on considère une base de fonctions gaussiennes cartésiennes (le vecteur position r est défini en coordonnées cartésiennes).

Actuellement, aucune base dite "universelle" n'a été proposée dans la littérature de sorte que différents degrés de sophistication peuvent être envisagés :

a) une base "minimale" d'orbitales utilise pour décrire les orbitales moléculaires, autant de

fonctions atomiques χ_p qu'il y a d'orbitales atomiques occupées dans l'état fondamental des atomes isolés.

b) Une base "étendue" signifie l'adjonction de fonction de même symétrie. Une base "double zeta" dédouble chacune des orbitales de la base minimale en lui ajoutant une fonction de même type, mais plus délocalisée, destinée à introduire une souplesse radiale supplémentaire.

c) Une base "avec fonction de polarisation" inclut des orbitales de dépendance angulaire de nombre quantique supérieur à celles occupées à l'état fondamental.

Tout étant une question de moyen, il convient d'accorder ses exigences à la qualité de la fonction d'onde, et de savoir le prix que l'on est disposé à payer pour obtenir telle ou telle propriété.

g. Bases de fonctions atomiques utilisées.

Au cours de notre travail, nous suivrons une certaine hiérarchie en utilisant premièrement la base minimale STO-3G. Dans cette base, chaque orbitale atomique est représentée par une combinaison linéaire de trois fonctions gaussiennes. C'est probablement la base de fonctions la plus utilisée. A l'origine, formulée pour les élements de la première période du tableau de Mendeleev[**1.44**], elle a été étendue par la suite aux éléments des deuxième[**1.45**], troisième[**1.46**] et quatrième[**1.47**] périodes ainsi qu'aux métaux de transition[**1.48**]. Son intérêt majeur réside dans sa petite taille, son attrait économique et sa capacité à prédire des géométries proches de l'expérience[**1.49**]. La plupart des travaux traitent cette base minimale afin de délimiter un étalon standard. En effet, l'utilisation des bases minimales s'accompagne d'une grande incertitude sur la qualité des résultats. Dans le cas des éléments de la première période, les résultats sont relativement satisfaisants mais la qualité diminue au delà des éléments de la seconde période. En revanche, le temps de calcul des propriétés est généralement réduit et une bonne estimation de la distribution de charges et des moments multipolaires est obtenue. Malheureusement, la valeur d'énergie d'interaction est fréquemment obtenue au prix d'une très large erreur de superposition de base et d'un transfert électronique surestimé.

Nous procéderons ensuite avec une des bases proposées par Huzinaga et al.[**1.50-56**]. C'est la base MINI-1 qui a été adaptée pour minimiser au maximum l'erreur de superposition de base. Elle se distingue notamment par un schéma d'optimisation des exposants des gaussiennes différent de ceux de la base de Pople. La base MINI-1 représente mieux les couches de valence en différenciant les exposants des orbitales de type s et p. Ceci a pour conséquence immédiate qu'à nombre égal de fonctions atomiques, la base de Huzinaga (MINI-1) peut conduire à une

énergie totale meilleure comparée à la base de Pople (STO-3G). Leur auteurs parlent même d'une description de valence de qualité double-zeta[1.57].

Comme les bases minimales ont une flexibilité variationnelle limitée, des bases plus étendues sont généralement utilisées. Parmi celles-ci, les bases double-zeta présentent des qualités indéniables. Par définition, elles doublent chacune des fonctions de la base minimale. Toutefois comme les couches internes affectent peu la qualité des propriétés moléculaires, ces fonctions internes ne sont pas toujours dédoublées. C'est particulièrement le cas des bases de Pople 6-21G[1.58-59] et 6-31G[1.60-62]. Dans la première base 6-21G, la couche interne est représentée par une combinaison de six fonctions gaussiennes et les fonctions de valence sont décrites respectivement par une combinaison de deux et une fonctions gaussiennes. Ces bases se distinguent par un coût raisonnable à l'utilisation (supérieur aux bases minimales) et par une efficacité certaine pour la comparaison énergétique de réactions dans lesquelles le nombre et le type de liaisons sont préservés[1.63]. La base 6-31G est aussi réputée pour produire dans la plupart des cas une erreur de superposition de base n'excèdant pas 10% de l'énergie d'interaction du système.

Le degré d'amélioration supérieur reviendrait à tripler et à quadrupler le nombre de fonctions par orbitale. Malheureusement de telles bases sont généralement mal balancées. En revanche, introduire des fonctions de nombre quantique angulaire supérieur augmente la flexibilité variationnelle de la base tout en maintenant un certain équilibre dans la description. C'est pourquoi, nous procéderons avec la base STO-3G*[1.64]. Cette base ajoute à la base minimale STO-3G, une fonction de polarisation sur les atomes de la seconde période. La base 6-31G*[1.65] en est un parfait exemple. Par rapport à la base 6-31G, six fonctions gaussiennes cartésiennes 3d sont construites à partir des cinq fonctions classiques et de la fonction 3s. Dans le cas qui nous préoccupe, des fonctions de polarisation sont introduites sur les atomes d'oxygène, d'aluminium et de silicium. Cette base étendue est reconnue pour déterminer assez précisément l'énergie d'interaction d'un complexe moléculaire[1.66]. Cette base nous permettra aussi d'évaluer l'influence de l'incorporation d'une fonction de polarisation sur des complexes intermoléculaires. Dans la base 6-31G**[1.67], des fonctions de polarisation p sont ajoutées pour décrire les atomes d'hydrogène terminaux et/ou le proton.

Finalement, un troisième degré d'extension est considéré avec les bases triple zeta ou assimilées comme telles. La première base que nous utiliserons dans cette catégorie est la base 6-311G[1.67-68]. Parallèlement à la situation précédente, l'adjonction de fonction de polarisation sera analysée avec la base 6-311G*[1.66], et 6-311G**[1.66].

Nous utilisons fréquemment au cours de ce travail les dix bases envisagées afin de

rechercher à travers la taille et leurs caractéristiques, la base qui nous permettra d'obtenir un niveau de précision suffisant dans le calcul d'une série de propriétés. Nous présentons certaines de ces propriétés à la section suivante.

I.3.3 Propriétés Physiques Calculées.

a. L'énergie totale

La première propriété intéressante à calculer est bien entendu l'énergie totale. Elle est obtenue en résolvant l'équation **1.42** pour le système étudié. Cette énergie permet d'atteindre des informations aussi importantes que les énergies de liaison, les énergies de réaction,.... Dans certains programmes de type standard, ce renseignement est obtenu relativement facilement pour autant que le développement utilisé ne soit pas trop excessif. Ainsi, si on a choisi une base standard, les seules données nécessaires pour l'exécution d'un calcul moléculaire simple pour une géométrie fixe seront la charge nette, la multiplicité et les coordonnées atomiques du système. Au cours de ce travail, nous avons essentiellement considéré les géométries expérimentales publiées à partir d'études cristallographiques. Ces données expérimentales sont généralement obtenues à partir des structures cristallines, à température ambiante; une situation distincte des géométries d'équilibre au sens du minimum de Hartree-Fock. En effet, les résultats théoriques doivent être considérés pour des espèces isolées à 0 K. Certaines divergences existent qui peuvent être exploitées afin de jauger la qualité d'une base de fonctions atomiques. Une recherche de la géométrie d'équilibre est alors réalisée, c'est-à-dire celle qui minimise l'énergie totale.

b. Les charges atomiques nettes

Les charges atomiques nettes constituent un autre type de renseignement aisément accessible par l'utilisation de la plupart des programmes standards de résolution du formalisme LCAO-MO-SCF. Leur évaluation peut s'effectuer par l'utilisation de l'analyse des populations de Mulliken[**1.69**] de la fonction d'onde obtenue. Ce procédé a pour but de proposer une distribution additive des électrons dans les orbitales atomiques, et de définir une densité électronique entre deux orbitales atomiques (la population de recouvrement), une densité électronique par orbitale et une densité électronique totale par atome.

Cette densité électronique $\rho(r)$ peut être définie comme la probabilité de trouver un électron dans l'élément de volume dr situé en r. L'intégrale de la densité de charge sur tout l'espace n'est rien d'autre que le nombre total d'électrons :

$$N = 2\sum_{a}^{N/2}\int|\varphi_a(r)|^2 dr \qquad \textbf{1.47}$$

En méthode LCAO, la densité de charge peut être estimée à partir de l'équation suivante :

$$\rho(r) = 2\sum_{p}\sum_{q} D_{pq}\chi_p(r)\chi_q^*(r) \qquad \textbf{1.48}$$

En intégrant sur dr, le nombre total d'électrons est estimé à partir de **1.49**

$$\int\rho(r)dr = 2\sum_{q}\sum_{p} D_{pq}\int\chi_q(r)\chi_p(r)dr = 2\sum_{q}\sum_{p} D_{pq}S_{pq} = N \qquad \textbf{1.49}$$

La population atomique attribuée à l'atome A est évaluée comme suit :

$$q_p^A = 2\sum_{p\in A}\sum_{q} D_{qp}S_{qp} \qquad \textbf{1.50}$$

La charge nette sur l'atome A est calculée avec la relation

$$q_A = Z_A - q_p^A \qquad \textbf{1.51}$$

Précisons cependant que ce procédé est arbitraire et ne peut être considéré comme une référence absolue. Il est, par exemple, nécessaire que les bases de fonction soient bien balancées, c'est-à-dire parfaitement proportionnées sur tous les atomes, pour qu'aucun atome ne soit artificiellement favorisé d'un point de vue de la représentation. De plus, les charges atomiques ne sont jamais des données ponctuelles localisées sur un noyau propre. Comme les orbitales centrées sur les positions des atomes s'étendent sur des distances plus grandes que les longueurs de liaison, les charges contiennent des contributions provenant du squelette moléculaire dans sa globalité. Faut-il traiter ces populations électroniques ponctuelles comme des grandeurs physiques bien définies? Sur ce point important, il convient de préciser que la charge atomique aurait un sens physique s'il était possible de définir une orbitale atomique réelle dans une molécule ou une procédure physique capable d'observer de telles particularités. Malheureusement, de telles observations n'ont pu être réalisées à ce jour et les charges doivent être considérées comme des entités non-observables. L'expérience de trente ans de calculs montre cependant que la corrélation entre la réactivité chimique et ces quantités (ou leurs dérivées, ainsi que les moment dipolaires) est excellente, excepté pour de petites charges nettes comme dans le cas du monoxyde de carbone[**2.164**].

c. Le moment dipolaire

Le dernier paramètre que nous évaluerons est le moment dipolaire pour les molécules non chargées. La procédé le plus fréquemment utilisé revient à déterminer la valeur attendue de l'opérateur qui y correspond :

$$\mu = \langle \Psi_0 | \mu_{op} | \Psi_0 \rangle \qquad \textbf{1.52}$$

avec

$$\mu_{op} = -\sum_{i}^{N} r_i + \sum_{A}^{M} Z_A r_A \qquad \textbf{1.53}$$

Une expression qui devient dans le cadre du formalisme LCAO-MO-SCF :

$$\mu_{élec} = -2 \sum_{p} \sum_{q} D_{pq} \langle \chi_q | r | \chi_p \rangle \qquad \textbf{1.54}$$

De sorte que le moment dipolaire total s'écrit :

$$\mu = -2 \sum_{p} \sum_{q} D_{pq} \langle \chi_q | r | \chi_p \rangle + \sum_{A}^{M} Z_A r_A \qquad \textbf{1.55}$$

Nous déterminons dans quelques cas rares le moment dipolaire des molécules modèles des matériaux zéolithiques afin de jauger la qualité de la description quantique de l'énergie d'interaction.

I.3.4 Déficience de la méthode Hartree-Fock : correction de la corrélation électronique.

La limitation principale de la méthode Hartree-Fock réside dans l'erreur de corrélation. Elle est issue de la description de la fonction d'onde électronique par un seul déterminant de Slater. Dans ce schéma, un potentiel moyen décrit l'interaction entre électrons. Les interactions instantanées entre électrons ne sont pas traitées. Une mesure de cette erreur est l'énergie de corrélation. Cette énergie est définie par la différence entre l'énergie non-relativiste exacte et l'énergie calculée au niveau Hartree-Fock, c'est-à-dire dans les limites du degré de saturation de la base de fonctions atomiques utilisées.

$$E_{corr} = \varepsilon_0 - E_0 \qquad \textbf{1.56}$$

E_{corr} est l'énergie de corrélation

ε_0 représente l'énergie non-relativiste exacte

E_0 définit l'énergie calculée au niveau Hartree-Fock

Il existe différentes méthodes pour déterminer une certaine fraction de l'erreur de corrélation électronique. Parmi celles-ci citons la méthode d'interaction de configurations, l'approche perturbatrice de Möller-Plesset (MP) et la méthode des agrégats couplés (Coupled Cluster). Nous les présentons dans les paragraphes suivants.

a. Energie de corrélation déterminée par l'interaction de configuration[1.69].

En toute généralité, la première méthode consiste à décrire la fonction d'onde électronique comme une combinaison linéaire de déterminants. Ces déterminants sont l'état fondamental Ψ_0 contenant les orbitales occupées, et tous les déterminants résultant de l'excitation d'un ou plusieurs électrons d'une orbitale moléculaire occupée vers une orbitale moléculaire virtuelle. Ce sont respectivement les monoexcitations Ψ_a^r et les diexcitations Ψ_{ab}^{rs}, etc... Par exemple, la première représente l'excitation d'un électron de l'orbitale ϕ_a vers l'orbitale ϕ_r. Le principe de la méthode est de déterminer les coéfficients c_0, c_a^r, c_{ab}^{rs}, etc..., par application du processus variationnel.

L'interaction de configuration est sensée calculer la solution exacte du problème à n-électrons si les n-excitations sont inclues. Selon le principe de variation, une meilleure approximation de la fonction d'onde exacte est représentée par l'équation suivante :

$$|\Phi_0\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r|\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs}|\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst}|\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c<d \\ r<s<t<u}} c_{abcd}^{rstu}|\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle + \ldots \quad \mathbf{1.57}$$

L'énergie de corrélation peut alors s'écrire de la manière suivante :

$$E_{corr} = \langle\Psi_0|(H - E_0)|\Phi_0\rangle \quad \mathbf{1.58}$$

Par application du théorème de Brillouin, $\langle\Psi_0|H|\Psi_a^r\rangle = 0$, et comme les excitations qui diffèrent par plus de deux spins orbitales s'annulent, l'énergie de corrélation devient :

$$E_{corr} = \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs}\langle\Psi_0|H|\Psi_{ab}^{rs}\rangle \quad \mathbf{1.59}$$

Si la base était infinie, et par conséquent, si le nombre d'orbitales moléculaires virtuelles

était infini, le nombre de déterminants serait infini aussi. Dans ce cas, la fonction d'onde de même que l'énergie serait exacte. En pratique, ce nombre d'orbitales moléculaires virtuelles est limité aux doubles (CID), aux simples et doubles (CISD) excitations... et cette méthode ne calcule qu'une fraction de l'énergie de corrélation.

Prenons le cas limité aux simples et doubles excitations, la fonction d'onde prend la forme suivante :

$$\left|\Phi_{CISD}\right\rangle = \left|\Psi_0\right\rangle + \sum_{\substack{a \\ r}} c_a^r \left|\Psi_a^r\right\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} \left|\Psi_{ab}^{rs}\right\rangle \qquad \mathbf{1.60}$$

Dans ce cas précis, et par application de l'équation **1.56**, l'énergie de corrélation devient :

$$E_{corr} = \left\langle \Psi_0 \right| (H - E_0) \left(\left|\Psi_0\right\rangle + \sum_{\substack{a \\ r}} c_a^r \left|\Psi_a^r\right\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} \left|\Psi_{ab}^{rs}\right\rangle \right) \qquad \mathbf{1.61}$$

En multipliant successivement par $\left|\Psi_0\right\rangle$,et$\left|\Psi_{ab}^{rs}\right\rangle$, un ensemble de deux équations est obtenue qui peut être réécrit sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} 0 & \left\langle \Psi_{ab}^{rs} \right| H \left| \Psi_0 \right\rangle^* \\ \left\langle \Psi_{ab}^{rs} \right| H \left| \Psi_0 \right\rangle & \left\langle \Psi_{ab}^{rs} \right| H - E_0 \left| \Psi_{cd}^{tu} \right\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c_{ab}^{rs} \end{pmatrix} = E_{corr} \begin{pmatrix} 1 \\ c_{ab}^{rs} \end{pmatrix} \qquad \mathbf{1.62}$$

En réalité, résoudre l'équation matricielle revient à rechercher la valeur propre la plus basse de la première matrice de l'équation **1.62**, cela revient à résoudre l'équation **1.63**.

$$E_{corr} = -\left\langle \Psi_{ab}^{rs} \right| H \left| \Psi_0 \right\rangle^* \left\langle \Psi_{ab}^{rs} \right| H - E_0 \left| \Psi_{cd}^{tu} \right\rangle^{-1} \left\langle \Psi_{ab}^{rs} \right| H \left| \Psi_0 \right\rangle \qquad \mathbf{1.63}$$

Toutefois, lorsque la matrice $\left\langle \Psi_{ab}^{rs} \right| H - E_0 \left| \Psi_{cd}^{tu} \right\rangle$ est trop grande, son inverse ne peut être calculé, et elle doit être simplifiée en fonction des éléments les importants, à savoir les éléments diagonaux.

$$\left\langle \Psi_{ab}^{rs} \right| H - E_0 \left| \Psi_{cd}^{tu} \right\rangle^{-1} = \frac{\delta_{ac}\delta_{bd}\delta_{rt}\delta_{su}}{\left\langle \Psi_{ab}^{rs} \right| H - E_0 \left| \Psi_{ab}^{rs} \right\rangle} \qquad \mathbf{1.64}$$

De telle sorte que l'énergie de corrélation peut être réécrite selon l'équation **1.65**

$$E_{corr}^{DCI} \cong \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} \frac{\langle \Psi_0 | H | \Psi_{ab}^{rs} \rangle \langle \Psi_{ab}^{rs} | H | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_{ab}^{rs} | H - E_0 | \Psi_{ab}^{rs} \rangle} \qquad \textbf{1.65}$$

b. Energie de corrélation déterminée par la méthode Coupled-Cluster[1.70].

Le fondement de la méthode de l'agrégat couplé réside dans la fonction d'onde exponentielle d'ansatz reprise à l'équation **1.66**.

$$\Phi_{cc} = \exp(\Im)\Psi_0 \qquad \textbf{1.66}$$

$$\Phi_{cc} = (1 + \Im + \frac{\Im^2}{2} + \frac{\Im^3}{3!} + \ldots)\Psi_0 \qquad \textbf{1.67}$$

avec

$$\Im = \Im_1 + \Im_2 + \Im_3 + \ldots + \Im_n \qquad \textbf{1.68}$$

n représente l'ordre de l'excitation.

Dans la méthode CCD, la fonction d'onde prend la forme suivante :

$$\Phi_{CCD} = (1 + \Im_2 + \frac{\Im_2^2}{2} + \frac{\Im_2^3}{3!} + \ldots)\Psi_0 \qquad \textbf{1.69}$$

$$\Phi_{CCD} = \Psi_0 + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \sum_{\substack{a<b<c<d \\ r<s<t<u}} c_{ab}^{rs} c_{cd}^{tu} \Psi_{abcd}^{rstu} + \ldots \qquad \textbf{1.70}$$

Par conséquent, l'équation de Schrödinger devient :

$$(H - E_0)|\Psi\rangle = E_{corr}|\Psi\rangle \qquad \textbf{1.71}$$

En multipliant sucessivement par $\langle \Psi_0 |, \langle \Psi_{ab}^{rs} |, \langle \Psi_{abcd}^{rstu} |$, un ensemble d'équations couplées est obtenu dans lequel l'énergie de corrélation est formulée à partir des coefficients de la double, et quadruple excitations.

$$E_{corr} = \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} \langle \Psi_0 | H | \Psi_{cd}^{tu} \rangle c_{cd}^{tu} \qquad \textbf{1.72}$$

$$E_{corr}c_{ab}^{rs} = \langle \Psi_{ab}^{rs} | H | \Psi_0 \rangle + \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} \langle \Psi_{ab}^{rs} | H | \Psi_{cd}^{tu} \rangle c_{cd}^{tu} + \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} \langle \Psi_{ab}^{rs} | H | \Psi_{abcd}^{rstu} \rangle c_{abcd}^{rstu} \qquad \mathbf{1.73}$$

Une manière de découpler ces équations consiste à exprimer ces derniers coéfficients en fonction de la double excitation. Ainsi,

$$c_{abcd}^{rstu} \cong c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} - \langle c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} \rangle \qquad \mathbf{1.74}$$

Substituant cette égalité dans l'équation couplée de quadruple excitation, l'équation **1.75** est établie :

$$\langle \Psi_{ab}^{rs} | H | \Psi_0 \rangle + \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} \langle \Psi_{ab}^{rs} | H - E_0 | \Psi_{cd}^{tu} \rangle - \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} \langle \Psi_0 | H | \Psi_{cd}^{tu} \rangle \langle c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} \rangle = 0 \qquad \mathbf{1.75}$$

La formulation de la quadruple excitation en produit de double excitations introduit la nonlinéarité. L'énergie de corrélation ne peut s'obtenir par simple diagonalisation de matrice. Par application de la seconde quantification, le déterminant doublement excité est réécrit afin que les spins orbitales occupées soient substituées par des spins orbitales inoccupées. Ces trois équations sont à la base de l'approximation de "coupled-cluster". Nous avons utilisé ce formalisme dans le cas des simple et double excitations (CCSD).

c. Energie de corrélation calculée par la méthode de perturbation[1.32].

Dans l'approche perturbatrice de Möller-Plesset, l'hamiltonien électronique H est scindé entre l'hamiltonien de Hartree-Fock H^{HF} et une perturbation V.

$$H = H^{HF} + V \qquad \mathbf{1.76}$$

H^{HF} représente la somme des opérateurs monoélectroniques h(i) de Hartree-Fock exposé précédemment (**éq. 1.24**), tandis que V s'exprime selon l'équation **1.77.**

$$V = \frac{1}{2}\sum_{i=1} \sum_{i<j} r_{ij}^{-1} - \sum_{i} v_{(i)}^{HF} \qquad \mathbf{1.77}$$

Cette perturbation V permet d'approcher le problème de la corrélation électronique.

En effet, exprimons la fonction d'onde exacte, et les valeurs propres sous la forme d'une expansion perturbée, les équations **1.78** et **1.79** sont obtenues.

$$\Phi = \Psi_0 + \Psi^{(1)} + \Psi^{(2)} + \ldots \qquad \mathbf{1.78}$$

$$E = E_0 + E^{(1)} + E^{(2)} + \ldots \qquad \mathbf{1.79}$$

En introduisant ces deux expansions dans l'équation de Schrödinger, l'équation **1.80** est établie.

$$(H^{HF} + V)(\Psi_0 + \Psi^{(1)} + \Psi^{(2)} + \ldots) = (E_0 + E^{(1)} + E^{(2)} + \ldots)(\Psi_0 + \Psi^{(1)} + \Psi^{(2)} + \ldots) \qquad \mathbf{1.80}$$

Comme tous les termes de cette équation sont linéairement indépendant, on solutionne pour chaque ordre m les équations suivantes :

$$\text{ordre } 0 : (E_0 - H^{HF})\Psi_0 = 0 \qquad \mathbf{1.81}$$

$$\text{ordre } 1 : (E_0 - H^{HF})\Psi^{(1)} = (V - E^{(1)})\Psi_0 \qquad \mathbf{1.82}$$

$$\text{ordre } 2 : (E_0 - H^{HF})\Psi^{(2)} = (V - E^{(1)})\Psi^{(1)} - E^{(2)}\Psi_0 \qquad \mathbf{1.83}$$

$$\text{ordre } 3 : (E_0 - H^{HF})\Psi^{(3)} = (V - E^{(1)})\Psi^{(2)} - E^{(2)}\Psi^{(1)} - E^{(3)}\Psi_0 \qquad \mathbf{1.84}$$

$$\text{ordre } 4 : (E_0 - H^{HF})\Psi^{(4)} = (V - E^{(1)})\Psi^{(3)} - E^{(2)}\Psi^{(2)} - E^{(3)}\Psi^{(1)} - E^{(4)}\Psi_0 \qquad \mathbf{1.85}$$

$$\vdots$$

$$\text{ordre } m : (E_0 - H^{HF})\Psi^{(m)} = (V - E^{(1)})\Psi^{(m-1)} - \sum_{k=2}^{m} E^{(k)}\Psi^{(m-k)} \qquad \mathbf{1.86}$$

Cela revient à multiplier le terme de gauche par Ψ_0, à utiliser l'équation de l'ordre 0, et les conditions $\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = 1, \langle \Psi_0 | \Psi^{(m)} \rangle = 0$. Les différentes expressions de l'énergie sont ainsi obtenues.

$$E^{(1)} = \langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle \qquad \mathbf{1.87}$$

$$E^{(2)} = \langle \Psi_0 | V | \Psi^{(1)} \rangle \qquad \mathbf{1.88}$$

$$E^{(3)} = \langle \Psi_0 | V | \Psi^{(2)} \rangle \qquad \mathbf{1.89}$$

$$E^{(4)} = \langle \Psi_0 | V | \Psi^{(3)} \rangle \qquad \mathbf{1.90}$$

$$\vdots$$

$$E^{(m+1)} = \langle \Psi_0 | V | \Psi^{(m)} \rangle \qquad \mathbf{1.91}$$

Dans ces expressions, la fonction d'onde $\Psi^{(m)}$ est orthogonale à Ψ_0, et représentée avec l'ensemble des excitations. Considérons la fonction d'onde du premier ordre $\Psi^{(1)}$ sous la forme d'une expansion de double excitations,

$$\Psi^{(1)} = \sum_{\substack{a>b \\ r>s}} c_{ab}^{rs(1)} \Psi_{ab}^{rs} \qquad \textbf{1.92}$$

Comme toute excitation est une fonction propre de H^{HF},

$$H_0 \Psi_{ab}^{rs} = E_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} \qquad \textbf{1.93}$$

et

$$E_{ab}^{rs} = E_0 - \varepsilon_a - \varepsilon_b + \varepsilon_r + \varepsilon_s = E_0 - \varepsilon_{ab}^{rs} \qquad \textbf{1.94}$$

Par conséquent,

$$(E_0 - H^{HF}) \Psi_{ab}^{rs} = \varepsilon_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} \qquad \textbf{1.95}$$

Finalement, en insérant l'équation **1.92** dans **1.88**, multipliant à gauche par une autre double excitation, et en intégrant via l'orthonormalité des excitations, l'équation **1.96** est établie

$$\varepsilon_{cd}^{tu} c_{cd}^{tu(1)} = \left\langle \Psi_{cd}^{tu} \middle| V \middle| \Psi_0 \right\rangle \qquad \textbf{1.96}$$

et similairement,

$$\Psi^{(1)} = \sum_{\substack{a>b \\ r>s}} \frac{\left\langle \Psi_{ab}^{rs} \middle| V \middle| \Psi_0 \right\rangle}{\varepsilon_{ab}^{rs}} \Psi_{ab}^{rs} \qquad \textbf{1.97}$$

et l'énergie du second ordre devient

$$E^{(2)} = \sum_{\substack{a>b \\ r>s}} \frac{\left| \left\langle \Psi_{ab}^{rs} \middle| V \middle| \Psi_0 \right\rangle \right|^2}{\varepsilon_{ab}^{rs}} \qquad \textbf{1.98}$$

L'énergie de corrélation sera définie comme la somme des corrections des ordres supérieurs, à savoir pour le cas qui nous préoccupe, l'ordre 4.

$$E_{corr}^{MP} = E_0^2 + E_0^3 + E_0^4 \qquad \textbf{1.99}$$

En résumé, la correction de la corrélation électronique est introduite car les électrons de

spins opposés ne sont pas corrélés dans l'approximation Hartree Fock. Différents formalismes peuvent être utilisés. Le plus utilisé est celui de Moller-Plesset. Jusqu'au quatrième ordre, une certaine fraction de l'énergie de corrélation est couverte. Toutefois, le second ordre est généralement suffisant car les troisième et quatrième ordres se compensent fréquemment. Des valeurs plus précises de la corrélation peuvent être introduites avec la méthode des agrégats-couplés (coupled-cluster) avec les simples et doubles excitations (CCSD). Pour une meilleure correction, les troisièmes substitutions sont nécessaires. Un des avantages de la méthode de Möller-Plesset par rapport à la méthode d'interaction de configurations réside dans la cohérence en taille.

I.3.5 Précision technique

Tous les calculs réalisés dans le cadre de ce chapitre sont des calculs Hartree-Fock de type ab initio effectués à l'aide du programme GAUSSIAN 92[1.71]. Cela signifie que toutes les intégrales intervenant dans le calcul de l'énergie sont évaluées explicitement et qu'aucune donnée expérimentale (excepté la géométrie) n'est utilisée. Ce choix est motivé par notre désir d'évaluer une série de propriétés à un même niveau de qualité. Ce qui n'est pas toujours le cas des méthodes théoriques, paramétrisées pour un type de propriété bien précis en dehors duquel des estimations numériques deviennent rapidement peu fiables.

Dans les différents calculs réalisés au cours de cette étude, le facteur de convergence sur les matrices densité est fixé à 10^{-8} u.a. et toutes les intégrales biélectroniques inférieures à 10^{-10} u.a. sont négligées. Aucune orbitale moléculaire occupée n'a une énergie positive. Ce qui signifie que la fonction d'onde calculée est stable et induit un minimum dans l'énergie totale électronique du système étudié.

I.3.6 Conclusion

Nous venons de présenter succinctement le formalisme Hartree-Fock, de préciser certaines corrections et de situer le cadre du calcul moléculaire de certaines propriétés électroniques. Le principal atout de ce traitement repose sur le fait que l'évaluation de ces propriétés physico-chimiques est réalisée sans échantillon. Ce type de traitement requiert uniquement la connaissance des coordonnées cartésiennes du système étudié. Lorsque l'on connait le temps que peut prendre la synthèse d'une zéolithe, on imagine aisément l'apport considérable qui peut être attendu des méthodes quantiques si les informations qu'elles fournissent sont dignes de confiance.

Aussi, au chapitre suivant, nous témoignerons de l'état actuel de l'approche théorique appliquée aux propriétés des réseaux zéolithiques.

I.4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1.1] *Smith J.V.*, Zeolites, 4, 309 (1984)

[1.2] *Dwyer J., Dyer A.*, Chem. and Ind., 237 (1984)

[1.3] *Flanigen E.M.*, Stud. Surf. Sci. Catal., 58, 1 (1991)

[1.4] *Wilson S.T., Lok B.M., Mesina C.A., Cannan T.R., Flaningen E.M.*, J. Am. Chem. Soc., 104, 1146 (1982)

[1.5] *Davis M.E., Montes C., Hathaway P.E., Garces J.M.*, Stud. Sci. Sci. Catal.,49, 199 (1989)

[1.6] *Huo Q., Xu R., Li S., Ma Z., Thomas J.M., Jones R.H., Chippendale A.M.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun, 875 (1992)

[1.7] *Estermann M., McLusker L.B., Baerlocker C., Merrouche A., Kessler H.*, Nature, 352, 320 (1991)

[1.8] *Meier W.M.*, "Molecular Sieves", Society of Chemical Industry, London, 10 (1968)

[1.9] *Olson D.H., Kokotailo G.T., Lawton, S.L., Meier W.M.*, J. Phys. Chem., 85, 2238 (1981)

[1.10] *Kokotailo G.T, Chu P., Lawton S.L., Meier W.M.*, Nature, 275, 119 (1978)

[1.11] *Vaughan A.*, Acta. Cryst., 21, 983 (1966)

[1.12] *Gard J.A., Tait J.M.*, Acta Cryst., B28, 825 (1972)

[1.13] *Davis M.E.*, Proc. of the Int. Symp. on "Innovation in Zeolites Materials Science", (Elsevier), Nieuwpoort (Belgique) (1987)

[1.14] *Davis M.E., SaldarriagoaC., Montes C., Garces J., Crowdes C.*, Nature, 331, 698 (1988)

[1.15] *Rubin M.K., Chu P.*, U.S. Pat. 4954325 (1990)

[1.16] *Burzio F., Pasetti A.*, Riv. Ital. Sostanze Grasse, 60, 7 (1983)

[1.17] *Dyer A., Mikhail K.Y.*, Miner. Mag., 49, 203 (1985)

[1.18] *Plank C.J., Rosinski E.J., Hawthorne W.P.*, Chemtech, 766 (1976)

[1.19] *Weisz P.B.*, Pure Appl. Chem., 52, 2091 (1980)

[1.20] *Derouane E.G.*, "Zeolite Structure and Hydrocarbon Reactions", Ketjen Catalysis Symposium (1986)

[1.21] *Weisz P.B.*, Chemtech, 3, 498 (1973)

[1.22] *Chen N.Y., Haag W.O.*, "Hydrogen effect in catalysis"; Paal Z., Menon P.G., eds Marcel Dekker, New-York (1988)).

[1.23] *Theodorou D.N., Wei J.*, J. Catal., 83, 205 (1983)

[1.24] *Nelson P.H., Kaiser A.B., Bibby D.M.*, .J. Catal. 127, 101 (1991)

[1.25] *Métropolis N.A., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.H., Teller E.*, J. Chem. Phys., 21, 6, 1087 (1953)

[1.26] *Wood W.W., Parker F.R.*, J. Chem. Phys., 27, 3, 720 (1957)

[1.27] *Alder B.J., Wainwright T.E.*, J. Chem. Phys., 27, 1207 (1957)
[1.28] *Rahman A.*, Phys. Rev., 136, 405 (1964)
[1.29] *Verlet L.*, Phys. Rev., 159, 1, 98 (1967)
[1.30] *Stillinger F.H.*, Adv. Chem. Phys., 31, 1 (1975)
[1.31] *Hutson J.M., Howard B.*, J. Mol. Phys., 45, 791 (1982)
[1.32] *Möller C., Plesset M.S.*, Phys. Rev., 46, 418 (1934)
[1.33] *Kitaigorodsky A.I.*, Izv. Akad. Nauk. SSSR, 15, 157 (1951)
[1.34] *Clementi E., Routh A.*, Int. J. Quantum Chem. 7, 525, (1972)
[1.35] *Causà M., Zupan A.*, Chem. Phys. Lett., 220, 145 (1994)
[1.36] *Causà M., Zupan A.*, Int. J. Quant. Chem., Quant. Chem. Symp., 28, 633 (1994)
[1.37] *Szabo A., Ostlund N.S.*, "Modern Quantum Chemistry"; Macmillan; New York (1982)
[1.38] *Hehre W.J., Radom L., Schleyer P.V.R., Pople J.A.*, "Ab initio Molecular Orbital Theory"; Wiley; New York (1986)
[1.39] *Schrödinger E.*, Ann. Physik, 79, 361 (1926)
[1.40] *Born M., Oppenheimer J.*, Ann. Physik, 84, 571 (1927)
[1.41] *Hartree D.H.*, "Proc. Cambridge Phil. Soc. Math. Phys. Sci.", 24, 328 (1928)
[1.42] *Fock V.*, Physik Z., 61, 126 (1930)
[1.43] *Roothaan C.C.J.*, Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1951)
[1.44] *Hehre W.J., Stewart R.F., Pople J.A.*, J. Chem. Phys., 51, 2657 (1969)
[1.45] *Hehre W.J., Ditchfield R., Stewart R.F., Pople J.A.*, J. Chem. Phys., 52, 2769 (1970)
[1.46] *Pietro W.J., Levi B.A., Hehre W.J., Stewart R.F., Pople J.A.*, Inorg. Chem., 19, 2225 (1980)
[1.47] *Pietro W.J., Blurock E.S., Hout R.S., Hehre W.J., Defrees D.J., Stewart R.F.*, J. Chem. Phys., 51, 2657 (1969)
[1.48] *Pietro W.J., Hehre W.J.*, J. Comput. Chem., 4, 241 (1983)
[1.49] *Pople J.A.*, in "Modern Theoretical Chemistry"; Schaefer H.F. III, Ed. Plenum : New York (1976)
[1.50] *Tatewaki H., Huzinaga S.*, J. Chem. Phys., 71, 4339 (1979)
[1.51] *Tatewaki H., Huzinaga S.*, J. Chem. Phys., 72, 399 (1980)
[1.52] *Tatewaki H., Huzinaga S.*, J. Comput. Chem., 1, 205 (1980)
[1.53] *Tatewaki H., Sakai Y., Huzinaga S.*, J. Comput. Chem., 2, 96 (1981)
[1.54] *Sakai Y.,Tatewaki H., Huzinaga S.*, J. Comput. Chem., 2, 100 (1981)
[1.55] *Sakai Y.,Tatewaki H., Huzinaga S.*, J. Comput. Chem., 2, 108 (1981)
[1.56] *Sakai Y.,Tatewaki H., Huzinaga S.*, J. Comput. Chem., 3, 6 (1982)
[1.57] *Collins J.B., Schleyer P.v.R., Binkley J.S., Pople J.A.*, J. Chem. Phys., 64, 5142 (1976)

[1.58] *Binkley J.S., Pople J.A., Hehre W.J.*, J. Am. Chem. Soc., 102, 939 (1980)

[1.59] *Gordon M.S., Binkley J.S., Pople J.A., Pietro W.J., Hehre W.J.*, ibid., 104, 2797 (1982);

[1.60] *Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A.*, J. Chem. Phys., 56, 2257 (1972)

[1.61] *Hariharan P.C., Pople J.A.*, Theor. Chim. Acta, 28, 213 (1973)

[1.62] *Gordon M.S.*, Chem. Phys. Lett., 76, 163 (1980)

[1.63] *Pietro W.J., Franci M.M., Hehre W.J., Defrees D.J., Pople J.A., Binkley J.S.*, J. Am. Chem. Soc., 104, 5039 (1982)

[1.64] *Frisch M.J., Pople J.A., Binkley J.S.*, J. Chem. Phys., 80, 7, 3265 (1984)

[1.65] *Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A.*, J. Chem. Phys., 72, 650 (1980)

[1.66] *Sauer J.*, Chem. Rev., 89, 199 (1989)

[1.67] *McLean A.D., Chandler G.S., J. Chem. Phys.*, 72, 5639 (1980)

[1.68] *Mulliken R.S.*, J. Chem. Phys., 23, 1833 (1955)

[1.69] *Vos R.J., van Lenthe J.H., van Duijneveldt F.B.*, J. Chem. Phys., 93, 643 (1990)

[1.70] *Bartlett R.J.*, Ann. Rev. Phys. Chem., 32, 359 (1981)

[1.71] *Johnson B.G., Schlegel H.B., Robb M.A., Replogle E.S., Gompertz R., Andrez L.L., Raghavachari K., Binkley J.S., Gonzales C., Martin R.J., Fox D.J., De Frees D.J., Baker J., Stewart J.J.P., Pople J.A.*, GAUSSIAN 92, Carnegie-Mellon University : Pittsburgh (1992)

CHAPITRE II DESCRIPTION MOLECULAIRE DES ZEOLITHES

Sommaire

L'ensemble des recherches présentées au cours de ce chapitre concerne le **troisième objectif** de ce travail, à savoir **la définition du modèle du réseau zéolithique**. Cette étude a comme double but d'analyser et de comparer certains modèles pour jauger l'analyse théorique moléculaire des propriétés catalytiques des zéolithes et d'autre part de définir et développer les améliorations à inclure afin d'obtenir des résultats fiables.

II.1 INTRODUCTION

Le principal atout de la chimie théorique repose sur le fait que l'évaluation des propriétés est réalisée sans échantillon. Ce type de traitement requiert uniquement la connaissance des coordonnées cartésiennes du système étudié. Quand on connait le temps que peut prendre la synthèse d'une zéolithe, on imagine aisément l'apport considérable qui peut être attendu des méthodes quantiques si les informations qu'elles fournissent sont dignes de confiance.

A l'heure actuelle, différents formalismes théoriques se dégagent.

Le premier, la méthode LCAO-SCF-MO que nous avons décrite au chapitre précédent, a été la plus couramment utilisée. Elle est connue sous le nom de *l'approche moléculaire*. En effet, pour des raisons pratiques de taille de mémoire, de coût de calcul, et de précision numérique, il est nécessaire de remplacer et de simuler les structures réelles de grande dimension par des modèles moléculaires de taille raisonnable. Dans le cadre des structures zéolithiques, cela signifie qu'un nombre limité d'atomes du réseau est isolé. L'agrégat, ainsi obtenu, constitue le modèle moléculaire défini pour simuler la structure électronique de la zéolithe. Sa taille dépend de la puissance des ordinateurs utilisés mais doit être suffisante pour reproduire correctement et de façon significative les propriétés étudiées. Dans bien des cas, il ne permet qu'une description localisée du réseau et il faut recourir à plusieurs modèles pour interpréter complètement la réalité expérimentale. Aussi, subsiste-il certaines réserves qui peuvent être formulées à travers les questions suivantes. Comment peut-on introduire les caractéristiques des solides dans ces descriptions localisées? Ces dernières sont-elles nécessaires et suffisantes pour expliquer les faits expérimentaux connus? Quel crédit doit-on leur accorder?

Pour donner un début de réponse, une série de modèles de taille croissante sont analysés à un même niveau de qualité, c'est-à-dire pour une même base de fonctions atomiques, afin de rechercher la convergence d'une propriété en fonction de la taille du modèle.

Le second, l'alternative, c'est la méthode Hartree-Fock périodique encore appelée *l'approche cristalline*. Dans ce formalisme, les effets électrostatiques sont inclus, et la zéolithe est considérée comme une structure périodique infinie. Malheuseusement, son utilisation est aujourd'hui encore limitée à des systèmes de grande symétrie ou pour des bases de fonctions de faible qualité car l'effort calculatoire est important. L'approche cristalline permet aussi de jauger les approximations de l'approche moléculaire. Nous détaillons et analysons ce formalisme au chapitre III.

Les troisième et quatrième formalismes traitent indistinctement la zéolithe sous sa structure périodique ou selon un modèle moléculaire. D'une part, il s'agit de la *méthode de la fonctionnelle de la densité* qui permet de corriger partiellement la méthode Hartree-Fock de l'erreur de corrélation électronique. D'autre part, en mécanique moléculaire, toute structure simulant la zéolithe est aisément optimisée en utilisant une fonction analytique d'un potentiel empirique dénommé *un champ de force empirique*. Les propriétés y sont aussi calculées à partir de fonctions analytiques du potentiel.

En résumé, la situation du traitement théorique des zéolithes est paradoxale. D'une part, l'approche cristalline est très prometteuse car elle prend en considération la plupart des interactions importantes dans les zéolithes mais elle est excessivement onéreuse. D'autre part, il est admis que l'approche moléculaire fournit de bons résultats malgré l'absence de la prise en compte des interactions électrostatiques avec l'ensemble du réseau.

La situation pourrait être rationnalisée en terme de propriétés dépendants des forces à longue ou à courte portée. Mais la problématique n'est pas aussi simple. C'est pourquoi, dans ce chapitre, nous attirons l'attention sur la méthodologie idéale ou sur la stratégie générale ou particulière qui détermine un modèle de qualité à travers une présentation de la littérature sur ce sujet. Ensuite, nous précisons l'ampleur des variations observées pour certaines propriétés théoriques (le potentiel électrostatique, la densité électronique et l'énergie de déprotonation) induites par une modification de tel ou tel paramètre (taille des modèles, base de fonctions atomiques, corrections d'extension de base et corrélation électronique) dans le cas particulier de la zéolithe gismondine. Finalement, exploitant ces résultats, nous suggérons les différentes tentatives d'améliorations qui pourraient être apportées afin de caractériser les propriétés catalytiques.

II.2 NATURE DU MODÈLE DE LA ZÉOLITHE.

II.2.1 Introduction

Si l'on en croit l'expérience, les contre-ions et les atomes d'oxygène présents dans le réseau constituent les principaux centres d'interaction de la zéolithe avec ses partenaires[2.1]. Historiquement, les premiers sont utilisés pour étudier les propriétés dans lesquelles ils interviennent directement telles que les procédés de séparation et d'échange ionique[2.1]. Citons l'exemple de l'interaction de l'ion sodium avec les oléfines et les composés aromatiques dans le réseau[2.2-3]. On constate cependant que l'utilisation d'oligomères, entre autres, composés d'atomes d'oxygène est d'une manière générale plus répandue[2.4-8]. Il est vrai que de tels composés sont géométriquement et électroniquement plus proches des structures zéolithiques. Cela ressort très bien des études entreprises dans le courant des années 70 sur la structure électronique de la silice. Des analyses (de rayons X[2.9-10], et de spectroscopie photoélectronique[2.11-12]) ont été réalisées sur des échantillons de quartz cristallin, de silice en fusion, et de films de silice adsorbés sur du silicium. Les spectres ainsi obtenus, témoignent d'une même tendance, à savoir l'existence d'un ordre à courte portée et d'effets localisés déterminants. Ces constatations vont influencer considérablement la modélisation des zéolithes car cela signifie qu'une unité structurale élémentaire pourrait déterminer la structure électronique du solide.

La première unité à avoir été utilisée est l'unité primaire de construction (PBU = Primary Building Unit) introduite par les cristallographes pour classer les nombreuses structures zéolithiques[2.13], à savoir le tétraèdre $\left[SiO_4\right]^x$ de charge x. Mais isoler ce motif hors du réseau en gardant les caractéristiques du solide n'est pas une tâche aisée. Les différentes suggestions proposées dans la littérature à cette fin sont présentées dans les prochaines sections.

II.2.2 Critère de sélection du modèle de la zéolithe.

En réalité, la nature du problème revient à s'interroger sur la capacité à localiser les orbitales du solide dans un espace limité[2.14]. Autrement dit, les orbitales localisées dans le modèle fini sont-elles des solutions approchées des équations d'Hartree-Fock pour le solide infini?

Dans l'affirmative, une transformation unitaire qui localise les orbitales ϕ_C du modèle serait introduite. Dans ce cas, l'opérateur de Fock s'écrit sous la forme proposée par Kunz et Klein (**éq. 2.1**)[2.15].

$$F = F^c + V^s \qquad \textbf{2.1}$$

Dans cette équation, le premier terme F^c inclut l'opérateur cinétique et potentiel pour le modèle fini tandis que le second terme décrit le potentiel créé par les noyaux ($V^{n,S}$) et par les électrons de l'environnement (J^S-K^S)(**éq. 2.2**). Le terme de coulomb J^S est exprimé généralement sous la forme d'une série multipolaire.

$$V^S = V^{n,S} + J^S - K^S \qquad \textbf{2.2}$$

Sous cette forme, $V^{s,lr}$, décrit le potentiel à longue portée défini par les contributions des noyaux, et l'expansion multipolaire. Le potentiel à courte portée, $V^{s,sr}$, contient le recouvrement entre les densités de charges et le terme d'échange (**éq. 2.3**).

$$F = F^C + V^{S,lr} + V^{S,sr} \qquad \textbf{2.3}$$

Obtenir des solutions pour le modèle fini du solide qui soient également des solutions approchées des équations pour le solide infini nécessite l'introduction d'un opérateur de localisation ρ. Son rôle revient à distinguer les orbitales décrivant l'environnement de celles décrivant le modèle.

$$(F^{C,lr} + V^{S,sr} - \rho V^{S,sr}\rho)\phi_C = \phi_C E^{C,lr} \qquad \textbf{2.4}$$

Si cette distinction est effective, l'équation **2.5** est obtenue

$$F^{C,lr}_{CC} C_{CC} = S_{CC} C_{CC} E^{C,lr}_{CC} \qquad \textbf{2.5}$$

Dans ces équations, l'operateur de Fock $F^{C,lr}$ est défini par les deux premiers termes de l'équation **2.3**.

En pratique, le modèle devrait être décrit avec un nombre fixe d'électrons afin qu'un sous-ensemble de fonctions de base lui soit attribué. Autrement dit, il faudrait que les éléments non-diagonaux de la matrice de Fock F_{CS} (**éq. 2.6**) et de recouvrement S_{CS} s'annulent. Cela signifie que les intégrales entre les orbitales $\chi_C(r)$ centrées sur le modèle fini et $\chi_S(r)$ décrivant l'environnement doivent être négligeables. Mais comment concrétiser ce schéma?

$$F^{C,lr} = \begin{pmatrix} F^{C,lr}_{CC} & F^{C,lr}_{CS} \\ F^{C,lr}_{SC} & F^{C,lr}_{SS} \end{pmatrix} \qquad \textbf{2.6}$$

La prochaine section ne résume pas toutes les suggestions proposées dans la littérature. Nous espérons seulement les rationnaliser selon quelques grands schémas ou principes. Parmi ceux-ci, deux visions différentes de la problématique ont été envisagées. La première considère la zéolithe comme un composé ionique, tandis la seconde traite la zéolithe comme covalente.

II.2.3 Traitement ionique du réseau zéolithique.

Dans le cas du traitement de la zéolithe sous la forme d'un *composé ionique*[2.16-19], une juxtaposition d'ions Si^{4+}, Al^{3+}, et O^{2-} constitue l'ossature du réseau. La densité électronique sur les liaisons est réduite car les électrons sont davantages localisés autour des noyaux. Isoler un modèle hors du réseau est relativement facile car il n'y a pas de frontières naturelles (**Fig. II.1**). Les électrons sont considérés comme bien localisés sur les espèces individuelles et le recouvrement entre les orbitales du modèle et de l'environnement est supposé faible. Dans ce raisonnement, l'unité $Si_x^{4+}O_{3x+1}^{2-}$ est isolée hors du réseau.

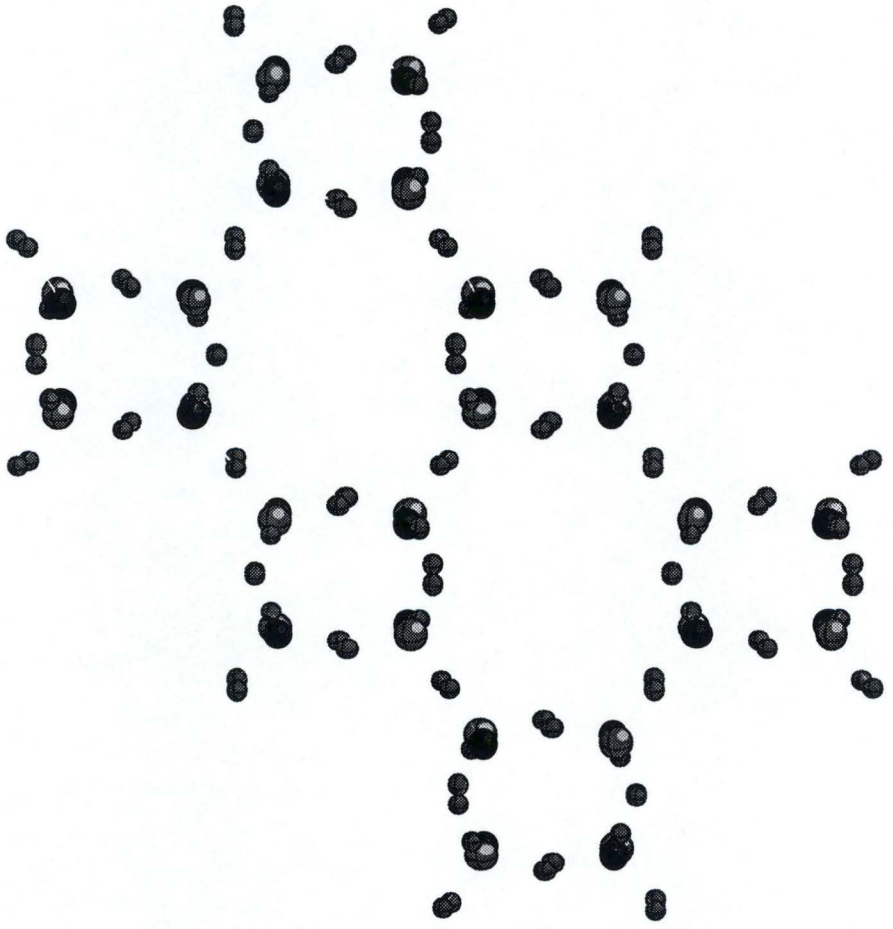


Figure II.1 Vision ionique du réseau de la zéolithe gismondine.

Mais réaliser des calculs quantiques sur des espèces aussi chargées n'a pas beaucoup de sens, car, d'une part, il est admis que la fonction d'onde approchée ne minimise pas l'énergie totale du système[2.20] et, d'autre part, les énergies de liaison sont généralement positives. Par conséquent, toute interprétation théorique et catalytique fondée sur ce modèle est dangereuse dans la mesure où elle s'établit sur une trop grande interaction électrostatique entre les réactifs. Une meilleure description du réseau nécessite une amélioration sensible de ce modèle, en général, et une réduction de la charge nette sur ce fragment moléculaire, en particulier.

La première correction consiste à introduire les forces à longue portée induites par les ions du solide infini sous la forme d'un terme correctif. Ce dernier correspond au potentiel $V^{S,lr}$ de l'opérateur de Fock de l'équation **2.3.** Il est généralement approché par le terme principal du potentiel électrostatique, à savoir le terme de Madelung (**éq. 2.7**). Il décrit les interactions entre des charges ponctuelles localisées sur la position des atomes du solide.

$$V^{S,lr}_{(\vec{r})} = V^{M}_{(\vec{r})} = \sum_{i}^{n} \frac{q_i}{(\vec{r} - \vec{r}_i)} \qquad 2.7$$

L'étendue n de la somme sur les charges ponctuelles est fixée afin de reproduire le potentiel exact de Madelung[2.21-25].

La plupart du temps, les charges q_i de l'expression **2.7** sont déterminées par une analyse de population de Mulliken. Mais ce choix ne permet pas de corriger correctement le potentiel à longue portée. Les charges calculées sont, en effet, trop élevées.

Par conséquent, les deux sujets principaux de la recherche théorique appliquée aux zéolithes, c'est-à-dire l'optimisation de la géométrie du réseau et le calcul des propriétés acides, devront être soumis à un grand nombre d'améliorations.

Ainsi, dans le premier cas, l'angle Si-O-Si optimisé (180°) témoigne d'un comportement ionique extrême[2.26]

Afin d'atténuer cette surestimation, Catlow et al.[2.27-28] ont modélisé le quartz-α avec le cation Si^{4+} entouré par un ensemble de quatre charges disposées aux quatre sommets d'un tétraèdre à une distance de 1.6Å. Une charge de -1.4e a été obtenue pour reproduire la contribution exacte du terme de Madelung (200 eV).

La proposition de Vétrivel et al.[2.29] consiste à étendre la somme **2.7** sur un nombre de particules dont la position et la charge sont optimisées afin de reproduire la fréquence

de vibration du groupe hydroxyle, l'énergie de déprotonation, et l'énergie de substitution de l'atome d'aluminium dans la zéolithe ZSM-5. La convergence des différents résultats a été obtenue avec 82 ions autour de l'anion $Si_2O_7^{6-}$.

La variante introduite par Angyan et al.[2.24] consiste à dériver les charges à partir d'un calcul ab initio de type 6-31G et de les affiner avec le processus de minimisation de Mortier et al.[2.30]. Mais aucune différence n'a pu se dégager entre les propriétés de la forme neutre et ionique de l'ammoniaque.

Finalement, un grand nombre de solutions seront issues du formalisme empirique.

Ainsi, Barrer et al.[2.31] ont utilisé une expansion multipolaire dans l'évaluation du terme électrostatique qui est limitée au moment dipolaire. pour calculer l'énergie. Une erreur sur la valeur quantitative de l'énergie d'adsorption de l'ammoniaque sur la linde X a été estimée de l'ordre de 30 à 40%. Une sensible amélioration fut apportée par Bosacek et al.[2.32] qui ont corrigé le formalisme de Barrer par l'introduction des moments quadrupolaires. Par cette correction, et en admettant un modèle complètement ionique (Si^{4+}, Al^{3+}, $O^{-0.75}$, $Na^{+0.7}$), l'affinité des entités Ar, Kr, Xe adsorbées dans la zéolithe Y a été déduite en accord avec la séquence expérimentale Ar>Kr>Xe.

Pour être efficace, la somme de l'équation **2.7** doit être réalisée sur un plus grand nombre d'atomes afin de donner des résultats quantitativement corrects. Une technique a été introduite par Ewald[2.33] et Bertaut[2.34]. La première utilisation dans l'analyse des zéolithes a été réalisée, à notre connaissance, par Dempsey[2.35] et ensuite par Bonin et al.[2.36]. Une telle procédure exploite la symétrie périodique du réseau zéolithique. Nous en reparlerons.

Mais il est clair que cette vision ionique du réseau de la zéolithe a aussi été considérée afin de dériver un champ de force.

Ainsi, Tsuneyuki et al.[2.37] ont introduit une partition entre un potentiel à courte et longue portées pour corriger le champ généré par quatre charges ponctuelles sur l'agrégat SiO_4^{4-}. La composante à longue portée est modulée de sorte à rendre compte du transfert de charge bien connu du silicium vers l'oxygène. Ce dernier induit le potentiel électrostatique fortement négatif dans le réseau. La correction à courte portée est introduite sous la forme d'un facteur reproduisant les paramètres des cristaux. Dans ces conditions, les paramètres du réseau des structures α-quartz, α-cristobalite, coesite, et stishovite sont parfaitement modélisés. Par contre les longueurs et les angles de liaisons ne sont pas corrects. Della Valle and Andersen[2.38] ont obtenu un spectre de vibration en désaccord avec les données expérimentales.

Catlow et al.[2.27] ont développé une méthode hybride afin de paramétriser l'interaction entre des cations Si^{4+}, Al^{3+}, et Ca^{2+} et la molécule d'eau. Un formalisme empirique est utilisé pour représenter le terme électrostatique tandis que l'interaction à courtes distances est déterminée à partir d'un traitement ab initio.

En conclusion, la qualité de la représentation des solides par un champ de charges a été présentée à travers un grand nombre de travaux. De par la nature intrinsèque du formalisme, l'ionicité des liaisons est augmentée, le nuage électronique est comprimé et les anions sont stabilisés. De plus, la représentation de charges ponctuelles souffre de difficulté de convergence, d'artefacts frontières, et d'après notre vision ne corrige que faiblement la problématique sous-jacente.

Le point positif majeur réside dans la correction des forces à longue portée sous la forme d'une somme étendue à l'infini. Afin de faciliter la convergence, le formalisme d'Ewald est appliqué. Il le sera aussi dans un grand nombre de travaux qui traitent la zéolithe comme un solide covalent.

II.2.4 Traitement covalent du réseau zéolithique.

a. Introduction

Dans une *vision covalente de la zéolithe*[2.39-40] (**Fig. II.2**), les électrons de valence ne peuvent être attribués spécifiquement aux atomes mais se partagent davantage dans les liaisons. Pour représenter correctement les zéolithes, il est donc nécessaire qu'aucune paire d'électrons ne soit affectée par les coupures de liaisons. Dans le tétraèdre élémentaire SiO_4^{4-}, les paires électroniques sont préservées, mais il se pose alors le problème de la saturation des charges existantes. Différentes stratégies ont été développées afin de modifier l'environnement électronique du site actif pour simuler correctement les interactions.

b. Schéma de l'atome fractionné dans la représentation moléculaire[2.14]

Par comparaison avec l'introduction de l'agrégat anionique dans un champ de charges pontuelles, les méthodes qui opèrent la délocalisation de la densité électronique sur un nombre limité de noyaux additionnels sont plus intéressantes. Dans ce cas, couper une liaison silicium-oxygène revient, en supposant les interactions de coeur négligeables, à obtenir deux pseudoatomes de charge effective unitaire possédant un électron dans une orbitale hybride sp^3. Un quart d'atome de silicium et un demi atome d'oxygène sont ainsi créés. Dans le premier cas,

un tétraèdre élémentaire $SiO_4(Si/4)_4$ est constitué avec une formule stoechiométrique en accord avec celle des silicates (SiO_2).

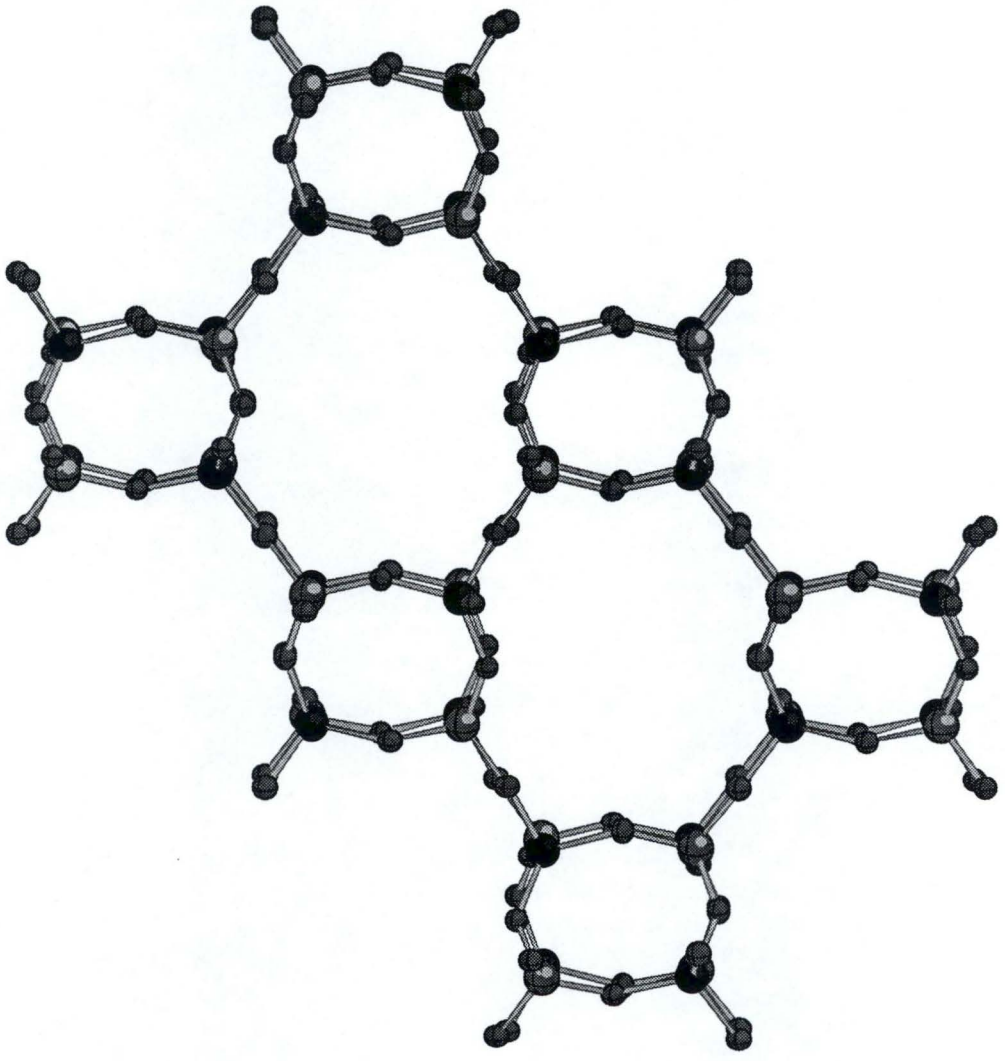


Figure II.2 Vision covalente du réseau de la zéolithe gismondine.

Il existe plusieurs possibilités pour concrétiser cette idée "d'atome fractionné" dans un schéma théorique. La plus intuitive et donc la plus simple, mais aussi satisfaisante comme nous le verrons par la suite, consiste à remplacer le pseudoatome par des atomes réels.

c. Saturation du modèle moléculaire par des atomes d'hydrogène.

Dans ce cadre, le premier, le plus élémentaire, correspond à l'atome d'hydrogène. Son rôle est double. D'une part, il assure l'électroneutralité de l'édifice moléculaire et d'autre part il simule l'atome de silicium dont il occupe la position.

Reprenons le cas du tétraèdre élémentaire $SiO_4(Si/4)_4$. Remplaçons les pseudoatomes par les atomes d'hydrogène, nous obtenons la molécule orthosilicique de formule $Si(OH)_4$ (**Fig. II.3a**). Dans le cas de l'unité Si-O-Si, la molécule d'acide disilicique de formule $Si_2O_7H_6$ est obtenue (**Fig. II.3b**). La première molécule correspond à la plus petite entité "représentative" d'une zéolithe. Elle est constituée d'un atome de silicium et de quatre groupes hydroxyles et est couramment appelée le site tétraèdrique (site T) ou "monomère". Le second motif représente la plus petite entité contenant deux monomères. Son intérêt majeur réside dans la présence de deux types d'atomes d'oxygène. Le premier est un atome d'oxygène lié à deux atomes de silicium (situation similaire à celle rencontrée dans le réseau). On l'appelle O_r (r = réseau). C'est la variété la plus courante et responsable principalement de l'activité catalytique de la zéolithe. Le second type est lié à un atome de silicium et à un atome d'hydrogène. Ce sont les oxygènes terminaux. Ils sont observés dans les groupes silanols terminaux $Si(OH)_4$. Ils apparaissent en cours de synthèse en surface ou sur des sites défectueux[2.41].

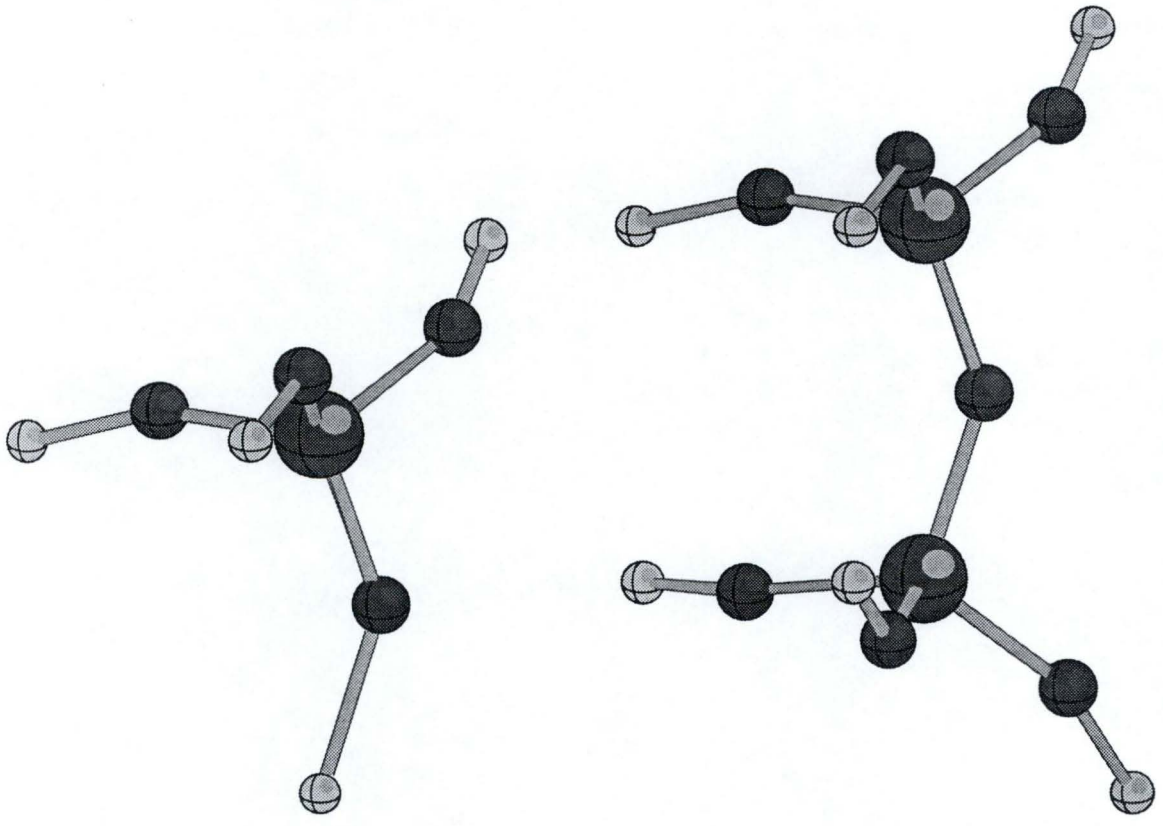


Figure II.3 Représentation des modèles moléculaires $Si(OH)_4$ (a) et $Si_2O_7H_6$ (b).

d. Limitations des modèles moléculaires.

L'intérêt porté à ces molécules n'est pas nouveau. Un des premiers groupes à avoir abordé leur étude est celui de Gibbs et de ses collaborateurs[2.42] à travers l'optimisation de

géométrie. Ils ont trouvé une grande analogie, entre les longueurs de liaisons Si-O et les variations d'angles calculées pour l'acide pyrosilicique ($H_6Si_2O_7$), et les valeurs expérimentales observées dans les silicates polymorphes et autres siloxanes.

Cette constatation est très importante car elle suggère l'existence de forces locales de liaison comparables dans les modèles et les solides et elle conforte en ce sens le principe des représentations moléculaires des solides par des clusters .

Malgré ces résultats encourageants, il faut être conscient que le modèle de l'atome fractionné est réducteur car l'atome d'hydrogène ne peut pas comprendre toute l'information du solide. Notre but n'est pas ici de décrire l'abondante littérature qui en résulte, mais plutôt de spécifier les cas limites.

Différentes erreurs importantes sont inhérentes au concept de l'atome fractionné.

- De par la nature finie des molécules, les interactions à longue portée sont ignorées. **[2.43]**.

- Le champ créé par les atomes des modèles est négligeable**[2.44]** par rapport au champ réel produit dans les cavités des zéolithes**[2.45]**. L'atome frontière est dans un environnement électronique inférieur à celui observé dans le solide.

Il est généralement admis que ces déficiences sont responsables des erreurs sur des propriétés aussi importantes que le potentiel électrostatique et le champ électrique. Similairement, la nécessité d'une description adéquate des forces à longue portée est aussi critique pour déterminer l'orientation correcte de molécules polaires ou des ions dans les cavités de la zéolithe.

e. Utilités des modèles moléculaires : optimisation de géométrie.

Une des issues de l'approche moléculaire réside dans la description correcte de la géométrie, à savoir, la liaison Si-O, la constante de force Si-O, et l'angle Si-O-Si.

En effet, la géométrie semble être déterminée par des interactions locales. Si cette hypothèse est vérifiée, un accord entre l'expérience et la théorie devrait être obtenu avec l'approche moléculaire.

A cette fin, la molécule de disiloxane a été l'objet d'un grand nombre d'analyse dans lesquelles on fait varier la méthode et la base de fonctions atomiques afin de reproduire les

paramètres expérimentaux[2.46]. Dans ce dernier cas, l'angle Si-O-Si varie de 144.1° à 180.0° (**Table 2.1**) et la valeur de la barrière de linéarisation oscille entre 0.30 et 1.40 kcal.mole^{-1}.

Méthode	Base de fonctions	Angle Si-O-Si (°)	Référence
Expérimentale	-	144.1-180.0	[2.46]
RHF	STO-3G	130.0-160.0	[2.51-54]
RHF	STO-3G*	149.5	[2.54]
RHF	6-31G	180.0	[2.51-57]
RHF	6-31G*	180.0	[2.48]
MP2	6-31G*	145.2	[2.48]
SDCI	6-31G*	143.8	[2.49]
MP3	6-31G*	144.1	[2.50]
RHF	5d4f	>145.0	[2.47]

Table 2.1 Valeur de l'angle Si-O-Si en fonction de la qualité de la base et de la méthode de corrélation électronique.

* Ainsi, *les bases minimales* induisent un angle Si-O-Si de 130.0° à 160.0°. La plus grande valeur pouvant s'expliquer par une compétition entre les répulsions stériques et/ou coulombiennes entre les deux atomes de silicium[2.51-54].

* L'introduction des *orbitales d* induit une structure linéaire. Aussi, certains auteurs ont optimisé la molécule de disiloxane en fonction des exposants des orbitales d sur l'atome de silicium et d'oxygène. Seule une variation de l'exposant de l'orbitale du silicium est significative. Pour les valeurs de 0.3 ou de 0.9, l'angle Si-O-Si est en accord avec la valeur expérimentale, à savoir 149.5°[2.54].

* L'utilisation de bases de qualité *double et triple-zeta* ne corrige que faiblement la description de la fonction d'onde dans la mesure où une structure linéaire est obtenue[2.51-57].

* L'introduction de la correction de la *corrélation électronique* minimise l'angle Si-O-Si autour de 152.0°. La barrière de linéarisation est calculée pour une valeur de 0.24 kcal.mole^{-1}[2.58].

*Sauer et al.[2.47] obtiennent une convergence des résultats de longueur de liaison Si-O, de l'angle Si-O-Si et de la barrière de linéarisation avec *des fonctions de polarisation 5d4f*.

* Cette tendance est confirmée par les *calculs périodiques* de Dovesi et al.[2.59] sur la chabazite. Un accord est obtenu entre les résultats périodiques et moléculaires en base STO-3G et split-valence améliorée d'une fonction de polarisation.

En conclusion, une description raisonnable de la liaison silicium-oxygène en accord avec les calculs périodiques et l'expérience est obtenue au niveau 6-31G* corrigé pour la corrélation électronique par le formalisme d'interaction de configuration de simple et double excitations.

f. Nécessité de corriger l'absence des forces électrostatiques.

Mais ce n'est pas suffisant. L'approche moléculaire devrait être corrigée pour les forces à longue distance afin de calculer des propriétés énergétiques satisfaisantes.

A priori, l'importance des contributions électrostatiques a été relevée dans l'estimation de la distribution des sites aluminiques dans le réseau[2.60], la distribution des cations échangeables, la détermination des sites occupés par des protons ou autres molécules d'eau[2.61], et la diffusion des molécules organiques dans les réseaux[2.62].

Mais un doute subsiste auprès de certains auteurs. Brand et al.[2.63] ont démontré que les propriétés énergétiques telles que l'affinité protonique convergent pour des modèles de tailles croissantes vers une valeur de 270.00 kcal.mole^{-1} sur le site O_{24} de la ZSM-5. Ils ont remarqué que la variation de la taille des modèles induit une variation du potentiel électrostatique qui se traduit par une augmentation de l'affinité protonique et de la fréquence de vibration de la liaison hydroxyle. Ces résultats convergent pour des modèles de 50 atomes. Feng et al.[2.64] concluent, dans une étude sur la ZSM-5, que l'interaction électrostatique joue un rôle mineur pour la localisation de l'atome d'aluminium dans le réseau. Dans ces conditions, la localisation du site acide dépendrait essentiellement de la géométrie du réseau. D'après Blanco et al.[2.65], l'énergie de substitution du silicium par l'aluminium est peu sensible aux diverses techniques de calcul du terme de coulomb.

Par conséquent, ce débat demande une comparaison entre des calculs réalisés sur une structure identique avec et sans force à longue portée. Cette étude permettrait de clarifier la situation. Mais à nouveau, différents types de correction ont été établis. Nous les résumons dans la prochaine section.

Comme nous l'avons présenté dans une section précédente, le traitement des forces électrostatiques est réalisé de manière satisfaisante par le formalisme d'Ewald[2.33]. Leherte et al.[2.66] furent parmi les premiers auteurs à l'avoir intégré dans la vision covalente des

zéolithes pour l'étude empirique de la ferriérite. Dernièrement, Theodorou et al.[2.67] ont corrigé la description moléculaire du modèle moléculaire $T_5O_{16}H_{12}$ de la ZSM-5. Ce modèle pourrait être considéré comme la référence. Il est fréquemment dénommé le pentamère car il contient cinq sites tétraédriques.

Les effets artificiels des atomes d'hydrogène sont compensés par le formalisme de Kassab al.[2.24]. Le potentiel $V^{S,lr}$ est corrigé à l'aide de pseudopentiels. Dans ce raisonnement, les charges sur les atomes de silicium de la première sphère de coordination ne sont pas prises explicitement en compte mais sont davantage considérées comme des paramètres ajustables afin de maintenir les propriétés du solide.

Dans ces conditions, les auteurs ont remarqué que la géométrie et la densité électronique du modèle du site acide de la ZSM-5 sont peu modifiées. En revanche, un second site de liaison faible est créé. Il est justifié par le comportement diélectrique de la zéolithe qui stabilise les entités chargées dans les cavités et canaux. Une diminution du potentiel d'ionisation et une variation de l'acidité des sites de Brönsted sont ainsi observées.

Goursot et al.[2.68] ont analysé la substitution des atomes de silicium par des atomes d'aluminium dans la zéolithe β avec des pentamères suivant le même formalisme. Catlow et al.[2.69] ont analysé l'adsorption de méthanol sur ces modèles de la ZSM-5.

Une variante a été introduite par Kirlidis et al.[2.70]. La correction du terme électrostatique est réalisée de manière autocohérente dans le cadre du formalisme de Kohn et Shan de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Finalement, l'approche moléculaire a été combinée avec l'approche cristalline. C'est l'approche de l'agrégat moléculaire perturbé. L'algorithme a été installé dans le code EMBED. Dans ce traitement, la description des interactions de coulomb de longue portée est traitée sous la forme d'une expansion multipolaire dans les conventions d'Ewald[2.33].

Cette méthodologie a permis à van Teunissen et al.[2.71] de calculer les énergies d'adsorption de NH_4^+ dans la chabazite en accord avec l'expérience, à savoir, -6.80 kcal.mole^{-1}.

Inspiré par cette idée, Hillier et al.[2.72] ont considéré un agrégat moléculaire enfoncé dans un champ de charges ponctuelles qui sont fixées afin de reproduire le champ calculé dans l'approche LCAO-CO-SCF pour le solide périodique et infini. La charge est dérivée à partir du potentiel électrostatique déterminé à partir de calculs périodiques avec les bases STO-3G ou 3-21G.

En conclusion, les méthodes de correction des forces à longue portée ont convergé autour d'une expansion multipolaire évaluée dans les conventions du formalisme d'Ewald. Mais nous n'avons pu dégager de manière cohérente l'impact des forces à longue portée dans le traitement des propriétés énergétiques des zéolithes. Nous espérons combler cette lacune dans la prochaine section.

II.2.5 Propriétés des zéolithes calculées dans l'approche moléculaire.

a. Introduction

Rappelons que les propriétés catalytiques uniques des zéolithes sont principalement attribuées à la stabilité, la sélectivité de forme de ces composés, la force, la concentration et la localisation des sites actifs[2.73]. Ces derniers sont des sites acides qui catalysent la plupart des réactions chimiques. Ils sont associés à la présence de contre-ions qui compensent la substitution des atomes de silicium par des atomes d'aluminium sur certains sites tétraédriques du réseau. La localisation des atomes d'aluminium permet de localiser les sites actifs et de comprendre et/ou d'éclaicir la compréhension des mécanismes de réactions catalytiques.

Pour bien comprendre les effets de la substitution, il est nécessaire de se rappeler que le remplacement d'un atome de silicium par un atome d'aluminium peut être interprété comme une diminution de la charge nucléaire (Z) de 14 (Si) à 13 (Al). Dans ce cas, le potentiel d'attraction excercé sur les électrons se réduit, les liaisons s'affaiblissent, et s'allongent[2.74].

Dans les calculs théoriques, les géométries sont généralement idéales[2.46-47,75-77]. Par idéales, nous entendons une géométrie dans laquelle les paramètres structuraux ont été fixés pour reproduire les tendances observées dans les solides[2.78-81]. Dans un second schéma proposé par Dunken et Lygin[2.82], les atomes occupent des positions cristallographiques réelles et connues de la zéolithe étudiée. Ces positions sont déterminées par la méthode de diffraction de rayons X et sont disponibles dans la littérature. Ces auteurs rejoignent en cela certains résultats expérimentaux[2.83-84] qui témoignent de l'influence de la structure cristallographique sur la nature de l'activité catalytique.

L'exemple le plus remarquable concerne les zéolithes ZSM-5 et faujasite. Ces deux zéolithes ont une composition chimique identique mais une structure cristalline différente. Leurs activités catalytiques, par exemple, pour le crackage de l'hexane diffèrent par deux ordre de grandeurs[2.85]. Ces deux composés ont, dès lors, fait l'objet d'un grand nombre d'études[2.14].

Dans ce cadre, nous essayerons de dégager les avantages et inconvénients des différents formalismes dans l'analyse de la ZSM-5.

b. Détermination de la distribution des atomes d'aluminium.

L'approche théorique de niveau ab initio a été initiée sur ce composé par Fripiat et al.[**2.39,86**]. Leur méthodologie consiste à déterminer l'énergie de substitution relative E_R définie par l'équation **2.9** à partir de l'énergie totale calculée pour différents types de modèles du réseau ($T(OH)_4$ et $T_2O_7H_6$,etc ...)

$$E_R = (E_{mod\text{-}x\text{-}Al} - E_{mod\text{-}x\text{-}Si}) - (E_{mod\text{-}x^*\text{-}Al} - E_{mod\text{-}x^*\text{-}Si}) \qquad \mathbf{2.9}$$

$E_{mod\text{-}x\text{-}Al}$ et $E_{mod\text{-}x\text{-}Si}$ représentent respectivement l'énergie totale des modèles (mod) dans lesquelles l'atome d'aluminium et l'atome de silicium sont introduits sur le site central T_X (x* correspond au site de référence: le site pour lequel l'énergie de substitution ($E_{mod\text{-}x^*\text{-}Al} - E_{mod\text{-}x^*\text{-}Si}$) est la plus faible.

Un second formalisme a été utilisé pour des modèles de tailles supérieures à celle de l'unité $T(OH)_4$. Il simule un processus d'échange hypothétique entre l'atome de silicium et d'aluminium (**éq. 2.10**). Dans ce dernier cas, m protons neutralisent l'édifice moléculaire.

$$E_S = (E_{mod\text{-}x\text{-}Al\text{-}mH} + E_{mono\text{-}x\text{-}Si}) - (E_{mod\text{-}x\text{-}Si} + E_{mono\text{-}x\text{-}Al}) \qquad \mathbf{2.10}$$

Ces deux variétés d'énergie de substitution confirment les conclusions de Beran et al.[**2.87**] obtenues avec des calculs de niveau CNDO/2, à savoir que les sites préférentiels de substitution de l'atome de silicium par l'atome d'aluminium sont les sites T_2 et T_{12} (**Table 2.2**).

Fripiat et al. ont aussi pu remarquer que l'augmentation de la taille du modèle et de la base de fonctions accroît la dispersion des résultats mais n'altère pas les conclusions (**Table 2.3**).

Dans ces conditions, les résultats de Alvaredo et al.[**2.88**] sont assez surprenants. Ces auteurs ont déduit un ordre différent. Le site T8 est le site préférentiel à partir des résultats de niveau STO-3G. Lorsque les calculs sont réalisés au niveau double zeta, le site T6 devient le siège principal de substitution. Cette variation peut s'expliquer par une géométrie du réseau de la ZSM-5 différente. Les analyses de Fripiat et al.[**2.39,86**] sont réalisées à partir de la structure orthorhombique déterminée par Kokotailo et al.[**2.89**]. Par contre, une structure monoclinique a été considérée dans l'étude de Alvaredo et al.

Dans la table **2.4**, la disparité des longueurs de liaisons T-O et des angles O-T-O est reprise pour ces deux structures. Cette table indique qu'une plus faible dispersion des paramètres structuraux (Alvaredo et al.) induit une plus faible variation dans les énergies de substitution (**Table 2.1**). Y-aurait-il une corrélation?

Site tétraédrique	Alvarado et al. STO-3G[**2.88**] (kcal.mole^{-1})	Fripiat et al. STO-3G[**2.39**] (kcal.mole^{-1})	Alvarado et al. double ζ[**2.88**] (kcal.mole^{-1})	Fripiat et al. 6-21G[**2.39**] (kcal.mole^{-1})
1	1.00	5.40	1.30	7.30
2	-0.80	1.70	1.40	4.30
3	0.50	6.00	3.60	11.80
4	-1.20	8.10	2.00	14.10
5	0.50	8.10	1.10	14.10
6	0.00	11.60	0.00	16.30
7	1.40	6.40	2.40	10.50
8	-2.00	11.60	1.60	18.70
9	1.40	7.40	0.60	10.60
10	0.80	11.30	1.30	16.60
11	-0.50	9.00	2.30	15.10
12	0.30	0.00	0.40	0.00

Table 2.2 Energie de substitution relative E_R (éq. 2.9) calculée pour le modèle moléculaire $T(OH)_4$ représentatif des sites tétraédriques de la ZSM-5.

Site tétraèdrique	E_R (kcal.mole^{-1})	$E_S(q=-1)$ (kcal.mole^{-1})	$E_S(q=0)$ (kcal.mole^{-1})
1	17.90	23.30	-355.60
2	3.70	12.90	-371.00
12	0.00	10.80	-382.00

Table 2.3 Energies de substitution E_S (éq. 2.10) et de substitution relative E_R (éq. 2.9) calculées pour le modèle moléculaire $T_5O_{16}H_{11}$ représentatif des sites tétraédriques de la ZSM-5 avec (q = 0) ou sans (q = -1) proton.

Référence	Liaison T-O (Å)	Angle O-T-O (°)
Fripiat et al. [**2.86**]	1.50-1.67	96-129
Redondo et al. [**2.88**]	1.56-1.60	106-112

Table 2.4 Variation dans les paramètres structuraux des deux réseaux de la ZSM-5.

Derouane et Fripiat ont dégagé une relation entre les énergies de substitution et les longueurs de liaisons T-O calculées avec la base 6-21G (le coefficient de corrélation vaut 0.9895). Dans le cas de la base STO-3G, le coefficient de corrélation est plus faible, de l'ordre de 0.9115[**2.91**]. En outre, ces auteurs suggèrent une stabilisation de l'énergie de substitution (environ 30.00 kcal.mole^{-1}) pour un accroissement des longueurs de liaison de l'ordre de 0.1Å . Comme on s'y attendait, des longueurs de liaison supérieures favorisent la substitution du silicium par l'aluminium.

Dans ce contexte, un certain nombre de scientifiques ont recherché une relation entre la fraction d'atomes d'aluminium contenue dans une zéolithe et les longueurs de liaisons T-O[**2.92**] des sites tétraédriques. Ainsi, une élongation de 0.01 Å de la longueur moyenne des 4 liaisons T-O centrées autour d'un site tétraédrique diminue de 3.00 kcal.mole^{-1} l'énergie de substitution, et accroît de 7% la probabilité de présence d'un atome d'aluminium sur ce site.

En toute généralité, les paramètres géométriques tels que les angles O-T-O, T-O-T, et les longueurs de liaisons modulent la substitution. Nous avons pu remarquer qu'une variation d'*un degré* de l'angle T-O-T induit une variation de l'énergie de substitution de *0.48 kcal.mole^{-1}*[**2.93**]. La variation de l'angle O-T-O est négligeable tandis que la variation de la longueur de liaison T-O confirme les suggestions de Derouane et Fripiat, à savoir qu'une élongation de *0.01 Å* de la liaison induit une diminution de *1.84 kcal.mole^{-1}* de l'énergie de substitution dans les réseaux de l'offrétite et de la ferriérite.

Toutefois, ces résultats ne permettent pas de conclure que l'énergie de substitution est gouvernée partiellement par les interactions à longue portée comme le suggère les travaux de Kramer et al.[**2.94**]. Ces auteurs ont utilisé l'approche du champ de force. Les interactions à longue portée sont sous la forme du potentiel de Madelung. L'interaction à courte portée est simulée par le potentiel de Buckingham. Un terme additionnel à trois corps est introduit afin de décrire l'angle de liaison Al-O-Si. Après optimisation du réseau de la ZSM-5, le site T4 devient le site préférentiel de substitution.

Dans ce contexte, ces auteurs ont jugé les interactions à longue portée responsables des variations observées dans l'énergie de substitution car une variation des sites de substitution est observée en fonction d'une variation de la valeur des charges utilisées dans le potentiel de Madelung.

Nous pensons cependant que l'élément déterminant de cette étude réside dans la qualité du champ de force utilisé, et plus précisément du potentiel électrostatique qui est surestimé. En effet, ce dernier est limité au produit des charges. Celles-ci sont nettement supérieures (qSi =

2.40e$^-$, qAl = 1.40e$^-$, qO = -1.20e$^-$) aux valeurs généralement obtenues au niveau ab initio avec l'analyse de population de Mulliken comme l'étude de Fripiat et al. (qSi = 1.42-1.55e$^-$, qAl = 1.30-1.51e$^-$, qO = -0.47--0.73e$^-$) l'a démontré.

Dès lors, nous estimons que cette étude sur le processus de substitution ne permet pas de discerner l'influence des forces à courte portée sur celles à longue portée. Nous en voulons pour preuve la seconde partie de cette étude. Les auteurs estiment en effet que l'affinité protonique est insensible aux variations induites dans le potentiel électrostatique, une constatation qui est en totale contradiction avec les derniers résultats obtenus dans la littérature.

Avant de justifier notre point de vue, nous précisons le cadre des analyses théoriques de l'acidité dans les zéolithes.

c. Détermination des propriétés des sites acides.

L'extraordinaire activité catalytique des zéolithes (de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des silices-alumines amorphes classiques) justifie sans aucun doute une analyse détaillée de la nature des groupes hydroxyles. Le concept d'acidité dans les zéolithes est relativement complexe. A priori, il existe plusieurs types d'acidité. Relevons principalement l'acidité de Brönsted, et de Lewis. La première et probablement la plus importante est essentiellement régie par l'énergie de dissociation de la liaison O-H. Plus elle est faible et plus le proton est acide.

Au niveau quantique, les principales estimations reposent essentiellement sur :

- la charge atomique nette calculée sur le proton, **qH**. Elle peut être évaluée à partir de l'analyse de population de Mulliken. Contrairement à l'évaluation des densités électroniques sur les atomes à partir du modèle d'électronégativité de Sanderson, qui dépend uniquement de la composition chimique du réseau, l'analyse de population de Mulliken caractérise, entre autres, des variables typiques de la structure locale du modèle. Ainsi, il est généralement admis que la variation de l'angle Si-O-Al modifie la composante "s" de l'orbitale hybride de l'oxygène, et induit un changement dans les populations de la liaison O-H. Par la même occasion, la force de la liaison varie et par conséquent la charge sur le proton reflète le caractère plus ou moins acide du site considéré. Plus elle est positive et plus le proton est considéré comme labile. Ce paramètre est fréquemment adopté par un grand nombre de chimistes théoriciens. De manière intuitive, on s'attend à ce qu'il y ait une relation directe entre sa valeur et l'acidité de Brönsted. Aussi, peu de chercheurs furent étonnés par les résultats de Grabowski et

al.[2.95], selon lesquels la charge sur l'hydrogène varie linéairement avec le pK de quelques molécules.

- l'ionicité de la liaison est aussi fréquemment utilisée. Elle s'exprime comme le produit des charges atomiques nettes calculées sur l'oxygène et sur le proton ($q_O q_H$), ou en terme de population de recouvrement de la liaison hydroxyle ($n_{(O-H)}$).

Toutefois, comme les propriétés acides d'un réactif dépendent aussi de celles du substrat, de la présence de solvant, il est certainement plus opportun de ne pas se limiter à la densité électronique du proton et de la liaison mais de recourir à l'énergie de dissociation de la liaison O-H:

- Cette énergie de déprotonation $E_{(D)}$ mesure l'aptitude du système à perdre son proton. Elle est définie comme la différence entre les énergies totales calculées pour la molécule avec (ZOH) et sans (ZO^-) proton suivant l'équation **2.11**

$$E_{(D)} = E_{(ZOH)} - E_{(ZO-)} - E_{(H+)} \qquad \textbf{2.11}$$

Cette énergie de déprotonation risque cependant d'être entachée de deux types d'erreur :

- la première d'ordre physique provient de l'absence de la corrélation électronique. Nous en reparlerons dans un chapitre ultérieur.

- la seconde d'ordre mathématique correspond à l'erreur de superposition de base. Dans ce cas, une déstabilisation excessive et parasite de l'énergie totale est observée pour le sous-système ZO^-. Elle est induite par la différence dans l'extension spatiale de la fonction d'onde décrivant le sous-système ZO^- par comparaison avec celle du supersystème ZOH. En clair, dans cette dernière molécule, les fonctions atomiques centrées sur le proton contribuent à étendre la base du partenaire ZO^-. Dans le calcul sur l'entité ZO^-, la base de fonctions ne comprend pas cette extension et se limite à la description du partenaire uniquement. L'énergie totale calculée pour le sous-système ZO^- est donc supérieure et l'énergie de déprotonation s'en trouve affectée et surestimée.

La correction de cette erreur de superposition de base est facilement estimée à partir de la méthode proposée par Boys et Bernardi[2.96], Kollmann[2.97] et Urban[2.98]. Elle implique le calcul de l'énergie totale du sous-système ZO^- avec l'expansion complète des fonctions atomiques centrées sur le super-système ZOH. Le gain total en énergie obtenu donne la limite supérieure de la correction. Il existe une polémique à ce propos. Nous la détaillerons ultérieurement.

Si l'on veut garantir des énergies proches de la réalité, il est impératif d'appliquer ces deux corrections, surtout lorsqu'une base de fonctions de faible dimension est utilisée. Avec la base étendue 4-31G, par exemple, les énergies de déprotonation dans des molécules usuelles (H_2O, CH_3OH) sont excessives et les corrections représentent respectivement 6.85% et 5.61% de l'énergie expérimentale[2.99].

Un des premiers travaux sur l'acidité de la ZSM-5 est à nouveau celui de Fripiat et al.[2.86]. Ces auteurs ont initialement réalisé cette étude sur les modèles moléculaires $T_2O_7H_6$. Lorsque l'aluminium est introduit sur le site tétraédrique, un proton compense la densité électronique excédentaire. Il est fixé à 0.975 Å de l'oxygène et se trouve dans le plan T-O-T.

Fripiat et al. ont ainsi remarqué que le caractère polaire du pont hydroxyle mais aussi la capacité du réseau à délocaliser la densité électronique excédentaire influence l'acidité de la zéolithe. Dans ce sens, la zéolithe se comporte comme une base faible.

Afin d'obtenir la convergence de l'énergie de déprotonation vers une valeur finie, différentes améliorations ont été apportées par rapport à cette étude. La qualité de la base de fonctions atomiques a été augmentée. La taille des modèles a aussi été étendue. Dernièrement, l'introduction de la corrélation électronique et de la périodicité dans le schéma Hartree-Fock a permis de cerner au mieux la problématique sous-jacente.

Ainsi, Curtiss et al. [2.48]ont observé, en toute généralité, que l'affinité protonique converge pour le calcul réalisé en méthode G1 (QCISD(T) avec la base 6-311G + 2df) pour une valeur de 302.40 kcal.mole^{-1} (**Table 2.5**). Le résultat obtenu par Sauer et al. avec la base 6-31G* est inférieur de 13.00 kcal.mole^{-1}[2.5].

Molécule	STO-3G (kcal.mole^{-1})	3-21G (kcal.mole^{-1})	RHF-6-31G* (kcal.mole^{-1})	MP2-6-31G* (kcal.mole^{-1})	G1 (kcal.mole^{-1})
OH-	565.30	450.10	429.30	429.30	396.10
T_2OH_6	435.10	323.90	315.90	312.60	309.70
H_2O	228.70	191.70	174.80	174.70	171.70

Table 2.5 Energie de déprotonation calculée pour différentes molécules en fonction de différentes méthodologies[2.5].

Ces résultats sont en bon accord avec l'analyse expérimentale de Dakta et al. sur l'acidité dans la ZSM-5[2.100]. Pour ces auteurs, l'affinité protonique varie entre 284.00 à 318.00

kcal.mole^{-1}. L'affinité protonique sur l'oxygène O_{24} a été mesurée de l'ordre de 295.00 kcal.mole^{-1}. A titre de comparaison, Fripiat el al. ont calculé 372.00 kcal.mole^{-1} en base STO-3G (**Table 2.6**). Le calcul réalisé par Vétrivel et al.**[2.29]** sur le modèle $HSiAlO_7$ enfoncé dans un champ de 82 charges ponctuelles surestime l'énergie de déprotonation (636.12 kcal.mole^{-1}). Sur ce même modèle saturé par des atomes d'hydrogène, Curtiss et al. ont déterminé une affinité protonique en méthode G1 de 309.70 kcal.mole^{-1}**[2.63]**.

Sites tétraédriques	d(OH) (Å)	Si-O-H (°)	H-O-Si-O (°)	Energie de déprotonation (kcal.mole^{-1})	q(H) (e$^-$)
12-12	0.974	109.4	50.1	372.00	0.30
6-2	0.982	102.4	220.1	385.00	0.26
1-4	0.975	106.9	55.7	421.00	0.25

Table 2.6 Optimisation des paramètres structuraux en base STO-3G dans le modèle moléculaire $T_2O_7H_7$ de la zéolithe ZSM-5**[2.103]**.

Précisons que ces bons résultats ont été obtenus avec des structures qui ne reflètent pas l'environnement réel du proton. Toutefois, ces études illustrent parfaitement la faisabilité du traitement quantique à un haut degré de qualité. Ils démontrent aussi la limitation de l'approche ionique, et la surestimation du traitement en base STO-3G. La faible extension spatiale induit une trop grande variation dans l'estimation des deux termes de l'équation **2.11**.

Nous pouvons encore mentionner que la variation de la structure d'un système orthorhombique à un système monoclinique induit une variation de 27.00 kcal.mole^{-1} de l'affinité protonique. Ces calculs ont été réalisés en base 3-21G**[2.101]**.

Mais l'influence directe des interactions à longue portée dans le formalisme Hartree-Fock périodique sur l'énergie de déprotonation n'a pu être considérée car le calcul sur l'anion n'est pas réalisable pour des raisons signalées par la suite.

C'est pourquoi l'influence des modes de terminaisons et de l'extension des modèles a été analysée.

Kassab et al.**[2.102]** ont remarqué que le remplacement des atomes d'hydrogène terminaux dans le modèle moléculaire T_2OH_7 par des groupements hydroxyles induit une augmentation de 6.00 kcal.mole^{-1} de l'énergie de déprotonation. Les calculs sont réalisés au niveau 6-31G.

Selon Curtiss et al.[2.101], les énergies de déprotonation dépendent de la taille de l'agrégat moléculaire. L'affinité protonique diminue en fonction de la taille du modèle. Mais la convergence n'est pas réellement obtenue. L'augmentation de la taille des modèles induit une variation de 9.00 kcal.mole^{-1} en base STO-3G (**Table 2.7**) et de 13.00 kcal.mole^{-1} en base 3-21G (**Table 2.8**).

Taille du modèle	d(OH) (Å)	H-O-Si (°)	H-O-Al (°)	(a) Energie de déprotonation (kcal.mole^{-1})	(b) Energie de déprotonation (kcal.mole^{-1})
T_2OH_7	0.974	111.6	112.8	409.20	425.80
$T_2O_7H_7$	0.974	112.6	111.3	396.50	411.40
$T_8O_7H_{19}$	0.983	111.9	110.7	381.90	398.80
$T_8O_{25}H_{19}$	-	-	-	391.20	-

Table 2.7 Paramètres structuraux optimisés en base STO-3G en fonction de la taille du modèle et énergie de déprotonation calculée pour les différents modèles moléculaires de la zéolithe ZSM-5. La géométrie est fixe dans le colonne a et optimisée dans la colonne b.

Taille du modèle	d(OH) (Å)	H-O-Si (°)	H-O-Al (°)	(a) Energie de déprotonation (kcal.mole^{-1})	(b) Energie de déprotonation (kcal.mole^{-1})
T_2OH_7	0.969	117.9	109.1	306.00	325.70
$T_2O_7H_7$	0.971	118.2	108.0	320.40	333.40
$T_8O_7H_{19}$	0.973	118.3	109.2	286.60	300.60
$T_8O_{25}H_{19}$	-	-	-	311.10	322.20

Table 2.8 Paramètres structuraux optimisés en base 3-21G en fonction de la taille du modèle et énergie de déprotonation calculée pour les différents modèles moléculaires de la zéolithe ZSM-5. La géométrie est fixe dans le colonne a et optimisée dans la colonne b.

En résumé, ces résultats suggèrent que les interactions à longue portée influencent l'affinité protonique, conclusion en contradiction avec les recherches de Kramer et al.[2.94].

Comme l'affinité protonique n'est pas le paramètre le plus utilisé par les expérimentateurs, un grand nombre d'études théoriques a caractérisé l'acidité par la fréquence de vibration de la liaison hydroxyle.

Ainsi, Curtiss et al.[2.101] ont pu montré que la fréquence de vibration de la liaison hydroxyle diminue lorsque la charge électronique nette sur le proton et l'affinité protonique augmente (**Table 2.9**).

Structure	q(H) (e^-)	ν(OH) (cm^{-1})	Energie de déprotonation ($kcal.mole^{-1}$)
H_20	0.434	4185	429.30
T_2OH_6	0.514	4089	316.00
H_3O^+	0.585	3885	174.80

Table 2.9 Charge atomique nette q(H), fréquence de vibration ν(OH), et énergie de déprotonation calculées pour différentes stuctures en base 6-31G*.

Ces constatations corrèlent l'évolution de la charge atomique nette calculée par Fripiat et al.[2.86] en base STO-3G (0.30e^-) et Curtiss et al.[2.101] en base 6-31G* (0.514e^-) avec l'énergie de déprotonation. La charge calculée par Vétrivel et al.[2.29] dans le formalisme ionique vaut 0.46e^-.

Aucune étude sur la ZSM-5 n'a été entreprise, à notre connaissance, en méthode ab initio périodique Hartree-Fock. Les informations probantes sont issues d'une étude sur la sodalite. Une charge atomique nette de 0.969e^- a été calculée en base STO-3G. Comme alternative, Curtiss et al. ont indiqué que la fréquence de vibration calculée en base 3-21G diminue avec l'extension du modèle[2.101].

Ces résultats confirment que l'introduction des interactions à longue portée augmente l'ionicité du réseau et la labilité du proton.

Ces modifications s'accompagnent d'une variation de la position du proton. Ainsi, Fripiat et al.[2.86] ont analysé des modèles avec le proton dans le plan Si-O-Al. André et al.[2.103] ont remarqué après optimisation de géométrie, que l'angle Si-O-H varie autour de 106°. (**Table 2.6**). Cet angle Si-O-H qui est surestimé dans les études de Kassab et al.[2.102] vaut 117.6°

Cook et al.[2.67] ont montré dans le formalisme de la fonctionnelle de la densité que le proton se stabilise à 1.02 Å de l'oxygène dans un plan écarté de 10.0° par rapport au plan Si-O-Al. Il s'ensuit une diminution de l'affinité protonique de 0.70 $kcal.mole^{-1}$ (**Table 2.10**) par rapport à la position dans le plan. Parrallèlement, Nicholas et al.[2.104] ont calculé un angle de 25.2°. Un recouvrement supérieur entre les paires libres de l'oxygène et le proton est

ainsi obtenu. Dans ces conditions, un angle de 54.5° ne devrait pas être exclu selon notre point de vue.

Structure	d(O24-H) (Å)	Si12-O24-H (°)	q(H) (e^-)
$AlSi_4O_{16}H_{13}$ sans champ	1.02	114.1	0.33
$AlSi_4O_{16}H_{13}$ avec champ	1.02	114.0	0.55

Table 2.10 Variation de la longueur de liaison hydroxyle, de l'angle Si-O-H, et de la charge atomique nette sur le proton en fonction des interactions à longues portées.

Finalement, ces dernières évolutions ont suggéré l'analyse de la relaxation du réseau sur les propriétés présentées. Il apparaît que la substitution du silicium par l'aluminium induit une relaxation du réseau estimée à 10.00-11.40 kcal.mole^{-1}**[2.105]**. Curtiss et al.**[2.101]** évalue cette contribution à 15.00-20.00 kcal.mole^{-1} sur l'énergie de déprotonation. Mais cette relaxation du réseau doit être réalisée avec prudence car Sauer et al.**[2.106]** ont remarqué que la relaxation totale des paramètres induit des structure peu réalistes.

II.2.5 Conclusion.

Nous venons de présenter différentes approches théoriques pour accéder à la distribution des sites aluminiques et les propriétés des sites acides. Nous avons dégagé l'influence des visions ioniques et covalentes des réseaux zéolithiques sur ces derniers et précisé les limites de l'approche moléculaire.

Ainsi, les calculs sur les modèles moléculaires sont affectés de deux types d'erreur. La première est propre aux approximations du traitement quantique. La seconde provient de la représentation finie du solide infini. Fréquemment, un champ de charges ponctuelles, des expansions multipolaires, ou le procédé d'Ewald sont utilisés. Mais aucun de ces procédés n'est totalement acceptable.

A l'heure actuelle, la majorité des auteurs introduisent les interactions à longue portée afin d'obtenir des résultats satisfaisants mais aussi afin de préciser l'erreur de la représentation moléculaire, et de jauger l'influence des différents types d'interaction sur les propriétés.

Ainsi, il ressort que l'énergie de substitution des atomes de silicium par des atomes d'aluminium serait gouvernée par des interactions à courte portée. En revanche, l'acidité serait

influencée par les interactions à longue portée. Nous en voulons pour preuve que l'affinité protonique ne converge pas avec l'extension des modèles moléculaires. La fréquence de vibration, et la densité électronique suivent la même évolution.

En conclusion, nous pensons que cette analyse des recherches théoriques appliquées aux réseaux zéolithiques démontre parfaitement que les interactions à longue portée ne peuvent plus être négligées afin de déterminer des propriétés de qualité satisfaisante. La convergence des propriétés est généralement améliorée lorsque la corrélation électronique est introduite.

Comme l'alternative LCAO-CO-SCF est le seul processus qui permet de tenir compte de manière exacte de la nature infinie du solide, il serait nécessaire de corréler les résultats de l'approche moléculaire avec ceux de l'approche périodique. Ce sera un des objectifs du troisième chapitre .

Dans la section suivante, nous allons décrire la zéolithe choisie pour réaliser cette comparaison et nous précisons le cadre de la détermination des forces intermoléculaires. Nous précisons le type d'étude que nous avons envisagé, et présentons les modèles moléculaires étudiés dans l'approche moléculaire par comparaison avec la description du réseau dans l'approche cristalline.

II.3 DESCRIPTION DE LA ZEOLITHE GISMONDINE

II.3.1 Généralités

La structure topologique de la gismondine est présentée à la figure **II.4**. Les paramètres géométriques sont obtenus à partir d'une analyse de diffraction de neutrons[**2.106**]. La composition chimique a été identifiée à $Ca_{3.9}Si_{8.22}Al_{7.77}O_{32}$ 17.6 H_2O.

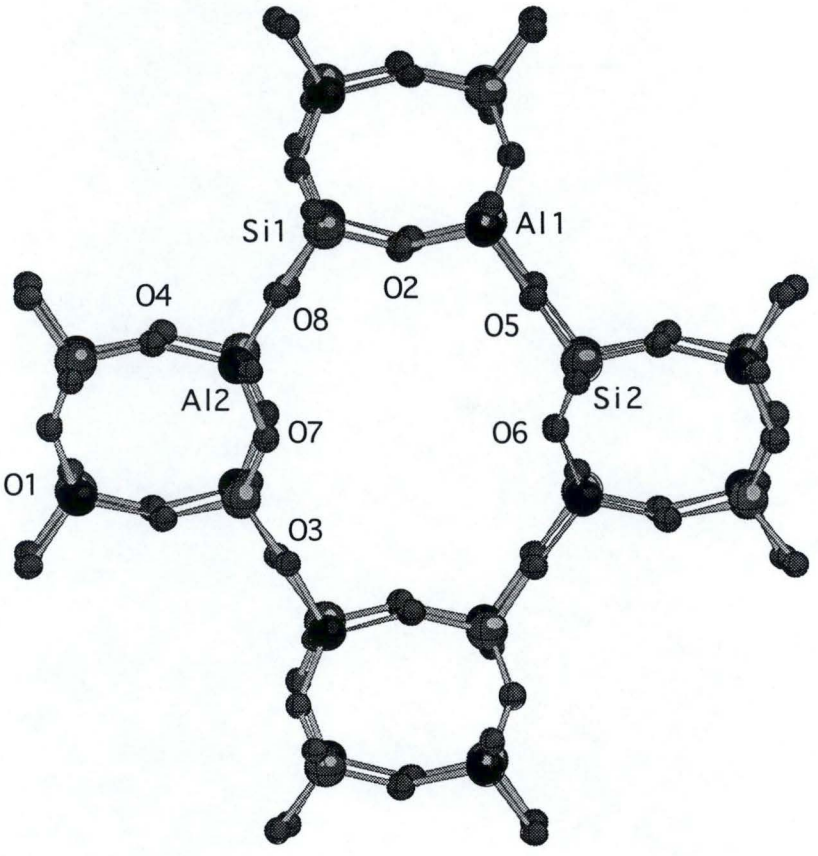


Figure II.4 Représentation topologique de la zéolithe gismondine selon le plan ab.

La gismondine est constituée d'un système de canaux bidimensionnels. Plus précisément, les canaux principaux sont délimités par huit sites tétraédriques de faibles dimensions (3.1*4.4Å) et parallèles à l'axe c du cristal (**Fig. II.5-7**). Suivant l'axe a, un autre système de canaux (2.8*4.9Å) est aussi observé (**Fig. II.6**). La zéolithe cristallise dans le système monoclinique de groupe spatial $P2_{1/c}$. La cellule unité (a=10.011 Å, b=10.614 Å et c=9.853 Å, β=93.11°) contient quatre sites tétraédriques différenciés par leur symétrie locale. Deux sont occupés par des atomes d'aluminium, les sites T_3 et T_4. Les deux autres sites tétraédriques T_1

et T_2 sont centrés sur un atome de silicium. Ces quatre sites sont reliés par huit atomes d'oxygène topologiquement distincts (**Fig. II.5**).

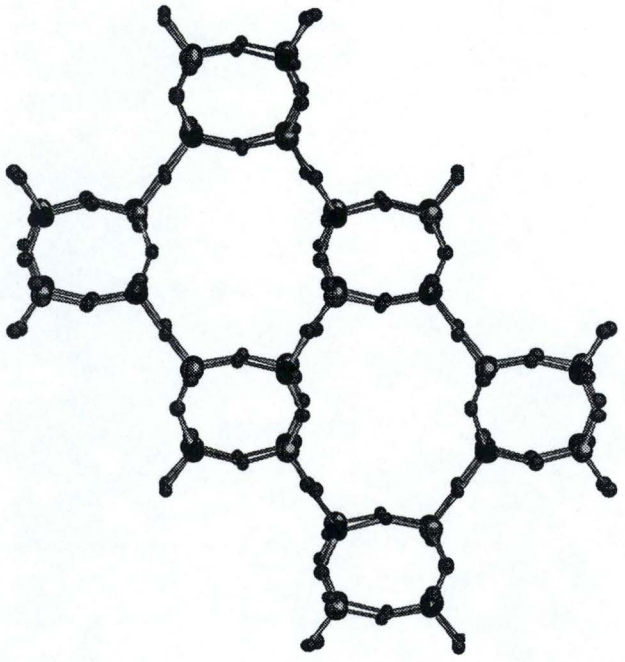


Figure II.5 Représentation des canaux et cavités de la zéolithe gismondine selon le plan ab.

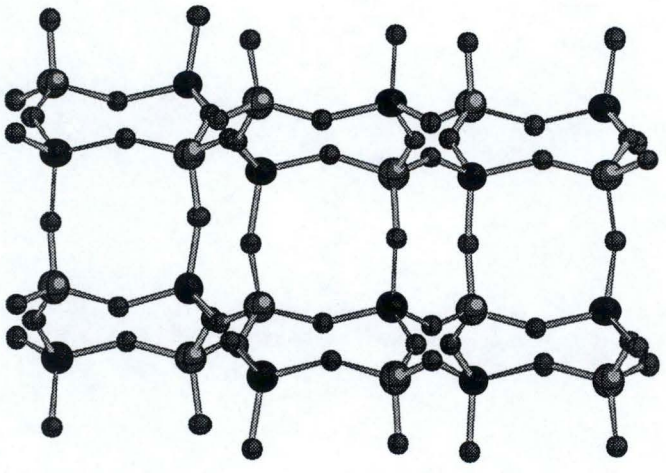


Figure II.6 Représentation des canaux et cavités de la zéolithe gismondine selon le plan ac.

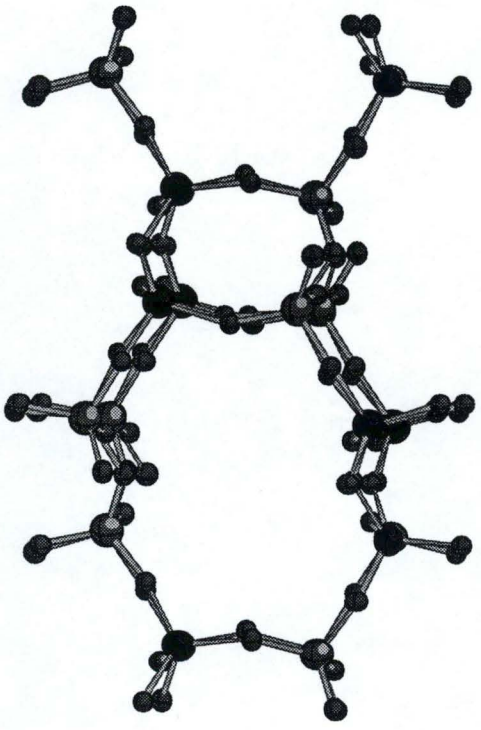


Figure II.7 Représentation des canaux et cavités de la zéolithe gismondine selon le plan bc.

Nous avons choisi d'analyser la zéolithe gismondine car on dispose dans ce cas des diverses caractérisations expérimentales de ce réseau d'Artioli et al.**[2.106]**

D'une part, la distribution des sites aluminiques a été déterminée par diffraction neutronique. Cette information est très importante car dans un grand nombre de zéolithes, la distribution des sites actifs est hétérogène (ZSM-5, mordénite).

Il en résulte une incertitude sur la distribution des atomes d'aluminium et des sites actifs dans le réseau. La connaissance des positions des sites aluminiques permet de réduire le nombre configurations à analyser.

D'autre part, la distribution des ions calcium, et des molécules d'eau dans le réseau de canaux et de cavités a été déterminée précisément. Le rôle de l'eau est double. D'une part, en présence de cations, l'eau permet de compléter la coordination de ceux-ci. D'autre part, elle minimise la répulsion électrostatique entre les atomes d'oxygène du réseau. La quantité d'eau adsorbée est fonction du caractère hydrophile de la zéolithe, elle même est fonction du rapport Si/Al.

Nous considérons la gismondine comme une structure prototype avec laquelle nous allons tester la qualité du traitement quantique des forces intermoléculaires. Dans ce cas, la géométrie de la structure est fixe. Aucun effet de relaxation de la structure n'est envisagé car nous désirons comparer l'approche moléculaire et l'approche périodique dans des conditions identiques, c'est-à-dire pour une géométrie fixe de la zéolithe et de la molécule d'eau. L'introduction de la relaxation pourrait être envisagée dans une étude future.

En résumé, ces diverses données nous permettrons de constituer une base expérimentale à laquelle nous nous référons pour corréler les résultats théoriques. L'interaction entre la molécule d'eau et les huit sites d'adsorption éventuels sera particulièrement analysée.

Afin de faciliter la présentation des résultats, nous avons initialement restreint l'analyse fondamentale à un seul site. Il s'agit de l'oxygène dénommé O_2 centré entre deux sites tétraédriques T_1 et T_3 sur lesquels un atome de silicium et d'aluminium sont respectivement introduits à 1.617Å et 1.745Å. Précisons aussi que cet atome d'oxygène est localisé sur l'arête du canal principal et se trouve en interaction avec une molécule d'eau à une distance de 2.793Å de l'atome d'hydrogène selon les déterminations d'Artioli et al.

II.3.2 Représentation moléculaire de la gismondine.

Le schéma de caractérisation de la gismondine que nous avons adopté considère les modèles dans lesquels les atomes figurent aux positions réelles telles qu'elles apparaissent dans le réseau. Nous confirmons en ce sens la suggestion faite par Dunken et Lygin[2.82] de disposer d'une géométrie proche de celle observée expérimentalement.

Quatre modèles moléculaires seront principalement analysé au cours de ce travail. Il s'agit des molécules H_6OT_2, $H_6O_7T_2$, $H_{12}O_4T_5$, $H_{12}O_{16}T_5$ dans lesquelles T représente un atome tétraédrique (silicium ou aluminium) (**Fig. II.8-10**). Ces modèles sont analysés sous deux angles. D'une part, l'effet des terminaisons est envisagé en introduisant des atomes d'hydrogène ou des groupements hydroxyles. D'autre part, l'influence du modèle sur les propriétés des zéolithes est étudiée à partir de la plus simple entité, le pont T-O-T, initialement saturé avec des atomes d'hydrogène (**Fig. II.8**). Chaque modèle représente une extension du précédent. Le premier agrégat moléculaire sera ainsi dénommé l'ordre 1 et le dernier l'ordre 4 (**Table 2.11**).

Finalement, cette approche permet la recherche de la convergence des propriétés des zéolithes en fonction de la taille des modèles.

Ce choix d'utiliser la géométrie expérimentale du système zéolithe-adsorbat suscite des réticences de la part de certains chercheurs[2.107-108]. Ils estiment que ces géométries ne sont pas particulièrement adaptées à l'analyse des énergies d'interaction dans les matériaux zéolithiques car ce ne sont pas des structures d'équilibre et certaines tensions pourraient exister. De plus, l'introduction d'un atome d'aluminium dans le réseau induit une relaxation moléculaire. Ainsi Smith et Bailey ont établi que la présence de l'atome d'aluminium induit un allongement des longueurs de liaison. Brown et Gibbs ont aussi observé que les angles T-O-T diminuent de l'ordre de 3° à 10°. Toutefois, certains auteurs estiment que ce phénomène n'intervient que pour 0.01 kcal.mole^{-1} dans l'énergie d'interaction.

Ordre (n)	Formule	nombre d'électrons
1	$SiOAlH_6^{(-)}$	41
2	$SiO_7AlH_6^{(-)}$	89
3	$Si_4O_4AlH_{12}^{(-)}$	113
4	$Si_4O_{16}AlH_{12}^{(-)}$	209

Table 2.11 Spécificités des modèles moléculaires.

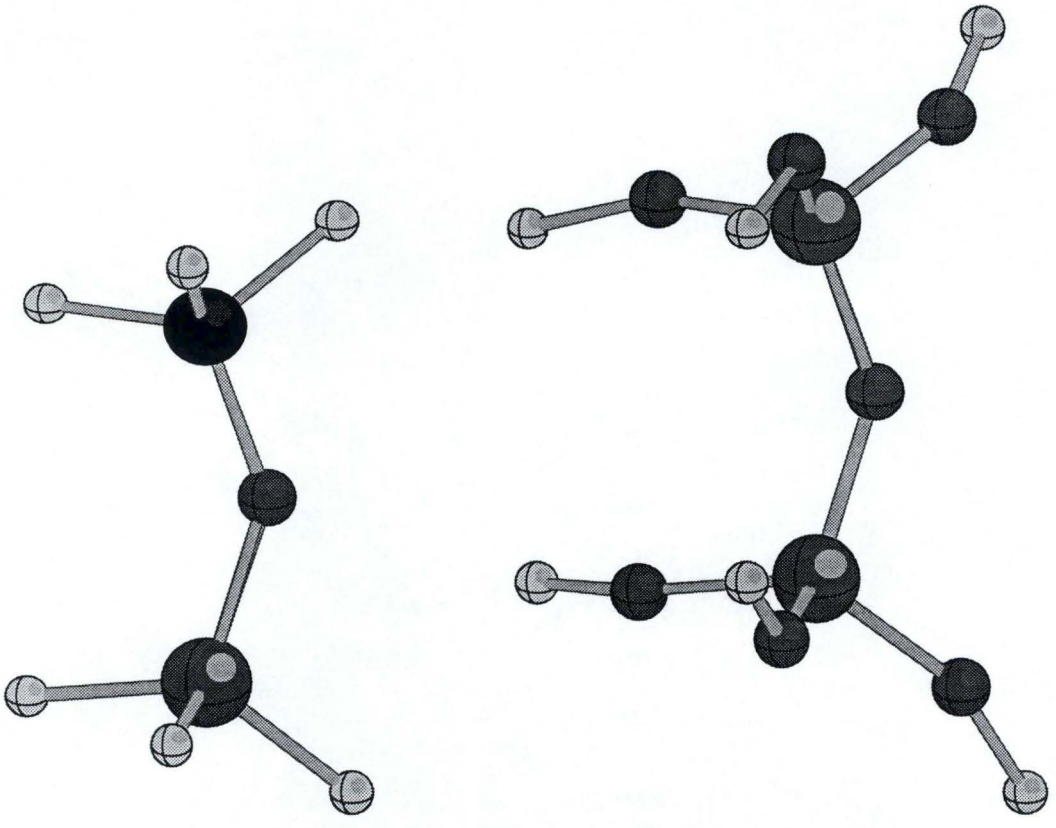


Figure II.8 Représentation des modèles moléculaires d'ordre 1 ($SiOAlH_6^-$) et 2 ($SiOAl(OH)_6^-$).

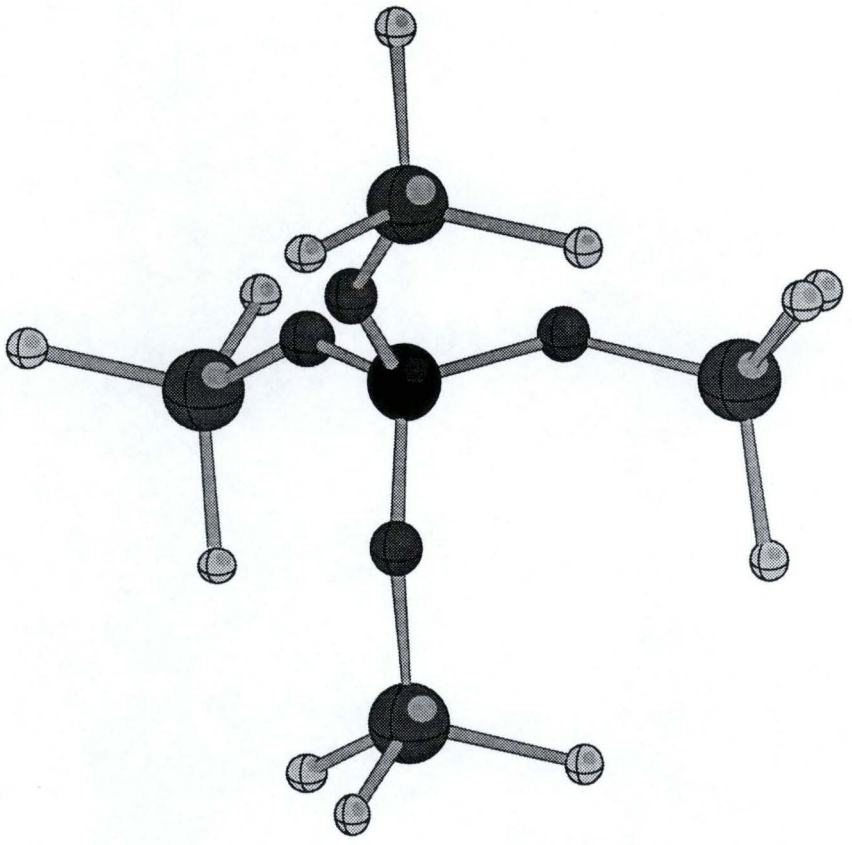


Figure II.9 Représentation du modèle moléculaire d'ordre 3 ($Si_4AlO_4H_{12}^-$).

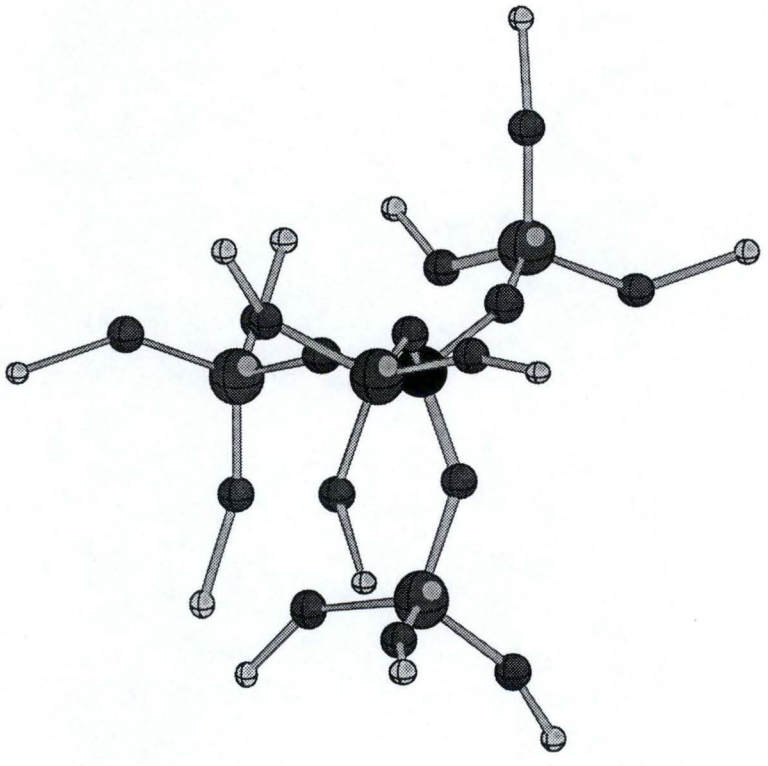


Figure II.10 Représentation du modèle moléculaire d'ordre 4 ($Si_4AlO_4(OH)_{12}^-$).

Nous justifions notre choix d'ignorer la relaxation par deux arguments. Premièrement, nous désirons comparer le calcul des énergies d'interaction dans les formalismes Hartree-Fock périodique et moléculaire. Pour être cohérente, cette analyse essentiellement énergétique doit considérer des géométries identiques, et donc fixes. Deuxièmement, nous estimons que les paramètres géométriques de la gismondine reflètent mieux la réalité et peuvent s'appliquer à l'analyse des interactions avec l'eau. En effet, ces paramètres ont été déterminés sur un réseau de la gismondine hydraté qui se caractérise par une distribution homogène des atomes d'aluminium. Le rapport Si/Al est unitaire. La relaxation induite par l'atome d'aluminium et par la présence des molécules d'eau est implicitement contenue dans les paramètres géométriques d'Artioli et al.[**2.106**]. De plus, analyser la relaxation serait extrêmement onéreux. Nous ne pouvons nous le permettre même si nous jugeons ce phénomène très intéressant et suceptible de modifier certaines observations.

II.4 METHODOLOGIE DE LA DETERMINATION DES FORCES INTERMOLECULAIRES.

II.4.1 Introduction

La détermination des forces intermoléculaires agissant entre des molécules représente un des centre d'intérêts de la communauté scientifique. De telles interactions sont relativement faibles mais sont responsables d'un nombre important de phénomènes chimiques, biologiques et physiques. En chimie théorique, la connaissance de ces forces intermoléculaires est indispensable pour réaliser des simulations de Monte Carlo et de dynamiques moléculaires sur des systèmes de biologie, de catalyse, de chimie interstellaire, de phénomènes atmosphériques. La détermination des forces intermoléculaires élargit nos connaissances mais aussi pourrait contribuer à l'élaboration de nouveaux matériaux.

Le calcul des interactions dans des systèmes aussi larges que les zéolithes est un fameux défi, car, malgré les progrès énormes des techniques expérimentales, la description de la structure et de la dynamique de diffusion de molécules dans ces composés reste très difficile. Le traitement théorique va nous permettre, au delà de la détermination pure et simple des interactions au sein des réseaux zéolithiques, de comprendre la nature des liaisons pour assurer une description cohérente et déterministe des différentes propriétés. Nous voudrions démontrer dans ce travail que la théorie et l'expérience peuvent fournir des informations concordantes et complémentaires.

Dans ce contexte, la théorie des forces intermoléculaires permet de déterminer des surfaces d'énergie potentielle pour des complexes faiblement liés. Par interactions intermoléculaires, nous entendons les interactions de Van der Waals[2.109].

II.4.2 Caractéristiques des forces de van der Waals.

Le concept de l'énergie d'interaction trouve, en première approximation, son origine dans les énergies électrostatique, d'induction, de dispersion et d'échange.

L'origine des trois premières composantes provient des propriétés des molécules isolées (moments multipolaires permanents, et polarisabilités statique et dynamique[2.109-110]). Pour de grandes séparations, les interactions entre multipôles permanents (terme de coulomb attractif ou répulsif dépendant de l'orientation mutuelle des multipôles), entre multipôles permaments et induits (terme d'induction attractif), et entre multipôles instantanés et induits (terme de dispersion attractif) mènent à une stabilisation progressive du système. En revanche, à

très courtes distances, l'interaction entre les orbitales occupées mène à une déstabilisation progressive du complexe par suite de la répulsion électronique. Un processus qui est généralement dénommé "l'échange-répulsion" en accord avec le principe de Pauli. Finalement, il faut mentionner que ces quatre composantes ne sont pas strictement additives. Dès lors, des termes de couplage sont introduits tels que l'induction-dispersion, l'échange-dispersion. En général, les composantes énergétiques sont classées en contributions à courte et à longue distances. Dans la première catégorie se retrouvent les composantes électrostatiques de pénétration, d'induction, de transfert de charge et d'échange. Dans la seconde, se regroupent les composantes multipolaires électrostatiques, d'induction classique, et de dispersion.

Finalement, le traitement théorique des interactions intermoléculaires doit, pour être cohérent, et rigoureux décrire ces différents termes.

II.4.3 Détermination théorique des forces de Van der Waals.

Ces dernières années, des progrès significatifs ont été réalisés dans la détermination ab initio de l'énergie d'interaction. Premièrement, l'expérience théorique a montré que l'utilisation des bases de fonctions atomiques largement étendues avec plusieurs fonctions de polarisation induit une énergie d'interaction qui converge pour un niveau donné de qualité à la limite de la base de fonctions. Deuxièmement, les méthodes utilisées pour traiter les effets de la corrélation électronique sont suffisamment puissantes pour maintenir les erreurs dans des limites raisonnables et acceptables. Troisièmement, certaines méthodes ont été développées spécifiquement pour déterminer l'énergie d'interaction. Citons la théorie de perturbation[2.111-112] dans laquelle l'énergie d'interaction est déterminée directement, et l'approche supermoléculaire dans laquelle l'énergie d'interaction est calculée comme la différence entre l'énergie totale du complexe et l'énergie totale de ses composantes.

La première méthode est la plus rigoureuse. Elle a été développé par Jeziorski et al.[2.113-114] afin de corriger l'approximation de polarisation[2.115]. En effet, la région du recouvrement intermoléculaire n'est pas régie par le principe de Pauli dans la théorie de perturbations de Rayleigh-Schroedinger. Une situation dans laquelle les effets d'échanges électroniques intermoléculaires ne sont pas considérés. L'idéal serait de calculer l'énergie d'interaction entre le réseau zéolithique et une molécule hôte à ce niveau de qualité. Mais cette méthodologie est uniquement applicable aux petits systèmes car l'effort computationnel est important.

Une variante a été développée par van der Avoird[2.112]. La différence principale réside dans les termes d'induction et de dispersion. Ceux-ci sont sous la forme d'une expansion multipolaire. Dans ce contexte, ces deux composantes énergétiques ont une expression

analytique distincte dépendante des orientations. Les coefficients sont déterminés à partir de calcul *ab initio* de grande précision. Comme dans le cas précédent, cette méthode ne peut être appliquée à des systèmes de grande dimension tels que les zéolithes car le coût informatique est prohibitif.

La troisième méthode, encore dénommée approche supermoléculaire, comble cette difficulté. L'énergie d'interaction est calculée en appliquant l'équation **2.12**.

$$U_{(A-B)} = E_{(A-B)} - E_{(A)} - E_{(B)} \qquad \mathbf{2.12}$$

Cette procédure est applicable au niveau Hartree-Fock mais aussi post-Hartree-Fock. A ce niveau, et avec des bases de fonctions étendues, l'énergie d'interaction de grande précision est calculée. L'avantage principal de cette méthode réside dans sa simplicité et sa standardisation dans tous les codes commerciaux pour lesquelles les algorithmes sont optimisés afin de réduire le temps et l'espace de calcul.

Elle est dégagée de choix arbitraires et d'approximations. La capacité à échantillonner indistinctement toute région de la surface du potentiel intermoléculaire avec un même niveau de qualité lui confère des avantages indéniables sur l'expérience. En effet, les interactions à longue, moyenne et courte portées sont calculées de manière uniforme. L'approche permet l'étude des systèmes de faible et forte interactions[**2.116**]. La connaissance de la fonction d'onde en tout point de l'espace permet aussi de déterminer les diverses propriétés physiques du système.

Dans ce formalisme, les contributions individuelles électrostatiques, d'induction, de dispersion et d'échange ne sont pas explicitement déterminées comme dans le processus précédent. Elles sont contenues implicitement et sont reproduites collectivement dans l'énergie d'interaction. La différence entre l'approche variationnelle et perturbationnelle (ou post-Hartree-Fock) réside essentiellement dans une fraction de l'énergie de dispersion et d'échange-dispersion[**2.118**].

Selon Sokalski et al.[**2.117**], l'énergie d'interaction variationnelle comprend les trois composantes du premier ordre, à savoir l'énergie électrostatique $E^{(1)}_{Elec}$, d'échange $E^{(1)}_{Ech}$ et d'induction $E^{(r)}_{Ind}$ (**éq.2.13**).

$$\Delta E_{SCF} \approx E^{(1)}_{Elec} + E^{(1)}_{Ech} + E^{(r)}_{Ind,TC} + E^{(r)}_{Ind,LE} \qquad \mathbf{2.13}$$

La composante inductive est décomposée en une composante classique additive de longue portée $E^{(r)}_{Ind,TC}$, et une composante de courte portée $E^{(r)}_{Ind,LE}$. La première correspond à

l'interaction des excitations locales du premier partenaire avec les distributions statiques de charge du second. La seconde correspond à l'interaction des configurations ioniques de transfert de charge avec les distributions de charges statiques respectives.

L'aspect négatif réside dans les différentes erreurs qui entachent la détermination de l'énergie d'interaction, à savoir la cohérence de taille et de base et la correction de corrélation électronique. Nous les présentons respectivement dans les paragraphes suivants.

II.4.4 Correction de l'erreur de superposition de base.

Le gros désavantage de l'approche supermoléculaire dans laquelle l'énergie d'interaction est calculée indirectement réside dans une erreur sur les énergies totales qui est supérieure à celle sur l'énergie d'interaction. Cette constatation est à la base de la première erreur de l'approche supermoléculaire, à savoir l'erreur de superposition de base.

Cette dernière est induite par la base de fonctions centrées sur le dimère AB qui est plus complète que les bases des composés A et B isolés. L'énergie totale du dimère est dans ce cas excessivement stabilisée et l'énergie d'interaction est surestimée. Cette erreur est à dissocier de l'erreur sur l'énergie d'interaction exacte qui est induite par la nature incomplète de la base du dimère.

Le principe de la correction de Boys-Bernardi[2.95] réside dans le calcul des énergies totales du dimère et des monomères, avec la même base de fonctions atomiques, à savoir avec la base centrée sur le dimère (**éq. 2.14**).

$$U_{(A\text{-}B)} = E_{(A\text{-}B)} - E_{(A,b)} - E_{(a,B)} \qquad \textbf{2.14}$$

Mais que vaut réellement cette correction? Un large débat autour de la validité ou de la surestimation de la correction est actuellement en cours.

L'objection principale stipule que l'erreur BSSE ne converge pas avec l'augmentation de la qualité de la base de fonctions[2.118-119]. Ce qui est particulièrement vrai au delà de la limite HF-BSSE. D'après d'autres auteurs[2.120-124], la correction est surestimée pour les bases de faible qualité. Ce qui est erroné car ce raisonnement est fondé sur une erreur additive en fonction de l'adjonction de fonction de polarisation à la base. Or l'erreur BSSE est très importante si les fonctions de polarisation diffuses ne sont pas compensées par des fonctions de polarisation localisées sur le noyau. Selon ces négativistes[2.125-127], l'erreur sur l'énergie d'interaction supermoléculaire (U-SM) dépend de la qualité de la description de la fonction d'onde de la molécule A ou B isolée. Dans le formalisme de Boys et Bernardi, cette

représentation est réalisée avec la base centrée sur le dimère. Mais dans certains cas de base de fonctions de faible qualité, de grandes distortions sont observées dans le terme électrostatique car les moments multipolaires du monomère sont évalués avec une symétrie différente de celle du dimère. C'est ce qu'on appelle l'erreur secondaire de superposition de base[2.118].

Un autre reproche dans ce débat est fondé sur la différence entre l'occupation électronique des orbitales pendant la formation du complexe et le degré de saturation de la base de fonctions atomiques[2.129]. Certains auteurs ont proposé de décrire les orbitales virtuelles du partenaire à la place des orbitales occupées car l'énergie d'interaction est, dans ce cas, trop répulsive. Gutowski et al.[2.130] rejettent cette proposition car l'énergie d'interaction est dans ce cas trop attractive. Par conséquent, la participation des orbitales occupées apparaît davantage comme une nécessité physique et pas seulement comme une correction mathématique.

Mais deux arguments importants vont dans le sens de la correction. Premièrement, des résultats non-corrigés présentent des artefacts qui disparaissent avec l'introduction de la correction. Deuxièmement, les énergies d'interactions calculées dans l'approche supermoléculaire mais corrigées pour l'erreur de superposition de base sont quantitativement similaires aux énergies d'interactions calculées au niveau du formalisme de perturbation[2.131-135] qui sont dénuées d'erreur.

Finalement, l'utilisation d'une base de fonctions atomiques qui est optimisée entre autres pour réduire l'erreur de superposition de base est certainement une solution très plausible. Ce serait le cas des bases de Huzinaga pour lesquelles la différence entre les bases centrées sur le monomère et le dimère est relativement faible[2.136]. Cette constatation vaut d'être vérifiée. Dans le cas de méthode sujette à l'inconsistance de taille, la technique de contre-poids n'est pas recommandée et fait toujours l'objet d'un débat permanent.

En conclusion, l'erreur de superposition de base est induite par la base du dimère qui est plus complète que les bases des composés seuls. La correction de Boys-Bernardi s'impose malgré l'erreur de second type introduite sur l'énergie électrostatique. Cette dernière remarque ne vaut que pour la base de fonctions atomiques minimale. La qualité de la correction ne permet en rien de juger l'efficacité de la base de fonctions. La qualité de l'énergie d'interaction doit être davantage jugée par la qualité des quatre composantes.

Dans ce contexte, il est aussi opportun de corriger l'énergie d'interaction pour la corrélation électronique.

II.4.5 Conclusion

Au cours des deux sections précédentes, nous avons précisé le cadre de ce travail. Dans la première, nous avons présenté la structure des modèles de la zéolithe gismondine avec lesquelles la qualité du traitement Hartree-Fock moléculaire sera analysée. Dans la seconde, nous avons justifié l'utilisation de l'approche supermoléculaire.

Dans la section suivante, nous appliquerons précisément ce formalisme dans l'analyse de l'approche moléculaire appliquée à l'étude des propriétés de la gismondine.

II.5 QUALITÉ DU TRAITEMENT HARTREE-FOCK APPLIQUÉ AUX MODELES MOLECULAIRES.

II.5.1 Introduction

Au cours de cette section, nous allons focaliser l'analyse sur **le premier objectif de ce travail, à savoir déterminer l'énergie de l'interaction de la zéolithe avec un composé**. Une tâche particulièrement difficile car ce type d'interaction est fort faible et la détermination des interactions est entachée de deux imprécisions fondamentales. La première est liée au niveau d'approximation utilisé dans les méthodes de calcul. La seconde provient de la modélisation du réseau zéolithique. Mais comme nous ne pouvons estimer précisément ces erreurs, nous rechercherons la convergence des différents paramètres ou des différentes propriétés en fonction de la qualité de la méthode. L'analyse est construite suivant deux directions. Dans un premier temps, pour une taille de modèle fixe, la propriété est analysée en fonction de la qualité de la méthode. Ensuite, pour un niveau d'approximation précis dans les méthodes de calcul, chaque propriété est étudiée en fonction de la taille du modèle. Par propriété, nous entendons le potentiel électrostatique, la densité électronique, l'énergie de déprotonation, et l'énergie de l'interaction de la zéolithe avec une molécule d'eau.

II.5.2 Méthodologie

Dans le formalisme LCAO-SCF-MO, le choix de la base de fonctions atomiques constitue un des facteurs importants de la chimie quantique puisqu'il conditionne la qualité des résultats obtenus. Malheureusement, il détermine par la même occasion l'espace fonctionnel (occupation, de la mémoire centrale de l'ordinateur et le stockage sur disque) et le temps de calcul, c'est-à-dire le coût final nécessaire pour obtenir ces résultats. C'est la raison pour laquelle il est souvent nécessaire de procéder à l'analyse de la base en fonction des propriétés que l'on désire étudier afin d'établir les conditions de calcul fournissant le meilleur rapport qualité/prix.

Au cours de cette section, l'objectif sera de cerner le niveau de qualité du traitement théorique pour l'analyse de l'affinité protonique à partir des quatre modèles de la zéolithe gismondine. Le modèle d'ordre 4 est repris à la figure **II.11**. On notera qu'un proton est fixé dans le plan Si-O-Al afin de saturer la charge négative excédentaire.

II.5.3 Evolution du potentiel électrostatique.

Dans les complexes contenant des ponts hydrogène, ou comprenant des espèces polaires et ioniques, la contribution majeure à l'énergie d'interaction est la composante

électrostatique[2.113]. Différents formalismes permettent d'évaluer ce terme électrostatique. Les plus connus sont les méthodes ab initio, l'expansion multipolaire et l'expression contenant le produit des charges ponctuelles. Cette dernière méthode représente l'ordre 0 de l'expansion multipolaire. Elle est fréquemment utilisée dans les champs de force de mécanique et de dynamique moléculaire. Mais Kramer[2.107] et Sauer[2.108] ont observé que cette méthode surestime l'intensité du champ électrique et induit une mauvaise description de l'acte catalytique. Une mauvaise répartition des distributions de charge, et une surestimation des charges ponctuelles justifieraient cette déficience.

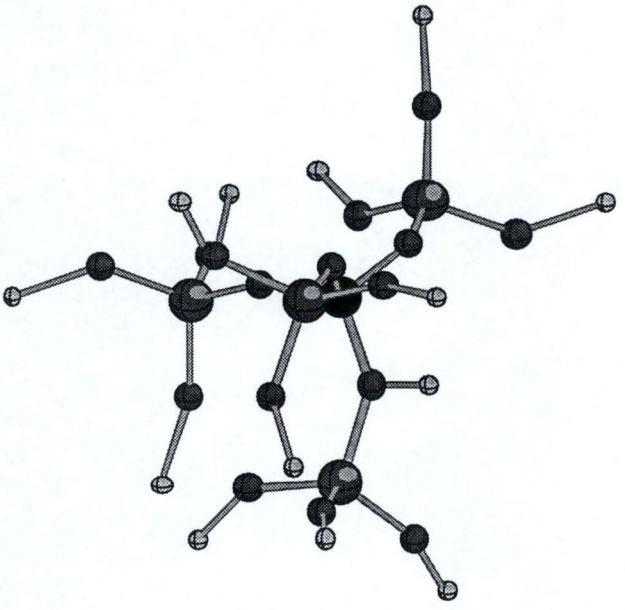


Figure II.11 Représentation du modèle d'ordre 4 dans lequel un proton est fixé dans le plan Si-O-Al.

Pour notre part, nous avons entrepris une analyse du potentiel électrostatique calculé à un niveau ab initio. Nous présentons aux figures **II.12-17**, les variations observées dans le modèle moléculaire d'ordre 4 à la suite de la substitution de l'atome de silicium par une atome d'aluminium, et l'introduction d'un proton. L'analyse de ces cartes d'isocontours révèle les variations de la distribution de la densité électronique, et identifie des régions d'interaction privilégiée.

Deux configurations ont été analysées. Il s'agit du plan T-O-T et du plan bissecteur de l'angle T-O-T. Cette région de l'atome d'oxygène a été plus particulièrement analysée car cet atome est le siège de l'activité catalytique dans lequel les orbitales non-liantes de type p ont un rôle non-négligeable. Le potentiel électrostatique est minimal dans cette région.

Comme la zéolithe gismondine présente huit atomes d'oxygène topologiquement distincts, il aurait été judicieux de décrire ces huit sites éventuels d'adsorption. Toutefois,

comme nous sommes confontés à un coût relativement élevé des déterminations théoriques, nous avons initialement restreint l'analyse fondamentale à un seul site. Il s'agit de l'oxygène dénommé O_2 centré entre les sites tétraédriques T_1 et T_3 sur lesquels un atome de silicium et d'aluminium est respectivement introduit. Les longueurs de liaisons sont respectivement de 1.617Å et 1.745Å[**2.106**] . Dans le réseau, cet atome d'oxygène est localisé sur l'arête du canal principal et interagit avec une molécule d'eau distante de 2.793Å .

Aux figures **II.12-13**, le détail du potentiel électrostatique au voisinage du pont Si-O-Si est présenté. Les calculs ont été réalisés sur le modèle d'ordre 4 avec la base MINI-1. Le contour du potentiel 0 est représenté avec une ligne finement pointillée. L'écart entre chaque contour est de 0.02 hartree, ou 12.55 kcal.mole^{-1}.

Ces figures indiquent clairement la présence des lobes des orbitales non-liantes de type p. Ils induisent un potentiel négatif dirigé vers l'intérieur de la cavité de la zéolithe. Ces lobes sont aussi en compétition avec le potentiel positif généré par l'atome de silicium.

Aux figures **II.14-15**, notons que l'introduction de l'atome d'aluminium dans le réseau induit une augmentation de la densité électronique sur le squelette moléculaire. La ligne du potentiel 0 est déplacée vers le centre du modèle. Les contours se contractent. Le minimum est de l'ordre de -178.00 kcal.mole^{-1} et apparaît dans le plan bissecteur de l'angle Si-O-Al.

C'est dans ce plan qu'un proton a été fixé sur l'atome d'oxygène à une distance de 0.975Å. Ce proton neutralise la densité de charge excédentaire inhérente à la présence de l'atome d'aluminium. Le potentiel électrostatique en est atténué (**Fig. II.16-17**) mais reste suffisant, à savoir, de l'ordre de 18.00 kcal.mole^{-1} à 3 Å, une région dans laquelle le gradient, à savoir le champ électrique, pourrait polariser des espèces neutres telles que la molécule d'eau.

Toute la problématique de l'analyse théorique revient à vérifier si les résultats présentés ci-dessus sont de qualité suffisante et plus particulièrement évaluer l'influence de la taille du modèle et de la qualité de la base de fonctions atomiques.

Ainsi, il apparaît clairement que l'apport d'une fonction de valence supplémentaire dans la base 6-31G (**Fig. II.19**) par rapport à la base 6-21G (**Fig. II.18**) modifie la densité électronique sur la molécule. Le gradient du potentiel électrostatique augmente au voisinage du proton. L'apport des fonctions de polarisations sur les atomes de silicium et d'oxygène avec la base 6-31G* (**Fig.II.20**), et aussi sur les atomes d'hydrogène avec la base 6-31G** (**Fig. II.21**) modifie peu la physionomie des cartes du potentiel électrostatique.

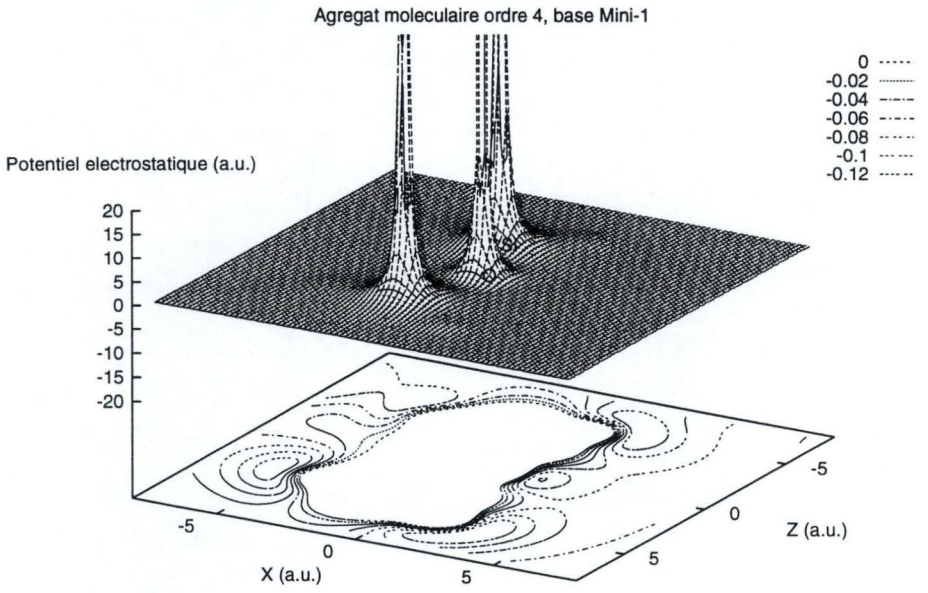


Figure II.12 Potentiel électrostatique calculé en base MINI-1 dans le plan Si-O-Si du modèle moléculaire d'ordre 4 sous la forme neutre siliciée.

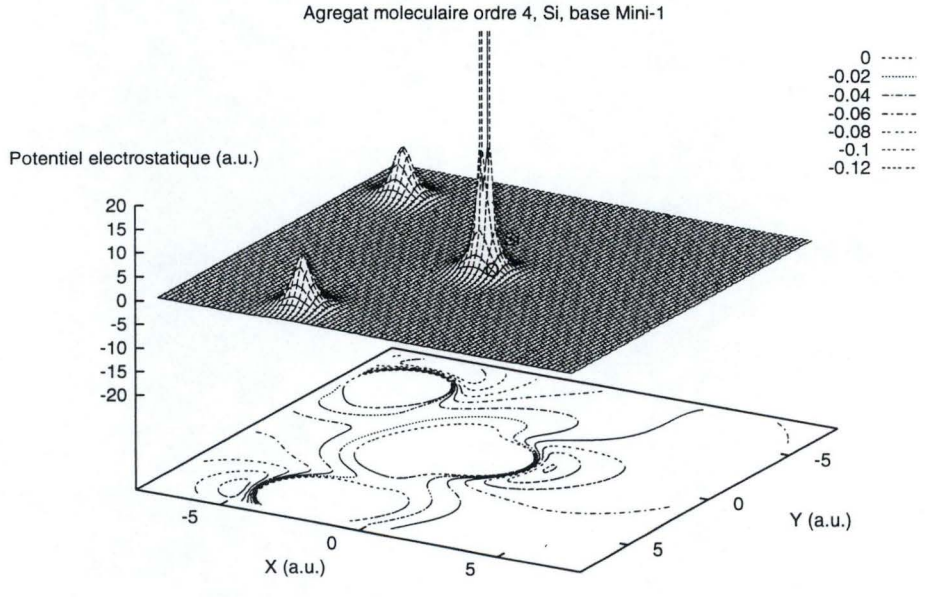


Figure II.13 Potentiel électrostatique calculé en base MINI-1 dans le plan perpendiculaire à l'angle Si-O-Si du modèle moléculaire d'ordre 4 sous la forme neutre siliciée.

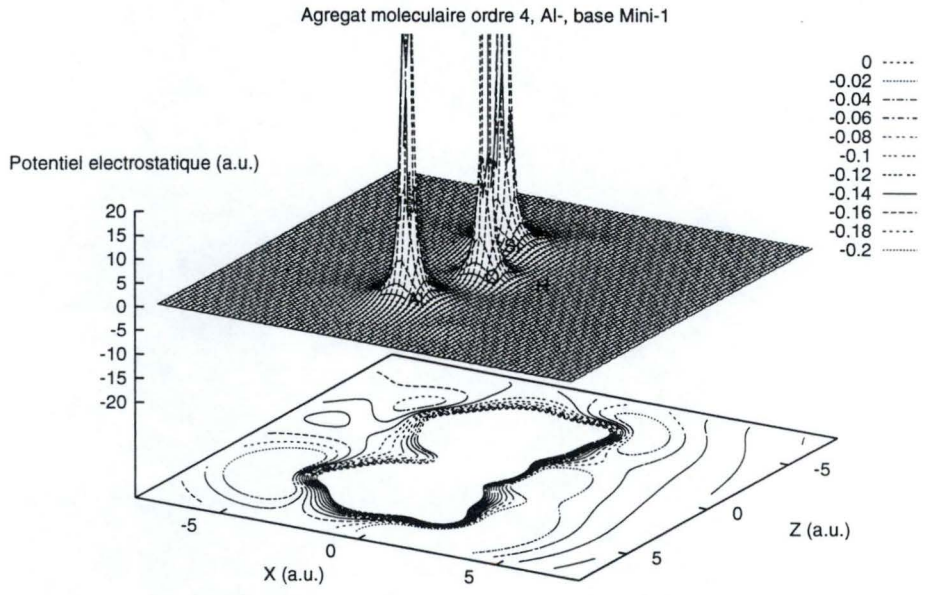


Figure II.14 Potentiel électrostatique calculé en base MINI-1 dans le plan Si-O-Al du modèle moléculaire d'ordre 4 sous la forme anionique aluminée .

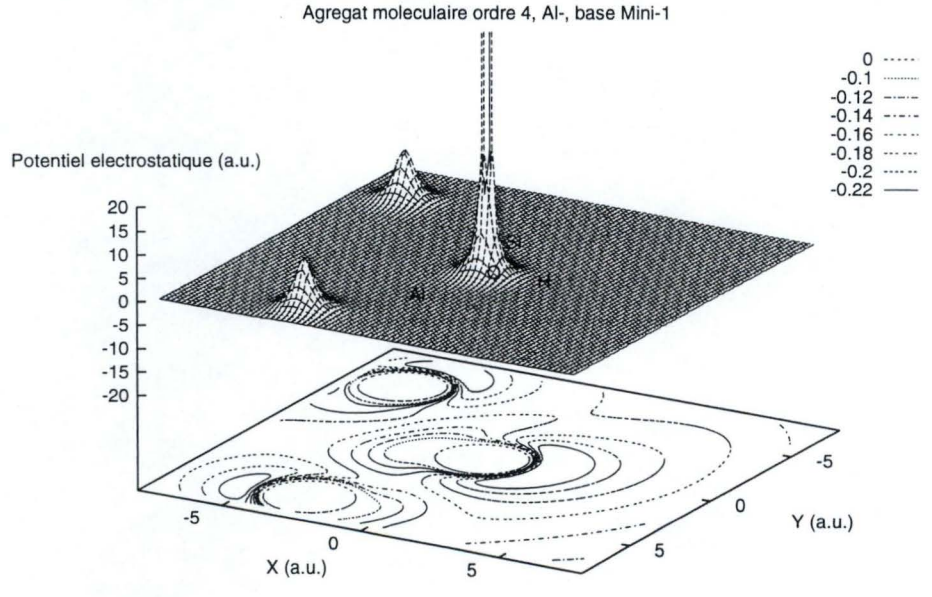


Figure II.15 Potentiel électrostatique calculé en base MINI-1 dans le plan perpendiculaire à l'angle Si-O-Al du modèle moléculaire d'ordre 4 sous la forme anionique aluminée.

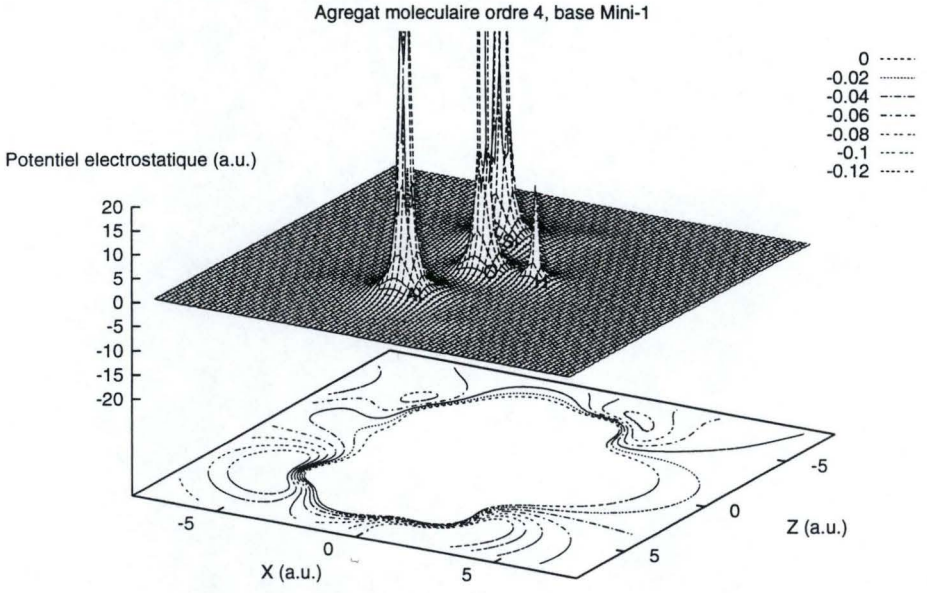


Figure II.16 Potentiel électrostatique calculé en base MINI-1 dans le plan Si-O-Al du modèle moléculaire d'ordre 4 sous la forme protonée.

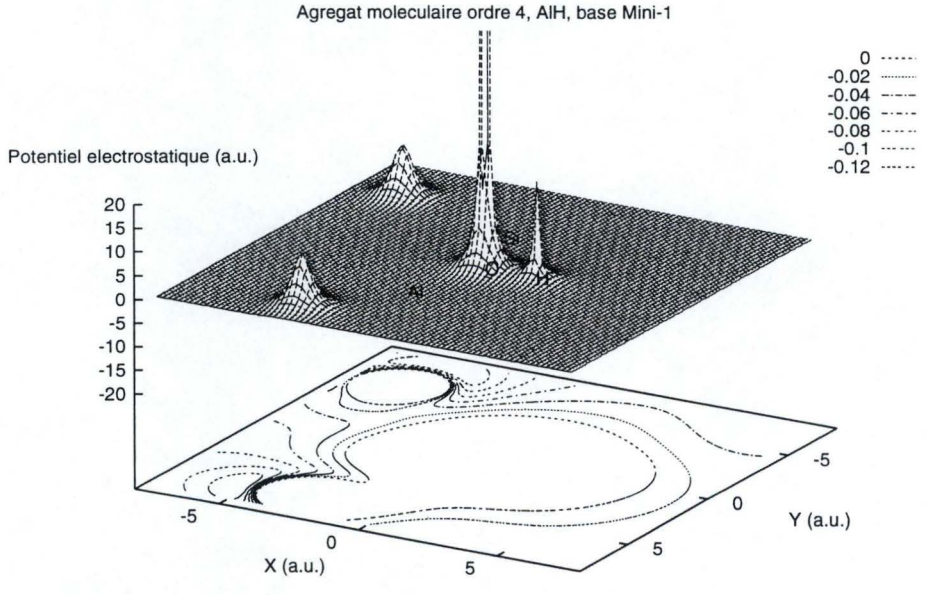


Figure II.17 Potentiel électrostatique calculé en base MINI-1 dans le plan perpendiculaire à l'angle Si-O-Al du modèle moléculaire d'ordre 4 sous la forme protonée.

En revanche, l'utilisation de la base triple zeta de valence 6-311G* (**Fig. II.22**) accroît la variation du potentiel électrostatique au voisinage de l'atome d'alunimium mais amoindrit le champ électrique auprès du proton. Il est nécessaire d'introduire une fonction de polarisation sur ce dernier afin de restaurer une situation comparable aux résultats des bases du type 6-31G (**Fig. II.23**). Une convergence du potentiel électrostatique est ainsi obtenue à ce niveau de qualité.

Une situation favorable qui n'est pas observée avec l'analyse du potentiel électrostatique dans des modèles de taille croissante. En effet, le potentiel électrostatique calculé avec la base 6-311G** (**Fig. II.24**) sur le modèle d'ordre 1 est trop faible au voisinage du proton par rapport à la situation qui prévaut dans le modèle d'ordre 4.

L'apport des groupements hydroxyles dans le modèle d'ordre 2 (**Fig. II.25**) rétablit un champ électrostatique comparable à celui calculé avec le modèle d'ordre 4 tandis que le gradient est toujours trop faible. Finalement, le champ électrostatique ainsi que sa variation est sous-estimée dans le modèle d'ordre 3 dans lequel les atomes terminaux sont les atomes d'hydrogène (**Fig. II.26**). Nous justifierons davantage les variations observées dans la section suivante.

Cette première analyse particulièrement visuelle du potentiel électrostatique en fonction de la qualité du traitement quantique est cependant très révélatrice de la description électronique induite par les différentes bases de fonctions atomiques, et des modèles. Deux conclusions importantes peuvent être désormais tirées. D'une part l'utilisation des bases de qualité double zeta de valence apparaît suffisante pour calculer un potentiel électrostatique satisfaisant. D'autre part, deux types de modèles se dégagent. Ceux composés d'atomes d'hydrogène terminaux pour lesquels le potentiel électrostatique est trop faible et les modèles dans lesquels des groupements hydroxyles saturent l'édifice moléculaire.

Dans les sections suivantes, nous tenterons de justifier les disparités observées dans ces deux types de modèles, leur impact sur l'énergie de déprotonation et sur la qualité des énergies d'interaction.

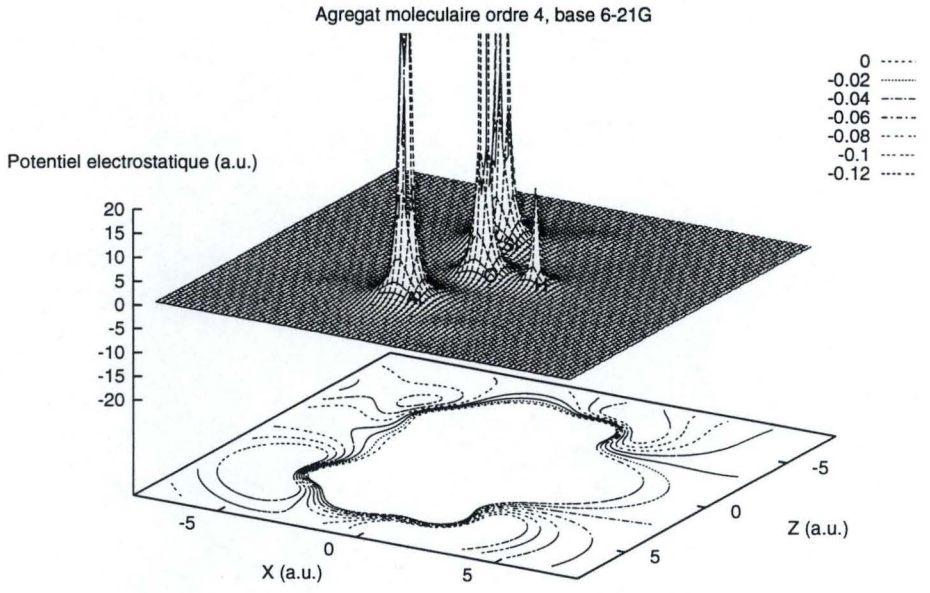


Figure II.18 Potentiel électrostatique calculé en base 6-21G dans le plan Si-O-Al du modèle moléculaire d'ordre 4 sous la forme neutre protonée.

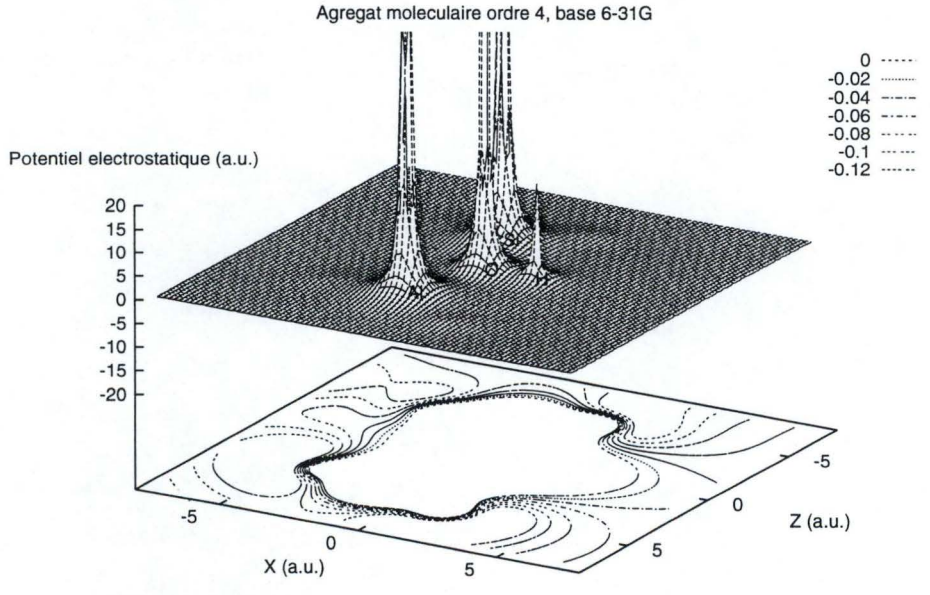


Figure II.19 Potentiel électrostatique calculé en base 6-31G dans le plan Si-O-Al du modèle moléculaire d'ordre 4 sous la forme neutre protonée.

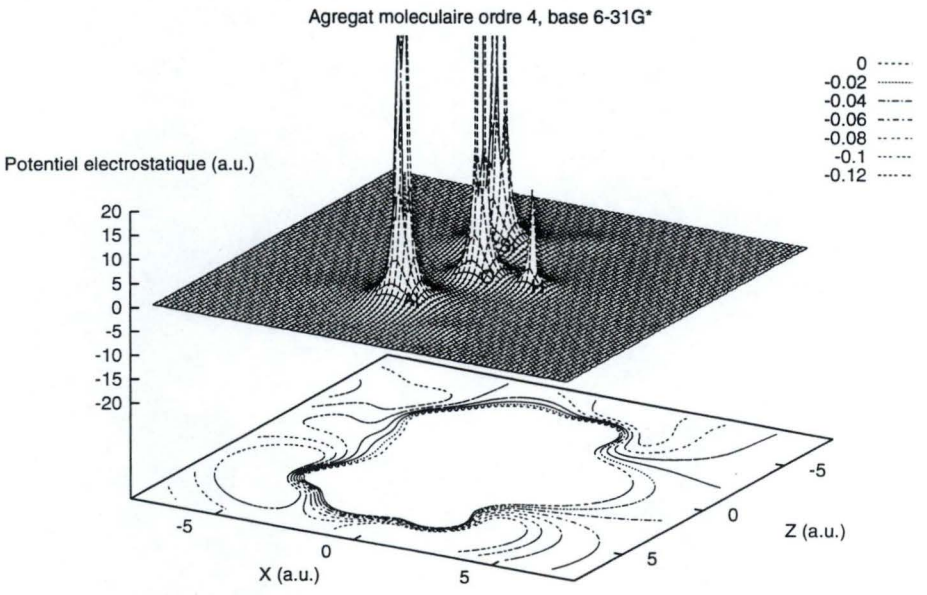


Figure II.20 Potentiel électrostatique calculé en base 6-31G* dans le plan Si-O-Al du modèle moléculaire d'ordre 4 sous la forme neutre protonée.

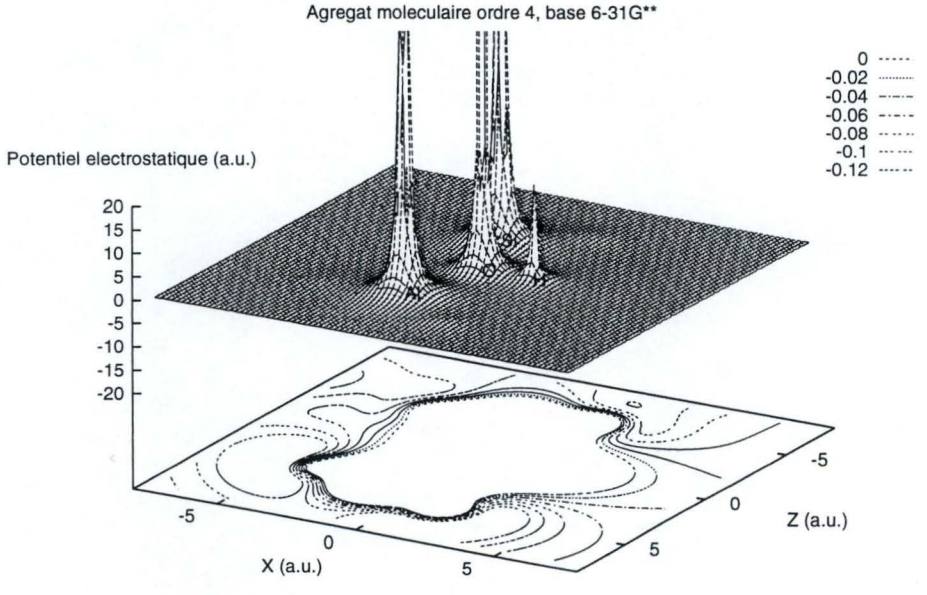


Figure II.21 Potentiel électrostatique calculé en base 6-31G** dans le plan Si-O-Al du modèle moléculaire d'ordre 4 sous la forme neutre protonée.

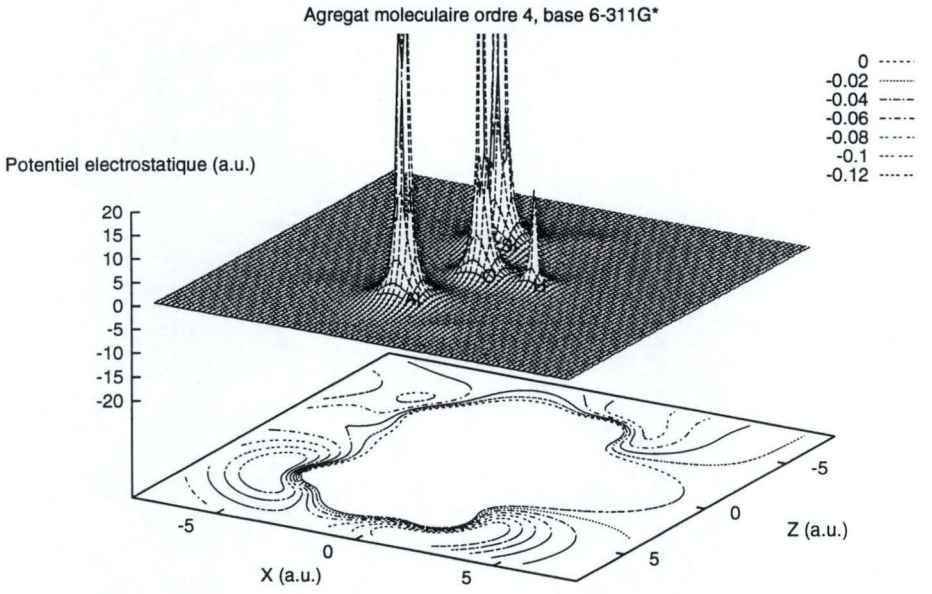


Figure II.22 Potentiel électrostatique calculé en base 6-311G* dans le plan Si-O-Al du modèle d'ordre 4 sous la forme neutre protonée.

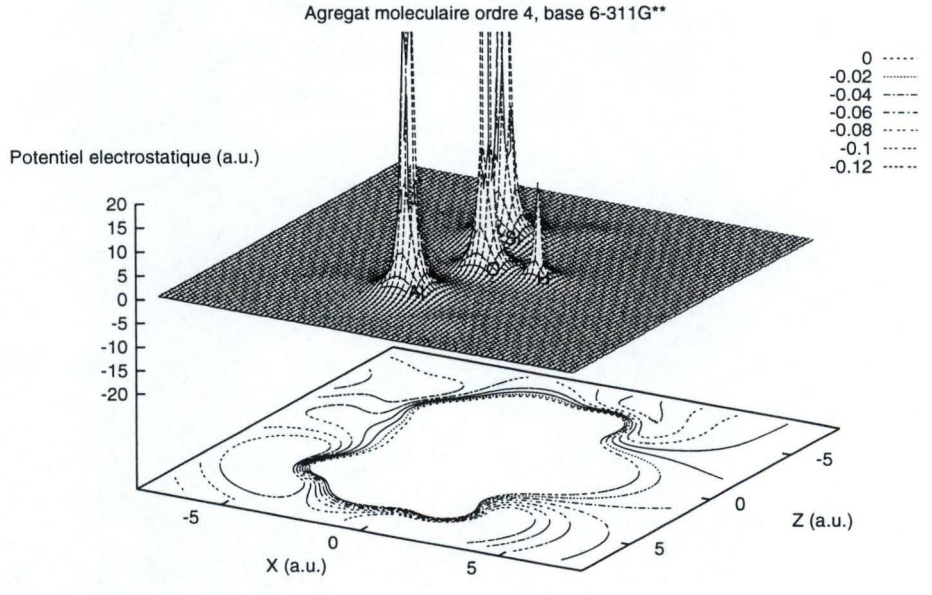


Figure II.23 Potentiel électrostatique calculé en base 6-311G** dans le plan Si-O-Al du modèle d'ordre 4 sous la forme neutre protonée.

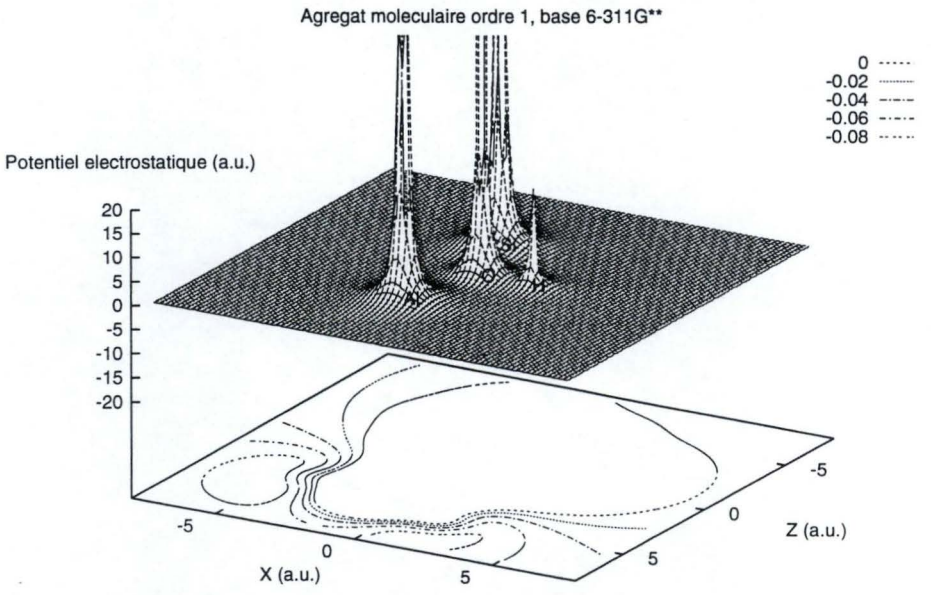


Figure II.24 Potentiel électrostatique calculé en base 6-311G** dans le plan Si-O-Al du modèle d'ordre 1 sous la forme neutre protonée.

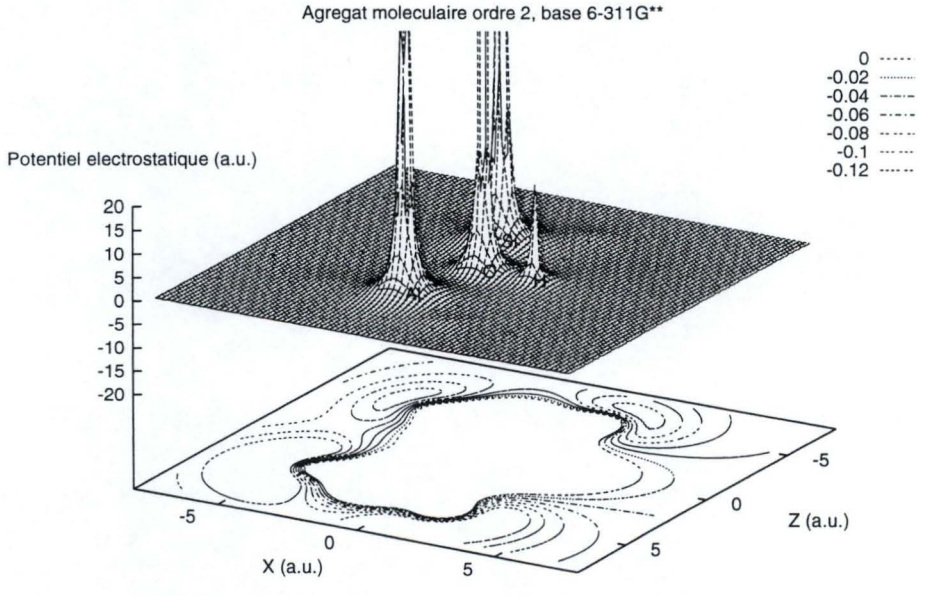


Figure II.25 Potentiel électrostatique calculé en base 6-311G** dans le plan Si-O-Al du modèle d'ordre 2 sous la forme neutre protonée.

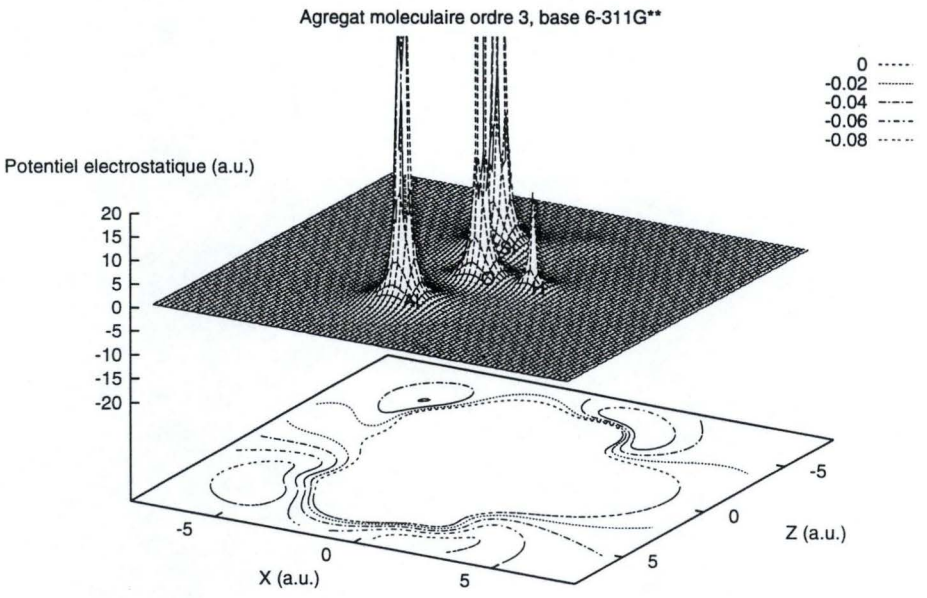


Figure II.26 Potentiel électrostatique calculé en base 6-311G** dans le plan Si-O-Al du modèle d'ordre 3 sous la forme neutre protonée.

II.5.4 Evolution de la densité électronique.

A cette fin, l'analyse de population de Mulliken sera utilisée. Précisons cependant qu'il faut faire preuve de beaucoup de prudence dans l'interprétation physique des résultats de ces analyses. Par exemple, il est absolument nécessaire que les bases de fonctions soient bien balancées, c'est-à-dire bien réparties sur tous les atomes de la molécule, pour que tel ou tel atome ne soit pas artificiellement favorisé du point de vue de sa représentation. Dans ce travail, nous nous limiterons à l'étude qualitative des charges atomiques nettes. Nous recherchons des tendances similaires à travers les différentes bases et modèles. Parmi celles-ci, le principe de Pauling retient particulièrement notre attention. Selon Pauling[2.137], la densité électronique portée par l'atome d'oxygène devrait être réduite de moitié (en valeur absolue) par rapport à celle observée sur l'atome de silicium comme le suggère la formule stoechiométrique des silicates (SiO_2). Cette hypothèse a été confirmée par l'étude de Stewart sur le quartz[2.138] (q_O= -0.50e^-).

Toutes ces constatations sont très intéressantes car elles s'opposent au raisonnement assez répandu qui voudrait que les silicates soient dominés par des liaisons ioniques. C'est Pauling qui en est l'instigateur. Il proposait un atome de silicium de charge 4+ compensé électrostatiquement par quatre atomes d'oxygène disposés aux extrémités d'un tétraèdre. En réalité, il modifia très vite le modèle et suggéra un caractère 50% covalent dans la liaison silicium-oxygène afin de justifier les différences d'électronégativité observées pour ces deux

atomes. Comme la charge résultante (+2) démentait encore son principe d'électroneutralité, il postula l'existence d'un recouvrement entre l'orbitale 3d de l'atome de silicium et l'orbitale 2p de l'atome d'oxygène. Il en résultait alors une charge sur l'atome de silicium sensiblement plus faible (+1) qu'il justifia à partir d'une relation entre l'ordre de la liaison et la longueur de la liaison. Elle est évaluée à 1.63Å conformément aux liaisons moyennes observées dans les silicates (1.62Å).

Depuis, malgré quelques irrésistibles défenseurs du modèle ionique[2.139-140], de plus en plus d'éléments expérimentaux, tels que les déterminations cristallographiques de la structure du quartz[2.141] et de la densité électronique dans Fe_2SiO_4[2.142] viennent conforter la thèse du modèle covalent.

Dans le cas présent, les charges nettes calculées suivant la méthode de Mulliken sur les molécules d'ordre 2 sont reprises à la table **2.11**. Les charges atomiques nettes varient entre -0.4e$^-$ avec la base minimale STO-3G* et -1.3e$^-$ avec la base 6-311G. Ces valeurs sont purement indicatives. Il serait dangereux de les comparer. Ainsi, dans la bases 6-31G*, la densité électronique calculée sur l'atome de silicium sera toujours supérieure à celle calculée avec la base 6-31G car une orbitale supplémentaire est introduite. Nous reviendrons, par la suite, sur le rôle des orbitales 3d.

Base	$q(O_1)$ (e^-)	$q(O_2)$ (e^-)	$q(O_3)$ (e^-)	$q(O_4)$ (e^-)	$q(O_5)$ (e^-)	$q(O_6)$ (e^-)	$q(O_7)$ (e^-)	$q(O_8)$ (e^-)
STO-3G	-0.661	-0.649	*-0.668*	-0.636	-0.638	-0.615	-0.609	-0.587
MINI-1	-0.956	-0.954	*-0.964*	-0.960	-0.939	-0.925	-0.928	-0.901
STO-3G*	-0.437	-0.432	*-0.442*	-0.427	-0.413	-0.408	-0.401	-0.397
6-21G	-1.085	-1.079	*-1.100*	-1.063	-1.068	-1.048	-1.049	-1.020
6-31G	-1.174	-1.164	*-1.195*	-1.143	-1.156	-1.139	-1.128	-1.104
6-31G*	-0.860	*-0.868*	-0.861	-0.867	-0.835	-0.846	-0.835	-0.852
6-31G**	-0.860	*-0.868*	-0.861	-0.867	-0.835	-0.846	-0.835	-0.853
6-311G	-1.335	-1.318	*-1.362*	-1.291	-1.321	-1.294	-1.278	-1.247
6-311G*	-0.969	-0.969	*-0.979*	-0.956	-0.949	-0.953	-0.934	-0.940
6-311G**	-0.969	-0.969	*-0.979*	-0.958	-0.948	-0.952	-0.933	-0.939

Table 2.11 Charge atomique nette calculée sur les atomes d'oxygène en fonction de la taille de la base de fonctions atomiques.

La table **2.12** illustre parfaitement la validité du principe de Pauling. La charge calculée en base STO-3G sur l'atome d'oxygène (par exemple O_1) correspond à 47.6% de la charge obtenue sur l'atome de silicium et tend à s'accorder avec la valeur de 50% suggérée par Pauling. Le meilleur accord est observé avec la base MINI-1 avec 50.5%. Au delà, comme la densité

électronique augmente avec l'extension spatiale de la base, le rapport de Pauling augmente aussi.

Base	$q(O_1)/q(Si)$ (%)	$q(O_2)/q(Si)$ (%)	$q(O_3)/q(Si)$ (%)	$q(O_4)/q(Si)$ (%)	$q(O_5)/q(Si)$ (%)	$q(O_6)/q(Si)$ (%)	$q(O_7)/q(Si)$ (%)	$q(O_8)/q(Si)$ (%)
STO-3G	47.6	47.1	48.5	45.9	45.2	43.9	44.0	42.6
MINI-1	*50.5*	*50.6*	*50.9*	*50.0*	*49.4*	*48.8*	*49.4*	*48.2*
STO-3G*	56.6	57.2	56.6	55.5	52.7	52.0	51.5	51.4
6-21G	57.3	57.2	58.4	56.3	56.3	55.4	55.6	54.5
6-31G	58.6	58.4	59.9	57.2	57.6	56.6	56.4	55.5
6-31G*	56.7	57.0	56.9	56.9	54.9	55.4	54.6	55.8
6-31G**	56.8	57.1	57.1	57.1	55.1	55.5	54.7	56.0
6-311G	56.8	56.4	58.2	55.1	56.1	54.8	54.6	53.6
6-311G*	56.2	56.1	57.0	55.5	54.9	54.8	53.9	54.5
6-311G**	56.6	56.5	57.4	55.9	55.2	55.2	54.3	54.9

Table 2.12 Rapport de Pauling calculé pour les molécules d'ordre 2 en fonction de la taille de la base de fonctions atomiques.

Justifions, à présent, les différentes valeurs en fonction des particularités des bases. En général, les valeurs sont supérieures à la valeur obtenue par Stewart. Elles correspondent davantage aux charges estimées à partir de la raie SiK (q_O= -0.70é) par Urusov**[2.143]**. Elles ont aussi été confirmées par des calculs en orbitales cristallines (q_O= -0.71e^-)**[2.144]** et CNDO/2 (q_O= -0.74e^-)**[2.145]** sur la molécule d'acide pyrosilicique, ainsi que par des calculs ab initio sur une molécule de SiO_2 ((q_O= -0.70e^-**[2.146]**)).

Les variations s'expliquent aisément. Les charges atomiques nettes calculées avec une plus grande représentation des fonctions de coeur sont plus élevées que celles obtenues avec la base STO-3G, à savoir -0.6e^-. L'adjonction d'une fonction de polarisation avec la base STO-3G* induit une réduction substantielle de la densité électronique dans les orbitales 2s et 2p (0.2e^-) qui s'apparente à l'augmentation de population sur le silicium (**Table 2.13-2.16**).

L'utilisation de la base de Huzinaga (MINI-1) induit des charges similaires aux valeurs obtenues avec les bases 6-311G*, et 6-311G** (-0.9e^-). Cette remarque serait tout-à-fait générale et toujours vérifiée si les bases étaient optimisées de manière similaire. Mais ce n'est pas le cas. Ceci a pour conséquence immédiate que les différentes composantes énergétiques ne sont pas évaluées uniformément dans ces bases.

Base	O1s (e^-)	O2s (e^-)	O2p (e^-)	Od (e^-)
STO-3G	1.998	1.817	4.859	-
MINI-1	1.996	1.829	5.104	-
STO-3G*	1.997	1.781	4.703	-
6-21G	1.997	1.876	5.149	-
6-31G	1.998	1.909	5.328	-
6-31G*	1.995	1.764	5.089	0.063
6-31G**	1.995	1.763	5.089	0.063

Table 2.13 Population des orbitales de l'atome d'oxygène en fonction de la base de fonctions atomiques pour le modèle d'ordre 1.

Base	O1s (e^-)	O2s (e^-)	O2p (e^-)	Od (e^-)
STO-3G	1.998	1.813	4.889	-
MINI-1	1.996	1.832	5.126	-
STO-3G*	1.997	1.773	4.718	-
6-21G	1.997	1.873	5.209	-
6-31G	1.998	1.894	5.332	-
6-31G*	1.995	1.752	5.096	0.061
6-31G**	1.995	1.752	5.096	0.061

Table 2.14 Population des orbitales de l'atome d'oxygène en fonction de la base de fonctions atomiques pour le modèle d'ordre 2.

En effet, le schéma d'optimisation des exposants des gaussiennes dans les bases de Pople privilégie les couches de valence afin d'induire une grande souplesse à la fonction d'onde. Les bases les plus petites (minimales) entrainent généralement une sous-évaluation des interactions monoélectroniques suite à la déficience de la représentation de coeur qui se manifeste dans le calcul des termes électron-noyau. Les bases dont les exposants sont optimisés pour minimiser l'énergie atomique SCF accentuent généralement la description des couches internes (l'énergie cinétique augmente). Il en résulte une déterioration dans la description des couches de valence et donc du comportement moléculaire.

Dans le cas de la base MINI-1, Sakai et al.[2.147] ont tenté de corriger cette lacune avec un processus de contraction et de décontraction qui introduit plus de flexibilité dans les couches de valence. Leur auteurs parlent même d'une description de valence de qualité double-zeta.

Toutefois, rien ne permet de conclure que la base de Huzinaga, à nombre égal de fonctions de base, peut conduire à une meilleure analyse du comportement moléculaire que la base classique de Pople. L'accroissement des fonctions de coeur dans les bases étendues 6-21G et 6-31G induit une augmentation du degré d'ionicité dans les liaisons; les charges sur les atomes augmentent (de -1.0 à -1.2e^-). En réalité, la région proche des noyaux étant, de loin, celle qui affecte le plus l'énergie totale, la flexibilité des bases optimisées sur l'énergie tend à être concentrée dans cette région. Il s'avère donc que les exposants des fonctions optimisés de la sorte sont toujours trop grands, conduisant à une densité électronique trop localisée sur les noyaux. Remarquons cependant que cet enrichissement de la population électronique de l'oxygène en fonction de la qualité de la base, s'accompagne d'un accroissement de population dans les orbitales 2p provenant directement des orbitales 2s. En effet, dans les bases minimales, les paires libres des oxygènes souffrent d'un manque de délocalisation tel que le jeu normal des combinaisons entre orbitales 2p le permet pour les bases étendues. Lorsque l'extension spatiale des orbitales augmente, il s'opère un transfert électronique des orbitales s vers les orbitales p.

Base	Si3s (e^-)	Si3p (e^-)	Si3d (e^-)	Al3s (e^-)	Al3p (e^-)	Al3d (e^-)
STO-3G	1.185	2.146	-	0.917	1.470	-
MINI-1	1.159	2.102	-	0.908	1.485	-
STO-3G*	1.136	1.991	0.440	0.888	1.386	0.271
6-21G	1.115	1.767	-	0.596	1.336	-
6-31G	1.085	1.681	-	0.608	0.889	-
6-31G*	0.996	1.749	0.319	0.793	1.360	0.262
6-31G**	0.992	1.718	0.288	0.806	1.342	0.231

Table 2.15 Population des orbitales des atomes de silicium et d'aluminium en fonction de la base de fonctions atomiques pour le modèle d'ordre 1.

L'apport de fonction de polarisation avec les bases 6-31G*, par exemple, contrecarre quelque peu la surestimation des charges observées avec la base 6-31G (-0.8e^-). Une diminution de l'ordre de 4 à 9% de la densité électronique est observée dans les orbitales 2s et 2p de l'atome d'oxygène. Cette même tendance est visible avec la base 6-311G* par rapport à la base 6-311G (-0.9e^-). Ces constatations sont en accord avec les travaux de Dovesi[2.144] selon lesquels la présence des orbitales d augmente la densité électronique sur l'atome de silicium. Cet accroissement s'effectue au détriment de la charge sur l'oxygène et dans une moindre mesure sur les hydrogènes. Ceci se justifie, bien évidemment, par le débordement des orbitales d à caractère diffus.

Base	Si3s (e^-)	Si3p (e^-)	Si3d (e^-)	Al3s (e^-)	Al3p (e^-)	Al3d (e^-)
STO-3G	0.948	1.831	-	0.719	1.283	-
MINI-1	0.712	1.373	-	0.468	0.920	-
STO-3G*	0.846	1.668	0.884	0.646	1.204	0.553
6-21G	0.625	1.519	-	0.451	1.106	-
6-31G	0.594	1.415	-	0.344	0.856	-
6-31G*	0.550	1.475	0.464	0.388	0.991	0.294
6-31G**	0.550	1.478	0.465	0.995	0.994	0.295

Table 2.16 Population des orbitales des atomes de silicium et d'aluminium en fonction de la base de fonctions atomiques pour le modèle d'ordre 2.

$\alpha(O_1)$ (°)	$\alpha(O_2)$ (°)	$\alpha(O_3)$ (°)	$\alpha(O_4)$ (°)	$\alpha(O_5)$ (°)	$\alpha(O_6)$ (°)	$\alpha(O_7)$ (°)	$\alpha(O_8)$ (°)
149.663	143.169	***156.323***	140.181	149.179	143.806	139.516	**137.117**

Table 2.17 Différents angles T-O-T (α) dans la gismondine.

L'apport de fonctions de polarisation sur les hydrogènes avec les bases 6-31G** et 6-311G** induit, à nouveau, une extension spatiale des orbitales qui devrait favoriser un réarrangement du cortège électronique de valence et plus particulièrement de la densité électronique des paires libres. Ce phénomène apparaît localisé car il n'est pas visible sur les modèles d'ordre 1 et 3 pour lesquels les atomes d'oxygène ne sont pas directement en contact avec les atomes d'hydrogène.

Ce point nous amène tout naturellement à traiter de l'importance des orbitales d et du problème du recouvrement π(d-p) suggéré par Pauling. Comme nous le faisions remarquer dans un paragraphe précédent, les populations nettes des orbitales 3d du silicium qui, en fait, devraient jouer un rôle prépondérant dans une conjugaison de type π(d-p) sont nettement plus importantes sur l'atome silicium, dans le modèle d'ordre 2, et en base STO-3G* (0.828e^-) par comparaison avec les valeurs obtenues en base 6-31G* (0.268e^-) (**Table 2.15-16**). Quant aux populations des orbitales 3d de l'oxygène, elles ne sont guère importantes et confirment que toute participation des orbitales d de l'oxygène dans un processus de type π(d-p) est exclue compte tenu de l'énergie de ces orbitales (**Table 2.13-14**). Leur rôle est plutôt intra-atomique. Elles contribuent davantage à l'extension des orbitales p et favorisent une disposition spatiale

adéquate des populations électroniques et plus particulièrement une redistribution des paires électroniques.

Cette différence notable de populations des orbitales 3d sur l'atome de silicium ne nous étonne guère et se justifie différemment. D'après Mulliken[2.148] l'importance accordée dans les petites bases aux fonctions de moment angulaire supérieur est excessive car elle va au delà de leur rôle intrinsèque. Cela ressort très bien des observations de Rothemberg[2.149] qui avait remarqué, pour une base "sp", une population 3d négligeable dans les molécules SiH_4 ($0.108e^-$), PH_3 ($0.082e^-$) et H_2S ($0.063e^-$) alors que les valeurs correspondantes obtenues pour une base minimale étaient respectivement de $0.447e^-$, $0.290e^-$, $0.147e^-$. C'est d'ailleurs pourquoi nous nous étions rapidement ralliés à cet opinion. Or il s'avère que la polarisation intrinsèque aux orbitales "d" de la base 6-311G* est inférieure à celle des orbitales 3d de la base STO-3G* car l'exposant est supérieur (respectivement α_{3dSi}= 0.45 et 0.39). Il est donc tout aussi raisonnable de penser que cette variation des exposants pourrait constituer un des éléments dominant pour justifier une telle différence de comportement. Une étude de Andzelm[2.150] sur la recherche de paramètres judicieux pour les fonctions de polarisation a obtenu respectivement un exposant supérieur pour une orbitale de polarisation sur l'oxygène (α_{3dO}= 1.154) et une valeur correspondante inférieure pour le silicium (α_{3dSi}=0.262) en maximisant le recouvrement entre l'orbitale d et l'orbitale p. Cette étude confirme les exposants estimés par Roos et Siegbahn[2.151] qui avaient obtenu respectivement 1.33 et 0.30 en déterminant le rayon de densité électronique maximum dans les orbitales respectives. A titre de comparaison, précisons que des exposants semblables à ceux du niveau 6-31G* ont été obtenus par Ahlrichs[2.152] pour des calculs incluant la corrélation électronique. Mais y-a-t'il un sens physique à appliquer ces orbitales 3d?

De toute évidence, il ressort des divers résultats que les orbitales 3d facilitent un transfert électronique de l'oxygène vers le silicium tel que le préconisait Pauling[2.137]. La migration électronique observée avec la base 6-31G* se faisant préférentiellement des orbitales 2s (et non 2p) vers les orbitales d. Remarquons que ce transfert est du même ordre de grandeur que celui observé par Sauer[2.75] et relativement constant à travers les différentes bases. Il en résulte une charge nette réduite sur le silicium qui correspond davantage aux valeurs de référence présentées précédemment. Une très légère amélioration dans l'équilibre des charges est ainsi induite par rapport aux bases étendues dénuées des fonctions de polarisation.

Finalement, les tendances observées sont relativement similaires et caractéristiques des bases augmentées de fonctions de polarisation. Ces résultats, s'ils ne prouvent pas la validité d'un recouvrement π(d-p), n'apportent en tout cas aucune preuve du contraire. Ils confirment que la population des orbitales 3d ne nous permet pas de déceler une manifestation concrète d'un quelconque recouvrement.

Il s'avère donc que les valeurs importantes de population des orbitales 3d observées avec la base STO-3G*, et dans une moindre mesure avec les autres bases apparaissent désormais comme un artéfact résultant de la pauvre qualité de la base. Précisons que certaines études similaires disponibles dans la littérature[2.153] confirment la thèse de Mulliken et semblent n'attribuer à l'introduction d'orbitales 3d dans la base représentative de l'atome de silicium qu'un effet mathématique d'assouplissement de la fonction d'onde, sans conséquence significative au niveau de la liaison chimique.

Nous terminerons notre propos par l'analyse de la densité électronique en précisant que plus l'angle T-O-T est grand et plus la charge sur l'oxygène est élevée (**Table 2.17**). Pour justifier cette observation, il suffit de se rappeler que plus l'angle de liaison est grand, et plus le caractère plus électronégatif de type s est important car l'atome d'oxygène est dans un état d'hybridation intermédiaire entre sp et sp^2 (sp= 180°, sp^2= 120°).

Nous en voulons pour preuve la relation linéaire établie par Hinze[2.154] entre la fraction de contribution des orbitales s et le renforcement des liaisons T-O (augmentation de la population électronique) constaté pour des valeurs croissantes d'angle T-O-T (la fraction s augmente parallèlement). Newton a confirmé ces tendances en formulant une autre relation entre les populations de recouvrement, les longueurs de liaison, et la fraction de caractère s associé à l'angle T-O-T.

En conclusion, nous avons établi une interprétation de la variation de la densité électronique en fonction de la base de fonction atomique. Il apparaît que l'augmentation des fonctions de coeur dans les bases étendues induit un accroissement du degré d'ionicité dans les modèles par rapport à la description avec une base minimale. L'apport de fonctions de polarisation accroît l'extension spatiale des orbitales et favorise un réarrangement du cortège électronique de valence et plus particulièrement de la densité électronique des paires libres. Un meilleur équilibre est ainsi obtenu.

Finalement, pour être complet, nous devons mentionner qu'augmenter la taille du modèle revient aussi à accroître l'ionicité dans la description de la densité électronique. Les charges augmentent et induisent une variation du potentiel électrostatique supérieure. Le champ électrique résultant croît aussi et devient susceptible de polariser davantage des entités moléculaires neutres dans le réseau.

Dans la section suivante, nous analyserons l'impact de ces diverses observations sur une propriété principale des zéolithes, à savoir, l'acidité.

II.5.5 Acidité

a. Influence de la taille du modèle et de la base de fonctions atomiques.

L'interaction entre un proton et des molécules modèles de la zéolithe peut se visualiser en termes de capacités électro-donneuses et électro-acceptrices des composés en interaction car le proton induit une polarisation de l'édifice moléculaire d'autant plus effective que la molécule anionique est grande. Ceci découle du comportement dit de base molle du réseau zéolithique que démontrent à suffisance les études de Fripiat et al.[2.4,2.39].

Dans ce type d'interaction, il est admis que les composantes électrostatique et de polarisation contribuent principalement à l'énergie de déprotonation. Si tel est réellement le cas, les tendances observées dans l'analyse du potentiel électrostatique (**section II.5.3**) pourraient s'interpréter à partir de l'analyse de différentes propriétés sondes de l'acidité. Ce sont la charge atomique nette sur l'atome d'oxygène (**Table 2.18**) et sur le proton (**Table 2.19**), (nous en connaissons les limites) et plus intéressante l'énergie de déprotonation (**Table 2.20**). Par la même occasion, nous analyserons les corrections d'extension de la base et de la corrélation électronique. Ce sont deux facteurs important qui affectent la précision sur les propriétés énergétiques.

Les résultats repris aux tables **2.18** et **2.19** ne permettent pas de dégager des tendances significatives. Une analyse de la table **2.18**, nous apprend que l'ionicité augmente globalement avec la taille du modèle avec toutes les bases de fonctions atomiques. La charge atomique nette sur l'atome d'oxygène varie de -0.38e^- à -1.34e^- en fonction de la base et du modèle. La valeur minimale de la densité électronique est obtenue avec la base MINI-1. La densité électronique est maximale avec la base 6-311G (**Table 2.18**). Parallèlement, la densité électronique diminue sur le proton. Ce dernier devient par conséquent plus labile. La charge atomique nette sur le proton varie de 0.26e^- en base STO-3G à 0.57e^- en base 6-31G* (**Table 2.19**). Nous avons justifié la plupart de ces constatations aux sections précédentes.

Nous en résumons les aspects majeurs. L'apport d'un proton induit un transfert électronique sur le squelette moléculaire. Dans le cas des bases de faible extension spatiale, ce transfert électronique est assez localisé. En réalité, une fluctuation de 0.14e^- est uniquement observée avec la base STO-3G dans les orbitales 2p des atomes d'oxygène. Avec les bases étendues, ce transfert local n'est pas visible. Ceci indiquerait que tout le squelette moléculaire s'accomode de la présence du proton comme le proposait Fripiat.

Une seconde analyse détaillée suggère une différence induite par les différents groupes terminaux comme nous l'avons remarqué avec l'analyse du potentiel électrostatique. Cette

observation ressort davantage dans l'analyse de l'énergie de déprotonation (**Table 2.20**). Ces valeurs sont corrigées pour l'erreur de superposition de base mais pas pour la corrélation électronique. Remarquons cependant qu'un accord global satisfaisant est obtenu, à ce niveau de qualité, avec les valeurs expérimentales et les données issues de la littérature reprises aux tables **2.5-9**. Ces résultats expérimentaux ne nous permettent pas de situer précisément la valeur qualitative des énergies calculées.

Base	$q(O2)_{n=1}$ (e^-)	$q(O2)_{n=2}$ (e^-)	$q(O2)_{n=3}$ (e^-)	$q(O2)_{n=4}$ (e^-)
STO-3G	-.511	-.542	-.540	-.546
MINI-1	-.377	-.381	-.384	-.419
STO-3G*	-.867	-.909	-.897	-.910
6-21G	-1.002	-1.038	-1.029	-1.040
6-31G	-1.165	-1.176	-1.184	-1.205
6-31G*	-.891	-.888	-.911	-.909
6-31G**	-.768	-.764	-.787	-.785
6-311G	-1.272	-1.306	-1.295	-1.335
6-311G*	-.983	-1.023	-1.018	-1.039
6-311G**	-.769	-.797	-.794	-.812

Table 2.18 Charge atomique nette calculée sur l'oxygène O2 en fonction de la taille de la base de fonctions atomiques et de la taille du modèle.

Base	$qH_{n=1}$ (e^-)	$qH_{n=2}$ (e^-)	$qH_{n=3}$ (e^-)	$qH_{n=4}$ (e^-)
STO-3G	.265	.262	.259	.274
MINI-1	.304	.292	.298	.307
STO-3G*	.414	.390	.404	.404
6-21G	.510	.513	.518	.525
6-31G	.546	.557	.557	.566
6-31G*	.557	.552	.561	.564
6-31G**	.447	.441	.448	.449
6-311G	.549	.544	.551	.554
6-311G*	.551	.536	.548	.547
6-311G**	.394	.380	.393	.392

Table 2.19 Charge atomique nette calculée sur le proton fixé sur l'oxygène O2 en fonction de la taille de la base de fonctions atomiques et de la taille du modèle.

Base	$AP_{n=1}$ (kcal.mole^{-1})	$AP_{n=2}$ (kcal.mole^{-1})	$AP_{n=3}$ (kcal.mole^{-1})	$AP_{n=4}$ (kcal.mole^{-1})
STO-3G	389.80	374.26	389.76	363.06
MINI-1	278.15	299.46	281.46	289.04
STO-3G*	354.06	364.99	360.02	350.68
6-21G	297.97	313.17	294.39	304.13
6-31G	295.60	310.57	290.47	301.82
6-31G*	287.14	316.57	288.12	305.97
6-31G**	291.70	321.02	292.72	310.42
6-311G	291.93	309.47	288.33	300.79
6-311G*	285.09	314.59	285.93	304.73
6-311G**	288.96	318.60	289.58	308.50

Table 2.20 Affinité protonique calculée en fonction de la taille de la base de fonctions atomiques et de la taille du modèle.

Nous pouvons simplement remarquer le bon ordre de grandeur acquis. En effet, une analyse générale indique que l'énergie de déprotonation est minimale avec la base MINI-1 (278.15 kcal.mole^{-1}) et maximale avec la base STO-3G (389.80 kcal.mole^{-1}). L'utilisation des bases de fonctions atomiques plus étendues induit la convergence des valeurs de l'affinité protonique vers 290.00 kcal.mole^{-1} dans le cas des modèles d'ordre 1 et 3 et vers 310.00 kcal.mole^{-1} dans le cas des modèles d'ordre 2 et 4. Cette dernière valeur concorde parfaitement avec les valeurs obtenues dans la littérature (**Table 2.5-9**).

Dans le premier type de modèle (1 et 3), le caractère p dominant des orbitales hybrides sp-sp^2 de l'oxygène est remplacé par une orbitale de type "s" de l'hydrogène. Cette contraction spatiale induit un manque de délocalisation tel que le jeu normal des combinaisons entre orbitales 2p le permet pour l'atome d'oxygène. La longueur de la liaison Si-H est aussi de l'ordre de 1.6-1.7Å et nettement supérieure à la valeur expérimentale classique (1.1Å). De surcroît, les exposants des gaussiennes de l'orbitale 1s sont fixes et optimisés dans un cas bien précis, et ne peuvent s'adapter pour un environnement particulier et notamment simuler correctement de telles liaisons. Dès lors, la description des régions interatomiques s'en trouve affectée et déficiente. L'électronégativité de Pauling (χ_p) et de Sanderson (χ_s) de l'atome d'hydrogène est aussi inférieure à celle de l'atome d'oxygène qu'il remplace. (χ_{Hp}= 2.20, χ_{Hs}= 2.31, χ_{Op}= 3.44, χ_{Os}= 3.46).

Dans la seconde situation (le modèle 2 et 4), le caractère sp^3 de l'atome de silicium est représenté par une orbitale 1s. Il s'ensuit que le recouvrement entre l'oxygène terminal et l'hydrogène est inhabituel et nettement plus faible. La longueur de la liaison O-H est aussi

supérieure à la valeur expérimentale classique (0.975Å) et les exposants des gaussiennes de l'orbitale 1s ne sont pas davantage optimisés pour ce cas particulier. L'avantage de ce modèle réside dans la présence d'atome d'oxygène terminaux. Une situation que nous jugeons plus représentative du réseau.

En somme, pour justifier les différences entre les deux types de modèles, il serait plus judicieux de parler en terme de polarisabilité. Le nuage électronique du modèle d'ordre 2 peut se disperser et s'accomoder davantage de la présence du proton. Dans le premier modèle, la délocalisation correspondante de la densité électronique est moins effective; l'atome est plus petit, plus dur, et la densité est plus localisée. Il s'ensuit notamment que l'énergie de déprotonation apparaît peu sensible à l'extension du modèle lorsque les atomes terminaux sont les atomes d'hydrogène. En revanche, lorsque ces derniers sont les groupements hydroxyles, une diminution de l'énergie de déprotonation de l'ordre de 10.00 kcal.mole^{-1} est observée. L'écart le plus important est obtenu avec la base STO-3G* (14.41 kcal.mole^{-1}). Le plus faible est obtenu pour les bases 6-31G (8.75 kcal.mole^{-1}) et 6-311G (8.68 kcal.mole^{-1}).

En résumé, le squelette moléculaire du modèle d'ordre 1 s'accomode moins bien de la présence de ce proton. Ce modèle pouvant être considéré comme plus dur au sens de Pearson. Le proton est par conséquent plus labile. La charge nette sur le proton est supérieure, et l'énergie de déprotonation est inférieure à celles observées sur le modèle d'ordre 2.

Analysons à présent les deux corrrections essentielles, à savoir la correction de l'erreur de superposition de base (**section b**) et la correction de la corrélation électronique (**section c**).

b. Correction d'extension de la base.

De par, la nature incomplète de la base de fonction, il est difficile de vérifier l'exactitude de la correction BSSE. Une façon de procéder pour l'atteindre est certainement de la comparer à travers différentes bases de qualité croissante et de rechercher sa convergence. Nous présentons ces résultats à la table **2.21** uniquement pour les deux modèles extrêmes d'ordre 1 et 4.

Considérons le premier cas. L'erreur BSSE y est importante avec la base STO-3G (19.63 kcal.mole^{-1}). S'il est vrai que la base STO-3G offre fréquemment des distributions de charge et des moments dipolaires des molécules isolées comparables à ceux obtenus avec des bases étendues, il faut aussi admettre que l'énergie d'interaction atteint des valeurs raisonnables mais au prix d'une erreur de superposition de base importante. Cette dernière caractéristique traduit le manque de flexibilité de la base STO-3G qui provient de la contrainte sur les orbitales s et p. Cette dernière justifie la difficulté de la base STO-3G à décrire les aspects anisotropiques des interactions. Huzinaga a aussi remarqué que les énergies d'interaction évaluées avec la base

STO-3G sont surstabilisées par la mauvaise description de l'orbitale 1s. Cette orbitale 1s stabilise son énergie en "empruntant" des orbitales aux autres centres atomiques. Il faut aussi admettre que cette base présente un comportement insatisfaisant quand des atomes d'oxygène sont présents dans une molécule car le nombre de fonctions est trop faible par rapport au nombre d'orbitales.

Base	ε(n=1) (kcal.mole^{-1})	ε(n=4) (kcal.mole^{-1})
STO-3G	19.63	18.38
MINI-1	6.10	6.75
STO-3G*	15.99	15.28
6-21G	3.75	4.02
6-31G	1.51	2.04
6-31G*	3.79	0.54
6-31G**	4.72	0.69
6-311G	3.94	3.43
6-311G*	1.41	1.56
6-311G**	1.63	1.89

Table 2.21 Erreur de superposition de base calculée pour l'affinité protonique calculée en fonction de la base de fonctions atomiques pour les deux modèles extrêmes d'ordre 1 et 4.

La base MINI-1 de Huzinaga présente un meillleur comportement car l'erreur de superposition de base (6.10 kcal.mole^{-1}) est réduite par rapport à la base STO-3G, son homologue par le schéma de contraction (3,3/3). Il est vrai qu'elle a été optimisée de telle sorte à accroître la description de l'orbitale 1s et ne présente pas la contrainte sur les orbitales s et p. La correction BSSE sur l'énergie de déprotonation représente 2.15%. La table **2.21** confirme que les bases étendues 6-21G et 6-31G ont une erreur relativement faible avec respectivement 3.75 et 1.51 kcal.mole^{-1}. En revanche, l'objection la plus courante qui stipule que l'erreur BSSE ne converge pas avec l'augmentation de la qualité de la base de fonctions est vérifiée pour le modèle d'ordre 1. Le problème est lié aux fonctions diffuses de polarisation qui sont essentielles pour améliorer la saturation. Mais dans ce cas, l'erreur augmente. Explicitement, elle vaut 3.79 et 4.72 kcal.mole^{-1} pour les bases 6-31G* et 6-31G**. Cette anomalie s'estompe avec les modèles d'ordre supérieur montrant par la même occasion que la présence des fonctions de polarisation est souhaitable. Prenons, par exemple, le cas du modèle d'ordre 4. Initialement fixée à 2.04 kcal.mole^{-1}, l'apport des fonctions de polarisation corrige le déséquilibre. Des valeurs de 0.54 et 0.69 kcal.mole^{-1} sont ainsi obtenues avec les bases 6-31G* et 6-31G**. Précisons encore que l'anomalie est inexistante avec les base 6-311G, 6-

311G*, et 6-311G** mais que l'erreur est supérieure à celle calculée pour les bases de type 6-31G.

En réalité, le schéma de contre-poids améliore globalement la description du site acide. Essentielle pour les bases minimales, cette correction ne peut être utilisée pour juger précisément la qualité d'une base de fonctions atomiques. En revanche, son utilisation est vivement recommandée afin de jauger les différentes composantes de l'énergie d'interaction. Ainsi, il est généralement admis que toutes les composantes de l'interaction à l'exception de la composante électrostatique sont mieux reproduites.

c. Correction de la corrélation électronique.

En première approximation, la correction de la corrélation électronique à l'énergie d'interaction s'assimile à l'énergie de dispersion. Plus généralement, on parle de corrélation intermoléculaire. Dans le cas particulier de l'interaction entre les modèles moléculaires et le proton, cette composante ne devrait pas être importante. La littérature nous apprend, par exemple, qu'un traitement de corrélation électronique avec la méthode MP2 réduit l'affinité protonique de l'ordre de 7.00 kcal.mole^{-1} en base DZ-2P avec un modèle d'ordre 1 (**Table 2.22**). Une réduction identique de l'affinité protonique de 6.00 kcal.mole^{-1} a aussi été calculée avec une base triple zeta pour des groupes silanols (**Table 2.23**). Dans le cas du dimère $(H_2O)_2$, la correction vaut 0.30 kcal.mole^{-1} (**Table 2.24**).

Dans ce travail, l'analyse cohérente de la détermination de la corrélation électronique avec différentes bases de fonctions atomiques a été uniquement réalisée avec les modèles d'ordre 1 et 2. L'effort nécessaire pour obtenir un niveau de correction suffisant est relativement important. Dans bien des cas, le calcul n'a pu être réalisé car le coût informatique est excessif.

Aux tables **2.25-2.26**, figurent des paramètres relatifs à la nature des modèles. Il s'agit du nombre d'orbitales, du temps nécessaire pour réaliser le calcul, et de l'espace disque nécessaire pour stocker les informations. A la lecture des données, le dilemme du chimiste théoricien apparait très clairement. Cette situation démontre à suffisance qu'il est difficile d'améliorer la description d'un système sans craindre une trop grande disproportion entre la qualité du résultat et l'effort fourni pour son acquisition? C'est évidemment une situation très délicate qui justifie entres autres une évaluation judicieuse du degré de perfectionnement requis pour l'analyse d'une propriété. Dans notre cas particulier, l'idéal aurait été de calculer l'énergie de déprotonation corrigée pour la corrélation électronique dans le formalisme CCSD(T) avec une base de fonctions atomiques très étendues avec le modèle d'ordre 4. Ce n'est pas possible à l'heure actuelle car l'espace disque physique nécessaire serait supérieure à celui disponible dans la configuration Namur-SCF (Namur- Scientific Computing Facility). A titre illustratif, un

calcul de l'énergie de déprotonation avec le modèle d'ordre 1 requiert à ce niveau de qualité dix huit heures de temps de calcul effectif C.P.U. et un espace mémoire disponible de 350 mégabytes. Un calcul identique de niveau CCSD avec la base 6-31G réalisé sur le modèle d'ordre 2 utilise 683 mégabytes d'espace disque et trente-trois heures de temps de calcul (**Table 2.26**).

Structure moléculaire	méthode et base	AP (kcal.mole^{-1})	d(OH) (Å)	référence
$H_3SiOHAlH_3$	DFT-BH/DNP	303.06	0.971	2.77
$H_3SiOHAlH_3$	MP2/DZ-2P	312.14	0.964	2.46
$H_3SiOHAlH_3$	SCF/6-31G*	316.92	0.951	2.157
$H_3SiOHAlH_3$	3-21G	341.78	1.750	2.98
$H_3SiOHAlH3$	6-31G*	316.68	1.800	2.98
$H_3SiOHAlH3$	DZP	319.07	1.740	2.46
$H_3SiOHAl(OH)_3$	SCF/6-31G*	323.37	0.956	2.157
$H_3SiOHAl(OH)_2OSiH_3$	SCF/DZP	315.49	0.950	2.158
$H_3SiOHAl(OH)_2OSiH_3$	MP2/DZP	315.01	0.968	2.158
$(OH)_3SiOHAl(OH)_3$	STO-3G	415.87	1.450	2.159
$(HO)_3SiOHAl(OH)_3$	SCF/DZP	325.52	0.953	2.105
$H_3SiOHAl(OSiH_3)_3$	SCF/DZP	304.25	0.951	2.158
$(HO)_3SiOHAl(OH)_2OSiH_3$	SCF/DZP	305.21	0.953	2.105
$(HO)_3SiOHAl(OH)_2OSi(OH)_3$	SCF/DZP	315.49	0.953	2.105
$HSi_{10}AlO_{14}(OH)_{16}$	SCF/SVP	288.24	0.960	2.160

Table 2.22 Energie de déprotonation calculée pour des différents modèles moléculaires mentionnés dans la littérature.

Méthode	Base de fonctions atomiques	d(OH) (Å)	AP (kcal.mole^{-1})
CPF	8s5p3d1f/4s2p	0.958	365.90
MP2	5s3p2d1f/3s2p	0.959	-
MP2	DZ(2d,p)	0.960	368.80
MP2	TZ(O)-DZP	0.966	370.45
SCF	TZ(O)-DZP	0.946	376.67
SCF	3-21G	0.960	391.25
DFT-BH/DNP+	-	0.970	354.20

Table 2.23 Energie de déprotonation des silanols calculée pour des différents modèles moléculaires des groupes silanols de surface mentionnés dans la littérature.

Méthode	Base de fonctions atomiques	μ (debye)	$R_{(OH)}$ (Å)	$R_{(O-O)}$ (Å)	ΔE (kcal.mole^{-1})
expérience	-	1.86	0.957	2.98(0.01)	5.45(0.7)
DFT-BP	-	2.00	0.978	2.89	4.16-*4.52*
DFT-Perdew	-	1.94	0.980	2.88	5.59-*6.00*
DFT-VWN	-	2.03	0.978	2.71	8.75-*9.15*
SCF	3-21G	2.39	0.967	2.80	6.69-*10.97*
SCF	MINI-1	2.10	1.010	2.88	4.80-*6.72*
SCF	DZP	2.14	0.948	3.00	4.35-*4.92*
MP2	DZP	2.12	0.967	2.92	4.61-*6.07*
MP2	5s3p2d1f/3s2p	2.03	0.960	2.90	4.68-*5.74*
MP4	5s3p2d1f/3s2p	-	0.962	2.91	4.61-*5.66*

Table 2.24 Impact de la corrélation électronique sur les propriétés du dimère $(H_2O)_2$

Base	Méthode	Nombre de fonctions	Espace disque (Mégabyte)	Temps (minutes)
MINI-1	CCSD	30	22	1
6-31G	CCSD	49	26	5
6-31G*	CCSD	67	74	31
6-31G**	CCSD	88	179	59
6-311G	CCSD	76	112	38
6-311G*	CCSD	91	201	74
6-311G**	CCSD	112	350	180

Table 2.25 Caractéristiques informatiques d'un calcul de corrélation électronique réalisé en méthode CCSD sur le modèle d'ordre 1.

Pour estimer une fraction raisonnable de l'énergie de corrélation, une base double zeta ou triple zeta améliorée de fonctions de polarisation et/ou de fonctions diffuses est généralement un minimum. Il est vrai que l'énergie de dispersion est très exigeante et difficile à atteindre. A titre illustratif, des calculs d'énergie d'interaction avec les bases de Sadlej[**2.161**] approchent l'énergie d'interaction jusqu'à 75-85%. A ce niveau de précision, un grand nombre d'aspects énergétiques des interactions de Van der Waals a pu être analysé. Pour atteindre 95% de l'énergie de dispersion, les effets de corrélation intramoléculaire, le rôle des couches internes et les effets relativistes devraient être considérés avec les bases de Huzinaga[**2.162-164**], de Dunning[**2.165**], et des fonctions sur les liaisons[**2.166**]. Ces fonctions permettent notamment de très vite saturer le terme de dispersion. Mais il est clair que cette technique doit

être utilisée avec prudence car elle affecte différemment les composantes de l'énergie d'interaction et notamment la composante électrostatique[2.167-169].

Base	Méthode	Nombre de fonctions	Espace disque (Mégabyte)	Temps (heures)
MINI-1	CCSD	60	85	9
6-31G	MP4	103	495	7
6-31G	CISD	103	520	9
6-31G	CCSD	103	683	33
6-31G*	MP2	157	786	1
6-31G**	MP2	157	1184	1.2
6-311G	MP2	157	760	0.8

Table 2.26 Caractéristiques informatiques d'un calcul de corrélation électronique réalisé en méthode CCSD sur le modèle d'ordre 2.

Des résultats très prometteurs[2.143] ont aussi été obtenus avec la théorie de la fonctionnelle de la densité avec la densité de spin locale et l'approximation de densité locale pour des systèmes moléculaires ioniques et neutres. Toutefois nous n'avons pu l'entreprendre car de sérieux problèmes de convergence sont apparus à ce niveau.

Par conséquent, nous avons été dans l'obligation de pratiquer l'analyse de la correction de la corrélation électronique dans l'affinité protonique avec le modèle d'ordre 1 pour lequel nous avons émis un certain nombre de réserves. Ces résultats sont repris à la table **2.27**. Ils sont complétés par des résultats obtenus sur le modèle d'ordre 2 avec des bases de fonctions atomiques de faibles dimensions, à savoir MINI-1 et 6-31G (**Table 2.28**).

Base	AP (kcal. mole^{-1})	ε(BSSE) (kcal. mole^{-1})	ε(corr) (kcal. mole^{-1})	$\Delta(AP)$ (kcal. mole^{-1})	AP (kcal. mole^{-1})
MINI-1-SCF	284.26	6.10		6.10	278.15
6-31G-SCF	297.11	1.51		1.51	295.60
6-31G*-SCF	287.52	0.38		0.38	287.14
6-31G**-SCF	292.17	0.47		0.47	291.70
6-311G-SCF	295.87	3.94		3.94	291.93
6-311G*-SCF	286.50	1.41		1.41	285.09
6-311G**-SCF	290.59	1.63		1.63	288.96
MINI-1-MP2		12.42	1.69	14.10	270.15
6-31G-MP2		3.02	3.26	6.28	290.83

6-31G*-MP2		1.62	3.27	4.89	282.63
6-31G**-MP2		3.00	2.26	5.27	286.90
6-311G-MP2		6.30	3.77	10.07	285.79
6-311G*-MP2		3.47	3.00	6.46	280.04
6-311G**-MP2		5.51	1.40	6.91	283.68
MINI-1-MP3		12.09	-3.21	8.88	275.37
6-31G-MP3		3.07	-1.71	1.36	295.75
6-31G*-MP3		1.60	-1.25	0.35	287.17
6-31G**-MP3		3.01	-1.90	1.11	291.06
6-311G-MP3		6.32	-1.45	4.87	291.00
6-311G*-MP3		3.44	-1.98	1.45	285.05
6-311G**-MP3		5.57	-2.97	2.59	288.00
MINI-1-MP4		12.18	1.60	13.78	270.47
6-31G-MP4		3.30	0.80	4.10	293.01
6-31G*-MP4		1.85	0.66	2.51	285.00
6-31G**-MP4		3.35	-0.01	3.34	288.82
6-311G-MP4		6.59	1.45	8.04	287.83
6-311G*-MP4		3.67	-1.06	2.60	283.90
6-311G**-MP4		4.31	-0.31	4.00	286.58
MINI-1-CISD		11.98	-2.21	9.77	274.49
6-31G-CISD		3.15	-1.28	1.87	295.24
6-31G*-CISD		1.64	-0.90	0.73	286.78
6-31G**-CISD		2.99	-1.32	1.67	290.49
6-311G-CISD		6.37	-0.93	5.44	290.42
6-311G*-CISD		3.43	-1.39	2.04	284.47
6-311G**CISD		5.44	-2.06	3.38	287.21
MINI-1-CCSD		12.19	-3.15	9.04	275.22
6-31G-CCSD		3.13	-1.41	1.72	295.39
6-31G*-CCSD		1.63	-1.11	0.52	287.00
6-31G**-CCSD		2.99	-1.46	4.53	290.64
6-311G-CCSD		6.36	-1.03	5.33	290.53
6-311G*-CCSD		3.41	-1.55	1.86	284.64
6-311G*CCSD		5.39	-2.10	3.29	287.30

Table 2.27 Affinité protonique (*AP*) calculée en fonction de la taille de la base de fonctions atomiques mais corrigée pour l'erreur d'extension de la base et pour la corrélation électronique pour le modèle d'ordre 1.

Généralement, l'introduction de la corrélation électronique est surestimée avec des bases de fonctions atomiques trop peu étendues. La table **2.27** confirme cette observation. La correction de corrélation électronique et la correction de superposition de base sont dans tous les cas maximales avec la base MINI-1 et minimales avec la base 6-31G*. Ces résultats démontrent le manque de flexibilité et le comportement minimaliste de la base MINI-1 et confirment la bonne réputation de la base 6-31G*. Cette base est fréquemment utilisée pour calculer des énergies d'interaction de qualité satisfaisante. Des résultats récents rapportent que les corrections d'extension de base et de corrélation électronique dans le traitement MP2 sont respectivement de l'ordre de 1.60 kcal.mole^{-1} et 3.30 kcal.mole^{-1}. Ce dernière valeur est tout-à-fait acceptable car un niveau de qualité G2 améliore généralement l'affinité protonique calculée au niveau MP2 de l'ordre de 2.30 kcal.mole^{-1}.**[2.100]**

Base	AP (kcal. mole^{-1})	ε(BSSE) (kcal. mole^{-1})	ε(corr) (kcal. mole^{-1})	*Δ(AP)* (kcal. mole^{-1})	*AP* (kcal. mole^{-1})
MINI-1-SCF	306.63	7.15		*7.15*	299.48
MINI-1-MP2		14.34	-7.23	*7.11*	299.51
MINI-1-MP3		13.86	-0.60	*13.26*	293.37
MINI-1-MP4		14.13	-2.47	*11.67*	294.96
MINI-1-CISD		12.64	3.99	*16.62*	290.01
MINI-1-CCSD		13.84	1.95	*15.79*	290.83
MINI-1-CCSD(T)		13.85	1.63	*15.48*	291.14
6-31G-SCF	312.58	1.99		*1.99*	310.58
6-31G-MP2		3.75	3.57	*7.32*	305.26
6-31G-MP3		3.56	9.42	*12.98*	299.60
6-31G-MP4		4.07	10.08	*14.14*	298.44
6-31G-CISD		3.58	8.71	*12.29*	300.29
6-31G-CCSD		3.93	12.73	*16.66*	295.92
6-31G-CCSD(T)		-	-	-	-

Table 2.28 Affinité protonique *(AP)* calculée en fonction de la taille de la base de fonctions atomiques mais corrigée pour l'erreur d'extension de la base et pour la corrélation électronique pour le modèle d'ordre 2.

La table **2.27** indique aussi que la correction de la corrélation électronique est particulièrement faible avec ce modèle d'ordre 1, et inférieure aux énergies de correction d'extension de base. Les signes varient toutefois. En revanche, les résultats obtenus avec le modèle d'ordre 2 (**Table 2.28**) apparaissent plus cohérents avec la base double zeta de valence 6-31G par comparaison avec les résultats calculés avec la base MINI-1. Ainsi, avec cette

dernière base minimale, l'erreur de superposition de base est nettement supérieure à la correction de la corrélation électronique. Avec la base 6-31G, l'erreur BSSE reste dans des proportions acceptables (4.00 kcal.mole^{-1}). L'amplitude de la correction de la corrélation éléctronique augmente avec l'ordre du traitement de perturbation. De l'ordre de 3.60 kcal.mole^{-1} en MP2, elle atteint globalement le triple en MP3 (9.40 kcal.mole^{-1}) et MP4 (10.10 kcal.mole^{-1}). Une augmentation est aussi observée (12.70 kcal.mole^{-1}) en méthode CCSD. Ces résultats confirment que des valeurs plus précises de la corrélation peuvent être introduites avec la méthode de l'agrégat-couplé (coupled-cluster) en utilisant la simple et la double substitution (CCSD).

En réalité, l'apport de la corrélation électronique localise davantage les électrons. La polarisabilité diminue et la facilité avec laquelle le modèle s'accomode de la présence du proton diminue. En corollaire, la correction augmente avec la taille du modèle. Les disparités observées avec les deux modèles d'ordre 1 et 2 l'illustrent parfaitement. Par la même occasion, ces résultats indiquent que le modèle d'ordre 1 n'est pas suffisamment grand pour rendre compte des propriétés électroniques de la zéolithe. Un modèle qui est cependant fréquemment utilisé dans la littérature (**Table 2.22**) car sa faible dimension permet à l'heure actuelle de réaliser des calculs ab initio de haut degré de qualité. Nos résultats indiquent que cet investissement n'est certainement pas rentable car peu d'observations cohérentes se dégagent réellement.

Nous terminerons ce propos en relevant que les énergies de déprotonation calculées avec le modèle d'ordre 2 sont supérieures d'une valeur globale de 10.00 kcal.mole^{-1}. Cette observation confirme parfaitement les résultats de Brand et al.**[2.100]**. Ces auteurs suggèrent que l'addition d'une couche de silicium réduit l'affinité protonique tandis que l'apport d'une couche d'oxygène augmente cette dernière.

Analysons à présent l'influence des différentes excitations sur la correction de la corrélation électronique à l'énergie de déprotonation comme le permet la théorie de perturbation de Möller-Plesset. Nous l'avons utilisée jusqu'au quatrième ordre de l'interaction électron-électron (**Table 2.29-30**).

D'après la table **2.29**, la plus grande proportion d'énergie de corrélation calculée avec le modèle d'ordre 1 est atteinte au second ordre MP2. Les résultats obtenus avec la triple excitation sont inférieures d'un ordre de grandeur et la quadruple induit une correction encore inférieure. Dans le premier cas, la correction est positive alors qu'elle est négative dans le second. La compensation habituellement observée entre les ordres MP3 et MP4 apparaît uniquement avec la base 6-311G.

Base	SCF	MP2	MP3	MP4-S	MP4-D	MP4-T	MP4-Q
MINI-1	-278.15	8.00	-5.22	2.19	-0.24	2.79	0.15
	-284.26	*1.68*	*-4.89*	*2.25*	*-0.36*	*2.85*	*0.07*
6-31G	-295.60	4.77	-4.92	1.19	0.00	1.26	0.29
	-297.11	*3.26*	*-4.97*	*1.10*	*-0.02*	*1.09*	*0.34*
6-31G*	-287.14	4.51	-5.54	0.75	0.10	1.28	1.03
	-287.52	*3.27*	*-4.52*	*0.70*	*0.06*	*1.08*	*0.08*
6-31G**	-291.70	4.79	-4.15	0.77	0.25	1.13	0.08
	-292.17	*2.27*	*-4.17*	*0.73*	*0.18*	*0.80*	*0.18*
6-311G	-291.93	6.13	-5.21	1.20	0.17	1.51	0.28
	-295.87	*3.77*	*-5.22*	*1.12*	*0.12*	*1.30*	*0.35*
6-311G*	-285.09	5.05	-5.01	0.84	0.30	1.69	0.01
	-286.50	*3.00*	*-4.98*	*0.81*	*0.24*	*-0.24*	*1.80*
6-311G**	-288.96	5.28	-4.32	0.85	0.51	1.53	0.05
	-290.59	*1.40*	*-4.38*	*0.86*	*0.41*	*1.13*	*0.26*

Table 2.29 Energie de déprotonation (*-AP)* corrigée pour l'erreur d'extension de base, et pour la corrélation électronique calculée en fonction de différentes méthodes avec des bases de fonctions atomiques de qualité croissante pour le modèle d'ordre 1. Ces énergies sont exprimées en kcal.mole^{-1}.

Base	SCF	MP2	MP3	MP4-S	MP4-D	MP4-T	MP4-Q
MINI-1	-299.48	-0.03	6.14	-2.63	3.61	-1.68	-0.90
	-306.63	*-7.23*	*6.62*	*-2.71*	*3.59*	*-1.81*	*-0.93*
6-31G	-310.58	5.32	5.66	-0.64	3.28	0.16	1.63
	-312.58	*3.57*	*5.84*	*-0.85*	*3.22*	*-0.12*	*1.59*
6-31G*	-316.59	3.53	-	-	-	-	-
	-317.29	*1.94*	-	-	-	-	-
6-31G**	-321.04	3.57					
	-321.90	*0.66*					
6-311G	-309.43	6.30	-	-	-	-	-
	-312.95	*3.69*	-	-	-	-	-

Table 2.30 Energie de déprotonation (*-AP)* corrigée pour l'erreur d'extension de base, et pour la corrélation électronique calculée en fonction de différentes méthodes avec des bases de fonctions atomiques de qualité croissante pour le modèle d'ordre 2. Ces énergies sont exprimées en kcal.mole^{-1}.

Si nous considérons l'analyse obtenue en base 6-31G avec le modèle d'ordre 2 comme référence l'analyse de la table **2.30** nous apprend que la triple excitation est la principale contribution à l'énergie

de corrélation. Dans le traitement MP4, la double et quadruple excitation sont prédominantes. Avec le modèle d'ordre 1, les simple et triple excitations sont les termes qui interviennent principalement avec le traitement MP4.

Finalement, comme il est généralement admis que le quatrième ordre de Möller Plesset (MP4) et le niveau CCSD + T(CCSD) sont équivalents dans le cas du complexe $(H_2O)_2$, nous avons analysé les énergies de déprotonation avec les méthodes MP4 et CCSD(T). Les énergies sont reprises à la table **2.31**.

Base	n=1 SCF	n=1 MP4	n=1 CCSD(T)	n=2 SCF	n=2 MP4	n=2 CCSD(T)
MINI-1	-278.15	-270.47		-299.48	-294.96	-291.14
	-284.26	*-282.65*		*-306.63*	*-309.09*	*-292.77*
6-31G	-295.60	-293.01	-294.52	-310.58	-298.43	-295.92
	-297.11	*-296.31*	*-297.81*	*-312.58*	*-302.50*	*-299.85*
6-31G*	-287.14	-285.01	-286.15	-	-	-
	-287.52	*-286.86*	*-287.87*	-	-	-
6-31G**	-291.70	-288.82	-289.96	-	-	-
	-292.17	*-292.18*	*-293.24*	-	-	-
6-311G	-291.93	-287.83	-289.48	-	-	-
	-295.87	*-294.42*	*-296.04*	-	-	-
6-311G*	-285.09	-282.21	-283.49	-	-	-
	-286.50	*-285.88*	*-287.11*	-	-	-
6-311G**	-288.96	-285.05	-286.32	-	-	-
	-290.59	*-290.90*	*-292.07*	-	-	-

Table 2.31 Energie de déprotonation (*-AP)* calculée au niveau Hartree-Fock, corrigée pour l'erreur d'extension de base, et pour la corrélation électronique avec les méthodes CCSD(T) et MP4 avec des bases de fonctions atomiques de qualité croissante pour le modèle d'ordre 1 (n=1) et 2 (n=2). Ces énergies sont exprimées en kcal.mole^{-1}.

Il ressort que les énergies de niveau CCSD(T) sont inférieures à celles calculées en MP4. Les énergies convergent en fonction de la base de fonctions atomiques autour d'une valeur de 285.00 kcal.mole^{-1} avec le modèle d'ordre 1. Ces résultats ne sont probablement pas absolus car les bases gaussiennes ne déterminent vraisemblablement qu'une fraction de la contribution exacte de la corrélation électronique. Ces bases ont un comportement incorrect car elles sont optimisées sur l'énergie et ont une tendance à décrire excessivement la région de l'espace de coeur au détriment de la région de la liaison. En effet, les fonctions les plus étendues présentent une décroissance trop rapide proportionnelle à $-\alpha r^2$ au lieu de $-\alpha r$, un comportement typique

des fonctions diffuses. Il en résulte une sous-estimation dans la description éloignée des noyaux qui induit une réduction dans la fraction de corrélation calculée.

Une diminution de l'énergie de déprotonation avec l'introduction des fonctions de polarisation est aussi observée. En réalité, ces fonctions induisent une augmentation de la description de la fonction d'onde afin de réduire notamment l'erreur de superposition de base. Certains auteurs précisent que l'apport d'une fonction de polarisation sur le proton suffit pour décrire correctement l'énergie de transfert de proton au cours d'un échange hypothétique. Mais dans ce cas précis, une légère augmentation de l'énergie de déprotonation est observée.

En résumé, l'analyse sur l'affinité protonique, est en totale concordance avec l'analyse de population de Mulliken réalisée à la **section II.5.4**. Ces analyses confortent les observations issues d'un traitement ab initio[**2.63**] et de DFT [**2.67**] mais se démarque des conclusions formulées par Kramer et Van Santen[**2.94**] à partir de calculs de champ de force.

II.5.6 Conclusions.

En conclusion, nous avons identifié un rôle important de la composante électrostatique dans l'interaction entre les modèles de la gismondine et un proton. Cette interaction n'est certainement pas décrite correctement dans les modèles de la zéolithe. En effet, l'énergie de déprotonation calculée pour le modèle d'ordre 4 avec une base de fonctions atomiques triple zeta de valence augmentée des fonctions de polarisation sur les atomes d'oxygène, tétraédrique et d'hydrogène (6-311G**) est inférieure de l'ordre de 10.00 kcal.mole^{-1} à l'énergie calculée pour le modèle d'ordre 2. L'introduction de la corrélation électronique au niveau coupled-cluster avec le modèle d'ordre 2 avec la base double zeta de valence (6-31G) réduit l'énergie de déprotonation de l'ordre de 6%, à savoir, 17.00 kcal.mole^{-1}. La corrélation électronique ne peut être analysée avec les modèles d'ordre supérieur.

Le modèle d'ordre 1 a été clairement identifié pour induire une description insuffisante de la gismondine. Aucune conclusion définitive n'a pu être tirée à ce niveau. Le modèle est trop petit.

Finalement, l'absence de convergence des énergies de déprotonation en fonction de la taille des modèles, conjuguée à l'importance de l'interaction électrostatique nous incitent à conclure que l'approche Hartree-Fock moléculaire est insuffisante pour décrire correctement les propriétés catalytiques des réseaux zéolithiques.

Le traitement périodique Hartree-Fock pourrait-il combler cette déficience? Nous l'analyserons dans le chapitre suivant dans le cadre de l'hydratation de la gismondine.

II.6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[2.1] *Breck D.W.*, in "Zeolite Molecular Sieves"; Wiley; New York (1974)

[2.2] *Sauer J., Deininger D.*, J. Phys. Chem., 86, 1327 (1982)

[2.3] *Sauer J., Deininger D.*, Zeolites, 2, 114 (1982)

[2.4] *Derouane E.G., Fripiat J.G.*, Zeolites, 5, 165 (1985)

[2.5] *Sauer J.*, J. Phys. Chem., 91, 2315 (1987)

[2.6] *Geerlings P., Tariel N., Botrel A., Lissilour R., Mortier W.J.*, J. Phys. Chem., 88, 5752 (1984)

[2.7] *Goursot A., Fajula F., Daul C., Weber J.*, J Phys. Chem., 92, 4456 (1988)

[2.8] *Kustov L.M., Kazansky V.B., Beran S., Kubelkova L., Jiru P.*, J. Phys. Chem., 91, 5247 (1987)

[2.9] *Fischer D.W.*, J. Chem. Phys., 42, 3814 (1965)

[2.10] *O'Nyons R.K., Smith G.W.*, Nature, 231, 130 (1971)

[2.11] *Ibach H., Rowe J.E.*, Phys. Rev., B10, 710 (1971)

[2.12] *DiStefano T.H., Eastman D.E.*, Solid State Commun., 9, 2259 (1971)

[2.13] *Barrer R.M.*, dans "Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves"; Academic Press; London (1978)

[2.14] *Sauer J.*, Chem. Rev., 89, 199 (1989)

[2.15] *Kunz A.B., Klein D.L.*, Phys. Rev. B: Condens Matter, 21, 4357 (1980).

[2.16] *Dempsey E.*, J. Phys. Chem., 73, 3660 (1969)

[2.17] *Cohen de Lara E., Tan T.N.*, J. Phys. Chem., 80, 1917 (1976)

[2.18] *Ogawa K., Nitta M., Aomura K.*, J. Phys. Chem., 82, 1655 (1978)

[2.19] *Preuss E., Linden G., Peuckert M.*, J. Phys. Chem., 89, 2955 (1985)

[2.20] *Alrichs R.*, Chem. Phys. Lett., 34, 570 (1975)

[2.21] *Colburn E.A., Kendrick J.*, dans Computer simulation of solids (ed. C.R.A. Catlow & W.C. Mackrodt 67, Berlin, Springer-Verlag

[2.22] *Stoneham A.M.*, J. Phys., C7, 2479 (1974)),

[2.23] *Saul P., Catlow C.R.A., Kendrick J.*, Phil. Mag. 51, 107 (1985)).

[2.24] *Allavena M., Seiti K., Kassab E., Ferenczy G., Angyan J.G.*, Chem. Phys. Lett 168, 461 (1990)

[2.25] *Greatbanks S.P., Sherwood P., Hillier I.H.*, J. Phys. Chem., 98, 33, 8134 (1994)

[2.26] *De Jong B.H.W.S., Brown G.E.*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 44, 491 (1980)

[2.27] *Aloisi G., Barnes P., Catlow C.R.A., Jackson R.A., Richards A.J.*, J. Chem. Phys. 93, 5, 3573 (1990)

[2.28] *Titiloye J.O., Parker S.C., Stone F.S., Catlow C.R.A.*, J. Phys. Chem., 95, 4038 (1991))

[2.29] *Vetrivel R., Catlow C.R.A., Colburn E.A.*, Proc. R. Soc. Lond. A417, 81 (1988)

[2.30] *Mortier W.J., van Genechten K., Gasteiger J.*, J. Am.Chem.Soc., 107, 829 (1985)

[2.31] *Barrer R.M., Gibbons R.M.*, Trans. Faraday Soc., 49, 256 (1963)

[2.32] *Bosacek V., Dubski J.*, Coll. Czech. Chem. Commun., 40, 3281 (1975)

[2.33] *Ewald P.*, Am. Phys., 64, 253 (1921)

[2.34] *Bertaut F.*, J. Phys. Radium, 13, 499 (1952)

[2.35] *Dempsey E.*, J. Chem. Phys., 73, 3660 (1969)

[2.36] *Bonin D., Legrand A.P.*, Chem. Phys. Lett., 30, 296 (1975)

[2.37] *Tsuneyuki S., Tsukada M., Aoki H.*, Phys. Rev. Lett., 61, 7 (1988)

[2.38] *Valle R.G.B., Andersen H.C.*, J. Chem. Phys., 94, 5056 (1991)

[2.39] *Fripiat J.G., Berger-André F., André J.M., Derouane E.G.*, Zeolites, 3, 306 (1983)

[2.40] *Hass E.C., Mezei P.G., Plath P.J.*, J. Mol. Struct., Theochem., 76, 389 (1981); ibid., 87, 261 (1982)

[2.41] *Ward W.J.*, dans "Molecular Sieve Zeolites-1", 101; 380; ACS: Washington D.C. (1971)

[2.42] *Newton M.D., Gibbs G.V.*, Phys. Chem. Mineral., 6, 221 (1980)

[2.43] *Ziman J.M.*, Solid State Phys., 26,1 (1971)

[2.44] *Angyan J.G., Frenczy G., Nagy P., Naray-Szabo G.*, Collec. Czech. Chem. Commun, 53, 2308 (1988)

[2.45] *Hahn R., Cohen-de Lara E., Möller K.D.*, J. Chem. Phys., 83, 2653 (1985)

[2.46] *Nicholas J.B., Winans R.E., Harrison R.J., Iton L.E., Curtiss L.A., Hopfinger A.J.*, J. Phys. Chem., 96, 7958 (1992)

[2.47] *Bar M.R., Sauer J.*, Chem. Phys. Lett., 226, 405 (1994)

[2.48] *Curtiss L.A., Brand H., Nicholas J.B., Iton L.E.*, Chem.Phys. Lett., 184, 215 (1991)

[2.49] *Shambayati S., Blake J.F., Wierschke S.G., Jorgensen W.L., Schreiber S.L.*, J. Am. Chem. Soc., 112, 697 (1990)

[2.50] *Blaszkowski S.R., Jansen A.P.J., Nascimento M.A.C., van Santen J.K.*, J. Phys. Chem., to be published

[2.51] *Gibbs G.V., Meagher E.P., Newton M.D., Swanson D.K.*, dans "Structure and Bonding in Crystals, 2"; Academic Press: New-York (1981)

[2.52] *Hess A.C., Mc Millan P.F., O'Keeffe M.C.*, J. Phys. Chem., 90, 5661 (1986)

[2.53] *Sauer J.*, Chem. Phys. Lett., 97, 275 (1983)

[2.54] *Gibbs G.V., D'Arco P., Boisen J. Jr. M.B.*, J. Phys. Chem., 91, 5347 (1987)

[2.55] *O'Keeffe M., Domengès B., Gibbs G.V.*, J. Phys. Chem., 89, 2304 (1985)

[2.56] *Sauer J., Zahradnik R.*, J. Phys. Chem., 88, 6375 (1984)

[2.57] *Sauer J., Morgenyer C., Schröder K.P.*, J. Phys. Chem., 88, 6375 (1984)

[2.58] *Koput J.* J. Chem. Phys. 148, 299 (1990)

[2.59] *Apra E., Dovesi R., Freyriafava C., Pisani C., Roetti C., Saunders V.R.*, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering 1:3 avril 1993 p. 297

[2.60] *Dempsey E.*, J. Catal., 33 (1974)

[2.61] *Beran S.*, J. Mol. Catal., 45, 225 (1988)

[2.62] *Chang C.D., Silvestri A.J.*, J. Catal., 47, 249 (1977)

[2.63] *Brand H.V., Curtiss L.A., Iton L.E.*, J. Phys. Chem., 96, 7725 (1992)

[2.64] *Feng M.H., Chao K.J.*, J. Chin. Chem. Soc., 41, 679 (1994)

[2.65] *Blanco F., Urbinavillalba G., Deagudelo M.M.R.*, Molecular Simulation 14, 3, 165 (1995).

[2.66] *Leherte L., Lie G.C., Swamy K.N., Clementi E., Derouane E.G., André J.-M.*, Chem. Phys. Lett., 145, 237 (1988)

[2.67] *Cook S.J., Chakratory A.K., Bell A.T., Theodorou D.N.*, J. Phys. Chem., 97, 6679 (1993))

[2.68] *Papai I., Goursot A., Fajula F., Weber J.*, J Phys. Chem., 98, 4654 (1994)

[2.69] *Gale J.D., Catlow C.R.A., Carruthers J.R.*, Chem. Phys. lett., 216,1,155 (1993)

[2.70] *Kirlidis A., Cook. S.J., Chakraborty A.K., Bell A.T., Theodorou D.N.*, J. Phys. Chem. 99, 5, 1505 (1995).

[2.71] *Teunissen E.H., Jansen A.P.J., van Santen R.A.*, J. Phys. Chem., 99, 7, 1873 (1995).

[2.72] *Greatbanks S.P., Sherwood P., Hillier I.H., Hall R.J., Burton N.A., Gould I.R.*, Chem.Phys. Lett., 234, 4, 367 (1995).

[2.73] *Smith J.V., Bailey S.W.*, Acta Cryst., 16, 801 (1963)

[2.74] *Corma A.*, Chem. Rev., 95, 3, 553 (1995)

[2.75] *Sauer J., Zahradnik. R.*, J. Phys. Chem., 84, 3318 (1980)

[2.76] *Geisinger K.L., Gibbs G.V., Navrotsky A.*, Phys. Chem. Miner., 11, 266 (1985)

[2.77] *Stave M.S., Nicholas J.B.*, J. Phys. Chem., 97, 9630 (1993)

[2.78] *Smith J.V., Acta Cryst.*, 7, 479 (1954)

[2.79] *Jones J.B.*, Acta Cryst., B24, 355 (1968)

[2.80] *Brown G.E., Gibbs G.V., Ribbe P.H.*, Am. Mineral., 54, 1044 (1969)

[2.81] *Baur W.H.*, Acta Cryst., B34, 1751 (1978)

[2.82] *Dunken H.H., Lygin V.I.*, in "Quantenchemie der adsortion an Festkorperoberflachen"; Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie: Leipzig, 191 (1978)

[2.83] *Barthomoeuf D.*, Mater. Chem. Phys., 17, 49 (1987)

[2.84] *Fernandez C., Auroux C., Vedrine J.C., Grosmanguin J., Szabo G.*, dans " Proceedings of the 7th International Zeolite Conference "; Kodanska Elsevier: Tokyio, 345 (1986)

[2.85] *Wielers A.F.H., Vaarkamp M. Post M.F.M.*, J. Catal. 127, 51 (1991)

[2.86] *Derouane E.G., Fripiat J.G.*, Zeolites, 5, 165 (1985)
[2.87] *Beran S.*, Z. Phys. Chemie N.F., 137, S89 (1983)
[2.88] *Alvarado-Swaisgood A.E;, Barr M.K., Hay P.J., Redondo A.*, J. Phys. Chem., 95, 10031 (1991)
[2.89] *Olson D.H., Kokotailo G.T., Lawton S.L., Meier W.M.*, J. Phys; Chem., 85, 2238 (1982)
[2.90] *van Koningsveld H., van Bekkum H., Jansen J.C.*, Acta Crystallogr., 127, B43 (1987)
[2.91] *Derouane E.G., Fripiat J.G.*, J. Phys. Chem., 91, 145 (1987)
[2.92] *Jones J.B., Taylor W.H.*, Acta Crystallogr., B24, 1387 (1987)
[2.93] *Galet P.*, Rapport IRSIA (1988)
[2.94] *Kramer G.J., van Santen R.A.*, J. Am. Chem. Soc., 115, 2887 (1993)
[2.95] Grabowski W., Misono M., Yoneda Y., J. Catal., 61, 103 (1980)
[2.96] *Boys S.F., Bernardi F.*, Molecular Physics, 19, 553 (1970)
[2.97] *Johanssen A., Kollmann P., Rothemberg S.*, Theor. Chim. Acta, 29, 167 (1973)
[2.98] *Urban M., Hobza P.*, Theor. Chim. Acta, 36, 207 (1975)
[2.99] *Mortier W.J., Sauer J., Lercher J.A., Noller H.*, J.Phys. Chem., 88,905 (1984)
[2.100] *Dakta J., Boczar M., Rymarowicz P.*, J. Catal. 114, 368 (1988).
[2.101] *Brand H.V., Curtiss L.A., Iton L.E.*, J. Phys; Chem., 97, 12773 (1993).
[2.102] *Kassab E., Seiti K., Allavena M.*, J. Phys. Chem., 92, 6705 (1988)
[2.103] *Berger-André F.*, Mémoire de Licence (1982)
[2.104] *Nicholas J.B., Hess A.C.*, J. Am. Chem. Soc., 116, 5428 (1194)
[2.105] *Kramer G.J., De Man A.J.M., van Santen R.A.J.*, J. Am. Chem. Soc., 113, 6435 (1991).
[2.106] *Hill J.R., Sauer J.A.*, résultats non-publiés (1993)
[2.107] *Artioli G., Rinaldi R., Kvick A, Smith J.V.*, Zeolites, 6, 361 (1986)
[2.107] *Kramer G.J., Farragher N.P., van Beest B.W.H., van Santen R.A.*, Phys. Rev. B43, 5068 (1991)
[2.108] *Hill J.R., Sauer J.*, J. Phys. Chem., 98, 4, 1238 (1994)
[2.109] *Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B.*, Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley; New York (1954)
[2.110] *London F.*, Z. Phys. Chem., 11, 222, B (1930)
[2.111] *Jeziorski B., Kolos W.*, Molecular Interaction; Wiley: Chichester, 1, 13 (1982)
[2.112] *Bulski M., Vormer P.E.S., van der Avoird. A.*, J. Chem. Phys., 94, 491 (1991)
[2.113] *Jeziorski B., Moszynksi R., Szalewicz K.*, Chem. Rev., 1887, 94 (1994)
[2.114] *Jeziorski B., Moszynski R., Ratkiewicz A., Rybak S., Szalewicz K., Williams H.L.*, SAPT. METECC-94, Clementi E., Eds, STEF: Cagliari, 1993, volume B.
[2.115] *Hirschfelder J.O.*, Chem. Phys. Lett., 1, 325 (1967)
[2.116] *Hobza P., Zahradnik R.*, Chem. Rev., 88, 871 (1988)

[2.117] *Sokalski W.A., Lowrey A.H., Roszak S., Lewchenko V., Hariharan P.C., Kaufman J.J., J. Comput. Chem.,7, 5, 414 (1986)*

[2.118] *Karlstrom G., Sadlej A.*, J. Theor. Chim. Acta, 61, 1 (1982)

[2.119] *Cullen J.M.*, J. Int. Quantum Chem., S25, 193 (1991)

[2.120] *Mayer I., Vibok A.*, Int. J. Quantum Chem., 40, 139 (1991)

[2.121] *Meyer W., Hariharan P.C., Kutzelnigg W.*, J. Chem. Phys., 73, 1880 (1980)

[2.122] *Szczesniak M.M., Scheiner S.*, J. Chem. Phys., 84, 6328 (1986)

[2.123] *Tao F., Pan Y.*, J. Phys. Chem., 95, 3582 (1991)

[2.124] *Tao F., Pan Y.*, J. Phys. Chem., 95, 9811 (1991)

[2.125] *Mayer I., Vibok A.*, Int. J. Quantum Chem., 40, 139 (1991)

[2.126] *Mayer I., Vibok A.*, Int. J. Quantum Chem., 43, 801 (1992)

[2.127] *Sadlej A.*, J. Chem. Phys., 95, 6705 (1991)

[2.128] *Cook D.B., Sordo T.L., Sordo J.A.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun, 2, 185 (1990)

[2.129] *Tao F., Pan Y.*, J. Phys. Chem., 96, 5815 (1991)

[2.130] *Johansson A., Kollman P., Rothenberg S.*, Theor. Chim. Acta., 29, 167 (1973).

[2.131] *Gutowski M., van Duijenveldt F.B., Chalasinski G., Piela L.*, Mol. Phys., 61, 233 (1987)

[2.132] *Chalasinski G., Gutowski M.*, Chem. Rev., 88, 943 (1988)

[2.133] *Cybulski S.M., Chalasinski G.*, Chem. Phys. Lett., 197, 591 (1992)

[2.134] *Gutowski M., van Duijneveldt-van de Rijdt J.G.C.M., van Lenthe J.H., van Duijneveldt F.B.*, J. Chem. Phys., 98, 4728 (1993)

[2.135] *Szchesniak M.M., Scheiner S.*, J. Chem. Phys., 84, 6328 (1986)

[2.136] *Huzinaga S., Klobukowski M.*, J. Mol. Struc. (Theochem), 167,1 (1988)

[2.137] *Pauling L.*, J. Am. Chem. Soc., 51, 1010 (1929)

[2.138] *Stewart R.F., Whitehead M.A., Donnay G.*, Am. Mineral., 65, 234 (1980)

[2.139] *Le Page Y., Donnay G.*, Acta Cryst., B32, 2456 (1976)

[2.140] *Marumo F., Isobe M., Akimoto S.*, Acta Cryst., B33, 713 (1977)

[2.141] *Takeuchi Y., Kudoh Y.*, Z. Krystallogr., 146, 281 (1977)

[2.142] *Gibbs G.V., Prewitt C.T., Baldwin K.L.J.*, Z.Krystallogr., 145, 108 (1977).

[2.143] *Urusov V.S.*, Geochem. Int., 7, 143 (1970).

[2.144] *Dovesi R., Pisani C., Roetti C., Silvi B.*, J. Chem. Phys., 86, 6967 (1987)

[2.145] *Pacansky J., Hermann K.*, J. Chem. Phys., 69, 963 (1978)

[2.146] *Gilbert T.L., Stevens W.J., Schrenk H., Yoshimine M., Bagus P.S.*, Phys. Rev., B8, 5977 (1973).

[2.147] *Sakai Y.,Tatewaki H., Huzinaga S.*, J. Comput. Chem., 3, 6 (1982)

[2.148] *Mulliken R.S., Liu B.*, J. Am. Chem. Soc. 93, 6738 (1971)

[2.149] *Rothemberg S., Young R.H., Schaefer H.F.*, J. Am. Chem. Soc., 92, 3243, (1970)

[2.150] *Andzelm J., Klobukowski M., Radzio-Andzelm E., Sakai Y., Tatewaki H.*, Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations: Elsevier, Amsterdam (1984)

[2.151] *Roos B., Siegbahn P.*, Theor. Chim. Acta 17, 199 (1970))

[2.152] *Ahlrichs R., Keil F., Lischka H., Kutzelnigg W., Staemmler V.*, J. Chem. Phys. 63, 455 (1975).

[2.153] *Ratner E.J., Sabin J.K.*, J. Am. Chem. Soc., 93, 3542 (1972)

[2.154] *Hinze J.A., Jaffé H.H.*, J. Am. Chem. Soc., 84, 540 (1962)

[2.155] *Oberhammer H., Boggs J.E.*, J. Am. Chem. Soc. 102, 7241 (1980)

[2.156] *Hoffmann M.R., Schaefer H.V.*, Adv. Quantum Chem., 18, 207 (1986)

[2.157] *Fleischer U., KutzelniggV.B., Bleiber A., Sauer J.*, J. Am. Chem. Soc., 7833 (1993)

[2.158] *Haase F., Sauer J.*, à publier (1994)

[2.159] *Sauer J., Schirmer W.*, "Innovation in Zeolite Materials Science, Studies in Surface Science and catalysis", vol. 37; Grobet P.J., Mortier W.J., Vansant E.F., Schulz-Ekloff, G. Eds; Elsevier Amsterdam, 323 (1988)

[2.160] *Haase F., Sauer J.*, résultats non publiés (1994)

[2.161] *Sadlej A.J.*, Collect. Czech. Chem. Commun., 53, 1995 (1988); Theor. Chim. Acta, 79, 123 (1991); Theor. Chim. Acta, 339,81 (1992); *Kellö V., Sadej A.J.*, Theor. Chim. Acta, 83, 351 (1992).

[2.162] *Huzinaga S., Klobukowski M., Tatewaki H.*, Can. J. Chem., 63, 1812 (1985)

[2.163] *Huzinaga S., Klobukowski M.*, Theochem, 1, 167 (1988)

[2.164] *Dingle T.H., Huzinaga S., Klobukowski M.*, J. Comput. Chem., 10, 753 (1989)

[2.165] *Dunning T.H., Jr.*, J. Chem. Phys., 90, 1007 (1989); *Kendall R.A., Dunning T.H., Jr., Harrison R.J.*, J.Chem. Phys., 96, 6796 (1992); *Woon D.E., Dunning T.H.,Jr.*, J. Chem. Phys., 98, 1358 (1993)

[2.166] *Vos R.J., van Lenthe J.H., van Duijenveldt F.B.*, J. Chem. Phys., 93, 643 (1990)

[2.167] *Vos R.J., Hendriks R., van Lenthe J.H.*, J. Comput. Chem., 1, 11 (1990)

[2.168] *van Duijenveldt -van de rijdt J.G.C.M., van Duijenveldt F.B.*, J. Chem. Phys., 97, 6649 (1992)

[2.169] *Almöf J., Taylor P.R.J.*, J. Chem. Phys., 92, 551 (1990)

CHAPITRE III DESCRIPTION PERIODIQUE DES ZEOLITHES

Sommaire

L'ensemble des recherches présentées au cours de ce chapitre concerne le **premier objectif** de ce travail, à savoir **déterminer l'énergie d'interaction d'un composé avec une zéolithe**. Une tâche particulièrement difficile car nous avons remarqué au chapitre précédent que cette détermination dépend du niveau d'approximation utilisé dans les méthodes de calcul et de la qualité de la modélisation du réseau zéolithique. Comme les écarts entre les propriétés calculées avec les modèles moléculaires sont importantes, l'amélioration de la représentation du réseau zéolithique est suggérée. A cette fin, le formalisme périodique s'avère être un outil de premier choix afin de traiter la zéolithe comme un réseau tridimensionnel.

III.1 INTRODUCTION

La motivation principale dans l'utilisation du traitement Hartree-Fock périodique concerne la description des forces électrostatiques. Celles-ci affectent le champ électrique qui agit sur les différentes propriétés catalytiques telles que l'affinité protonique du groupe hydroxyle, et l'orientation des molécules polaires dans le réseau. Les paramètres géométriques, en revanche, seraient davantages tributaires des forces locales. Le débat reste cependant ouvert.

De par la nature intrinsèque du formalisme périodique, la problématique des atomes terminaux est facilement corrigée par les conditions frontières périodiques. En revanche, la description des forces à longue portée est plus difficile à satisfaire. Dans le traitement de Dovesi et de ses collaborateurs, les forces de Coulomb sont évaluées à partir des expansions multipolaires. La convergence est assurée en utilisant la convention d'Ewald. Cette description est-elle suffisante? Nous le découvrons à travers l'analyse de la zéolithe gismondine.

Dans ce chapitre, nous allons immédiatement présenter les équations fondamentales du formalisme périodique dans l'approximation de Hartree-Fock appliquée aux systèmes cristallins. Ensuite, nous indiquons les différentes approximations introduites par le groupe de Turin et les comparons avec la stratégie adoptée par le groupe de Namur pour traiter les polymères stéréoréguliers. Nous précisons aussi l'impact des approximations sur certaines propriétés des zéolithes. Finalement, nous précisons le cadre du traitement Hartree-Fock périodique des interactions entre la gismondine et des molécules d'eau.

III.2 METHODE HARTREE-FOCK EN PHYSIQUE DE L'ETAT SOLIDE.

III.2.1 Principales caractéristiques

La reformulation des équations de Hartree-Fock pour des systèmes infinis à couches fermées nécessite différentes étapes que nous allons présenter brièvement. Ce formalisme est dénommé la méthode Hartree-Fock périodique ou LCAO-CO-SCF. Mais auparavant, nous rappelons brièvement les notions de réseau direct, et réciproque.

a. Le réseau cristallin direct.

Rappelons qu'un cristal présente une structure spatiale périodique formée par la juxtaposition de groupes identiques d'atomes, ou de molécules, appelées mailles élémentaires.

Pour étudier théoriquement les propriétés de ce cristal, il convient d'utiliser un modèle monocristallin de dimensions infinies afin d'annuler l'effet de surface. La principale propriété de tels monocristaux est leur symétrie translationnelle propre à leur structure périodique.

En raison de la symétrie translationnelle, à chaque point d'une maille correspond un point équivalent d'une autre maille élémentaire. Les positions de tous les points équivalents d'un cristal sont obtenues par les vecteurs du réseau **n**. Ces vecteurs sont des combinaisons linéaires de trois vecteurs de translations élémentaires non coplanaires $\mathbf{a}_i$ (**éq. 3.1**). Les n_i sont des nombres entiers.

$$\mathbf{n} = \sum_{i=1}^{3} n_i \mathbf{a}_i \qquad \mathbf{3.1}$$

Le réseau direct ou réseau de Bravais est formé par l'ensemble de tous ces vecteurs du réseau.

b. Le réseau cristallin réciproque.

En théorie du solide, la notion de réseau réciproque est largement utilisée dans l'espace tridimensionnel abstrait des vecteurs d'onde **k**. Ce réseau réciproque du cristal est formé par un ensemble infini de points dont la position est définie par les vecteurs du réseau réciproque **g**. Les g_i sont des nombres entiers.

$$\mathbf{g} = \sum_{i=1}^{3} g_i \mathbf{b}_i \qquad \textbf{3.2}$$

Les vecteurs élémentaires $\mathbf{b_i}$ du réseau réciproque sont liés aux vecteurs $\mathbf{a_i}$ du réseau direct par les égalités suivantes:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{v}[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3], \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{v}[\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1], \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{v}[\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2] \qquad \textbf{3.3}$$

Les vecteurs élémentaires $\mathbf{b_i}$ du réseau réciproque permettent de construire la maille parallélépipédique de base du réseau réciproque de volume v. Mais comme cette maille ne reflète pas toujours les propriétés de symétrie du réseau, une maille polyédrique est définie dont les faces sont médiatrices des segments joignant le point **k**=0 aux noeuds voisins du réseau réciproque. Cette maille est appelée première zone de Brillouin.

c. Formulation des équations fondamentales dans l'espace réciproque.

Dans l'approche cristalline, les fonctions propres de l'opérateur monoélectronique de Hartree-Fock sont les fonctions $\phi_n(\mathbf{k},\mathbf{r})$. Elles sont appelées orbitales cristallines (CO, Crystalline Orbital). En plus de l'indice de bande n, elles sont caractérisées par un vecteur d'onde **k**, et doivent satisfaire au théorème de Bloch (**éq. 3.4**) qui introduit une composante imaginaire afin de considérer la périodicité du réseau.

$$\phi_n(\mathbf{k},\mathbf{r}+\mathbf{g}) = e^{i\mathbf{k}.\mathbf{g}}\phi_n(\mathbf{k},\mathbf{r}) \qquad \textbf{3.4}$$

° **g** est un vecteur du réseau direct.

Ces orbitales cristallines $\phi_n(\mathbf{k},\mathbf{r})$ sont approchées par des combinaisons linéaires de fonctions de Bloch $\varphi_p(\mathbf{k},\mathbf{r})$.

$$\phi_n(\mathbf{k},\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2N+1}}\sum_{p=1}^{\omega} C_{pn}(\mathbf{k})\varphi_P(\mathbf{k},\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2N+1}}\sum_{p=1}^{\omega} C_{pn}(\mathbf{k})\sum_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{k}.\mathbf{g}}\chi_p^{\mathbf{g}}(\mathbf{r}) \qquad \textbf{3.5}$$

° le premier facteur de la relation **3.5** assure la normalisation de l'orbitale cristalline.

° n est l'indice de bande.

° les coefficients LCAO $C_{pn}(\mathbf{k})$ dépendent du vecteur d'onde.

° ω est le nombre de fonctions par maille.

° $\chi_p^{\mathbf{g}}(r)$ est l'orbitale atomique.

En appliquant le principe variationnel, la recherche des meilleurs coefficients $C_{pn}(\mathbf{k})$ est

En appliquant le principe variationnel, la recherche des meilleurs coefficients $C_{pn}(\mathbf{k})$ est réalisée en solutionnant les équations de Roothaan pour un ensemble de vecteurs **k** (**éq. 1.34**).

$$\mathbf{F(k)C(k)=S(k)C(k)E(k)} \qquad \mathbf{3.6}$$

* **F(k)** est la matrice de Fock. Elle devient la représentation matricielle de l'opérateur monoélectronique dans la base des fonctions de Bloch. Tout élément de cette matrice s'exprime selon l'équation **3.7**. Il est défini entre l'orbitale atomique χ_p centrée dans la cellule d'origine et l'orbitale χ_q centrée dans la maille définie par le vecteur **g** (**éq. 3.2**).

$$F_{pq}(\mathbf{k}) = \sum_{g} e^{i\mathbf{k}.\mathbf{g}} F_{pq}^{g} = \sum_{g} e^{i\mathbf{k}.\mathbf{g}} \left(\chi_p^0 \middle| h^0 \middle| \chi_q^g \right) \qquad \mathbf{3.7}$$

L'opérateur monoélectronique décrit le mouvement d'un électron dans le champ des noyaux fixes, et les champs moyens de Coulomb et de Pauli associés respectivement aux termes de Coulomb (**éq. 1.27**) et d'échange (**éq. 1.28**) provenant des interactions avec les autres électrons.

* **C(k)** constitue la matrice des coefficients LCAO $C_{pn}(\mathbf{k})$

* **S(k)** est la matrice de recouvrement dont les éléments $S_{pq}(\mathbf{k})$ sont défini par l'équation **3.8**

$$S_{pq}(\mathbf{k}) = \sum_{g} e^{i\mathbf{k}.\mathbf{g}} S_{pq}^{g} = \sum_{g} e^{i\mathbf{k}.\mathbf{g}} (\chi_p^0 | \chi_q^g) \qquad \mathbf{3.8}$$

* **E(k)** est la matrice diagonale des ω niveaux d'énergie monoélectronique $\varepsilon_n(\mathbf{k})$.

d. Formulation des équations fondamentales dans l'espace direct.

Dans l'espace direct, les éléments de la matrice de Fock dépendant des indices de cellules sont déterminés selon l'équation **3.9**

$$F_{pq}^{g} = T_{pq}^{g} + V_{pq}^{g} + C_{pq}^{g} + X_{pq}^{g} \qquad \mathbf{3.9}$$

* T_{pq}^{g} représente la matrice d'énergie cinétique.

$$T_{pq}^{g} = \left\langle \chi_p^0 \middle| \frac{-\nabla^2}{2} \middle| \chi_q^g \right\rangle \qquad \mathbf{3.10}$$

* V_{pq}^{g} définit l'interaction de coulomb des distributions de recouvrement avec les charges nucléaires.

$$V_{pq}^{g} = \left\langle \chi_p^0 \left| -\sum_{\mathbf{h}} \sum_{A=1}^{Z} \frac{Z_A}{\mathbf{h} + \mathbf{r}_A} \right| \chi_q^g \right\rangle \qquad \mathbf{3.11}$$

Z est le nombre d'atomes par maille dont les noyaux de charge Z_A se situent aux positions $\mathbf{h}+\mathbf{r}_A$.

* C_{pq}^{g} détermine l'interaction de Coulomb des distributions de recouvrement des orbitales $\chi_p^0 \chi_q^g$ avec la distribution de charge électronique totale.

$$C_{pq}^{g} = 2 \sum_{l=-N}^{N} \sum_{r,s=1}^{\omega} D_{sr}^{01} \sum_{\mathbf{h}} \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{g} & \mathbf{h} & \mathbf{h}+\mathbf{1} \\ p & q & r & s \end{pmatrix} \qquad \mathbf{3.12}$$

- D_{sr}^{01} représente l'élément de la matrice densité.

* X_{pq}^{g} désigne la contribution d'échange à la matrice de Fock.

$$X_{pq}^{g} = -\sum_{\mathbf{h},\mathbf{l}} \sum_{r,s=1}^{\omega} D_{sr}^{0\mathbf{l}+\mathbf{g}-\mathbf{h}} \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{h} & \mathbf{g} & \mathbf{g}+\mathbf{l} \\ p & r & q & s \end{pmatrix} \qquad \mathbf{3.13}$$

Par rapport à l'approche moléculaire, les sommes portent aussi sur les indices des vecteurs de translation **g**,**h**,**l**.

Une transformée de Fourier est utilisée pour transformer ces matrices de l'espace direct à l'espace réciproque (**éq. 3.14**) et vice versa (**éq. 3.15**).

$$M_{pq}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{g}} M_{pq}^{g} e^{(i\mathbf{k}.\mathbf{g})} \qquad \mathbf{3.14}$$

$$M_{pq}^{g} = \frac{1}{V_b} \int_{BZ} M_{pq}(\mathbf{k}) e^{(-i\mathbf{k}.\mathbf{g})} d\mathbf{k} \qquad \mathbf{3.15}$$

° V_b représente le volume de la zone de Brillouin.

Pratiquement, l'algorithme comprend une étape préalable, dans laquelle les intégrales

mono et biélectroniques sont calculées, et ensuite quatre étapes distinctes qui composent le processus autocohérent. Dans la première, la matrice de Fock est construite à partir de la matrice densité et les intégrales mono et biélectroniques (**éq. 3.7**). Dans la seconde, la transformée de Fourier (**éq. 3.14**) convertit la matrice de Fock en matrice "block"-diagonale. Dans la troisième, cette matrice F(**k**) est diagonalisée (**éq. 3.6**). Lors de la quatrième et dernière étape, les vecteurs propres sont utilisés pour reconstruire la matrice densité du réseau direct (**éq. 3.15**). La procédure est arrêtée lorsque la différence entre les matrices densités obtenues lors de deux cycles consécutifs n'est pas supérieure à un seuil fixé, dénommé "le seuil de convergence".

e. Calcul de l'énergie totale

La connaissance de la matrice de Fock permet l'évaluation de l'énergie totale par maille à partir des équations **3.16-19**.

$$E_t = E_k + E_c + E_{ex} \qquad \textbf{3.16}$$

* $\mathbf{E_k}$ représente l'énergie cinétique.

$$E_k = \sum_{pqg} D_{pq}^{g} T_{pq}^{g} \qquad \textbf{3.17}$$

* $\mathbf{E_C}$ est la contribution de l'interaction de coulomb. Elle est estimée à partir des termes électron-électron (E_{ee}), électron-noyau (E_{en}) et noyau-noyau (E_{nn}).

$$E_C = E_{ee} + E_{en} + E_{ne} + E_{nn} \qquad \textbf{3.18}$$

* $\mathbf{E_X}$ est définie comme l'énergie d'échange.

$$E_{ex} = \frac{1}{2} \sum_{pqg} D_{pq}^{g} X_{pq}^{g} \qquad \textbf{3.19}$$

f. La densité électronique

La densité électronique est définie par l'équation **3.20**[3.1].

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{m}} \sum_{\mu} \sum_{\nu} D_{\mu\nu}^{0\mathbf{m}} \sum_{\mathbf{g}} \chi_{\mu}^{\mathbf{g}}(r) \chi_{\nu}^{\mathbf{g}+\mathbf{m}}(r) \qquad \textbf{3.20}$$

Cette quantité est particulièrement intéressante car elle nous permet de comparer l'approche LCAO-MO-SCF et LCAO-CO-SCF avec des propriétés telles que l'acidité du proton, ou la polarisation des atomes d'oxygène.

III.2.2 Troncature des sommes de réseaux.

La nature formellement infinie de l'étendue des sommes de réseau dans l'espace direct rendrait matériellement impossible l'évaluation des différentes matrices de l'équation aux valeurs propres si des troncatures n'étaient effectuées.

Dans ce paragraphe, nous décrivons ces sommes de réseau, leur importances, et caractéristiques et nous présentons les approches adoptées par les groupes de Dovesi et de André. Le premier groupe a développé le programme CRYSTAL92[3.2] que nous utilisons pour la détermination des énergies d'interaction dans les zéolithes tandis que le second a développé le code PLH[3.3] pour étudier les polymères stéréoréguliers.

La première difficulté réside donc dans le nombre important d'intégrales à calculer et à gérer. Celui-ci est globalement proportionnel à la quatrième puissance du nombre d'orbitales atomiques (ω) multiplié par le cube du nombre de cellules considérées (N). Il en résulte un temps de calcul prohibitif et un espace mémoire considérable pour stocker ces données pendant les étapes intermédiaires. Pour y remédier, un schéma précis de sélection, des déterminations approchées et un réarrangement des termes sont envisagés. Le second problème provient de la convergence des sommes utilisées pour tenir compte des forces à longue portée. Deux types de sommes sont impliquées et doivent être dissociées.

* Les séries de Fourier qui interviennent dans le calcul des matrices de Fock (**éq. 3.7**) et de recouvrement (**éq. 3.8**) dépendantes du vecteur d'onde.

* Les sommes internes de réseau utilisée dans le calcul des termes de Coulomb (**éq. 3.11-12**), et d'échange (**éq. 3.13**) contenus dans le calcul des éléments de la matrice de Fock (**éq. 3.9**).

En réalité, afin de réduire leur nombre, les intégrales sont réparties en différentes classes. Il en résulte que les sommes internes de réseau ne sont pas calculées sur un intervalle de $-\infty$ à $+\infty$, mais sur d'autres bornes. Le groupe de Namur considère une région à courte portée, définie de **-N** à **+ N** pour que les intégrales de recouvrement et d'énergie cinétique soient négligeables à ses extrémités. Le groupe de Turin n'utilise pas ce critère de distance jugé trop sévère car le nombre d'intégrales augmente trop rapidement tandis que leur valeur diminue avec l'inverse de la distance. Une autre stratégie est appliquée.

Des notions de couche et d'adjointe de couche sont introduites. Elles permettent de grouper toutes les orbitales atomiques de même exposant et donc de taille similaire. La couche λ reprend toutes les orbitales atomiques de même nombre quantique n et l. L'adjointe de couche est une orbitale gaussiennne normalisée de type s, dont l'exposant α est le plus petit de la couche λ. A cette notion de couche, est associée une distribution de charge nette définie par l'équation **3.21**. Elle est composée de la distribution électronique attribuée à la couche λ suivant l'analyse de population de Mulliken (**éq. 3.22**) à laquelle la fraction de charge nucléaire est soustraite.

$$\rho_\lambda(r-h) \equiv \{\lambda\}' \equiv \{\lambda\} - Z_\lambda \qquad \textbf{3.21}$$

$$\{\lambda\} = \sum_{p\in\lambda}\sum_{q}\sum_{h} D_{pq}^{h}\chi_p^{h}(r)\chi_q^{h+l}(r) \qquad \textbf{3.22}$$

° D_{pq}^{h} est l'élément de la matrice densité se référant à l'orbitale atomique χ_p dans la cellule de référence et χ_q dans la maille h.

° La somme sur p est étendue à toutes les orbitales atomiques appartenant à la couche λ.

a. Termes de répulsion électron-électron et d'attraction électron-noyau.

Une combinaison des termes de répulsion électron-électron et d'attraction noyau-électron est envisagée pour forcer la convergence des sommes de réseau sur h. Considérés séparément, ces termes sont fonction de séries divergentes du type:

$$\sum_{h=-\infty}^{\infty} \frac{1}{|C^{ste} + h|} \qquad \textbf{3.23}$$

L'évaluation de la combinaison de ces termes électrostatiques se fait suivant deux scénarios distincts suivant les groupes.

Dans la philosophie du groupe de Namur, deux zônes distinctes sont introduites par le paramètre **M**. Dans la première, dénommée à courte et moyenne portée, les intégrales biélectroniques sont calculées exactement. Dans la seconde, un développement multipôlaire $L_{pq}^{g}(M)$ est considéré afin d'inclure les effets coulombiens à longue portée. Ceux-ci sont créés par les inhomogénéités de répartition de charge dans des cellules qui sont neutres. Il en résulte des interactions entre moments multipôlaires permanents des mailles qui ne peuvent être négligées. Le critère de distance est fixé pour un recouvrement

de distributions de charge nulle.

$$C_{pq}^{g}+V_{pq}^{g}=\sum_{l=-M}^{M}\sum_{rs}^{\omega}2D_{rs}^{0l}\sum_{h=-M}^{M}\left(\begin{pmatrix}0 & \mathbf{g}\\ p & q\end{vmatrix}\begin{matrix}\mathbf{h} & \mathbf{h}+\mathbf{l}\\ r & s\end{matrix}\right)-\frac{1}{n_0}S_{rs}^{l}\left\langle\chi_p^0\left|\sum_{A=1}^{Z}\frac{Z_A}{r_{lhA}}\right|\chi_q^g\right\rangle\Bigg)+L_{pq}^{g}(M) \qquad \mathbf{3.24}$$

Dans la vision du groupe de Turin (**éq. 3.25**), un schéma de partition de couches et de distribution nette de couches couplées à différentes approximations sont envisagées afin de réduire le nombre d'intégrales à calculer précisément. Nous les décrivons brièvement. Premièrement, si le recouvrement entre χ_p avec χ_q et χ_r avec χ_s est inférieure au seuil $\mathbf{S_c}$, l'intégrale n'est pas calculée. Dans le cas contraire, l'intégrale est évaluée exactement ou approximativement sous différentes formes en fonction d'un critère de pénétration **T**.

$$C_{pq}^{g}+V_{pq}^{g}=\sum_{\lambda}\left\{\begin{aligned}&\sum_{l}^{B_\lambda}\sum_{r\in\lambda}\sum_{s}\sum_{h}D_{rs}^{h}\begin{pmatrix}0 & \mathbf{g}\\ p & q\end{vmatrix}\begin{matrix}\mathbf{h} & \mathbf{h}+\mathbf{l}\\ r & s\end{matrix}\right)\\ &-\sum_{l}^{B_0}\sum_{lm}\left(\gamma_l^m\left(S_\lambda;\{\lambda\}\right)\Phi_l^m\begin{pmatrix}0 & \mathbf{g}\\ p & q\end{vmatrix}(s_\lambda+\mathbf{l})\right)\\ &+\sum_{h}^{\infty}\sum_{lm}\left(\gamma_l^m\left(S_\lambda;\{\lambda\}'\right)\Phi_l^m\begin{pmatrix}0 & \mathbf{g}\\ p & q\end{vmatrix}(s_\lambda+\mathbf{l})\right)\end{aligned}\right\} \qquad \mathbf{3.25}$$

Dans cette équation, γ^{lm} représente une intégrale multipolaire, et Φ_l^m est une intégrale de champ.

$$\gamma_l^m\left(S_\lambda;\{\lambda\}\right)=\int dr\rho_\lambda(r-S_\lambda)N_l^m X_l^m(r-S_\lambda) \qquad \mathbf{3.26}$$

et

$$\Phi_l^m\left(\begin{pmatrix}0 & \mathbf{g}\\ p & q\end{vmatrix}S_\lambda+\mathbf{l}\right)\right)=\int dr\chi_p^0(r)\chi_q^g(r)X_l^m(r-S_\lambda-\mathbf{l})\left|r-S_\lambda-\mathbf{l}\right|^{-2l-1} \qquad \mathbf{3.27}$$

X_l^m définit l'harmonique sphérique solide réelle et N_l^m, les coefficients de renormalisation.

En réalité, la contribution du terme de coulomb ($C_{pq}^{g}+V_{pq}^{g}$) à l'élément de matrice F_{pq}^{g} peut être visualisée comme l'interaction électrostatique d'une distribution de charge $\rho_{pq}(r)=\chi_p(r)\chi_q(r)$ avec les électrons et les noyaux dans le crystal. Pour l'évaluer, les couches λ d'orbitales atomiques sur tous les atomes du cristal sont répartis en deux catégories de couches λ' et λ'' selon qu'ils recouvrent suffisamment la distribution de charge ρ. Ce critère se dénomme $\mathbf{T_M}$. La première zone est dénommée "biélectronique",

tandis que la seconde est appelée "multipolaire".

Afin d'augmenter l'efficacité de l'algorithme, ces deux zones λ' et λ'' sont encore scindées en deux parties distinctes définies respectivement par $\mathbf{T_b}$ et $\mathbf{T_m}$.

Dans la première (λ'), l'intégrale de Coulomb est évaluée exactement comme indiquée au premier terme de l'équation **3.25** suivant l'algorithme de Hehre et al.[3.4] disponible dans le code de GAUSSIAN70 pour les couches d'orbitales atomiques s et sp. Pour les couches d'orbitales atomiques d, les intégrales sont calculées suivant la méthode de McMurchie et Davidson[3.5].

Lorsque le critère T_b est rejeté, l'intégrale est évaluée approximativement, après addition des charges nucléaires, sous la forme d'une expansion tronquée à un ordre maximum L des multipôles (**éq. 3.28**). La convergence des sommes est assurée en adoptant la technique d'Ewald. Le code de GAUSSIAN82 est utilisé jusqu'au quatrième ordre de l'expansion multipolaire. Pour les ordres supérieures, à savoir 5 et 6, un code original a été developpé dans CRYSTAL92. Ces ordres sont utilisés pour décrire précisément le potentiel créé à très courte distance par les distributions électroniques de couches. L'avantage des séries multipolaires réside dans leur rapide convergence.

$$\sum_{l}(\rho_p^0|\rho_q^l) = \sum_{l_p m_q}\sum_{l_q m_q} f_{l_p}^{m_p} f_{l_q}^{m_q} \Gamma_{l_p}^{m_p}(r_p)\Gamma_{l_q}^{m_q}(r_q)\left[\sum_{l}\frac{Y_l^{-m}(r_q+l)}{|r_p - r_q - l|^{2l+1}}\right] \qquad \mathbf{3.28}$$

$\Gamma_{l_p}^{m_p}, \Gamma_{l_q}^{m_q}$ sont des multipôles complexes.

Y_l^{-m} est un multipôle réel.

Dans la seconde zone définie par λ'', la représentation biélectronique classique est remplacée par une interaction de distribution de charge $\chi_p{}^0\chi_q{}^g$ avec un réseau infini de multipôle de distribution de couche λ. C'est le second terme de l'équation **3.25.** Dans ce schéma, le potentiel créé par le réseau de multipôles est approché par un développement de MacLaurin autour du centroïde de distribution de charges.

$$\begin{pmatrix} 0 & g \\ p & q \end{pmatrix}\lambda = \sum_{l'm'}^{L} Y_{l'}^{m'}(r_{pq})\sum_{lm} Y_l^m(r_\lambda)V(l'\,m';lm;(r_{pq}-r_\lambda)) \qquad \mathbf{3.29}$$

Finalement, en deça du seuil $\mathbf{T_m}$, l'interaction à quatre centres est évaluée par une intégrale multipolaire comme indiqué au troisième terme de l'équation **3.25**.

Cette procédure est très efficace car un premier gain est obtenu avec le degré d'approximation de l'expansion multipolaire et le degré de précision des séries. Un second bénéfice est créé avec le stockage et la manipulation des intégrales qui sont facilités car le nombre d'indice est réduit d'une unité (p,q,g,λ,lm par rapport à p,q,g,r,s,h) et elles s'étendent sur un intervalle inférieur (λ, l, m par rapport à r,s,h).

b. Terme d'échange

Les séries d'échange ne nécessitent pas de manipulations spéciales similaires à celles formulées pour les séries de Coulomb. La contribution d'échange à l'énergie totale s'écrit suivant l'équation **3.30**.

$$E^{ex} = \frac{1}{2}\sum_{pq}\sum_{\mathbf{g}} D^{\mathbf{g}}_{pq} X^{\mathbf{g}}_{pq} = \frac{1}{2}\sum_{pq}\sum_{\mathbf{g}} D^{\mathbf{g}}_{pq}\left[-\frac{1}{2}\sum_{rs}\sum_{\mathbf{h}} D^{\mathbf{h}}_{rs}\sum_{\mathbf{l}}\begin{pmatrix} 0 & \mathbf{l} & \mathbf{g} & \mathbf{l+h} \\ p & q & r & s \end{pmatrix}\right] \qquad \mathbf{3.30}$$

Ce terme représente la contribution d'échange d'un élément de la matrice de Fock de l'espace direct. La somme sur **l** peut être tronquée après quelques termes car la distribution de recouvrement entre les orbitales atomiques $\chi^0_p\chi^{\mathbf{l}}_q$ décroit exponentiellement si h augmente. Dans CRYSTAL92, un seuil est de recouvrement $\mathbf{S_{ex}}$ est introduit pour limiter la somme sur **l**.

La convergence des sommes sur **g** et **h** pose davantage de problèmes. Les éléments des sommes évoluent en 1/r comme les sommes électrostatiques. La convergence est alors dictée par le comportement à longue distance de la matrice densité. Ce dernier est fonction de la nature physique du composé, des contraintes d'orthogonalité et de la qualité de la base de fonctions.

Dans PLH, le seuil unique **N** est fixé en fonction de la distance de séparation. Il est identique à celui utilisé pour les intégrales de recouvrement, et les termes cinétiques.

Dans CRYSTAL, un critère de pseudo-recouvrement est introduit pour tronquer les deux sommes. Il s'agit de $\mathbf{P_g}$ et $\mathbf{P_h}$. Précisément, les sommes sont tronquées quand la distance entre les centres associés aux orbitales atomiques $\chi^0_p\chi^{\mathbf{g}}_q$ et $\chi^{\mathbf{l}}_r\chi^{\mathbf{l+h}}_s$ est inférieure à $\mathbf{P_g}$. Ce schéma est symétrique par rapport aux deux indices. La seule exigence réside dans un seuil sur la somme sur h plus sévère que celui de la somme sur g. Dans le cas contraire, des éléments de matrice de densité de signification non physique peuvent être générés dans le processus autocohérent. Nous y reviendrons.

III.2.3. Intégration dans l'espace réciproque.

L'intégration dans l'espace réciproque est réalisée pour reconstruire la matrice de densité dans l'espace direct pendant la procédure autocohérente suivant l'équation **3.14**.

Dans PLH, une procédure de Gauss-Legendre utilise 12 points k répartis dans la première demi-zone de Brillouin. Dans une autre méthode dite de Filon, l'intervalle d'intégration est divisé en M/2 intervalles de $\frac{2\pi}{Ma}$. Dans ce cas, le problème aux valeurs propres est résolu pour M points k équidistants. Dans chaque intervalle, la fonction D_{qp} (k) est interpolée par un polynôme du second degré. Ce processus contrôle la convergence numérique de l'intégration avec un nombre d'intervalles qui doublent à chaque itération. Les M valeurs de $D_{pq}(k)$ calculées sont réutilisées à l'itération suivante.

Dans CRYSTAL, la méthode d'intégration est basée sur deux concepts :

° l'expansion des valeurs et fonctions propres dépendantes du vecteur d'onde en séries de Fourier.
° l'expansion des quantités dépendantes de l'énergie en polynômes de Legendre.

Ainsi, pour des systèmes périodiques, la densité d'état $\rho(\varepsilon)$ est décrite par l'expression suivante:

$$\rho(\varepsilon) = \sum_{i=1}^{n} \rho^{(i)}(\varepsilon) = \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{V_b} \int_{BZ} R'(\mathbf{k}) \delta(\varepsilon - \varepsilon^{(i)}(\mathbf{k})) d\mathbf{k} \qquad \mathbf{3.31}$$

L'intégrale doit être évaluée initialement pour certains points d'échantillonnage $\{k_j\}$ pour lesquels $C_{pi}(\mathbf{k})$ et $\varepsilon(\mathbf{k})$ sont connus.

Dans un système tridimensionnel, les points d'échantillonnage appartiennent aux réseaux de Monkhorst avec les vecteurs de bases b_j/s_3. b_j sont les vecteurs du réseau réciproque, et s_j sont les facteurs de "shrinking" de Monkhorst. Seuls, les points du réseau de Monkhorst appartenant à la partie irréductible de la zone de Brillouin sont considérés avec un poids géométrique.

Connaissant ces paramètres, les propriétés $R(\mathbf{k})$ et $\varepsilon(\mathbf{k})$ sont représentées par une fonction analytique de type expansion de Fourier :

$$\varepsilon'(\mathbf{k}) = \sum_{m=0}^{M} W_m \varepsilon_m' A_m(\mathbf{k}) \qquad \textbf{3.32}$$

$$\text{avec } \varepsilon_m' = \sum_{k_i \in K'} w_i A_m(k_i)\varepsilon(k_i) \qquad \textbf{3.33}$$

et de manière similaire,

$$R'(\mathbf{k}) = \sum_{h \in G} W_h \alpha_{pqh} \exp(i\mathbf{k}.(\mathbf{g}+\mathbf{h})) \qquad \textbf{3.34}$$

$$\text{avec } \alpha_{pqh} = 2C_p^*(k_i)C_q(k_i)\exp(-ik_i.\mathbf{h}) \qquad \textbf{3.35}$$

Sous ces formes, ces fonctions approchées sont introduites dans l'équation **3.31** afin de permettre l'évaluation de la densité des états. A cette fin, Pisani exprime la densité des états sous la forme d'une série tronquée de polynômes de Legendre.

III.2.4 Synthèse sur le programme CRYSTAL92.

Dans le programme CRYSTAL92, la première partie contient les routines qui lisent les données initiales, à savoir, la géométrie, la base et les paramètres techniques. Ensuite, l'analyse de symétrie est réalisée. Le réseau infini est généré, et la sélection des intéractions est opérée afin de moduler le degré de précision dans le calcul des intégrales biélectroniques (**éq. 3.25**).

La seconde partie du programme comprend l'algorithme de la procédure SCF. Cette dernière comprend quatre étapes. Dans la première, la matrice de Fock est construite à partir de la matrice densité et des intégrales mono et biélectroniques (**éq. 3.10-13**). Ensuite, la transformée de Fourier (**éq. 3.14**) convertit la matrice de Fock en matrice diagonale pour tous les points d'échantillonnage k_j dans la zone irréductible de Brillouin selon l'algorithme de Monkhorst. Dans la troisième étape, la matrice F(**k**) est diagonalisée (**éq. 3.6**). Et finalement, la matrice densité du réseau direct peut être reconstuite à partir des vecteurs propres (**éq. 3.15**), les valeurs propres sont utilisées pour déterminer la surface de Fermi.

Dans la troisième partie les propriétés de l'état fondamental sont calculées.

En résumé, les différences principales entre l'approche cristalline et moléculaire résident principalement dans l'utilisation de fonctions gaussiennes diffuses, les séries de Coulomb et d'échange, le problème de troncature de ces séries et l'intégration sur les points k. Dans la section suivante, nous préciserons certains détails techniques tels que le choix de la base de fontions atomiques, et certains problèmes qui en dépendent.

III.3 PRECISIONS TECHNIQUES

III.3.1 Introduction

Dans la physique de l'état solide, les fonctions de Bloch monoélectroniques sont à de rares exceptions près construites à partir d'orbitales de type gaussiennes et d'ondes planes. Les premières permettent de conserver l'identité fondamentale des atomes dans la structure, et assurent une description précise de la distribution électronique de coeur et de valence malgré une description qualitativement erronée auprès du noyau et aux grandes distances. En contraste, les secondes, les ondes planes, représentent avant tout un ensemble complet orthonormé. Ce sont aussi des fonctions universelles qui ne dépendent pas de la nature et de la position des atomes dans la maille.

Mais l'utilisation des fonctions gaussiennes s'est généralisée car un nombre trop important d'ondes planes est nécessaire pour reproduire la nature localisée de la fonction d'onde décrivant les composés chimiques. Aussi, ces fonctions gaussiennes sont devenues des standards inévitables, installées et utilisées dans tous les programmes moléculaires. Le prix a payer pour cette sensibilité chimique réside, cependant, dans le développement d'algorithmes de calcul sophistiqués, mais aussi dans certains problèmes bien spécifiques.

III.3.2 Problème de convergence dans le processus itératif SCF.

Dans l'approche moléculaire, la procédure auto-cohérente de recherche du minimum énergétique pour l'ensemble des coéfficients LCAO est particulièrement dirigée vers l'optimisation des parties électroniques de coeur car elles sont associées à des régions plus stables, d'énergies inférieures. En conséquence, la description de la densité électronique de valence est négligée et le caractère diffus de la fonction d'onde est le plus souvent mal représenté. Ainsi, les valeurs de propriétés de petites molécules comme les hyperpolarisabilités qui dépendent de la partie externe du nuage électronique sont mal reproduites lorsque des bases peu étendues sont utilisées. En revanche, l'utilisation de ces bases à la flexibilité limitée pour les molécules permet une description bien plus correcte des systèmes périodiques car un site particulier est aussi décrit par les fonctions centrées sur les atomes voisins.

Toutefois d'autres problèmes surgissent lorsque ces bases sont utilisées dans les calculs périodiques. En particulier, des problèmes de convergence apparaissent fréquemment dans le processus autocohérent avec les bases de type double-zeta de valence. Ces divergences proviennent des diverses troncatures des sommes de réseau et sont amplifiées par les valeurs propres les plus petites de la matrice de recouvrement. En effet, quand la matrice de recouvrement $S(\mathbf{k})$ présente des valeurs propres inférieures à 10^{-5} ou 10^{-6}, il y a dépendance

linéaire parmi les fonctions atomiques de la base et les vecteurs associés sont éliminés. Les problèmes de convergence apparaissent lorsque les valeurs propres de $S(\mathbf{k})$ sont inférieures à 10^{-2}. Ce problème est appelé de pseudodépendance linéaire des fonctions de la base.

Le procédé d'orthogonalisation de Löwdin est particulièrement bien adapté pour résoudre ces problèmes de dépendance ou de *quasi* dépendance linéaire. Afin de résoudre le problème généralisé aux valeurs propres, une rotation est réalisée afin de résoudre l'équation **3.36**.

$$G(\mathbf{k})U(\mathbf{k}) = U(\mathbf{k})E(\mathbf{k}) \qquad \mathbf{3.36}$$

dans laquelle $G(\mathbf{k}) = T^{\dagger}(\mathbf{k})F(\mathbf{k})T(\mathbf{k})$ **3.37**

et $U(\mathbf{k}) = T^{-1}(\mathbf{k})C(\mathbf{k})$ **3.38**

Dans l'orthogonalisation canonique proposé par Löwdin, la matrice de transformation $T(\mathbf{k})$ est définie par l'équation **3.39**,

$$T(\mathbf{k}) = W(\mathbf{k})\lambda^{-1/2}(\mathbf{k}) \qquad \mathbf{3.39}$$

dans laquelle $W(\mathbf{k})$ et $\lambda(\mathbf{k})$ sont les matrices vecteurs et valeurs propres de la matrice de recouvrement.

$$S(\mathbf{k})W(\mathbf{k}) = W(\mathbf{k})\lambda(\mathbf{k}) \qquad \mathbf{3.40}$$

Les erreurs sur les intégrales mono et biélectroniques, et sur la procédure d'intégration dans la première zone de Brillouin ne portent pas à conséquence. L'erreur principale se trouve dans l'approximation sur les sommes finies de réseau intervenant dans l'évaluation du terme d'échange. Suhai et al.**[3.6]** ont démontré leur impact sur le processus SCF.

Considérons une matrice $\tilde{F}(\mathbf{k})$ entachée d'une erreur $\Delta(\mathbf{k})$.

$$\tilde{F}(\mathbf{k}) = F(\mathbf{k}) + \Delta(\mathbf{k}) \qquad \mathbf{3.41}$$

Comme l'élément diagonal $G_{pp}(\mathbf{k})$ est déterminé à partir du vecteur colonne $t_p(\mathbf{k})$ (**éq. 3.42**) définit par l'équation **3.43**, dans laquelle $w_p(\mathbf{k})$ est la $p^{\text{ième}}$ colonne de la matrice $W(\mathbf{k})$, l'élément $\tilde{G}_{pp}(\mathbf{k})$ calculé contient la partie exacte $G_{pp}(\mathbf{k})$ et une erreur (**éq. 3.44**).

$$\tilde{G}_{pp}(\mathbf{k}) = t_p^{\dagger}(\mathbf{k})F(\mathbf{k})t_p(\mathbf{k}) \qquad \mathbf{3.42}$$

$$t_p(\mathbf{k}) = w_p(\mathbf{k})\lambda_p^{-1/2}(\mathbf{k}) \qquad \textbf{3.43}$$

$$\tilde{G}_{pp}(\mathbf{k}) = w_p^{\dagger}(\mathbf{k})F(\mathbf{k})w_p(\mathbf{k})\lambda_p^{-1}(\mathbf{k}) + w_p^{\dagger}(\mathbf{k})\Delta(\mathbf{k})w_p(\mathbf{k})\lambda_p^{-1}(\mathbf{k}) \qquad \textbf{3.44}$$

Globalement, pour obtenir un résultat correct, le premier terme du membre de droite doit être largement supérieur au second. En fait, quand la base est minimale, les valeurs propres $\lambda(\mathbf{k})$ sont suffisamment grandes pour empêcher toute divergence du processus SCF. En revanche, les problèmes surgissent avec les bases double-zeta. Dans ce cas, une première solution consiste à diminuer l'erreur sur $F(\mathbf{k})$ en étendant la région à courte portée. Une seconde solution revient à enlever de la base les fonctions les plus diffuses ou plutôt à accroître leur exposant ce qui les localise davantage. Eliminer certains degrés de liberté de la base est aussi permis à partir de la procédure de Löwdin. Des $t_p(\mathbf{k})$ associés aux $\lambda(\mathbf{k})$ inférieures à un certain seuil sont éliminés. Finalement certains problèmes de convergence peuvent être éliminés en introduisant judicieusement un amortisement des fluctuations de la matrice de densité au cours du processus itératif.

Nous avons choisi la première solution et rétabli la convergence dans le processus autocohérent tout en optimisant les exposants de la fonction la plus diffuse lorsque cela s'avérait nécessaire.

III.3.3 Choix de la base de fonctions atomiques.

La littérature nous apprend que la base 6-21G est la base double zeta la plus utilisée dans le traitement périodique. L'idéal serait d'utiliser les bases de Dunning[3.7], de Sadlej[3.8] où dans une moindre mesure les bases triple zeta de valence améliorées de fonctions de polarisation. Mais ces bases ne peuvent être utilisée sans modifications car l'exposant des fonctions est trop petit. Les fonctions sont trop diffuses.

Finalement, notre choix s'est porté uniquement sur des fonctions gaussiennes tant dans les formalismes Hartree-Fock moléculaire que périodique. La base minimale de référence STO-3G a été premièrement utilisée au même titre que la base STO-3G* dans laquelle des fonctions de polarisation sont introduites sur les atomes tétraédriques. Mais ce type de base n'offre pas la flexibilité suffisante pour décrire correctement la géométrie des zéolithes. Ainsi, après optimisation, la longueur de la liaison silicium-oxygène est fréquemment surestimée, tandis que l'angle Si-OH-Al est généralement inférieur aux observations expérimentales. Par conséquent, cette base STO-3G est davantage utilisée comme une référence minimale afin de repérer la qualité des bases MINI-1 et 6-21G.

La première est considérée comme la base minimale de référence pour le calcul des énergies d'interaction. La seconde est la base la plus étendue qu'il était possible d'utiliser avec un traitement Hartree-Fock périodique appliqué à la zéolithe gismondine dans la configuration actuelle du centre SCF à Namur.

III.3.4 Optimisation de la base de fonctions atomiques double zeta de valence 6-21G.

Les exposants initiaux associés à la fonction la plus diffuse de la base 6-21G formulés par Hehre et al.**[3.9-10]** dans le traitement moléculaire sont respectivement 0.3737, 0.06391, et 0.0933 pour les atomes d'oxygène, d'aluminium et de silicium. Nous les avons aussi répertoriés à la table **3.1**. Le groupe de Nicholas**[3.11]**, les pionniers dans le domaine du formalisme Hartree-Fock périodique appliqué à l'analyse des zéolithes, a combiné des exposants qui ont été optimisés pour des structures distinctes. Ainsi, l'exposant utilisé pour l'atome d'oxygène est 0.35. Les valeurs de 0.16 et de 0.13 ont été respectivement utilisées pour l'atome d'aluminium et pour l'atome de silicium. Ces exposants ont été optimisés pour l'ilmenite ($MgSiO_3$)**[3.12]** et l'alumine (α-Al_2O_3)**[3.13]**.

Pour notre part, nous avons gardé l'exposant de l'atome d'oxygène à sa valeur originale, à savoir 0.3737. Nous agissons de la sorte car nous jugeons l'écart observé entre les valeurs proposées par Hehre et Nicholas particulièrement réduit et probablement peu significatif. Après optimisation afin de minimiser l'énergie totale, les deux paramètres optimisés pour les atomes d'aluminium et de silicium sont respectivement 0.100 et 0.168.

Zéolithe	Base	Si	Al	O	Si(d)	O(d)	Référence
CsANA	3-21G	0.1300	0.1600	0.3500	-	-	**3.14**
Mordénite	6-21G*	0.1300	0.1600	0.3500	0.450	0.800	**3.15**
-	6-21G	0.0933	0.0639	0.3737	-	-	**3.12-13**
Gismondine	6-21G	0.1680	0.1000	0.3737	-	-	ce travail

Table 3.1. Différents exposant proposés pour les atomes de silicium, d'aluminium et d'oxygène avec la base 6-21G afin de modéliser les zéolithes.

Afin de vérifier l'impact réel des trois jeux différents d'exposants, l'énergie d'interaction d'une molécule d'eau adsorbée sur le modèle d'ordre 4 du réseau de la gismondine a été calculée dans l'approche moléculaire dans ces trois cas. Cette comparaison n'a pu être réalisée dans l'approche périodique car fréquemment le processus SCF ne converge pas avec les exposants proposés par ces auteurs. Les résultats sont repris à la figure **III.1** et indiquent que les variations sont inexistantes au longue séparation d'interaction et sont relativement faibles au

minimum énergétique. Dans ce dernier cas, l'énergie d'interaction vaut respectivement -22.90 kcal.mole^{-1} avec les paramètres originaux de Pople, -22.60 kcal.mole^{-1} avec les valeurs optimisées par Hess et -23.10 kcal.mole^{-1} dans le cadre de ce travail. Ces observations confirment que dans ce cas précis, les fonctions diffuses n'altèrent pas beaucoup l'énergie d'interaction. Désormais, nous appliquerons ces différents exposants avec la base 6-21G.

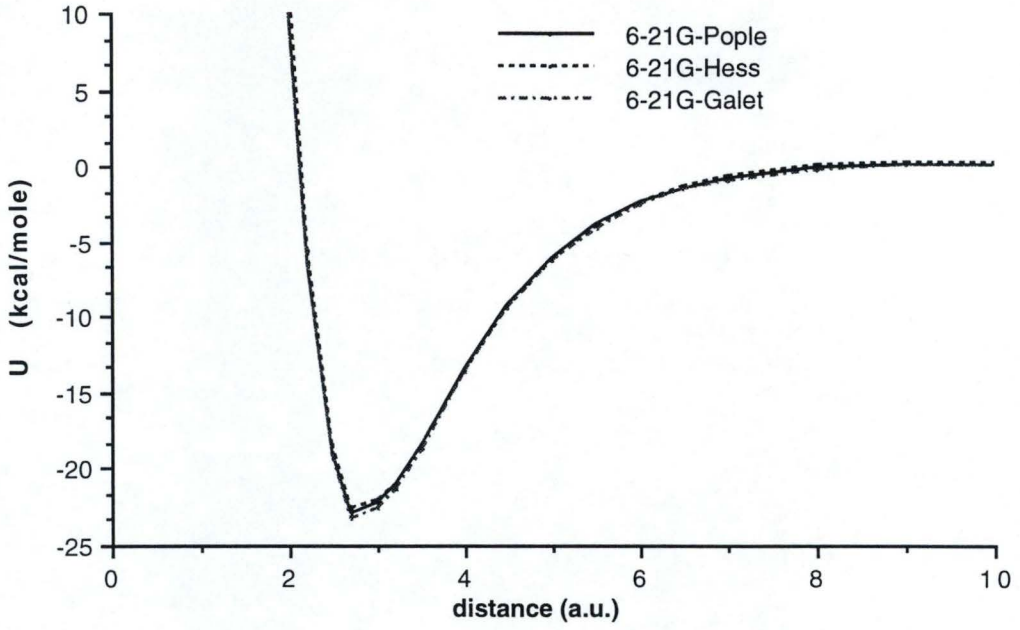


Figure III.1 Energie d'interaction calculée dans l'approche moléculaire avec les trois ensembles d'exposants des atomes de silicium, d'aluminium, et d'oxygène pour le modèle d'ordre 4 en interaction avec une molécule d'eau.

III.4 DESCRIPTION DU RESEAU PERIODIQUE DE LA GISMONDINE

Rappelons que nous avons introduit la topologie de la zéolithe gismondine et la structure des modèles moléculaires à la section II.3. Nous allons, à présent, préciser les caractéristiques des structures périodiques de la gismondine qui sont utilisées.

Deux cas distincts sont envisagés. Il s'agit premièrement de la structure neutre dans laquelle un atome d'aluminium est introduit sur le site T_1. La charge excédentaire est saturée avec un proton qui est fixé sur l'oxygène O_2 à 0.975 Å dans le plan Si-O-Al. La cellule primitive comprend 13 atomes (**Fig. III.2**). Dans le second cas, une molécule d'eau est adsorbée dans la cellule primitive. Cette molécule réside sur différentes positions le long d'un axe bissecteur de l'angle Si-O-Al afin de déterminer une courbe d'énergie d'interaction (**Fig. III.2**). La table **3.2** reprend les différentes caractéristiques de ces structures.

Structure	Nombre d'atomes par maille	Nombre de d'orbitales atomiques	Nombre de couches λ	Nombre d'électrons	Nombre d'électrons de coeur
Z-H	52	308	116	480	224
ZH-H_2O	64	336	132	520	232

Table 3.2 Caractéristiques des structures périodiques par cellule unité de la gismondine utilisées dans le calcul Hartree-Fock périodique.

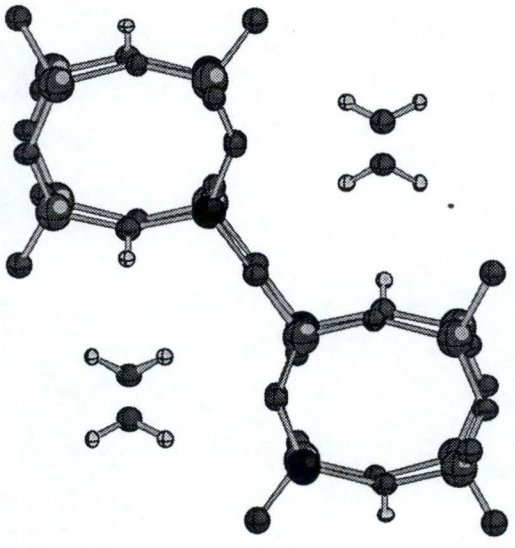


Figure III.2. Représentation du réseau de la gismondine utilisé dans les calculs Hartree-Fock périodique de l'acidité et de l'interaction avec des molécules d'eau.

III.5 CALCUL DE L'ENERGIE D'INTERACTION

Calculer l'énergie d'interaction par molécule d'eau adsorbée par maille de la zéolithe gismondine ($U_{(m)}$) revient à appliquer l'équation **2.12** adaptée pour le calcul périodique (**éq. 3.45**):

$$U_{(m)} = E_{(zéolithe\text{-}eau(pér.))} - E_{(zéolithe(pér.))} - E_{(eau(pér.))} \qquad \textbf{3.45}$$

Le premier terme $E_{(zéolithe\text{-}eau(pér.))}$ représente l'énergie totale calculée par maille du réseau zéolithique contenant des molécules d'eau adsorbées. Le second terme $E_{(zéolithe(pér.))}$ correspond à l'énergie totale calculée par maille du cristal de la zéolithe sans interaction avec les molécules d'eau. Le troisième terme $E_{(eau(pér.))}$ décrit l'énergie totale de la distribution périodique des molécules d'eau sans interaction avec le réseau de la zéolithe.

Cette distribution périodique de N molécules d'eau par maille génère des interactions entre ces molécules. L'énergie de ces interactions est encore dénommée l'énergie d'interaction latérale qu'il est aisé de quantifier avec l'équation **3.46**. Le dernier terme de cette expression $E_{(eau(isol.)}$ exprime l'énergie totale calculée pour une molécule d'eau. Cette énergie est particulièrement faible lorsque la densité des molécules d'eau est réduite.

$$U_{(lat.)} = E_{(eau(pér.))} - N.E_{(eau(isol.))} \qquad \textbf{3.46}$$

Finalement, cette notion d'énergie d'interaction latérale justifie l'existence d'une énergie d'interaction expérimentale ($U_{(exp.)}$) qui s'exprime comme la somme des énergies d'interaction par maille du réseau zéolithique ($U_{(m)}$) et latérale ($U_{(lat.)}$) (**éq. 3.47**).

$$U_{(exp.)} = U_{(m)} + U_{(lat.)} \qquad \textbf{3.47}$$

Cette équation U(exp.) quantifie le processus d'agrégation des molécules d'eau. Un phénomène qui caractérise la transition d'un état idéal fictif (la molécule d'eau est dans un état gazeux parfait) vers un état plus réel (les molécules d'eau interagissent entre elles).

Dans le cadre de ce travail, l'énergie d'interaction par molécule d'eau adsorbée par maille de réseau zéolithique U(m) est principalement utilisée afin de comparer la méthodogie moléculaire et périodique. Une première étape dans ce sens réside dans l'évaluation de la précision requise pour déterminer U(m).

III.6 INFLUENCE DES APPROXIMATIONS DANS LA METHODE LCAO-CO-SCF.

III.6.1 Introduction

Dans les paragraphes précédents, nous avons pu comparer deux approches du traitement Hartree-Fock périodique. Notons que l'approche du groupe de Turin permet de traiter des systèmes plus étendus en introduisant certaines approximations dans la représentation biélectronique. Ce formalisme est donc particulièrement attrayant pour traiter les zéolithes dans la mesure où l'influence des approximations est contrôlée.

Dovesi et al. proposent trois séries de seuils sur les intégrales de Coulomb et d'échange en fonction de la qualité du traitement requis (**Table 3.3**). La première suggestion (I) est applicable uniquement avec les bases minimales car la différence entre les seuils de pseudo-recouvrement P_g et P_h est très faible et pourrait générer des instabilités avec des bases plus étendues. C'est pourquoi, la différence entre ces deux critères est accrue dans la seconde proposition. La sévérité sur le critère de pseudo-recouvrement P_h est le double de celle sur Pg. Finalement, la troisième série de critère est un très bon choix. Mais il est très peu utilisé (**Table 3.4**) car le coût informatique pour réaliser les calculs à ce niveau de précision est particulièrement important.

Type de critère	$-\log_{10}(S_c)$	$-\log_{10}(t_m)$	$-\log_{10}(S_{ex})$	$-\log_{10}(P_g)$	$-\log_{10}(P_h)$
I	4	4	4	4	6
II	5	5	5	6	12
III	6	8	6	7	14

Table 3.3. Séries de seuils proposés par Dovesi et al.[3.2] pour le calcul des intégrales de Coulomb et d'échange. Les sigles signifient respectivement : S_c, seuil de recouvrement sur les intégrales de coulomb. t_m, seuil de pénétration sur les intégrales d'échange. S_{ex}, seuil de recouvrement sur les intégrales de coulomb. P_g et P_h seuil de pseudo-recouvrement sur les intégrales d'échange.

Ainsi, Nicholas et al.[3.20] ont étudié une zéolithe de très haute symétrie, la sodalite avec une précision proche du type III. Mais dans le cas d'une zéolithe de symétrie moyenne comme la silicalite, ou la mordénite, la précision est plus faible car la maille contient plus d'atome. Le nombre d'intégrale à stocker sur disque est plus important. Dans l'analyse de la mordénite avec la base 6-21G* une sévérité a été limitée au type I car l'espace disque nécessaire pour stocker les intégrales est important, de l'ordre de 4.5 gygabytes (**Table 3.5**).

Zéolithe	-log10 (S_c)	-log10 (t_m)	-log10 (S_{ex})	-log10 (P_g)	-log10 (P_h)	Base	Réf.
Silicalite	4	4	4	4	8	STO-3G	**3.16**
Chabazite	5	5	5	5	6	STO-3G	**3.17**
Chabazite	5	5	5	5	6	6-31G*	**3.17**
CsANA	5	5	5	5	11	3-21G	**3.18**
Mordénite	5	5	5	5	11	6-21G*	**3.15**
Kaolinite	5	5	5	5	11	6-21G	**3.19**
Sodalite	6	8	6	6	13	STO-3G	**3.20**
Sodalite	6	8	6	6	13	6-21G*	**3.20**

Table 3.4. Séries de seuils utilisés dans la littérature pour le calcul des intégrales de Coulomb et d'échange.

Pratiquement, l'objectif majeur de cette section sera de vérifier l'influence des seuils de recouvrement pour les intégrales de Coulomb $\mathbf{S_c}$, des seuils de pénétration pour les intégrales de Coulomb $\mathbf{t_m}$, des seuils de recouvrement pour les intégrales d'échanges $\mathbf{S_{ex}}$, et de ceux de pseudo-recouvrement pour les séries d'échanges $\mathbf{P_g}$ et $\mathbf{P_h}$ sur l'énergie cinétique, l'énergie totale, et la densité électronique. Plus précisément, nous désirons identifier la valeur du critère de type I qui est recommandé par Dovesi pour les bases minimales. Nous avons procédé selon deux schémas. Dans le premier, les seuils sont successivement incrémentés d'une unité pour atteindre la convergence des énergies cinétique et totale. Dans le second, chaque seuil est également incrémenté d'une unité tandis que les autres sont fixés à la valeur du critère de type I suggéré par Dovesi et al. Nous présentons une étude détaillée du second schéma avec la base STO-3G car le coût est inférieur. Ensuite l'impact des paramètres déterminant est analysé sur les trois bases STO-3G, MINI-1 et 6-21G.

Zéolithe	Base de fonctions atomiques	Temps (heures)	Espace (gigabytes)	Ordinateur	Réf.
Silicalite	STO-3G	18	-	Cray-2S	**3.16**
Mordénite	6-21G*	20	4.5	Cray-2S	**3.15**

Table 3.5. Coût informatique connu du calcul périodique appliqué aux zéolithes.

En pratiquant de la sorte, nous jugeons la qualité de la représentation dérivée du traitement Hartree-Fock périodique et établissons un étalon du degré de précision en fonction de la faisabilité, à savoir le temps de calcul nécessaire pour obtenir les résultats et l'espace mémoire utilisé pour stocker les informations.

III.6.2. Le seuil de recouvrement pour les intégrales de Coulomb S_c et les intégrales d'échange S_{ex}.

Considérons les deux critères de recouvrement sur les intégrales de coulomb $\mathbf{S_c}$, et sur les intégrales d'échange $\mathbf{S_{ex}}$. Ils apparaissent pour le moins sélectifs et présentent un certain degré d'indépendance par rapport aux autres paramètres. En effet, la Figure **III.3** nous apprend que le nombre d'intégrales augmente considérablement au delà d'une valeur de 10^{-6} du seuil de recouvrement sur les intégrales de Coulomb et d'échange. Mais qu'elle en est réellement l'impact sur les énergies?

Dans le premier cas, $\mathbf{S_c}$, l'énergie cinétique et l'énergie totale (**Table 3.6**) convergent pour un critère de recouvrement sur les intégrales de Coulomb de 10^{-6}. Au delà, une faible variation de 10^{-5} u.a. est observée pour des valeurs croissantes du seuil $\mathbf{S_c}$. En deça, la correction est évidemment appréciable aux faibles valeurs de $\mathbf{S_c}$. Un gain respectif de 49.68, 31.20, et 2.21 kcal.mole^{-1} est calculé sur l'énergie cinétique lorsque $\mathbf{S_c}$ augmente de 10^{-3} à 10^{-6}. Dans le cas de l'énergie totale, des valeurs de 23.54, 2.23 et 0.38 kcal.mole^{-1} sont évaluées

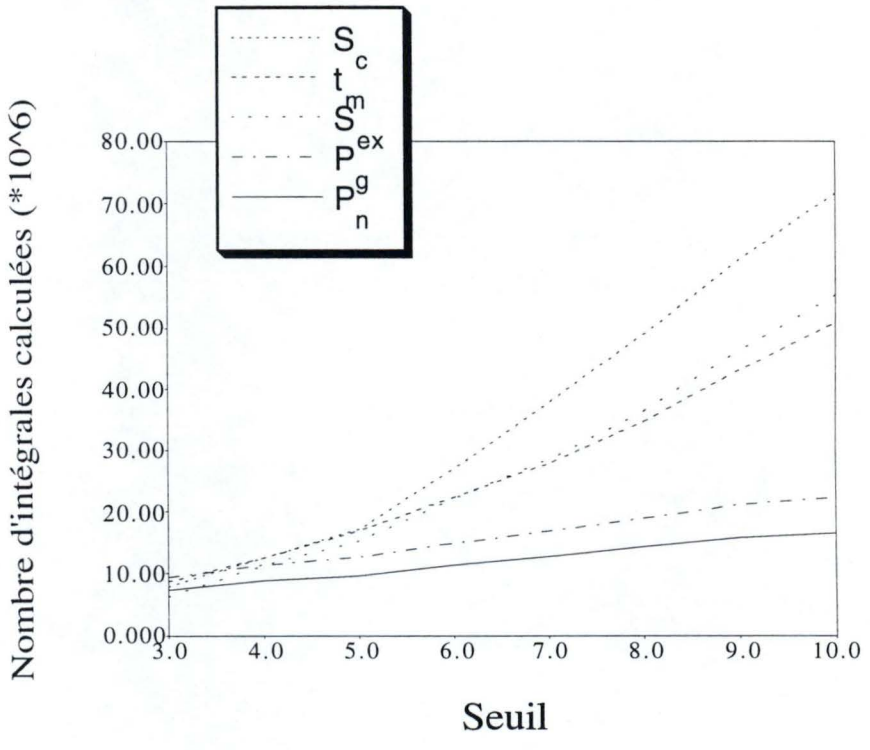


Figure III.3 Influence des différents seuils sur le nombre d'intégrales à calculer.

Dans le second cas, $\mathbf{S_{ex}}$, une convergence rapide est également obtenue avec un seuil de 10^{-6}. L'énergie totale est plus stable de 1.28 10^{-2} u.a. par rapport aux données calculées avec

un seuil de 10^{-2}. Une faible amélioration de 10^{-6} u.a. est observée pour des conditions plus sévères. Par rapport à $\mathbf{S_c}$, la correction induite lorsque $\mathbf{S_{ex}}$ augmente de 10^{-3} à 10^{-6} est plus faible. Des corrections de 8.90, 2.35 et 0.06 kcal.mole^{-1} et 12.92, 5.31 et 0.00 kcal.mole^{-1} sont respectivement calculées sur les énergies cinétique et totale.

Seuil (-log10)	$\mathbf{S_c}$ Energie cinétique (u.a.)	$\mathbf{S_c}$ Energie totale (u.a.)	$\mathbf{S_{ex}}$ Energie cinétique (u.a.)	$\mathbf{S_{ex}}$ Energie totale (u.a.)
3	6679.65597487	-6750.94454657	6679.562629948	-6750.961465533
4	6679.57682695	-6750.98205906	6679.576827887	-6750.982053319
5	6679.52713042	-6750.98561985	6679.573079918	-6750.973594852
6	6679.52359719	-6750.98606468	6679.573183765	-6750.973581635
7	6679.52357836	-6750.98606674	6679.573185413	-6750.973578024
8	6679.52352778	-6750.98606875	6679.573199862	-6750.973572855
9	6679.52352586	-6750.98606993	6679.573200112	-6750.973571947
10	6679.52352429	-6750.98607002	6679.573198447	-6750.973570159

Table 3.6 Influence du seuil $\mathbf{S_c}$ et $\mathbf{S_{ex}}$ sur l'énergie cinétique et l'énergie totale.

Par conséquent, nous avons observé qu'un seuil de recouvrement de 10^{-6} sur les intégrales de Coulomb et d'échange induit respectivement une précision de 10^{-4} et 10^{-5} u.a. sur l'énergie totale. En d'autres termes, une erreur de 10^{-2} kcal.mole^{-1} sur l'énergie d'interaction serait ainsi obtenue si les calculs sont réalisés à ce niveau de qualité.

Mais quelle sera l'impact d'une évaluation approchée sous la forme d'une expansion bipolaire des intégrales de Coulomb? Nous le verrons à la section suivante.

III.6.3 Couplage entre le seuil de pénétration pour les intégrales de coulomb t_m et l'ordre de l'expansion multipolaire.

La séparation entre la détermination exacte et approchée du traitement du terme de Coulomb est plus critique. Rappelons que ce critère de sélection $\mathbf{t_m}$ délimite la région à partir de laquelle les intégrales biélectroniques sont approchées par une expansion multipolaire. Dans ce cas, l'ordre de l'expansion multipolaire est une seconde variable. Son influence est déterminée par la dimension, la symétrie et la nature physique du système. En effet, la somme sur les multipôles est tronquée différemment selon les trois indices g,h, l, et la distortion par rapport à la symétrie sphérique dans les systèmes covalents est supérieure à celle observée dans les systèmes ioniques.

L'analyse que nous avons réalisée sur le critère $\mathbf{t_m}$ révèle que le nombre d'intégrales augmente rapidement avec $\mathbf{t_m}$ (**Table 3.7**) mais que la convergence des énergies est singulièrement plus lente par rapport à celle obtenue avec les deux critères précédents $\mathbf{S_c}$ et $\mathbf{S_{ex}}$ quelque soit l'ordre de l'expansion.

Seuil (-log10)	L=4 Energie cinétique (u.a.)	L=4 Energie totale (u.a.)	L=6 Energie cinétique (u.a.)	L=6 Energie totale (u.a.)
3	6679.566526749	-6750.972198698	6679.570543473	-6750.980723587
4	6679.573506585	-6750.982053319	6679.573185413	-6750.983778529
5	6679.574668097	-6750.983031955	6679.574196295	-6750.973578024
6	6679.576827884	-6750.982053319	6679.577033854	-6750.983386857
7	6679.580170237	-6750.981700384	6679.580208096	-6750.982739089
8	6679.581219877	-6750.981704776	6679.581318328	-6750.982266358
9	6679.581219987	-6750.981708384	6679.581318328	-6750.982120804
10	6679.581220053	-6750.981709876	6679.581318328	-6750.982120943

Table 3.7 Influence du seuil $\mathbf{t_m}$ sur l'énergie cinétique et l'énergie totale en fonction de l'ordre de l'expansion multipolaire.

Les énergies cinétique et totale convergent pour un valeur du seuil $\mathbf{t_m}$ de 10^{-8}. Une précision de 10^{-5} u.a sur ces énergies est ainsi obtenue. Finalement, l'augmentation de l'ordre de l'expansion multipolaire de 4 à 6 augmente l'énergie cinétique de 31.20 kcal.mole^{-1} et stabilisent l'énergie totale de l'ordre de 7.80 kcal.mole^{-1}.

III.6.4. Influence de l'ordre de l'expansion multipolaire sur l'énergie d'interaction

Cette section indique que l'ordre de l'expansion multipolaire est assez déterminant sur les valeurs de l'énergie cinétique, totale et d'interaction entre le réseau de la gismondine et des molécules d'eau adsorbées. En réalité, la table **3.8** indique que l'augmentation de l'ordre de l'expansion de 2 à 6 induit une diminution de l'énergie cinétique calculée avec la base MINI-1 de l'ordre 4.5 10^{-4} u.a. au minimum énergétique. En revanche, l'énergie totale ne converge pas. Le passage de l'ordre 2 à l'ordre 4 améliore la valeur de l'énergie totale de manière uniforme sur tout le profil d'interaction entre le réseau gismondine et une molécule d'eau (**Fig. III.4**), à moyenne distance. Au delà, un écart apparait dans la région de 8 à 12 Å qui indique une déstabilisation supérieure de l'énergie totale calculée avec l'ordre 2. La différence entre les énergies totales calculées avec l'ordre 2 et 4 vaut 47.70 kcal.mole^{-1}. La correction apportée par l'utilisation de l'ordre 6 vaut 9.60 kcal.mole^{-1}.

L	Energie cinétique (u.a.)	Energie totale (u.a.)	U(maille) (kcal.mole^{-1})
2	7103.593935975	-7097.628527782	-30.35
4	7103.593715606	-7097.704565476	-28.01
6	7103.593490907	-7097.719915502	-27.71

Table 3.8: Influence de l'ordre de l'expansion multipolaire (L) sur l'énergie cinétique, l'énergie totale et l'énergie d'interaction calculée entre le réseau de la gismondine et des molécules d'eau adsorbées en base MINI-1. Les valeurs indiquées ont été calculées au minimum énergétique.

Cette convergence plus rapide de l'énergie cinétique s'explique par la faible dépendance de la fonction d'onde et de l'énergie cinétique par rapport à l'interaction entre la cellule de référence et les distributions éloignées. En revanche, l'énergie totale est plus sensible car l'approximation qui est introduite dans l'expansion multipolaire du terme biélectronique n'est pas compensée par un processus identique dans le terme électron-noyau.

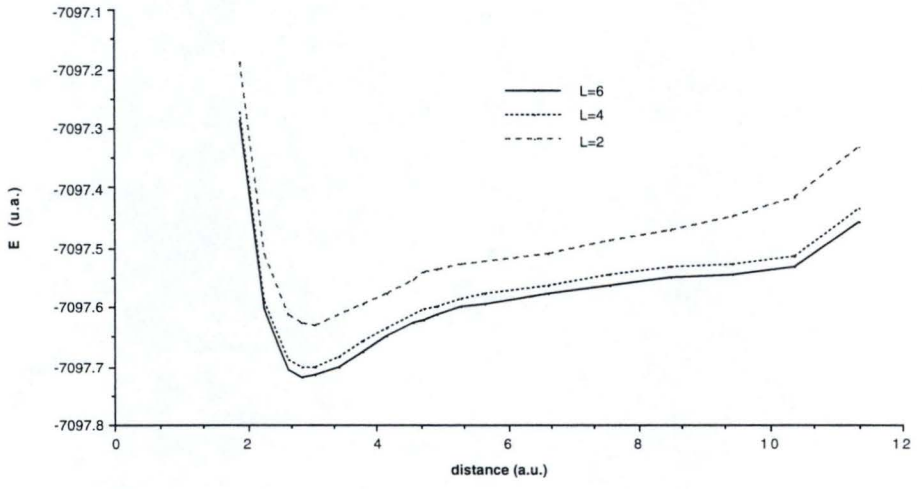


Figure III.4. Energie totale calculée avec la base MINI-1 en fonction de l'ordre de l'expansion multipolaire.

Cette dernière remarque est particulièrement importante et se vérifie avec le calcul de l'énergie d'interaction (**Fig. III.5**). Sur cette figure, l'énergie de l'interaction des molécules d'eau adsorbées par cellule unité de la gismondine est calculée avec l'équation **3.45**. L'énergie d'interaction calculée avec l'ordre 2 de l'expansion multipolaire est supérieure et en désaccord avec les deux ordres supérieurs (L=4,et L=6). La différence vaut 2.34 kcal.mole^{-1} Dans ces derniers cas, la différence est relativement faible (0.30 kcal.mole^{-1}) en regard de l'effort de calcul. Ce dernier est relativement important et est multiplié par un facteur 2.

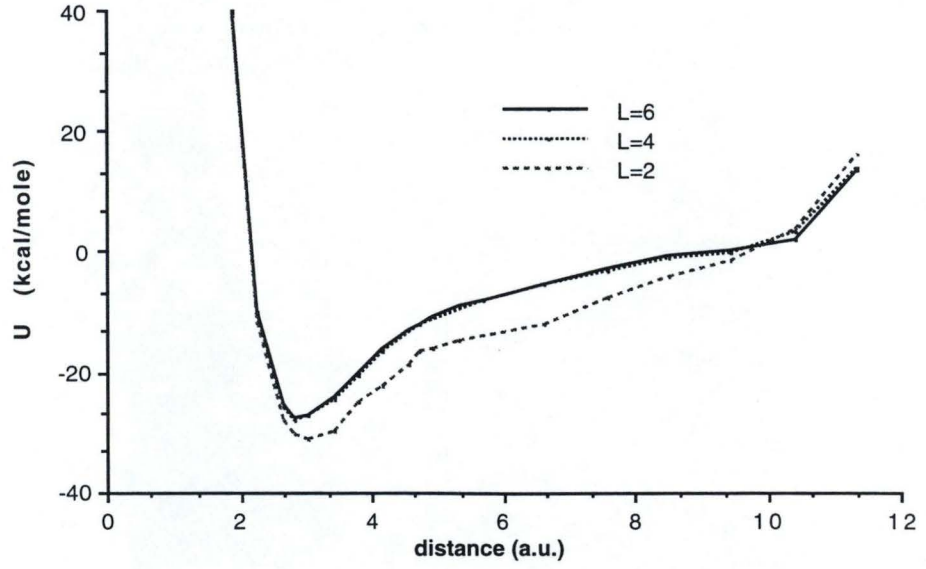


Figure III.5. Energie d'interaction calculée avec la base MINI-1 en fonction de l'ordre de l'expansion multipolaire.

III.6.5 Le seuil de pseudo-recouvrement P_g et P_h pour les sommes sur g et h sur les intégrales d'échange.

Considérons maintenant le cas des paramètres de pseudo-recouvrement $\mathbf{P_g}$ et $\mathbf{P_h}$. La table **3.9** indique clairement que la convergence des énergies cinétique et totale n'est pas obtenue pour une valeur de 10^{-10} de $\mathbf{P_g}$ et $\mathbf{P_h}$. Les écarts observés entre les énergies cinétique calculées avec des valeurs de 10^{-9} et 10^{-10} de $\mathbf{P_g}$ et $\mathbf{P_h}$ valent respectivement 8.96 et 4.05 kcal.mole^{-1}. Les variations enregistrées sur l'énergie totale sont respectivement de 2.19 et 2.18 kcal.mole^{-1}. Une meilleure précision de 10^{-2} kcal.mole^{-1} a pu être obtenue pour des critères plus sévères. Des conditions qui devraient être utilisées avec des bases plus complètes telles que les bases MINI-1 et 6-21G, à savoir 10^{-6} pour le recouvrement sur les intégrales de coulomb, 10^{-7} sur la pénétration des intégrales de coulomb, 10^{-8} sur le recouvrement des intégrales d'échanges, 10^{-6} et 10^{-12} sur le pseudo-recouvrement sur les sommes de réseau des intégrales d'échange.

Toutefois, une amélioration d'un facteur 10 induit un temps de calcul trois fois supérieur. Mais surtout, l'espace mémoire nécessaire pour stocker les informations est multiplié par un facteur 5. Sachant que sous la version de AIX 3.2, un maximum de 2^21 bytes est disponible, à savoir 2,097 gigabytes, nous devons admettre que les deux critères $\mathbf{P_g}$ et $\mathbf{P_h}$ sont très limitatifs. Par conséquent, des critères moins sévères sur le calcul des intégrales sont nécessaires avec les bases plus étendues. C'est pourquoi, nous avons présenté à la table **3.10**

les résultats calculés avec les trois bases STO-3G, MINI-1 et 6-21G avec une séries de critères dont ceux de type I et II conseillés par Dovesi.

Seuil (-log10)	P_g Energie cinétique (u.a.)	P_g Energie totale (u.a.)	P_h Energie cinétique (u.a.)	P_h Energie totale (u.a.)
3	6679.566995014	-6750.92692144	6679.214465213	-6750.957908615
4	6679.576827887	-6750.982053319	6679.231664613	-6751.005323439
5	6679.564694156	-6750.976849605	6679.382661565	-6750.987691038
6	6679.559220595	-6750.977856844	6679.570379532	-6750.974168429
7	6679.604199452	-6750.973310564	6679.611018776	-6750.969680867
8	6679.614618868	-6750.966289869	6679.621710737	-6750.963058924
9	6679.644876567	-6750.954769973	6679.625704477	-6750.951700253
10	6679.659156278	-6750.951272784	6679.632164227	-6750.948221065

Table 3.9 Influence du seuil P_g et P_h sur l'énergie cinétique et l'énergie totale en fonction de l'ordre de l'expansion multipolaire.

Base de fonctions atomiques	Seuils (-log10)	Energie cinétique (u.a.)	Energie totale (u.a.)	Q(H) (e^-)
STO-3G	44446	6679.57037783	-6750.97416575	0.2833
STO-3G	55556	6679.51738384	-6750.99346643	0.2833
STO-3G	555612	6679.57056872	-6750.96792451	0.2832
STO-3G	555712	6679.57157988	-6750.96932026	0.2832
MINI-1	44446	6800.64910924	-6795.71961824	0.4198
MINI-1	55556	6800.54552047	-6795.74432536	0.4199
MINI-1	555612	6800.66736839	-6795.72339889	0.4195
MINI-1	555712	non physique	-	-
6-21G	44446	6828.04674387	-6832.14734337	0.5181
6-21G	55556	non physique	-	-
6-21G	555612	6828.18560570	-6832.145827680	0.5160
6-21G	555712	6828.20528156	-6832.151261679	0.5160

Table 3.10 Energie totale et énergie cinétique calculées avec différentes précisions de calculs des intégrales de coulomb et d'échange avec les bases STO-3G, MINI-1 et 6-21G.

Dans certains cas, des problèmes de convergence surgissent. En effet, dans les sommes sur g et h, des éléments non-diagonaux de la matrice densité sont ignorés. Si ces éléments ne sont pas négligeables, un risque de convergence vers des états non-physiques de faible énergie

surgit. Nous l'avons présenté à la section **III.3.1.**

Cette table **3.10** révèle notamment une augmentation de l'énergie totale de 3.92 kcal.mole^{-1} entre les deux critères de type I et II avec la base minimale STO-3G. Celle-ci diminue lorsque la qualité de la base augmente. Ainsi une déstabilisation de l'énergie totale de l'ordre de 2.37 et 0.95 est calculée respectivement avec les bases MINI-1 et 6-21G.

III.6.6. Interpolation et intégration dans l'espace réciproque.

Rappelons que l'intégration dans l'espace réciproque intervient à chaque étape du processus SCF, afin de reconstruire la matrice de Fock dans l'espace direct, de calculer l'énergie de Fermi, et de calculer des propriétés spécifiques.

En réalité, la technique de Legendre-Fourier est appliquée. Cela signifie que les fonctions et les valeurs propres dépendantes de k sont exprimées en série de Fourier, et les quantités énergétiques sont décrites sous la forme de polynômes de Legendre.

L'énergie de Fermi et l'intégrale **3.31** sont calculées à partir des valeurs propres $\varepsilon(k)$ et des vecteurs propres $C_{pn}(k)$ pour un certain nombre de points d'échantillonnage k_i. Dans les systèmes tridimensionnels, ces points k_i appartiennent au réseau de Monkhorst. Ce dernier est défini par le rapport entre les vecteurs ordinaires du réseau réciproque (b_i) et les facteurs de contraction (s_i) dans la zone de Brillouin. Ce nombre de facteurs de contraction détermine par la même occasion le nombre de points k d'échantillonnage.

Dans les tables **3.11-12**, l'énergie totale, l'énergie cinétique, et la charge nette sur l'atome d'oxygène O_2 et sur le proton sont reprises dans le cas de la base STO-3G et MINI-1. L'écart observé avec les deux bases de fonctions atomiques entre les deux échantillonnages extrêmes de points k est relativement faible, mais est supérieure avec la base STO-3G. Dans ce cas, un écart de 6.14 10^{-3} kcal.mole^{-1} dans l'énergie totale est observé. Pour l'énergie cinétique, une variation de 3.37 10^{-2} kcal.mole^{-1} est obtenue. Les charges atomiques nettes ne varient pas.

Nombre de points k	Energie Totale (u.a.)	Energie cinétique (u.a.)	q(O) (e^-)	q(proton) (e^-)
8	-6750.974165752	6679.570377836	-0.67489	0.28333
10	-6750.974175526	6679.570431738	-0.67489	0.28333
30	-6750.974175546	6679.570431318	-0.67489	0.28333
39	-6750.974175547	6679.570431585	-0.67489	0.28333

Table 3.11 Influence du nombre de points d'échantillonnage k dans la zone irréductible de Brillouin sur l'énergie totale, l'énergie cinétique, et les charges atomiques nettes sur l'atome d'oxygène et d'hydrogène calculées avec la base STO-3G.

Nombre de poins k	Energie Totale (u.a.)	Energie cinétique (u.a.)	q(O) (e^-)	q(proton) (e^-)
8	-6795.719618248	6800.649109245	-0.92373	0.41980
10	-6795.719621346	6800.649130914	-0.92373	0.41980
30	-6795.719617901	6800.647745056	-0.92382	0.41994
39	-6795.719617901	6800.647744896	-0.92382	0.41994

Table 3.12 Influence du nombre de points d'échantillonnage k dans la zone irréductible de Brillouin sur l'énergie totale, l'énergie cinétique, et les charges atomiques nettes sur les atomes d'oxygène et d'hydrogène calculée avec la base MINI-1.

En résumé, le problème de la qualité de l'échantillonnage du réseau de Monkhorst n'est pas prédominant pour les charges de Mulliken, les énergies cinétique et totale par rapport au coût informatique nécessaire pour réaliser le calcul (**Table 3.13**). En revanche, l'énergie d'interaction est particulièrement sensible à l'amélioration du mécanisme d'intégration comme l'illustre parfaitement la figure **III.6.**

Nombre de points k	Temps de calcul (heure)
8	3.3
10	7.3
30	16.6
39	26.1

Table 3.13 Influence de la qualité de l'échantillonnage du réseau de Monkhort sur le temps de calcul réalisé avec la base STO-3G.

Le profil énergétique témoigne d'un accroissement des variations entre les différentes zones d'interaction. Intialement plus répulsive aux courtes distances, l'énergie d'interaction devient plus attractive au minimum énergétique. Aux longues distances, l'énergie d'interaction devient plus rapidement répulsive.

En résumé, un amélioration de la qualité du mécanisme d'intégration induit un accroissement dans la courbure de la surface d'énergie potentielle, avec l'incidence particulière que l'on connait sur l'acte catalytique.

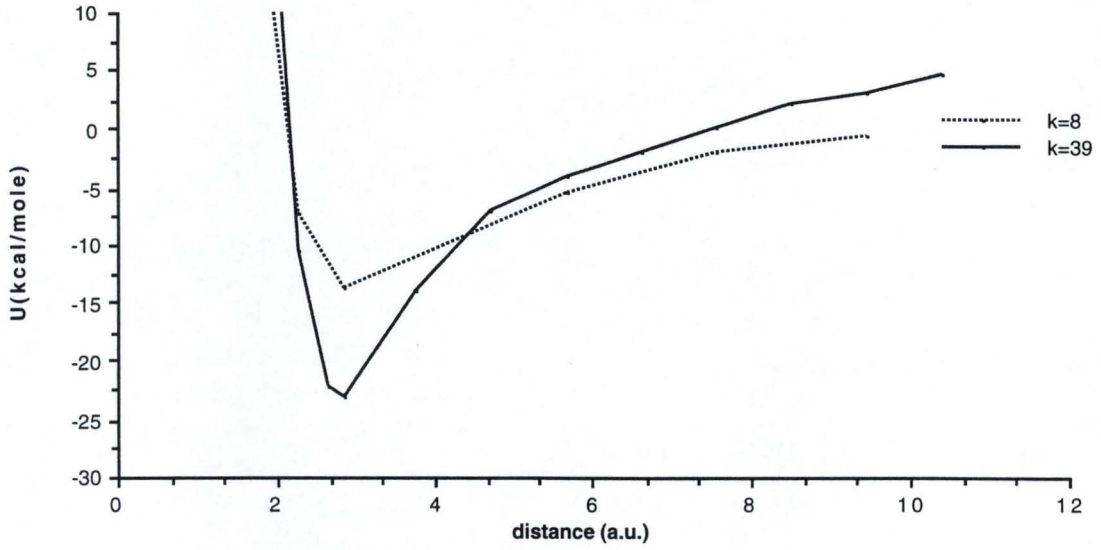


Figure III.6 Influence de la qualité de l'échantillonnage du réseau de Monkhorst sur le calcul de l'énergie d'interaction des molécules d'eau adsorbées dans le réseau de la gismondine.

III.6.7 Conclusion

Au cours de ces dernières sections, nous avons testé l'impact des différentes approximations dans le calcul des intégrales de Coulomb et d'échange, de l'ordre de l'expansion multipolaire et du processus d'intégration sur l'énergie cinétique, l'énergie totale, l'énergie d'interaction, les charges atomiques nettes calculées sur l'atome d'oxygène et le proton. Ainsi, nous avons pu déterminer des seuils acceptables tant du point de vue de la précision sur ces différentes grandeurs examinées que sur les besoins informatiques requis.

Par conséquent, nous avons estimé que le critère II proposé par Dovesi et al., que l'ordre 4 de l'expansion multipolaire et trente points k sont nécessaire afin de déterminer une énergie d'interaction de qualité raisonnable. Désormais, nous tenterons d'appliquer ces différents critères au cours de notre étude.

Finalement, comme la précision dépend aussi de la qualité de la base de fonctions atomiques, nous analyserons son influence dans la description de l'interaction des molécules d'eau adsorbées dans la zéolithe gismondine.

III.7 COMPARAISON ENTRE LES DESCRIPTIONS MOLECULAIRE ET PERIODIQUE DE L'INTERACTION DES MOLECULES ADSORBEES DANS LA ZEOLITHE GISMONDINE.

III.7.1 Introduction.

D'un point de vue pratique, un des objectifs importants des méthodes théoriques est l'étude des forces intermoléculaires. Plus précisément, il s'agit du développement de moyens accessibles pour prédire la nature des interactions intermoléculaires dans des systèmes qui n'ont pas encore été étudiés, des systèmes difficilement accessibles expérimentalement, ou des systèmes trop complexes pour être calculés avec les méthodes théoriques usuelles.

Parmi celles-ci, l'approche ab initio supermoléculaire intervient de plus en plus dans nos connaissances des interactions intermoléculaires. La capacité à échantillonner indistinctement toute région de la surface du potentiel intermoléculaire lui confère un avantage indéniable sur l'expérience. Mais quelle est la valeur exacte de l'énergie d'interaction calculée à ce niveau pour décrire les interactions des molécules d'eau adsorbées dans la gismondine? C'est ce que nous vérifions au cours des sections suivantes.

III.7.2 Calcul de l'énergie d'interaction.

Rappelons que l'approche supermoléculaire induit une énergie d'interaction équivalente aux termes de Coulomb, d'échange-répulsion, et d'induction tels qu'ils sont définis avec le formalisme de perturbation. L'énergie d'interaction doit cependant être corrigée pour l'erreur de superposition de base et de la corrélation électronique.

Malheureusement, la version actuelle du code utilisé pour le traitement Hartree-Fock périodique, à savoir CRYSTAL92, n'inclut pas ces deux corrections. En réalité, ces corrections, et en particulier, la corrélation électronique a été récemment introduite dans la nouvelle version CRYSTAL95 dans le cadre du formalisme de la DFT. Toutefois, comme nous n'avons pas disposé de cette version, nous avons tenté de jauger ces déficiences en évaluant avec l'approche moléculaire leurs contributions respectives.

Rappelons que l'utilisation du formalisme moléculaire pour le calcul de l'énergie d'interaction est réalisé en se référant à l'équation **2.14** avec les différentes bases utilisées au second chapitre. Lorsque le traitement périodique est considéré, l'équation **3.45** est appliquée. Mais cette analyse est restreinte aux bases minimales STO-3G, et MINI-1, et avec les bases STO-3G*, et 6-21G. Cette dernière devrait être considérée comme la référence car elle est la plus complète.

III.7.3 Calcul de la correction de superposition de base.

L'essence même de l'erreur de superposition de base réside dans la nature différemment incomplète de la base de fonctions atomiques pour les substrats isolés ou en interaction. La figure **III.7** reprend le profil énergétique de l'interaction entre la molécule d'eau et le modèle d'ordre 4 de la zéolithe gismondine établi avec la base MINI-1 et la relation **2.14**. A la figure **III.8**, la correction de superposition de base (ε) est calculée en fonction de la distance de séparation entre la molécule d'eau adsorbée et le modèle moléculaire. Cette correction s'exprime comme la somme des erreurs calculées pour chaque fragment. Cette erreur est la différence entre l'énergie calculée respectivement avec la base centrée sur les molécules isolées E(i) et celle des molécules en interaction E(i,(j)).

$$\varepsilon = \sum_i \sum_j (E(i,_{(j)}) - E(i)) \qquad \textbf{3.48}$$

E(i) est l'énergie totale calculée pour une molécule isolée (i) avec la base centrée uniquement sur cette molécule
E(i, (j)) est l'énergie totale calculée pour une molécule isolée (i) mais avec la base centrée sur les deux molécules en interaction (i,j).

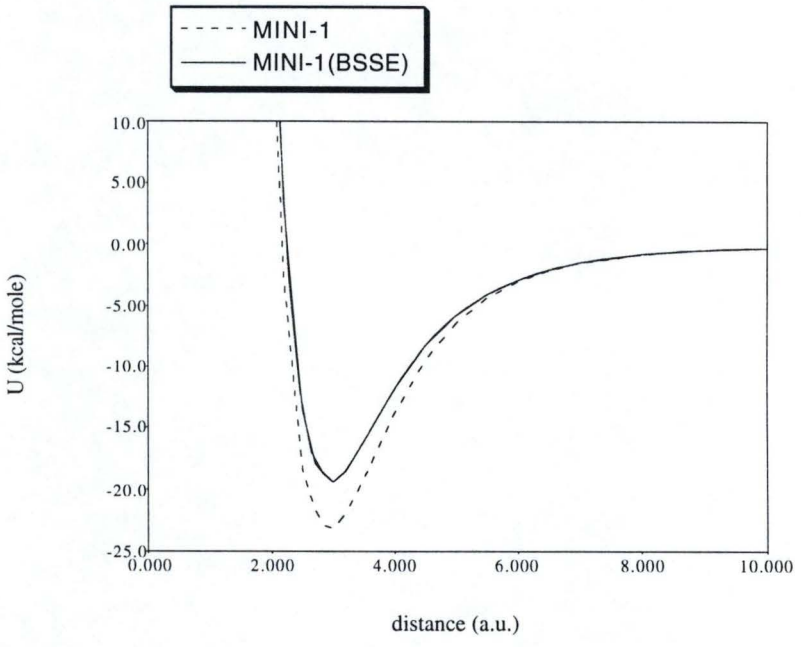


Figure III.7. Profil énergétique de l'interaction de la molécule d'eau adsorbée sur le modèle d'ordre 4 de la zéolithe gismondine calculé avec la base de fonction atomique MINI-1.

Ces deux figures **III.7-8** illustrent parfaitement les aspects particuliers de l'inconsistence de taille des bases. Ainsi, aux grandes distances, les monomères n'interagissent pas. L'erreur est insignifiante. Aux moyennes distances, l'interaction entre les monomères augmente, et la liberté variationnelle permet à chacun d'utiliser la base du partenaire afin de minimiser l'énergie. Il en résulte une énergie totale du dimère surstabilisée et a fortiori une énergie d'interaction supérieure.

La figure **III.8** reprend l'erreur BSSE calculée avec les bases minimales STO-3G, MINI-1, la base double zeta 6-21G et 6-31G et la base double zeta améliorée d'une fonction de polarisation 6-31G*. Comme l'indique cette figure **III.8**, la stabilisation est significative, et prépondérante aux courtes distances d'interaction. En effet, à une distance d'interaction de 3 u.a. l'erreur calculée avec la base MINI-1 vaut 3.70 kcal.mole^{-1}. En deça, l'interaction entre les molécules augmente. La fraction de la base d'un monomère utilisée par son partenaire croît, l'erreur BSSE aussi.

Mais quelle est la valeur réelle de cette correction BSSE? Un large débat autour de la validité ou de la surestimation de la correction est actuellement en vigueur. L'objection principale stipule que l'erreur BSSE ne converge pas avec l'augmentation de la qualité de la base de fonctions[3.21-22]. C'est pourquoi, nous avons comparé la correction BSSE à travers différentes bases de qualité croissante.

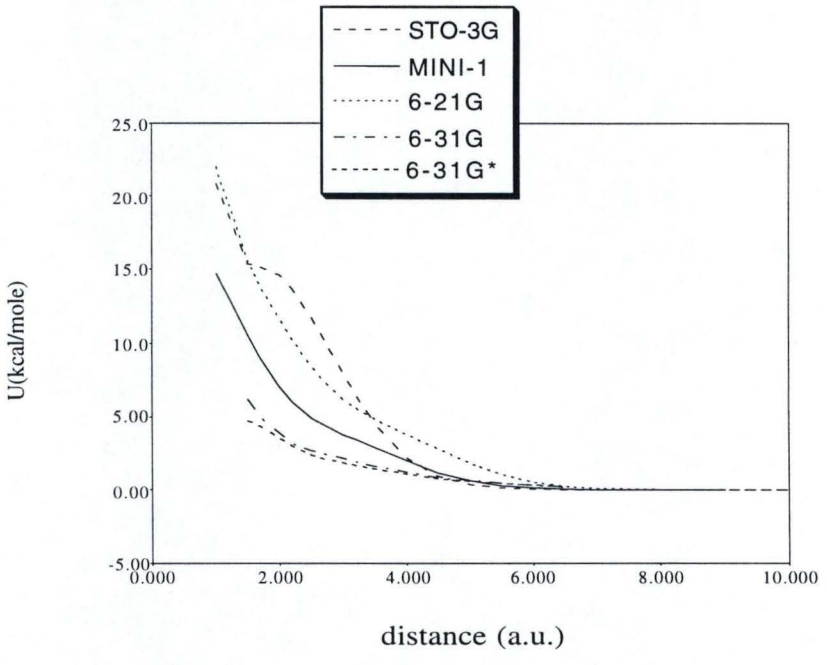


Figure III.8. Influence de la base de fonctions atomiques sur l'erreur de superposition de base calculée pour l'interaction de la molécule d'eau adsorbée sur le modèle de l'ordre 1 de la zéolithe gismondine.

Certains auteurs[3.23-27] se sont opposés à la méthode de Boys et Bernardi car la correction est trop importante avec la base STO-3G. Une surestimation qu'ils ont davantage attribuée à la méthode plutôt qu'à la base. Mais, ils se sont ravisés car la correction BSSE calculée lorsque la corrélation électronique est introduite est encore supérieure. Nos résultats vont dans ce sens, comme nous le verrons ultérieurement. Par conséquent, la méthode de correction de contre-poids sans être parfaite est certainement satisfaisante. En réalité, la base STO-3G présente une erreur nettement supérieure à celle obtenue avec la base MINI-1, à savoir 8.00 kcal.mole^{-1} à une distance d'interaction de 3 u.a.. Le cas de la base 6-21G est aussi particulièrement intéressant. Les résultats obtenus avec cette base étendue suggère une relation entre son comportement ionique important, et l'erreur BSSE. Cette dernière vaut 6.20 kcal.mole^{-1} et est supérieure à celle calculée avec la base MINI-1, mais aussi aux résultats obtenus avec les bases 6-31G et 6-31G*. Dans ce dernier cas, la convergence de l'erreur BSSE est pratiquement obtenue avec respectivement 1.93 et 1.69 kcal.mole^{-1}.

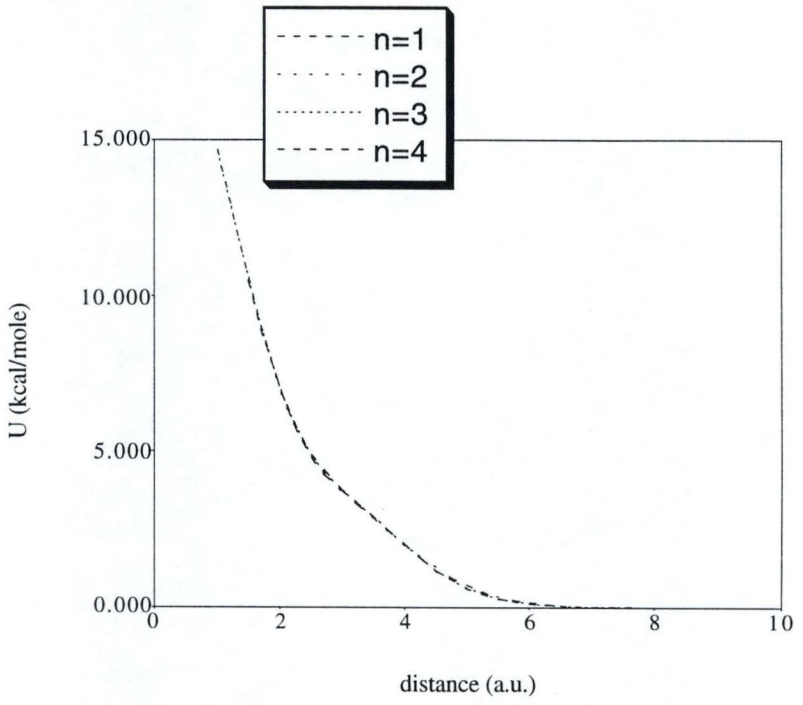


Figure III.9. Influence du modèle de la zéolithe gismondine sur l'erreur de superposition de base calculée en base MINI-1 pour l'interaction de la molécule d'eau adsorbée.

Par la même occasion, le comportement acceptable de la base minimale MINI-1 est mis en exergue. Il confirme que cette base est optimisée entre autre pour réduire l'erreur de superposition de base[3.28]. Nous ajouterons aussi que notre objectif est atteint, à savoir que la convergence de l'erreur BSSE est obtenue, a priori, avec les bases 6-31G et 6-31G*. L'erreur vaut dans ces cas respectivement 1.93 et 1.69 kcal.mole^{-1}.

Nous terminerons ce propos en relevant que l'erreur BSSE est très localisée. Elle ne dépend pratiquement pas de la taille des modèles comme l'indique la figure **III.9**. Cette figure comprend les courbes de l'erreur BSSE calculées en base MINI-1 pour chacun des quatre modèles moléculaires. En réalité, l'énergie d'extention de base varie de 3.72 kcal.mole^{-1} à 3.78 kcal.mole^{-1} respectivement pour l'ordre 1 et 3. Ce qui représente une errreur comprise entre 18.7% et 21.6% sur l'énergie SCF pour l'ordre 3 et 2 respectivement.

Finalement, il est aisé de comprendre que cette erreur est dépendante de la géométrie, et doit, par conséquent, être déterminée à chaque configuration de la surface d'énergie potentielle.

III.7.4 Calcul de la correction de la corrélation électronique.

L'énergie de corrélation est particulièrement importante car elle corrige une approximation de la méthode Hartree-Fock qui n'empêche pas les électrons de spin opposé de partager le même espace. Dans la méthodologie du calcul de la corrélation électronique, l'objectif majeur revient à rechercher le formalisme qui capte la plus grande fraction de la corrélation électronique. Mais ce n'est pas une tâche aisée car cette recherche est freinée par une dépendance à la base de fonctions atomiques.

Contrairement à la correction de superposition de base, pour laquelle un seul formalisme de calcul est utilisé, différentes méthodes sont utilisées pour déterminer cette contribution de la corrélation électronique à l'énergie d'interaction. Parmi celles-ci citons la méthode d'interaction de configuration[**3.29**], l'approche perturbatrice de Möller-Plesset (MP)[**3.30**] et la méthode de Coupled Cluster[**3.31**]. Dans ce qui suit, nous ne présentons pas les énergies calculées avec la méthode d'interaction de configuration car cette méthode n'est pas cohérente en taille. En effet, évaluer l'énergie de corrélation avec des bases minimales et de qualité moyenne est un problème délicat car l'énergie de corrélation calculée à ce niveau est généralement sousestimée.

Afin de concrétiser cette affirmation, la figure **III.10** reprend la correction de corrélation sur l'énergie d'interaction calculée pendant l'adsorption d'une molécule d'eau sur le modèle moléculaire d'ordre 1. Les différentes méthodes CCSD et MP(n) ont été appliquées avec la base minimale MINI-1. Les résultats illustrent clairement les limites des bases minimales. En général, et conceptuellement, la corrélation électronique est une correction négative à l'énergie d'interaction. Or les valeurs calculées avec la base MINI-1 et les méthodes MP3, MP4, et CCSD sont positives. Seule la méthode MP2 induit une correction négative. Précisément, ces corrections de corrélation électroniques varient de 0.45 kcal.mole^{-1} avec le formalisme CCSD à -1.42 kcal.mole^{-1} avec la méthode de perturbation MP2.

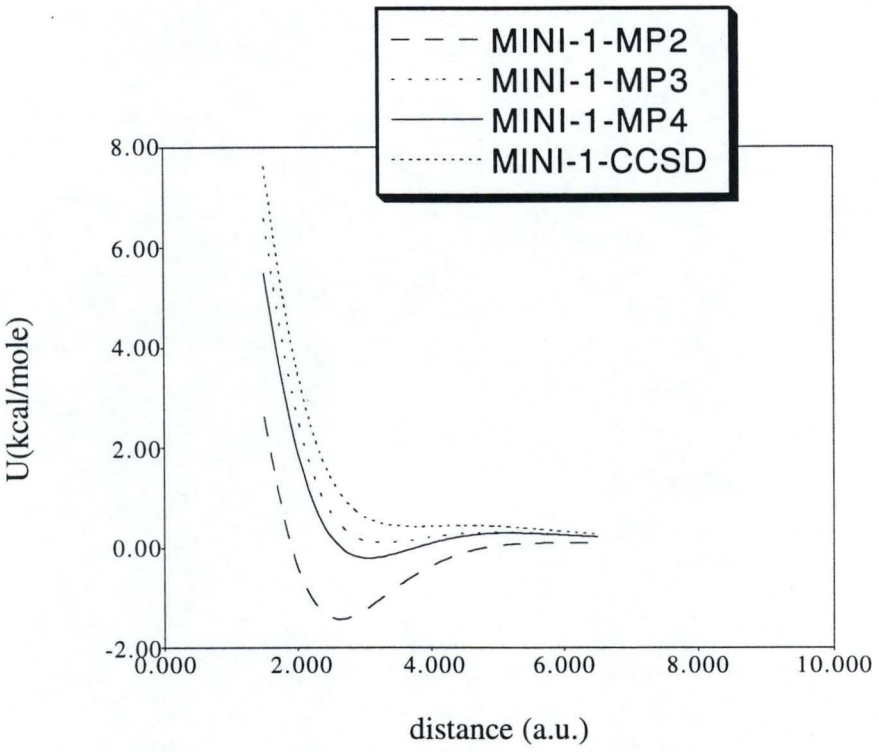


Figure III.10. Erreur de corrélation calculée avec diverses méthodes et la base MINI-1 sur l'énergie d'interaction d'une molécule d'eau adsorbée sur la zéolithe gismondine représentée par le modèle d'ordre 1.

Le passage à une base double zeta de valence du type de la base 6-31G améliore quelque peu les résultats. Ainsi, la figure **III.11** a été élaborée selon un canevas identique à celui appliqué à la figure **III.10** avec la base MINI-1. En réalité, les corrections calculées avec les méthodes MP3, et CCSD sont très faiblement négatives, de l'ordre de -0.13 à -0.26 kcal.mole^{-1}. Les méthodes MP2 et MP4 induisent une correction plus conséquente, avec respectivement -0.92 et -1.16 kcal.mole^{-1}. Avec l'adjonction de fonctions de polarisation dans la base 6-31G*, les corrections de corrélation sont largement plus négatives. La figure **III.12** indique que les corrections de corrélation sont respectivement de -1.77, -2.39, -4.11 et -4.65 kcal.mole^{-1} avec les méthodes CCSD, MP3, MP4 et MP2.

Nous pouvons aussi remarquer que les énergies de corrélation électronique calculée avec la méthode MP2 apparaissent surévaluées en regard des énergies calculées avec la méthode MP4. Cette observation est particulièrement vérifée avec les bases MINI-1 et 6-31G*.

A ce stade de l'étude, nous sommes en mesure de préciser qu'il est nécessaire d'au moins utiliser une base double zeta de valence augmentée par des fonctions de polarisation. Dans le cas contraire, des énergies de corrélation positives ou très faiblement négatives sont obtenues.

Par conséquent, il est certainement vain de vouloir considérer la corrélation électronique avec la base MINI-1 dans le cadre du traitement périodique. Nous ne le ferons pas.

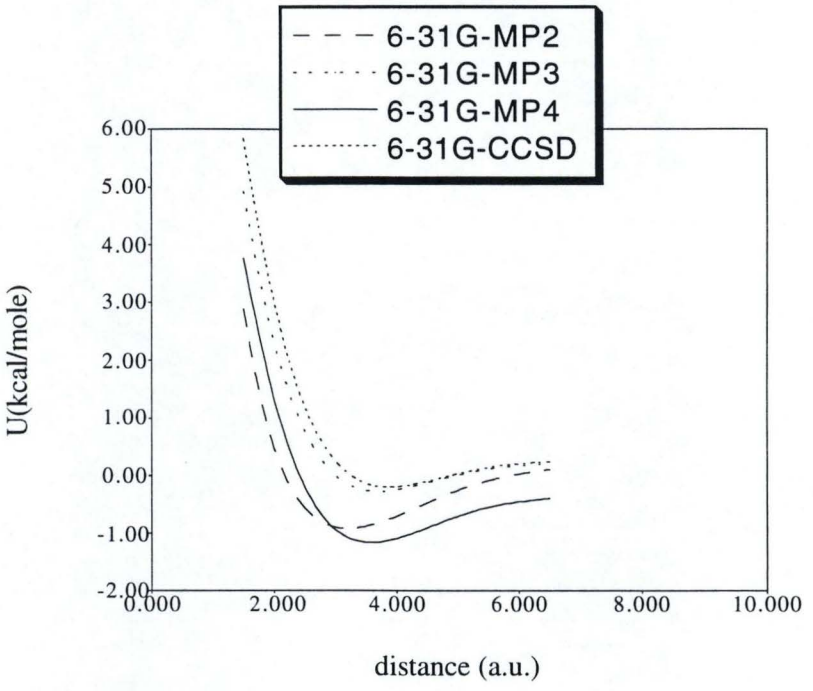


Figure III.11. Erreur de corrélation calculée avec diverses méthodes et la base 6-31G sur l'énergie d'interaction d'une molécule d'eau adsorbée la zéolithe gismondine représentée par le modèle d'ordre 1.

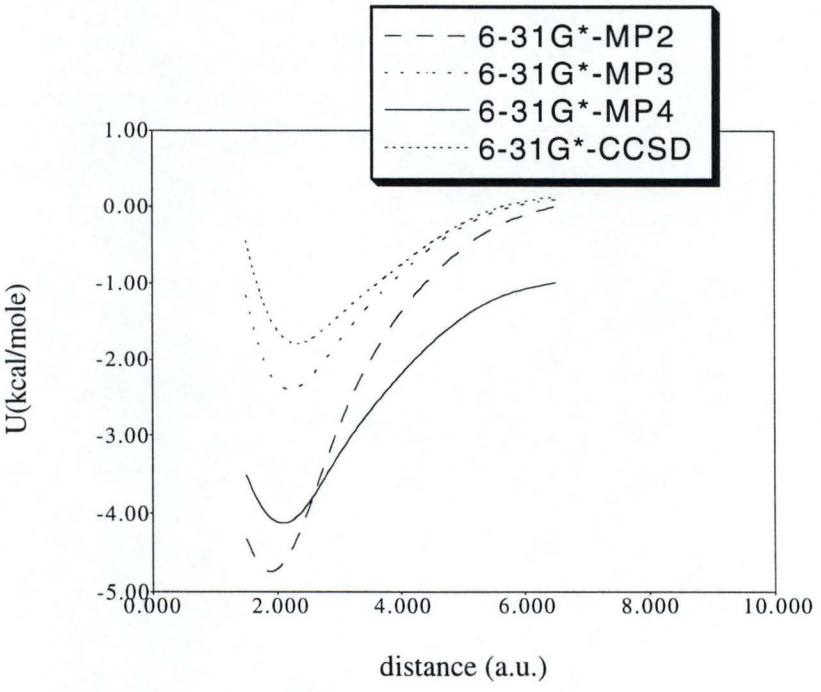


Figure III.12. Erreur de corrélation calculée avec diverses méthodes et la base 6-31G* sur l'énergie d'interaction d'une molécule d'eau adsorbée la zéolithe gismondine représentée par le modèle d'ordre 1.

Finalement, nous terminerons ce propos en précisant que la fraction de correction de la corrélation dans l'énergie d'interaction du modèle d'ordre 1 est relativement faible. En particulier, les énergies d'interaction calculées avec la base 6-31G* sont respectivement de -15.52 kcal.mole^{-1} avec le formalisme SCF, -15.62 kcal.mole^{-1} en CCSD, -15.97 kcal.mole^{-1} en MP3, -15.99 kcal.mole^{-1} en MP4, et -16.72 kcal.mole^{-1} en MP2. Les raisons principales sont probablement la faible extension du modèle et des bases utilisées.

Globalement, cette analyse indique que la correction de la corrélation à l'énergie d'interaction augmente avec la qualité de la base de fonctions atomiques. Par conséquent, il est particulièrement opportun de s'interroger sur la fraction réelle de la corrélation électronique calculée à ce niveau.

Afin d'illustrer notre propos, nous relèverons le cas du dimère $(H_2O)_2$. On estime généralement que l'introduction des fonctions de polarisation permettrait d'estimer jusqu'à 75% de l'énergie de corrélation[**3.32**]. A titre illustratif, la correction de corrélation à l'énergie d'interaction calculée pour le dimère $(H_2O)_2$ avec les bases MINI-1 et 6-31G* est respectivement de 2.4 et 2.7 fois supérieure à celle calculée avec la base STO-3G (**Table 3.10**)[**3.33**]. Avec la base DZ-P de Dunning, l'énergie est 6.5 fois plus grande que la valeur STO-3G. En réalité, les exposants et coefficients de cette base DZ-P ont été optimisés en fonction de la polarisabilité dipolaire. Les valeurs obtenues sont de l'ordre de 0.08 et 0.15. Ce sont des valeurs inférieures à celle utilisées avec les base MINI-1, 6-31G(*), et même 6-311G(*) reportées à la Table **3.11**. Ces valeurs de Dunning sont en réalité relativement proche de celle obtenues par Diercksen et al. [**3.34**] pour les fonctions f de l'oxygène (0.18) et pour les fonctions d de l'hydrogène (0.075) afin de décrire correctement la polarisabilité quadrupolaire.

Base de fonctions atomiques	U(corr)
STO-3G	1.
MINI-1	2.4
6-31G*	2.7
DZ-P	6.5

Table 3.10. Fraction supplémentaire d'énergie de corrélation calculée avec différentes bases de fonctions atomiques par rapport à la valeur calculée en base STO-3G.

Par conséquent, nous pensons, sur base des informations présentées ci-dessus, que les calculs réalisés avec les bases MINI-1, et double zeta de valence 6-21G, avec le modèle d'ordre 1, sous-estiment l'énergie de corrélation d'environ 30% à 40% .

Base de fonctions atomiques	α(H)	α(O)	α(Si)	α(Al)
STO-3G	0.169	0.380	0.161	0.152
MINI-1	0.151	0.372	0.097	0.069
6-21G	0.183	0.374	0.093	0.064
6-31G	0.161	0.270	0.078	0.056
6-31G*	0.161	0.800	0.450	0.325
6-311G	0.103	0.256	0.065	0.041
6-311G*	0.103	1.292	0.450	0.325

Table 3.11. Différents exposants de la dernière fonction atomique centrée sur les atomes d'hydrogène, d'oxygène, de silicium, et d'aluminium en fonction des diverses bases de fonctions utilisées.

III.7. 5 Influence de la taille de la base de fonctions atomiques sur l'énergie d'interaction.

Dans cette section, nous analysons l'influence de taille de la base de fonctions atomiques sur l'énergie d'interaction. Afin d'illustrer parfaitement ce point, les figures **III.13-16** reprennent les énergies d'interaction calculées au niveau SCF, corrigées pour l'erreur de superposition de base et pour la corrélation électronique avec les bases MINI-1, 6-31G, et 6-31G*.

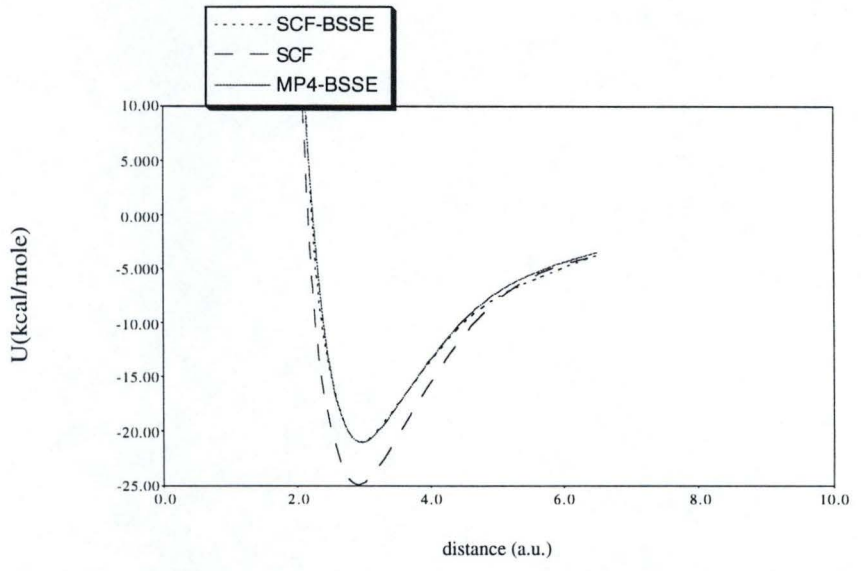


Figure III.13. Energie d'interaction de la molécule d'eau adsorbée sur le modèle de l'ordre 1 de la zéolithe gismondine calculée avec diverses méthodes avec la base de fonctions atomiques MINI-1.

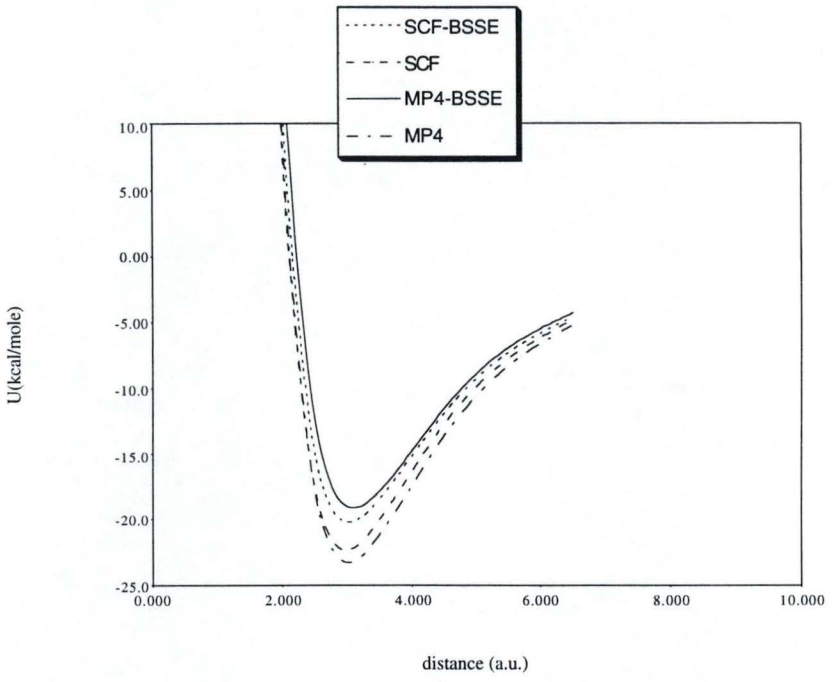


Figure III.14. Energie d'interaction de la molécule d'eau adsorbée sur le modèle de l'ordre 1 de la zéolithe gismondine calculée avec diverses méthodes avec la base de fonctions atomiques 6-31G.

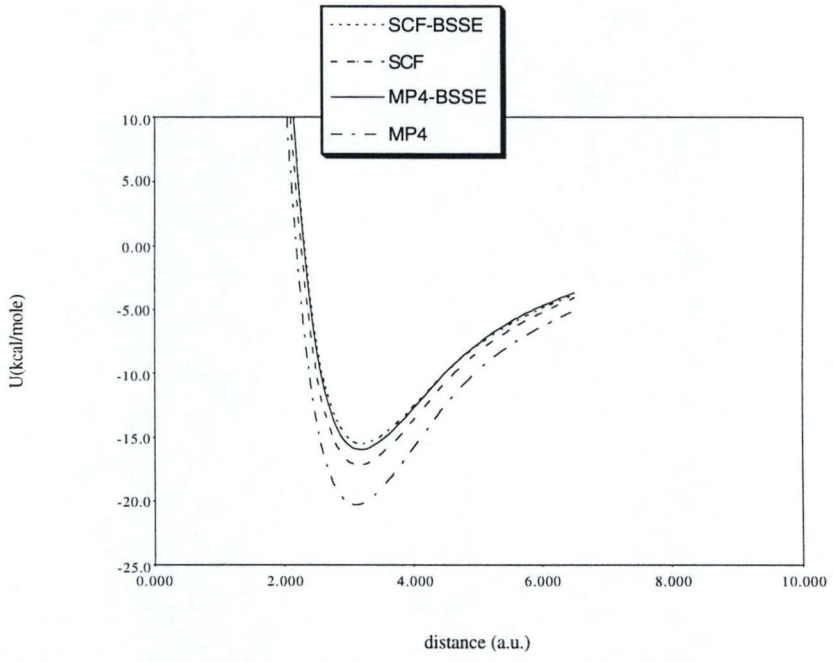


Figure III.15. Energie d'interaction de la molécule d'eau adsorbée sur le modèle de l'ordre 1 de la zéolithe gismondine calculée avec diverses méthodes avec la base de fonctions atomiques 6-31G*.

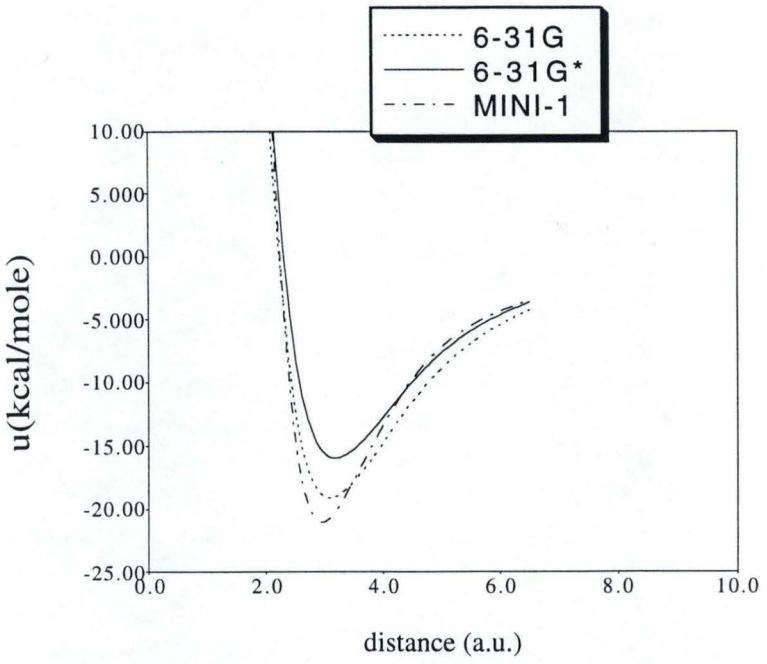


Figure III.16. Energie d'interaction de la molécule d'eau adsorbée sur le modèle de l'ordre 1 de la zéolithe gismondine calculée avec les bases de fonctions atomiques MINI-1, 6-31G et 6-31G*.

En particulier, ces résultats démontrent qu'une base minimale même du type de la base MINI-1 ne pourra jamais décrire correctement l'énergie d'interaction et en particulier, la composante d'induction de l'interaction, à un niveau de base étendue comme le préconisent leur auteurs car elle n'est pas suffisamment flexible, les énergies étant sensiblement supérieures à celles calculées avec les bases 6-31G, et 6-31G*, à savoir, -20.10, -19.00 et -15.99 kcal.mole^{-1}. Par rapport à la base 6-31G*, l'écart est estimé à 25.7%.

Comme la littérature nous apprend que les énergies d'interaction calculée avec la base 6-31G* sont généralement surestimées, en général, de l'ordre de 30% par rapport aux valeurs obtenues avec les bases de Dunning**[3.7]**, nous pouvons raisonnablement estimer que l'erreur sur l'énergie d'interaction calculée avec la base MINI-1 est globalement de l'ordre de 50%. Comme nous l'avions déjà remarqué à la table **2.11** dans le second chapitre, la base MINI-1 témoigne d'un comportement plus ionique.

Précisons que cette remarque est uniquement valable pour le minimum énergétique. La figure **III.16** indique clairement que la base MINI-1 et 6-31G* induisent une description comparable au delà du minimum énergétique, les deux profils ayant une allure comparable. Finalement, au delà de ces variations, comme la base étendue présente davantage de flexibilité, le puits de potentiel est aussi élargi par rapport à celui issu d'une description minimaliste.

III.7. 6 Influence de la taille des modèles sur l'énergie d'interaction.

L'influence de la taille des modèles est illustrée aux figures **III.17-18** avec les calculs réalisés avec la base STO-3G, et MINI-1. Dans le premier cas, les énergies varient de -11.47 kcal.mole^{-1} à -11.73 kcal.mole^{-1} pour les modèles d'ordre 1 et 3 et de -13.08 kcal.mole^{-1} à -15.13 kcal.mole^{-1} avec les modèles d'ordre 2, et 4. Dans le cas de la base MINI-1, les énergies sont respectivement -19.92, -17.25, -20.23 et -19.41 kcal.mole^{-1} pour les quatre modèles.

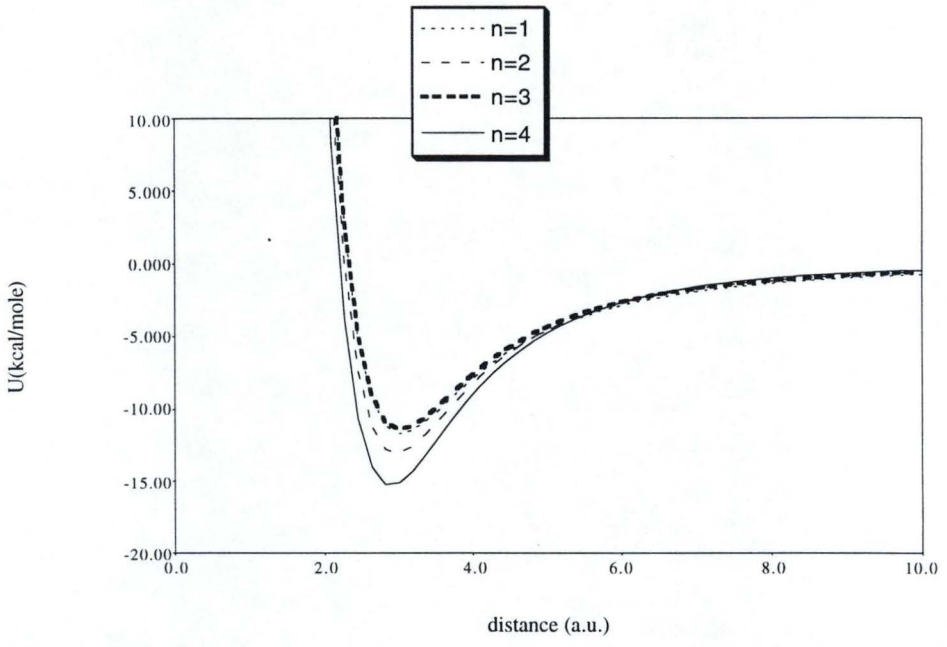


Figure III.17. Energie d'interaction de la molécule d'eau adsorbée sur les quatre modèles de la zéolithe gismondine calculée avec la base de fonctions atomiques STO-3G.

Par conséquent, il ressort de ces résultats que la base STO-3G ne permet pas de décrire correctement l'influence de la taille des modèles moléculaires sur l'adsorption d'une molécule d'eau. En particulier, cette base ne permet pas de décrire correctement la différence entre les modèles d'ordre 1 et 2. Dans un cas, l'interaction entre le modèle d'ordre 2 et la molécule d'eau est supérieure à celle calculée avec le modèle d'ordre 1. Dans l'autre cas, c'est l'inverse qui prévaut. Mais cette dernière situation est en accord avec les résultats calculés avec la base 6-31G jugés de meilleur qualité et présentés à la figure **III.19**.

Cette figure **III.19** reprend les énergies d'interaction calculées avec la base 6-31G. Comme nous ne pouvons pas réaliser des calculs sur les modèles d'ordre 3 et 4 pour des raisons informatiques, l'analyse est limitée aux modèles d'ordre 1 et 2 pour lesquels seule la méthode MP2 a pu être appliquée. Les énergies d'interaction corrigées sont respectivement de

-19.63 et -17.69 kcal.mole^{-1} confirmant par la même occasion que le modèle d'ordre 2 est plus polarisable.

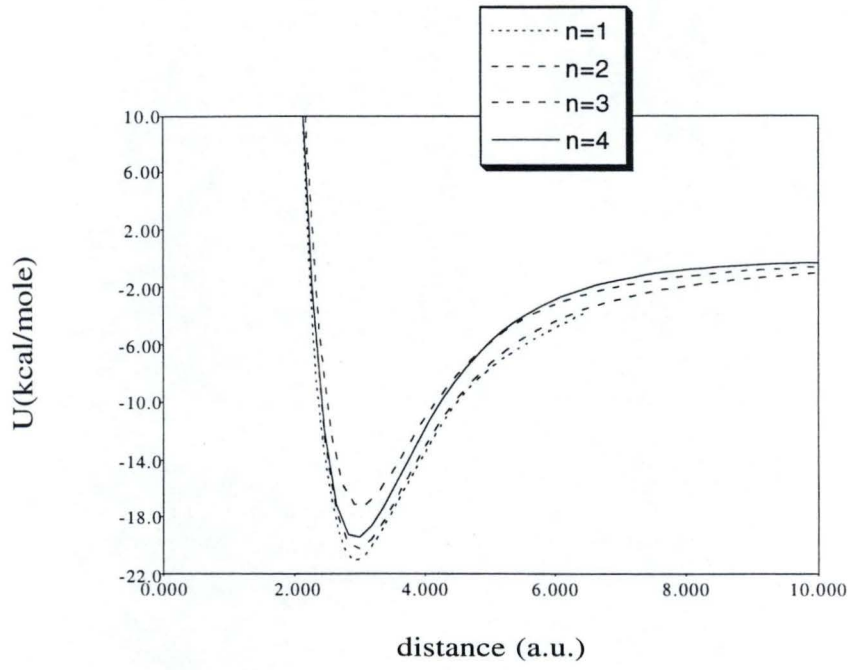


Figure III.18. Energie d'interaction de la molécule d'eau adsorbée sur les quatre modèles de la zéolithe gismondine calculée avec la base de fonctions atomiques MINI-1.

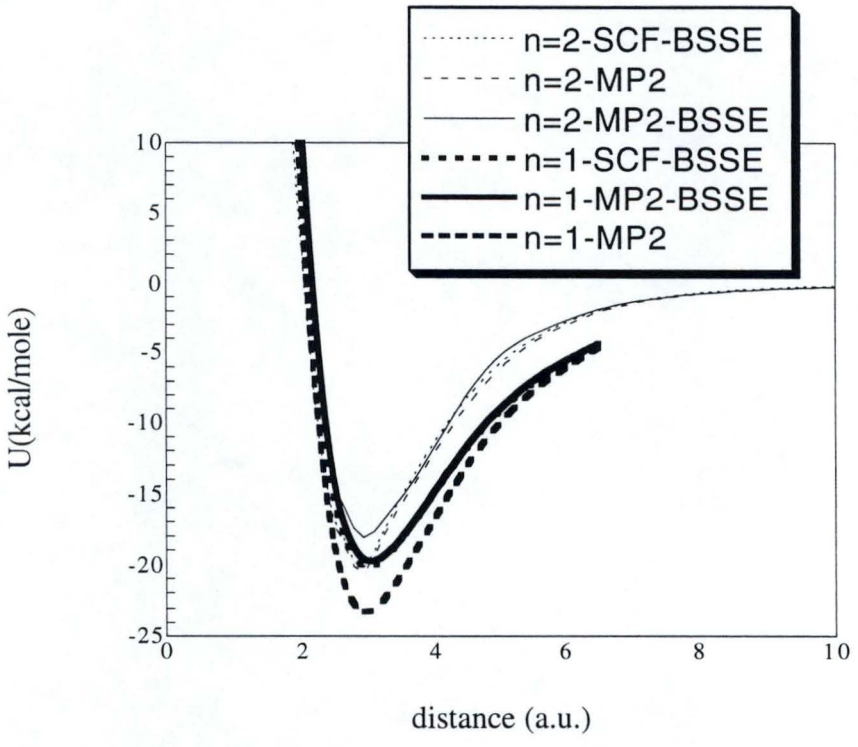


Figure III.19. Energie d'interaction de la molécule d'eau adsorbée sur les deux modèles d'ordre 1 et 2 de la zéolithe gismondine calculée avec la base de fonctions atomiques 6-31G.

Il ressort aussi que l'introduction de la corrélation électronique localise davantage les électrons dans ce modèle le plus polarisable, à savoir le modèle d'ordre 2. Dans ce dernier cas, la correction vaut précisément -2.38 kcal.mole^{-1}, et est nettement supéreure à la valeur calculée avec le modèle d'ordre 1, à savoir -0.92 kcal.mole^{-1}.

Afin de préciser la qualité des énergies calculées, nous comparons les valeurs d'énergies d'interaction à des valeurs de référence à la section suivante.

III.7.7 Comparaison de l'énergie d'interaction calculée avec la méthode Hartree Fock et l'expérience.

L'interaction entre l'eau et une zéolithe a été l'objet d'un grand nombre d'étude[3.35]. Un grand nombre de chercheurs voudrait dériver les paramètres d'interaction zéolithe-eau à un niveau ab initio afin de réaliser des simulations de mécanique et de dynamique moléculaire pour localiser et analyser l'agrégation des molécules d'eau à proximité des sites acides, les sites catalytiques. Cette recherche permettrait d'évaluer l'impact de l'hydratation sur la force du site acide, et sur le processus catalytique. Une autre motivation réside dans la compréhension des mécanismes de diffusion des ions dans les réseaux afin d'en optimiser le processus.

Sauer[3.36] qui est un pionnier dans le domaine a tenté de dériver les paramètres du potentiel d'interaction entre l'eau et la molécule d'ordre 1 (H_6Si_2O). L'énergie d'interaction minimale a été estimée à -6.20 kcal.mole^{-1} avec cette molécule d'ordre 1, et une valeur plus faible, -5.70 kcal.mole^{-1}, a été obtenue avec la molécule d'ordre 2 et la base MINI-1 (**Table 3.16**). Ces valeurs sont en accord satisfaisant avec les chaleurs isostériques d'adsorption de l'eau dans la silicalite, 6.00 kcal.mole^{-1}, et avec les chaleurs d'adsorption déterminées par microcalorimétrie à faible (10.70 kcal.mole^{-1}) et haut taux (3.60 kcal.mole^{-1}) d'adsorption[3.44] (**Table 3.17**). Mais remarquons que pour comparer les résultats théoriques avec l'expérience, il est nécessaire de tenir compte du point d'énergie zéro (ZPE). L'introduction du ΔZPE permet d'atteindre l'enthalpie à 0K ($\Delta H°$). Cette valeur est dans l'absolu inférieure à l'énergie d'interaction. Pour inclure l'effet du ZPE, il est nécessaire de réaliser un calcul de vibration moyenné sur les distances intermoléculaires.

A titre illustratif, mentionnons aussi que l'énergie de liaison du dimère $(H_2O)_2$ calculée par van Duijneveldt et al.[3.50] est estimée à -4.73 kcal.mole^{-1} tandis que la valeur de référence généralement admise vaut -5.40 kcal.mole^{-1}. La répartition énergétique entre la composante électrostatique, d'induction et de dispersion est dans ce cas -11.20, -2.70, et -2.90

kcal.mole^{-1}. Ces résultats corroborent ceux obtenus dans le cas du dimere $(HF)_2$ pour lesquels la composante électrostatique est aussi dominante.

Structure moléculaire	méthode et base de fonctions atomiques	-ΔE (kcal.mole^{-1})	d(O-H) (Å)	réf.
H_3SiOH	3-21G	13.38	1.74	**3.36**
$(HO)_3SiOH$	6-31G*	6.31	1.93	**3.37**
$(HO)_3SiOH$	6-31G**	6.19		**3.38**
$(HO)_3SiOH$	MP2-6-31G**	7.26		**3.39**
$(H_3Si_2)O$	QPEN	6.09		**3.38**
(OH)3SiOHAl(OH)3	STO-3G	16.73	1.45	**3.38**
(OH)3SiOHAl(OH)3	MINI-1	13.86	1.63	**3.39**
H3SiOHAlH3	3-21G	21.75	1.75	**3.36**
H3SiOHAlH3	6-31G*	11.23	1.80	**3.36**
H3SiOHAlH3	DZP	13.38	1.74	**3.40**
H3SiOHAlH3	MP2	17.45		**3.40**
HO(H)AlH2OH	SVP	18.40		**3.41**
Shell-1	DZP	14.81		**3.41**
Shell-1.5, Cs const	DZP	11.23		**3.41**
Shell-1.5	DZP	11.47		**3.41**
Shell-2	DZP	13.14		**3.41**
Shell-2	DZP+ZPE	10.75		**3.41**
HAlO4-shell-2	MP2	17.45		**3.41**
HAlO4-shell-2	MP2+ZPE	14.81		**3.41**

Table 3.16 Energie d'interaction calculée entre des composés zéolithiques et la molécule d'eau.

Méthode	Composé	-ΔH°(303K) (kcal.mole^{-1})	réf.
Chaleur d'immersion	Silice amorphe	5.97	**3.42**
Microcalorimétrie	Silice amorphe	3.58-10.75	**3.43-45**
Chaleur isostérique	Silicalite	5.97	**3.46**
Infra-rouge	ZSM-5	12.19-20.31	**3.47**

Table 3.17 Energie d'interaction mesurée entre des composés zéolithiques et la molécule d'eau.

Dans le cas des zéolithes, l'interaction devrait être supérieure comme l'indiquent les énergies d'interaction mesurées expérimentalement avec la ZSM-5 qui varient entre -12.20 à -20.31 kcal.mole^{-1}**[3.48]**. D'un point de vue théorique, une étude assez ancienne de Gibbs et al.**[3.51]** indique que l'énergie d'interaction vaut -4.80 kcal.mole^{-1} dans une configuration donneur de proton, et de -8.60 kcal/mole en tant qu'accepteur de proton. Ces calculs ont été réalisés avec la base 6-31G. Des énergies calculées avec la base triple zeta améliorée de deux type de fonctions de polarisation au niveau SCF font état de -3.10 et -4.80 kcal.mole^{-1} pour les deux mêmes configurations. L'apport de la corrélation électronique corrige respectivement ces énergies à -4.50 et -6.20 kcal.mole^{-1}**[3.52]**.

Récemment, une énergie d'interaction de -14.80 et -13.10 kcal.mole^{-1} a été calculée avec les modèles d'ordre 1 et 2 et une base double zeta améliorée par des fonctions de type triple zeta sur l'atome d'oxygène. L'apport de la corrélation électronique au niveau MP2 corrige cette dernière valeur à -19.80 kcal.mole^{-1}**[3.53]**.

Finalement, le passage à un modèle d'ordre 3 induit une valeur de -17.40 kcal.mole^{-1} avec le traitement MP2. Comme la correction de l'énergie de vibration rédisuelle a été estimée à 2.60 kcal.mole^{-1}, une énergie de bonne qualité d'un point de vue méthodologique de l'ordre de -14.80 kcal.mole^{-1} a été calculée. Cette énergie est de l'ordre des valeurs obtenues expérimentalement avec la ZSM-5**[3.49]**.

En ce qui concerne nos travaux, les informations expérimentales dont nous disposons pour la zéolithe gismondine font état d'énergie d'interaction qui varient entre -15.20 et -23.20 kcal.mole^{-1}**[3.54]**. Ces énergies correspondent aux processus d'adsorption de molécules d'eau dans une zéolithe dont le complexe eau-zéolithe est déjà constitué. Ces valeurs sont globalement vérifiées avec les calculs réalisés dans ce travail avec le modèle d'ordre 1 et les bases MINI-1 (**Fig. III.13**), 6-31G (**Fig. III.14**) et 6-31G* (**Fig. III.15**). C'est le seul modèle avec lequel il nous a été possible d'appliquer la méthodologie complète de la détermination des forces de Van der Waals.

Base de fonctions atomiques	HF (kcal.mole^{-1})	HF-BSSE (kcal.mole^{-1})	MP4 (kcal.mole^{-1})	MP4-BSSE (kcal.mole^{-1})
MINI-1	-23.31	-19.92	-	-20.10
6-31G	-21.83	-19.90	-22.92	-19.00
6-31G*	-17.21	-15.53	-20.22	-15.99

Table 3.18 Energie d'interaction calculée au minimum du profil énergétique de l'adsorption de la molécule d'eau sur le modèle d'ordre 1.

III.7.8 Comparaison avec des composantes classiques de l'énergie d'interaction.

Comme les énergies de coulomb et d'induction représentent des fractions importantes de l'énergie d'interaction, il est raisonnable de vérifier la qualité des bases de fonctions atomiques sur l'expansion multipolaire. En particulier, nous recherchons la convergence des valeurs de moment dipolaire et quadrupolaire en fonction de la taille des modèles et de la base de fonctions atomiques car nous ne disposons pas de valeur calculée à la limite Hartree-Fock ni même des valeurs expérimentales.

Les résultats repris aux tables **3.19** et **3.20** indiquent que le modèle d'ordre 1 a un moment dipolaire de 7.68 Debye avec la base minimale STO-3G. Le passage à une base double zeta de valence comme la base 6-31G induit une augmentation substantielle de ce dernier, à savoir 0.12 Debye tandis que l'apport de fonctions de polarisation sur les atomes d'oxygène et tétraèdriques diminue cette dernière valeur de 0.37 Debye. Un second ensemble de fonctions sur les atomes d'hydrogène réduit encore le moment dipolaire à 7.30 Debye. En revanche, avec le modèle d'ordre 4, l'apport des fonctions de polarisation sur les atomes d'oxygène et tétraèdriques augmente la valeur du moment dipolaire de l'ordre de 0.1 Debye tant avec la base 6-31G* que 6-311G*.

Base	μ(n=1) (Debye)	μ(n=2) (Debye)	μ(n=3) (Debye)	μ(n=4) (Debye)
STO-3G	7.68	7.54	6.65	5.44
Mini-1	7.47	7.45	7.11	5.75
STO-3G*	7.78	7.49	6.50	5.74
6-21G	7.72	7.71	5.94	5.85
6-31G	7.80	8.04	6.71	5.81
6-31G*	7.31	7.45	6.24	5.92
6-31G**	7.30	7.35	6.20	5.84
6-311G	7.94	8.01	5.76	5.94
6-311G*	7.49	7.55	6.18	6.03
6-311G**	7.43	7.50	6.08	5.82

Table 3.19 Moment dipolaire calculé en fonction de la taille de la base de fonctions atomiques et de la taille du modèle.

Si l'on observe à présent le moment quadrupolaire (**Table 3.20**), une grande variation dans les valeurs est observée en fonction de la taille des modèles mais aussi en fonction de la qualité des bases de fonctions atomiques. Prenons le premier point, et constatons que l'écart observé entre les valeurs calculées avec les modèles d'ordre 3 et 4 est initalement de 38.94

Debye.Å avec la base STO-3G. Mais comme la qualité de la base de fonctions atomiques augmente, cette disparité s'amoindrit, par exemple, d'un facteur 10, avec la base 6-31G**.

Base	θ(n=1) (Debye-Å)	θ(n=2) (Debye-Å)	θ(n=3) (Debye-Å)	θ(n=4) (Debye-Å)
STO-3G	-44.23	-76.66	-100.15	-139.09
MINI-1	-43.83	-72.02	-96.23	-126.63
STO-3G*	-57.14	-86.82	-129.41	-147.37
6-21G	-49.74	-83.49	-117.16	-125.74
6-31G	-49.42	-85.79	-118.43	-121.09
6-31G*	-49.02	-79.55	-113.37	-117.62
6-31G**	-48.74	-79.31	-112.77	-116.87
6-311G	-49.63	-85.81	-118.18	-121.75
6-311G*	-49.66	-81.36	-114.61	-118.88
6-311G**	-49.24	-80.85	-114.03	-117.83

Table 3.20 Moment quadrupolaire calculé en fonction de la taille de la base de fonctions atomiques et de la taille du modèle.

En réalité, les bases split valence induisent déjà une bonne correction du moment quadrupolaire mais l'apport des fonctions de polarisations se révèlent particulièrement important car les valeurs des moments sont davantage diminuées. L'apport des fonctions de polarisations sur les atomes d'oxygène et tétraèdriques réduit la valeur du moment quadrupolaire de 5.06 et 3.47 Debye.Å avec respectivement les modèles d'ordre 3 et 4. L'impact des fonctions de polarisation sur les atomes d'hydrogène est plus faible avec 0.60 et 0.76 Debye.Å dans les deux cas. Nous terminons ce propos en mentionnant que ces constatations sont aussi vérifiées avec la base 6-311G, les valeurs étant très légèrement supérieures à celles calculées avec la base 6-31G* et 6-311G**.

Finalement, ces différents résultats indiquent que l'interaction électrostatique est décrite d'une manière satisfaisante. Une base de valence augmentée des fonctions de polarisations et capable de décrire correctement la structure électronique de chaque atome dans la molécule pourra obtenir la plus grande fraction des contributions dominantes dans les multipôles.

Rappelons qu'il est généralement admis que l'énergie de corrélation peut s'exprimer, en première approximation, comme un développement en série dont le premier terme est assimilé à l'énergie de dispersion. Ce dernier est inversément proportionnel à la sixième puissance de la distance et dépend du produit des polarisabilités. Les autres termes sont liés respectivement au produit de la polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité, au produit des hyperpolarisabilités, etc.

Nous avons par conséquent analysé avec une certaine curiosité la polarisabilité calculée par atome tétraèdrique contenu dans les différents modèles d'ordre 1 à 4 avec la méthode CPHF. Ces résultats sont repris à la table **3.21** et indiquent assez normalement que plus la base est étendue, plus la polarisabilité calculée pour un même modèle augmente.

La polarisabilité est très sensible à la qualité de la base de fonctions atomiques. Dans une certaine mesure, les résultats de polarisabilité reflètent parfaitement la qualité de l'extension des bases. Ainsi, les bases minimales induisent des valeurs assez faibles tandis que les bases composées notamment de fonctions de polarisation améliorent la qualité de la polarisabilité en fonction du type de modèle.

Plus précisément, prenons le cas du modèle d'ordre 1, la polarisabilité varie de 13.070 à 13.663 u.a. avec les bases STO-3G et MINI-1. L'utilisation des bases double zeta de valence augmente ces valeurs à 24.935 u.a. avec la base 6-31G. L'introduction des fonctions de polarisation sur les atomes d'hydrogène augmente la polarisabilité de 0.552 u.a. pour le modèle d'ordre 1 et de 2.611 u.a. avec le modèle d'ordre 3. Parallèlement, l'introduction de fonctions de polarisation sur les atomes d'oxygène et tétraèdriques augmente la polarisabilité de 3.548 u.a. avec le modèle d'ordre 2. Un raisonnement identique peut être tenu avec la base 6-311G. En réalité, les faibles valeurs calculées avec les bases minimales s'expliquent car la région qui influence le plus la polarisation est la région extrême de la fonction d'onde.

Base	α(n=1) (u.a.)	α(n=2) (u.a.)	α(n=3) (u.a.)	α(n=4) (u.a.)
STO-3G	13.070	41.126	10.788	45.992
MINI-1	13.663	42.961	11.904	46.976
STO-3G*	19.457	46.123	14.235	46.893
6-21G	23.705	48.536	16.520	47.721
6-31G	24.752	49.738	17.192	-
6-31G*	24.935	53.286	17.170	-
6-31G**	25.304	53.542	19.803	-
6-311G	27.918	51.840	18.803	-
6-311G*	27.775	54.364	18.638	-
6-311G**	28.602	54.966	19.876	-

Table 3.21 Polarisabilité calculée en méthode CPHF par atome tétraèdrique T en fonction de la taille de la base de fonctions atomiques et de la taille du modèle.

d'ordre 2 et 4, confirmant par la même occasion les différents raisonnements présentés dans ce travail. Plus précisément, la différence entre la polarisabilité calculée par atome tétraèdrique avec les deux types de modèles diminue en fonction de la qualité de la base. Avec les bases minimales, la polarisabilité calculée pour les modèles d'ordre 2 et 4 vaut le triple de celle déterminée pour les modèles d'ordre 1 et 3. Avec les bases double zeta, la polarisabilité des premiers modèles représente le double de celle obtenue avec le second type de modèle.

Cette analyse est particulièrement intéressante car elle indique que la convergence de la polarisabilité par atome tétraèdrique peut être raisonnablement atteinte en fonction de la taille de modèle de même type.

III.7.9 Conclusion

En conclusion, nous avons vu que les énergies d'interaction calculées entre des molécules modèles de la zéolithe gismondine et une molécule d'eau sont de l'ordre des valeurs observées expérimentalement.

Sur bases des informations dont nous disposons, l'erreur sur l'énergie d'interaction calculée avec la base MINI-1 est de l'ordre de 50% par rapport à l'énergie d'interaction calculée avec les bases de Dunning. Cette variation se traduit notamment par un comportement plus ionique qui induit une énergie d'interaction supérieure et un puits de potentiel moins élargi par rapport aux résultats obtenus avec la base 6-31G*.

Finalement, précisons que l'analyse moléculaire souffre de trois anomalies. Premièrement, les atomes d'hydrogène terminaux ne permettent pas de simuler les atomes tetraédriques qu'ils sont sensés simuler. Deuxièmement, l'énergie de dispersion est faiblement approchée car les bases couramment utilisées sont trop peu étendues. Troisièmement, la contribution de l'énergie électrostatique calculée est trop faible car les forces électrostatiques de longues portées sont ignorées.

Dans la section suivante, nous corrigeons la troisième déficience par l'utilisation du traitement périodique Hartree-Fock. Comme la structure de la zéolithe analysée à ce niveau, est périodique, la problématique des atomes terminaux n'est plus de mise et la première approximation énoncée est corrigée.

III.8 INFLUENCE DU TRAITEMENT PERIODIQUE DANS L'ANALYSE DES PROPRIETES DE LA ZEOLITHE GISMONDINE.

III.8.1 Introduction

Comme nous venons de le mentionner, l'analyse de l'efficacité du traitement périodique à analyser les propriétés des zéolithes est particulièrement motivante car deux problématiques majeures du traitement théoriques sont ainsi corrigées.

L'avènement d'ordinateurs plus puissants permet, en effet, d'utiliser des méthodes théoriques plus élaborées et de solutionner certaines approximations qui freinaient l'analyse de systèmes aussi complexes que les zéolithes depuis quelques années.

Afin d'en vérifier l'impact réel, nous avons comparé les représentations moléculaire et périodique de l'interaction entre la zéolithe gismondine et d'une molécule d'eau à différent niveaux, à savoir l'acidité, la densité électronique, et l'énergie d'interaction.

III.8.2 Influence du traitement périodique sur l'acidité.

Dans cette analyse préliminaire, nous comparons les charges atomiques nettes calculées avec l'analyse de population de Mulliken sur l'atome d'oxygène O_2 en interaction avec un proton fixé à 0.975Å dans le plan Si_1-O_2-Al_3 (**Fig. III.2**). Tous les calculs ont été réalisés avec la base STO-3G. Les résultats repris à la table **3.22** confirment les conclusions énoncées dans le second chapitre.

L'introduction du traitement périodique et implicitement des forces à longue portée induit une augmentation importante de l'ionicité dans les liaisons. Les modèles moléculaires induisent une charge atomique nette de l'ordre de -0.546e^- sur l'atome d'oxygène et de 0.275e^- sur le proton. L'extension de la taille des modèles de 10 à 34 atomes accroit la charge respectivement de 0.035e^- sur l'oxygène et la diminue de 0.010e^- sur le proton. L'apport des forces à longue portée justifie un accroissement majeur de la densité électronique sur l'atome d'oxygène de 0.201e^- et une réduction substantielle de 0.018e^- sur le proton. Par conséquent, le proton devient plus labile. En effet, nous avons indiqué dans le second chapitre la relation directe entre la charge atomique nette et l'énergie de déprotonation. L'idéal aurait été de le confirmer par une analyse plus détaillée de l'affinité protonique. Mais l'affinité protonique ne peut être calculée dans l'approche périodique car le calcul sur l'anion n'est pas permis. Comme nous en avons présenté une analyse détaillée, nous allons désormais, focaliser notre attention sur l'interaction entre la gismondine et une molécule d'eau.

Nous concluons cette section en indiquant que les résultats de la table **3.22** suggère que la taille de 50 atomes proposé par Brand et al.**[3.55]** serait trop optimiste. Au vu des différences observées, nous doutons que des modèles de cette taille de la gismondine apporte la convergence des propriétés. L'introduction du formalisme Hartree-Fock nous apparait parfaitement justifé.

Mais il est clair qu'une conclusion ne peut se fonder sur un seul fait. Dès lors, dans la section suivante, l'analyse des deux approches moléculaire et périodique comprend l'impact des bases de fonctions atomiques sur la densité électronique et sur l'énergie d'interaction.

Méthode Hartree-Fock	Modèle	q(O) (e^-)	q(H) (e^-)
Moléculaire	1	-0.511	0.265
Moléculaire	2	-0.542	0.262
Moléculaire	3	-0.540	0.258
Moléculaire	4	-0.546	0.275
Périodique	réseau	-0.747	0.293

Table 3.22. Charges nettes calculées en base STO-3G avec les différentes méthodes et modèles sur l'atome d'oxygène et le proton.

III.8.3 Influence du traitement périodique sur l'interaction entre la gismondine et une molécule d'eau.

a. Densité électronique

Cette étude avec le traitement périodique est particulièrement motivante car un grand nombre de chercheurs doutent encore de son efficacité mais surtout de sa nécessité. Ainsi Sauer**[3.56]** a récemment réalisé un calcul sur la sodalite dans des approches périodique et moléculaire. Une légère variation de la densité électronique est observée sur l'atome d'oxygène avec respectivement, -1.110e^- et -1.130e^-. van Teunissen et al.**[3.57]** ont obtenu des valeurs de charge nette calculée avec la base STO-3G sur l'atome de silicium, oxygène, aluminium et hydrogène de 1.443e^-, -0.534e^-, 1.212e^- et 0.213e^- dans le traitement périodique et de 1.449e^-, -0.532e^-, 1.224e^-, et 0.215e^- avec le traitement moléculaire appliqué à la zéolithe H-chabazite. Aussi ces auteurs concluent sur l'impossibilité de discerner le rôle des forces à longue portée dans l'analyse de la densité électronique des zéolithes.

Comme l'interaction entre la molécule d'eau et le réseau zéolithique est un processus dynamique et pas statique, nous avons visionné la variation induite par deux bases de fonctions atomiques dans la représentation électronique des atomes impliqués dans l'approche d'une

molécule d'eau pour une configuration accepteur de proton (**Fig. III.2**). La molécule d'eau est dans le plan Si-OH-Al et glisse le long de l'axe bissecteur de l'angle Si-OH-Al. Les deux bases de fonction atomique sont la base MINI-1 et 6-21G. La première a été utilisée car cette base est réputée pour calculer des énergies d'interaction de qualité double zeta. La seconde est l'unique base double zeta de valence que nous avons pu considérer car le coût informatique des calculs périodiques est trop important dans certains cas.

A titre illustratif, un calcul avec la base STO-3G requièrt 275 mégabytes de mémoire disponible sur disque (**Table 3.23**). L'utilisation de la base MINI-1 quadruple cet espace (**Table 3.24**). Un facteur multiplicatif de 6 à 7 doit être appliqué avec la base 6-21G (**Table 3.25**). Une limite physique de 1.8 gigabyte est ainsi obtenue. Dans ce dernier cas, et à titre de comparaison, un calcul avec la molécule d'ordre 4 dans l'approche moléculaire requiert un espace mémoire 34 fois inférieur et un temps de calcul 22 fois plus faible.

Modèle	Méthode	Nombre d'orbitales atomiques	Temps de calcul (minutes)	Espace mémoire (mégabytes)
n=1	HF-STO-3G	30	0.5	5
n=2	HF-STO-3G	59	2.0	9
n=3	HF-STO-3G	78	3.0	9
n=4	HF-STO-3G	138	15.0	22
réseau	PHF-STO-3G	308	60.0	275

Table 3.23. Influence de la taille du modèle et de la méthode sur le temps de calcul et l'espace mémoire nécessaire pour stocker les informations avec la base STO-3G.

Modèle	Méthode	Nombre d'orbitales atomiques	Temps de calcul (minutes)	Espace mémoire (mégabytes)
n=1	HF-MINI-1	30	0.25	5
n=2	HF-MINI-1	59	6.0	9
n=3	HF-MINI-1	78	3.0	9
n=4	HF-MINI-1	138	20.0	24
réseau	PHF-MINI-1	308	395.0	1100

Table 3.24. Influence de la taille du modèle et de la méthode sur le temps de calcul et l'espace disque nécessaire pour stocker les informations avec la base MINI-1.

Modèle	Méthode	Nombre d'orbitales atomiques	Temps de calcul (minutes)	Espace mémoire (mégabytes)
n=1	HF-6-21G	62	1.5	9
n=2	HF-6-21G	78	3.0	15
n=3	HF-6-21G	140	8.0	22
n=4	HF-6-21G	235	30.0.	53
réseau	PHF-6-21G	504	660.0	1800

Table 3.25. Influence de la taille du modèle et de la méthode sur le temps de calcul et l'espace disque nécessaire pour stocker les informations avec la base 6-21G.

Comme nous l'avons indiqué dans la section **3.4,** les seuils sont de 10^{-5} sur le recouvrement de Coulomb (Sc), la pénétration de Coulomb (tM), et le recouvrement d'échange (Sex). Pour les termes de pseudorecouvrement d'échange Pg et Ph, une tolérance de 10^{-6} et 10^{-12} a été utilisée. La convergence SCF est obtenue lorsque la différence entre les valeurs propres et l'énergie totale entre deux cycles consécutifs est inférieure à 10^{-8} u.a.

Les différentes figures **III.20-23** reprennent la variation de la densité électronique calculée avec la base de fonctions atomiques MINI-1 sur l'atome d'oxygène O_2 (**Fig. III.20**), sur l'atome d'hydrogène (**Fig. III.21**), sur l'atome de silicium T1 (**Fig. III.22**) et sur l'atome d'aluminium T3 (**Fig. III.23**).

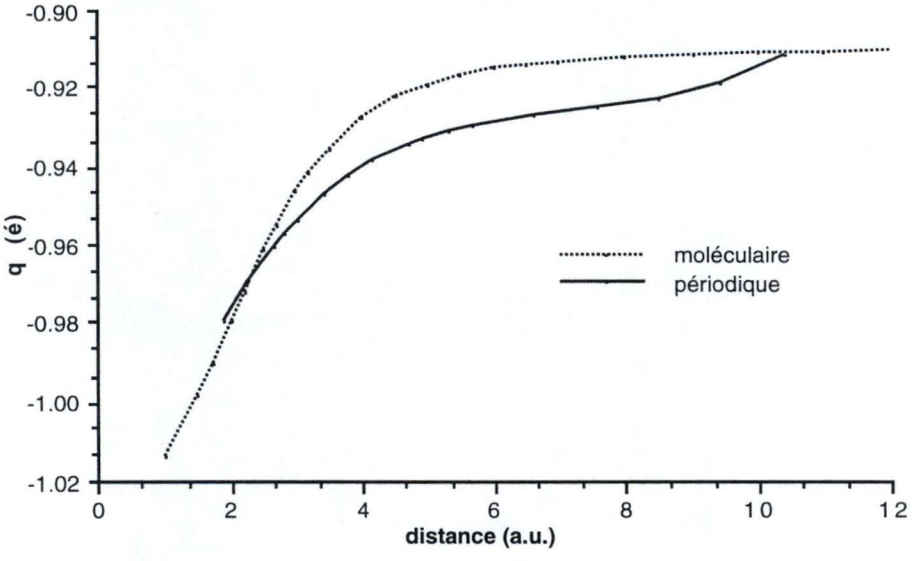


Figure III.20 Variation de la charge nette calculée sur l'atome d'oxygène O2 du modèle moléculaire d'ordre 4 et du réseau périodique de la gismondine avec la base MINI-1 en fonction de la distance d'interaction avec une molécule d'eau (**Fig. III.2**).

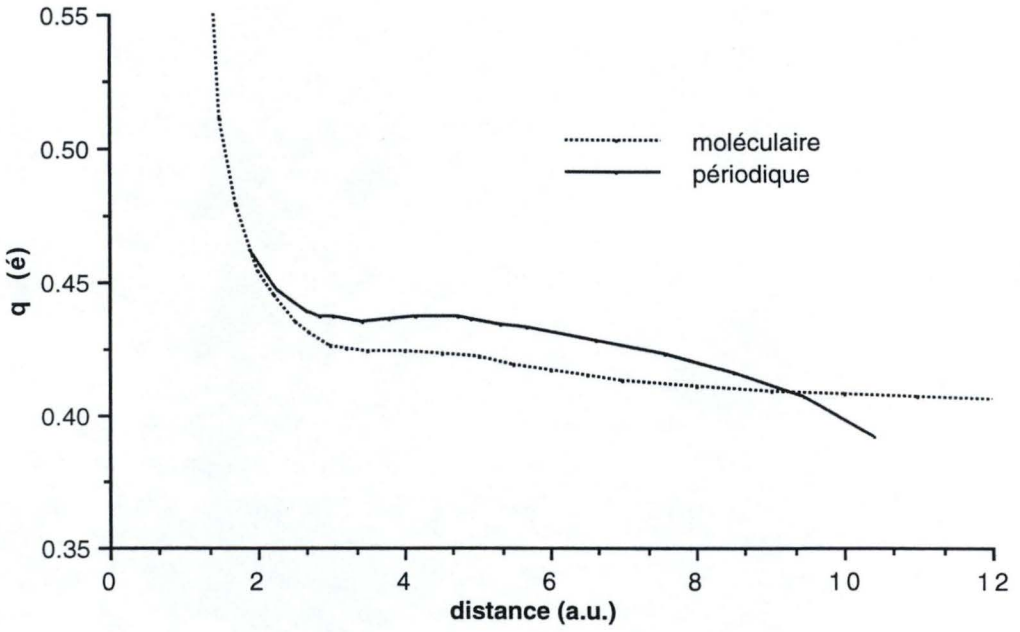


Figure III.21 Variation de la charge nette calculée sur l'atome d'hydrogène du modèle moléculaire d'ordre 4 et du réseau périodique de la gismondine avec la base MINI-1 en fonction de la distance d'interaction avec une molécule d'eau (**Fig. III.2**)

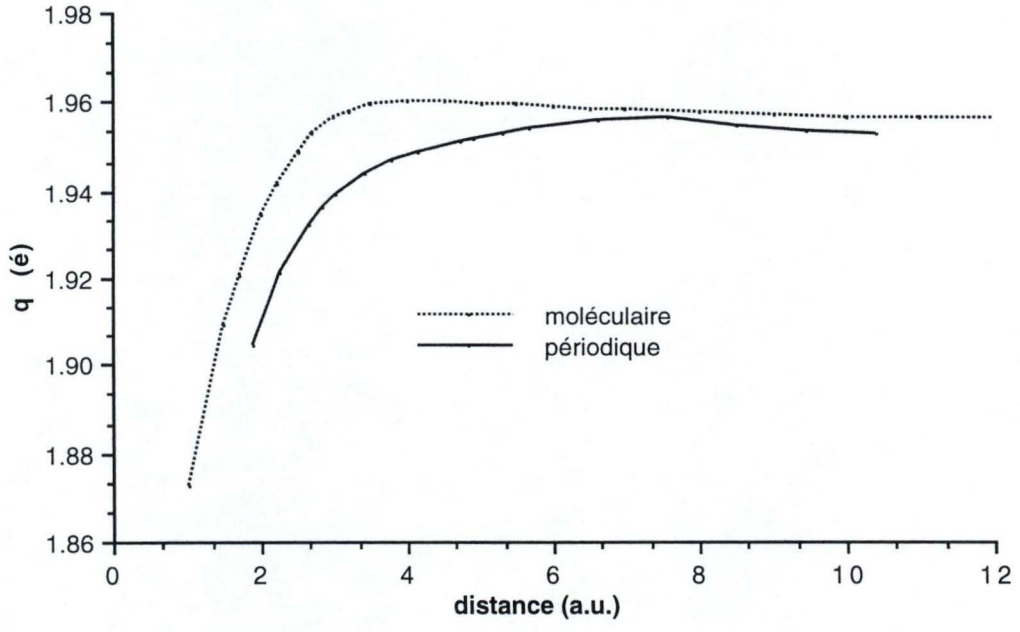


Figure III.22 Variation de la charge nette calculée sur l'atome de silicium T_1 du modèle moléculaire d'ordre 4 et du réseau périodique de la gismondine avec la base MINI-1 en fonction de la distance d'interaction avec une molécule d'eau (**Fig. III.2**).

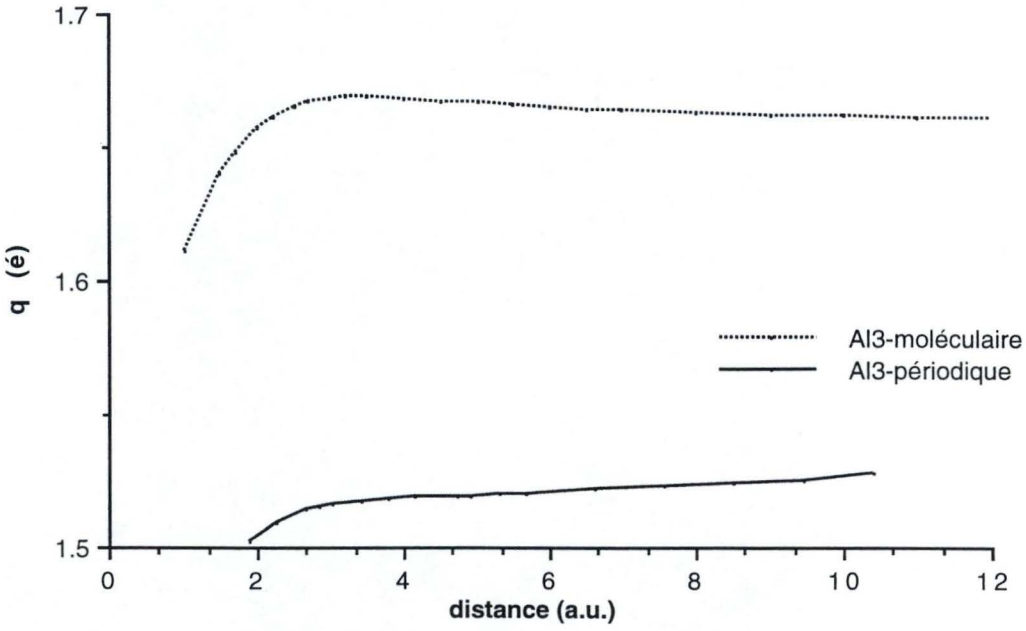


Figure III.23. Variation de la charge nette calculée sur l'atome d'aluminium T_3 du modèle moléculaire d'ordre 4 et du réseau périodique de la gismondine avec la base MINI-1 en fonction de la distance d'interaction avec une molécule d'eau (**Fig. III.2**).

Nous relevons principalement que la différence entre la charge calculée dans un traitement périodique et moléculaire est relativement faible excepté au niveau de l'atome d'aluminium. Cette constatation est assez surprenante, même si la logique intuitive du chimiste est respectée dans ces faibles variations. Ainsi la charge sur l'atome d'oxygène O_2 augmente de l'ordre de $0.02e^-$ alors que l'hydrogène s'appauvrit d'une quantité similaire, indiquant par la même occasion une augmentation de l'ionicité. La plus forte variation observée sur l'atome d'aluminium indique un enrichissement électronique supérieur de l'ordre de $0.15e^-$. Nous ne pouvons justifier une telle différence.

Par conséquent, ces résultats nous informent globalement que la description de l'interaction entre la zéolithe et une molécule d'eau adsorbée est plus covalente avec l'approche moléculaire.

Nous pouvons aussi remarquer que le nombre d'atomes qui interagit avec l'adsorbat est supérieur dans l'approche périodique. Ainsi, les variations dans les profils de densité électronique calculées aux distances d'interaction supérieures à 6 u.a. avec l'approche moléculaire sont assez faibles. Les variations sont uniquement visibles à proximité de la position d'équilibre. En revanche, dans le traitement périodique, comme la densité d'atome augmente, des variations de densité électronique sont encore observées vers 10 u.a. Ces

modifications sont susceptibles de justifier une variation dans le champ électrique et de modifier les propriétés catalytiques.

En réalité, cette observation est très intéressante car elle suggère que tout adsorbat interagit non seulement avec un site acide, mais aussi avec tout les atomes constituants le réseau.

Dans la seconde partie, nous complètons notre analyse avec l'étude des variations observées sur la charge en fonction de la qualité de la base de fonctions atomiques. Ainsi, les profils de densité calculés pour les atomes tétraédriques en fonction de l'approche de la molécule d'eau varient peu. Nous ne les présentons pas. En revanche, les variations des charges calculées sur les atomes d'oxygène du réseau sont particulièrement intéressantes (**Fig. III.24-27**)

Les valeurs des charges varient selon les différents justifications déjà énoncées dans la partie moléculaire de ce travail. La base STO-3G* induit une densité électronique plus faible sur les atomes tétraédriques car la fonction de polarisation favorise un transfert électronique provenant de l'atome d'oxygène. La base étendue optimisée sur l'énergie atomique SCF tend à concentrer la description de la fonction d'onde au voisinage des noyaux. Il en résulte une ionicité supérieure.

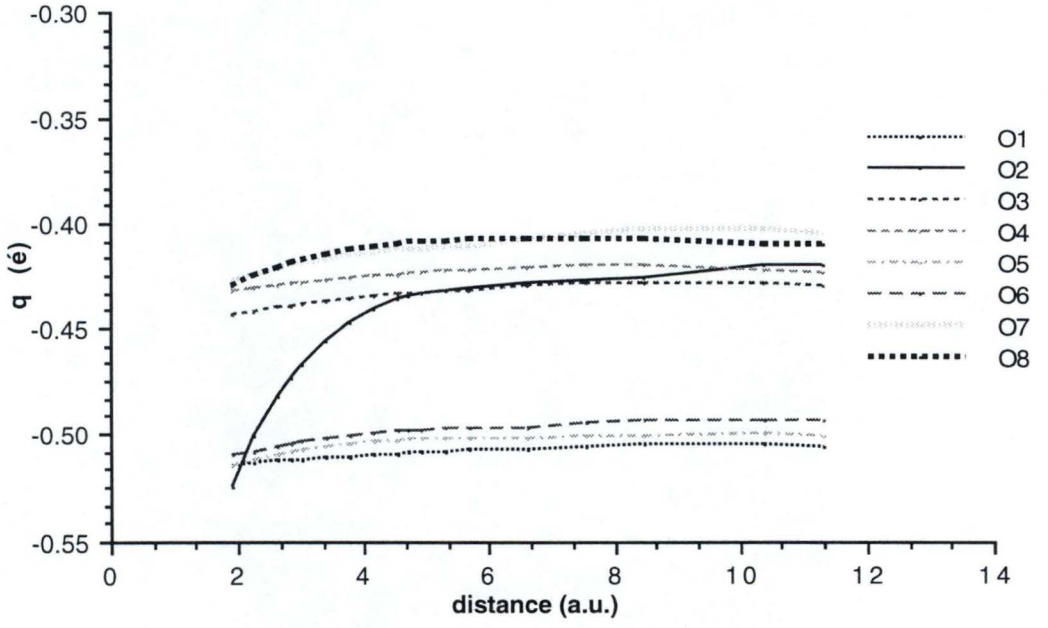


Figure III.24 Variation de la charge calculée sur les atomes d'oxygène du réseau de la gismondine avec la base STO-3G avec le traitement périodique en fonction de la distance d'interaction avec une molécule d'eau (**Fig. III.2**).

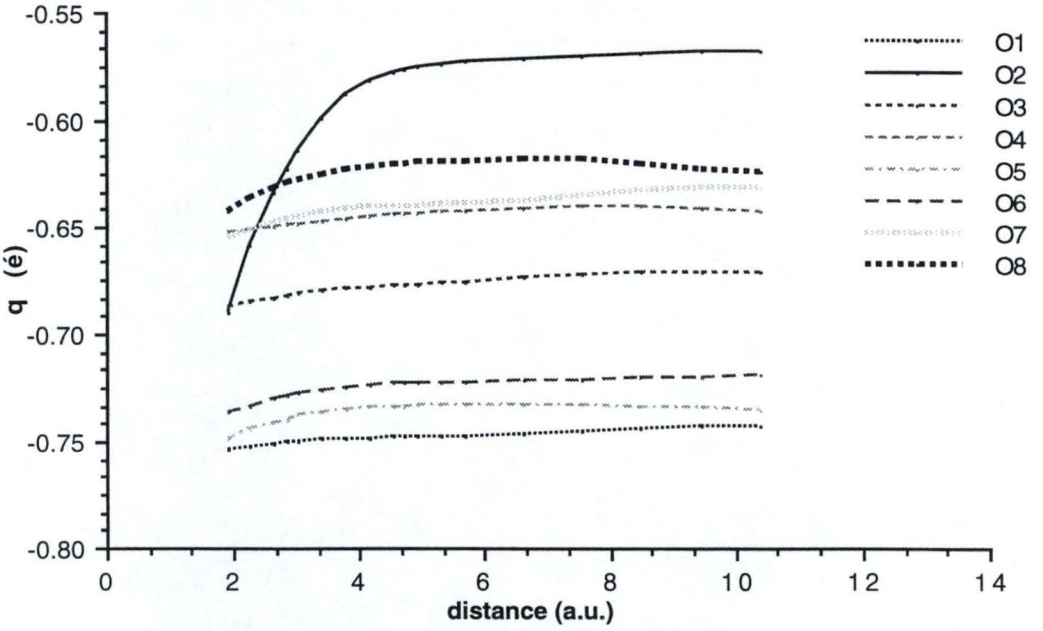


Figure III.25. Variation de la charge calculée sur les atomes d'oxygène du réseau de la gismondine avec la base STO-3G* avec le traitement périodique en fonction de la distance d'interaction avec une molécule d'eau (**Fig. III.2**).

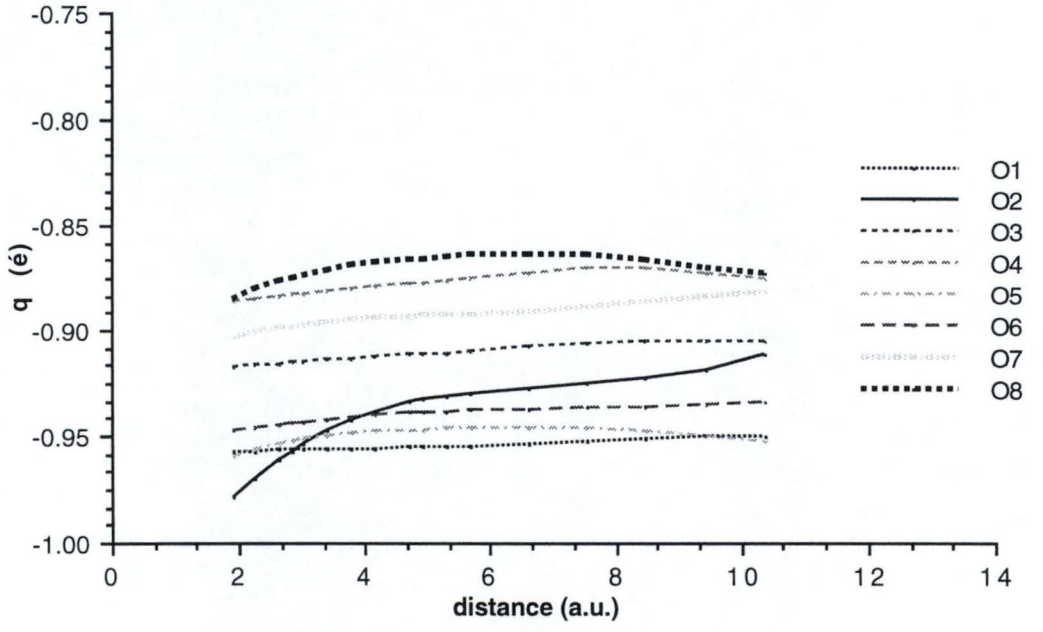


Figure III.26. Variation de la charge calculée sur les atomes d'oxygène du réseau de la gismondine avec la base MINI-1 avec le traitement périodique en fonction de la distance d'interaction avec une molécule d'eau (**Fig. III.2**).

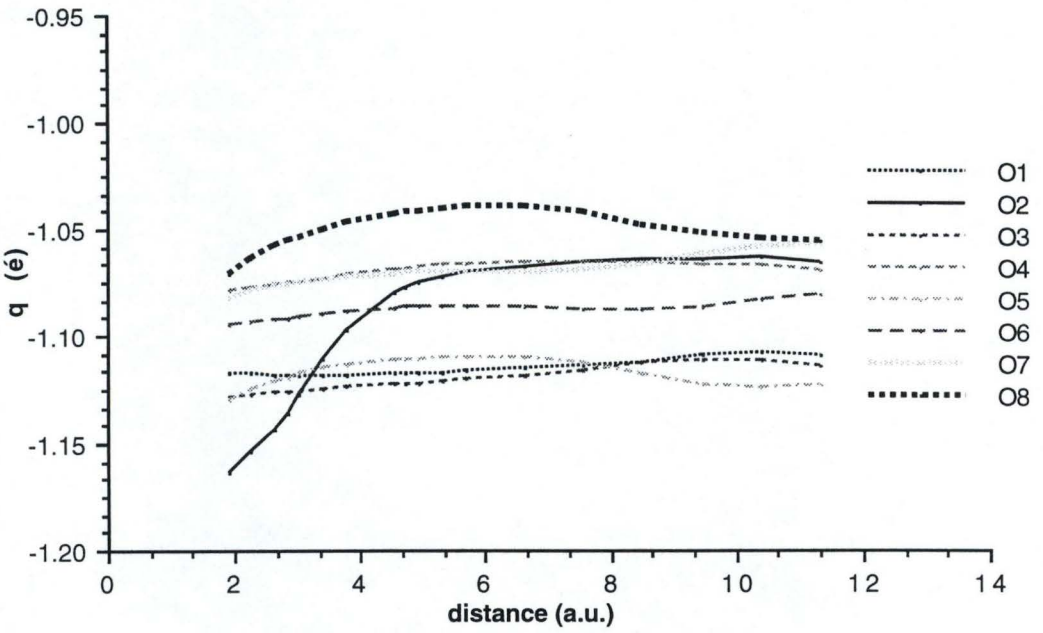


Figure III.27 Variation de la charge calculée sur les atomes d'oxygène du réseau de la gismondine avec la base 6-21G avec le traitement périodique en fonction de la distance d'interaction avec une molécule d'eau (**Fig. III.2**).

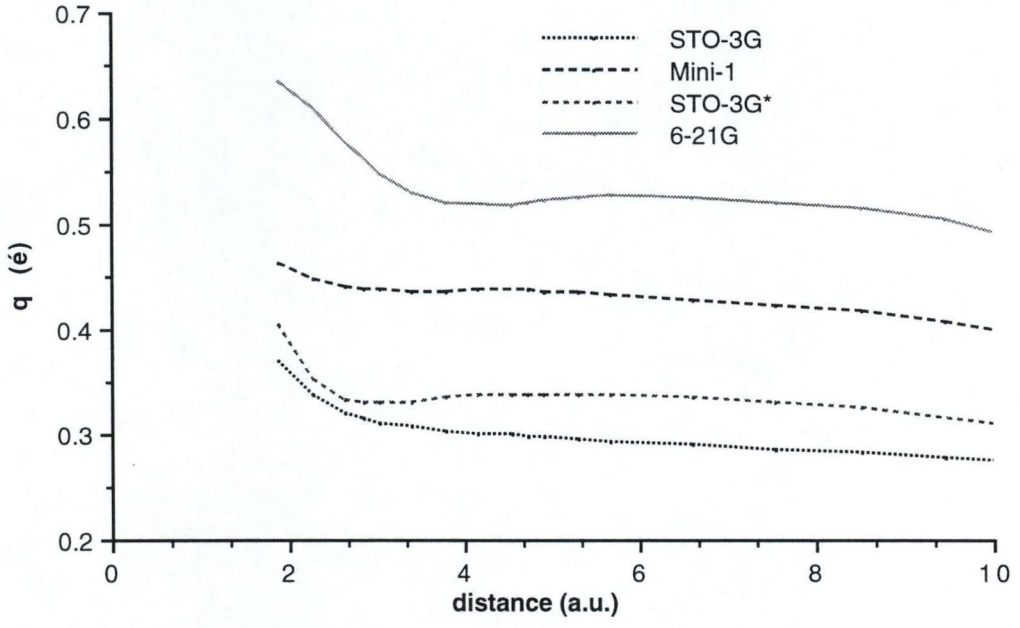


Figure III.28 Variation de la charge calculée sur le proton avec différentes bases de fonctions atomiques et avec le traitement périodique en fonction de la distance d'interaction avec une molécule d'eau (**Fig. III.2**).

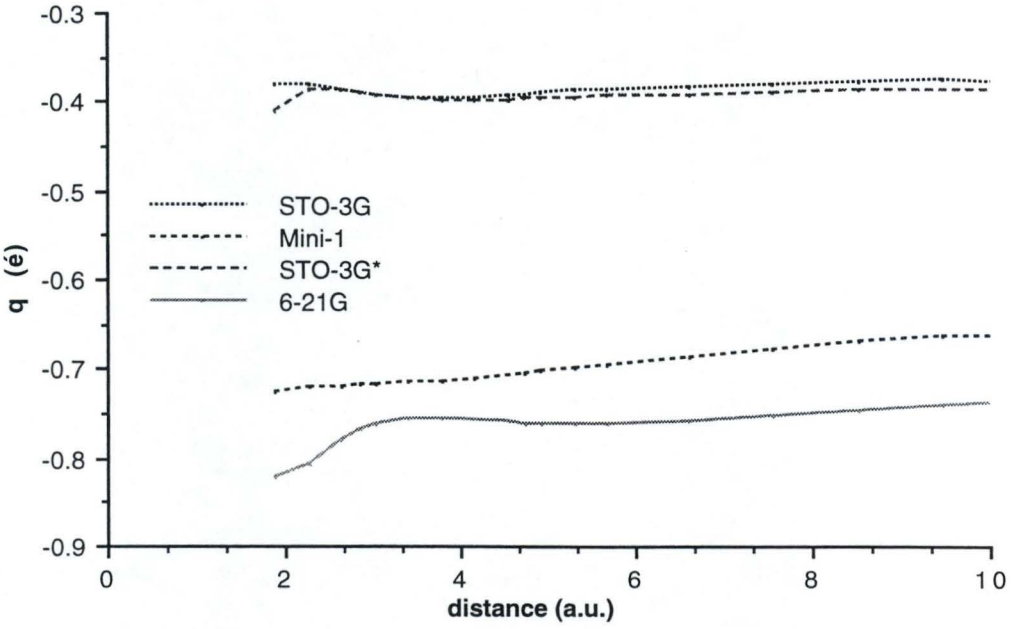


Figure III.29 Variation de la charge calculée sur l'atome d'oxygène de la molécule d'eau adsorbée dans la dismondine avec différentes bases de fonctions atomiques et avec le traitement périodique en fonction de la distance d'interaction avec une molécule d'eau (**Fig. III.2**).

Ces figures indiquent que la faible flexibilité de cette base STO-3G induit un profil de densité faiblement perturbé en regard de la description générée par la base 6-21G, à savoir la référence.

La densité calculée sur l'atome d'oxygène O_2 est particulièrement faible par rapport aux autres atomes d'oxygène du réseau alors que le transfert de charge observé sur le profil est singulièrement important, de l'ordre de $0.15e^-$. Cet effet est respectivement de l'ordre de $0.10e^-$ pour les base STO-3G* et 6-21G, mais seulement de l'ordre de $0.05e^-$ avec la base MINI-1. Précisons encore que les variations de densité électronique calculées sur les différents atomes d'oxygène sont identiques à travers les bases de fonctions atomiques.

Si nous observons l'atome d'hydrogène (**Fig. III.28**) et l'atome d'oxygène de la molécule d'eau (**Fig. III.29**), à nouveau le profil est davantage perturbé avec la base 6-21G. L'ionicité est supérieure.

D'un point de vue catalytique, ces profils se révèlent particulièrement intéressants car ils témoignent de la variation de la polarisation sur les différents atomes en fonction du temps et donc en fonction de la position de la molécule d'eau. Le processus pourrait être perçu en fonction de la distance d'interaction. Prenons le cas de référence, à savoir la représentation générée avec la base la plus étendue, la base 6-21G:

- Entre 10 et 6 u.a. (5.29 et 3.17 Å), les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau subissent un léger appauvrissement électronique en fonction de la proximité du site d'adorption. Par la même occasion, un faible enrichissement électronique gagne l'atome d'oxygène de la molécule d'eau. Une réduction équivalente est observée sur le proton.

- Vers 4.7 u.a. (2.5Å), l'enrichissement électronique de l'atome d'oxygène du réseau débute. Il induit un léger enrichisssement électronique sur le proton, qui s'accompagne d'un faible appauvrissement électronique sur l'atome d'oxygène de la molécule d'eau.

- Vers 3.7 u.a. (2.0 Å), le proton devient de plus en plus labile, tandis que l'oxygène de la molécule d'eau et l'atome d'oxygène du réseau s'enrichissent aussi.

En résumé, cette analyse de la densité électronique démontre certaines différences entre l'approche moléculaire et périodique de même que l'influence de la base de fonctions atomiques. Comme une analyse ne peut être fondée uniquement sur l'analyse de population de Mulliken, nous en avons déjà mentionné les limites, nous présentons à la section suivante une étude comparative des énergies d'interaction calculée avec les méthodes Hartree-Fock dans les approches moléculaire et périodique.

b. Energie d'interaction

Les figures **III.30-32** reprennent les énergies d'interaction calculées avec les méthodes Hartree-Fock moléculaire et périodique pour l'adsorption de molécules d'eau à la surface des modèles moléculaires, ou de la structure périodique de la gismondine.

La figure **III.30** démontre la faible flexibilité de la base STO-3G. Par rapport aux deux autres cas, les résultats obtenus avec cette base présentent deux anomalies. D'une part, les énergies d'interaction calculées avec les modèles d'ordre 1 (-11.73 kcal.mole^{-1}) et 3 (-11.47 kcal.mole^{-1}) sont plus faibles que celles déterminées avec les modèles d'ordre 2 (-13.08 kcal.mole^{-1}) et 4 (-15.13 kcal.mole^{-1}). D'autre part, l'énergie d'interaction calculée avec la méthode Hartree-Fock périodique (-13.50 kcal.mole^{-1}) est plus faible que celle calculée avec le modèle le plus étendu, à savoir le modèle d'ordre 4. Ce n'est manifestement pas le cas avec la base MINI-1 (**Fig. III.31**).

Premièrement, les énergies d'interaction calculées avec les modèles d'ordre 1 (-19.92 kcal.mole^{-1}) et 3 (-20.93 kcal.mole^{-1}) interagissent davantage avec la molécule d'eau par comparaison avec les modèles d'ordre 2 (-17.25 kcal.mole^{-1}) et 4 (-19.41 kcal.mole^{-1}), jugés

plus polarisables. Deuxièmement, ces énergies calculées avec l'approche moléculaire ne convergent pas à celle calculée avec le traitement Hartree-Fock périodique, à savoir -28.01 kcal.mole^{-1}.

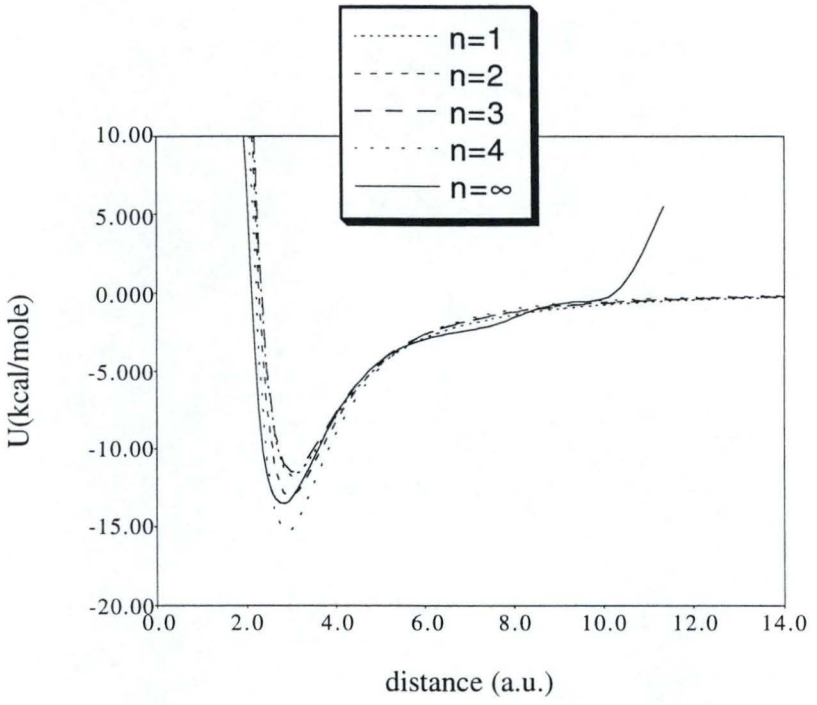


Figure III.30. Comparaison entre les méthodes Hartree-Fock moléculaire et périodique pour le calcul de l'énergie d'interaction calculée pour une molécule d'eau adsorbée dans la gismondine avec la base de fonctions atomiques STO-3G.

Cet écart entre le traitement périodique et moléculaire s'accroit davantage si une base plus étendue est utilisée, à savoir la base 6-21G. La figure **III.32** indique clairement que l'énergie d'interaction calculée avec le modèle d'ordre 4 (-23.18 kcal.mole^{-1}) est nettement inférieure à celle calculée avec le traitement périodique, à savoir -33.88 kcal.mole^{-1}. Cette figure révèle une grande disparité entre les deux profils énergétiques obtenus avec le traitement périodique et moléculaire. Ainsi deux minimums apparaissent avec cette base. Le premier est situé à 3 u.a. tandis que le second est localisé à 10 u.a. et est nettement plus faible et de l'ordre de -1.25 kcal.mole^{-1}. Au delà, l'énergie d'interaction devient répulsive. En réalité, le premier minimum caractérise l'adsorption de la:molécule d'eau dans la configuration accepteur de proton sur le site acide (**Fig. III.33a**). En revanche, le second minimum illustre l'interaction entre un atome d'hydrogène de la molécule d'eau et deux atomes d'oxygène basiques (**Fig. III.33b**).

Cette particularité est intéressante car elle démontre tout le potentiel de l'analyse théorique dans le formalisme Hartree-Fock périodique pour caractériser des processus catalytiques de type acide ou basique, voir même de dissocier une compétitivité éventuelle entre ces deux types de mécanismes.

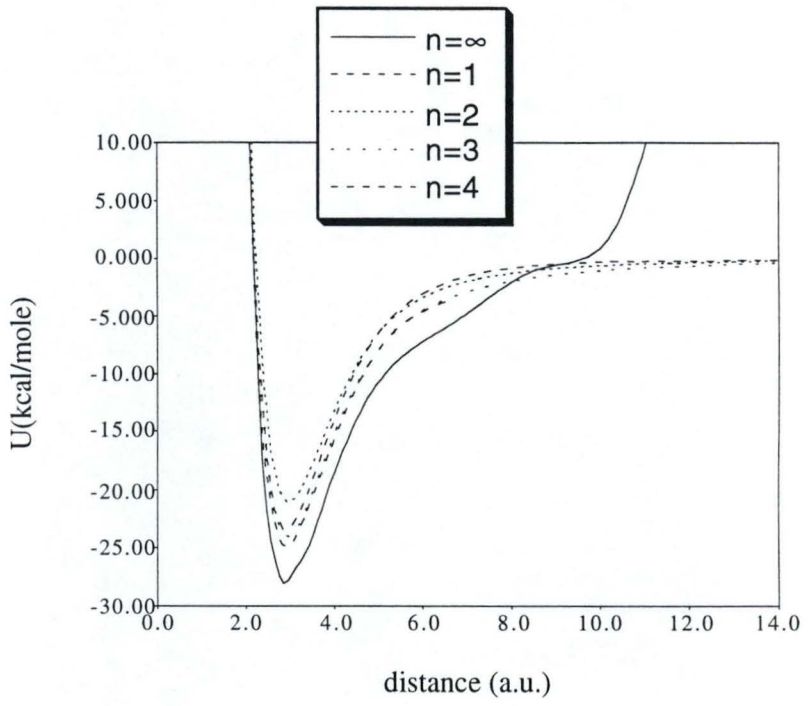


Figure III.31 Comparaison entre les méthodes Hartree-Fock moléculaire et périodique pour le calcul de l'énergie d'interaction calculée pour une molécule d'eau adsorbée dans la gismondine avec la base de fonctions atomiques MINI-1.

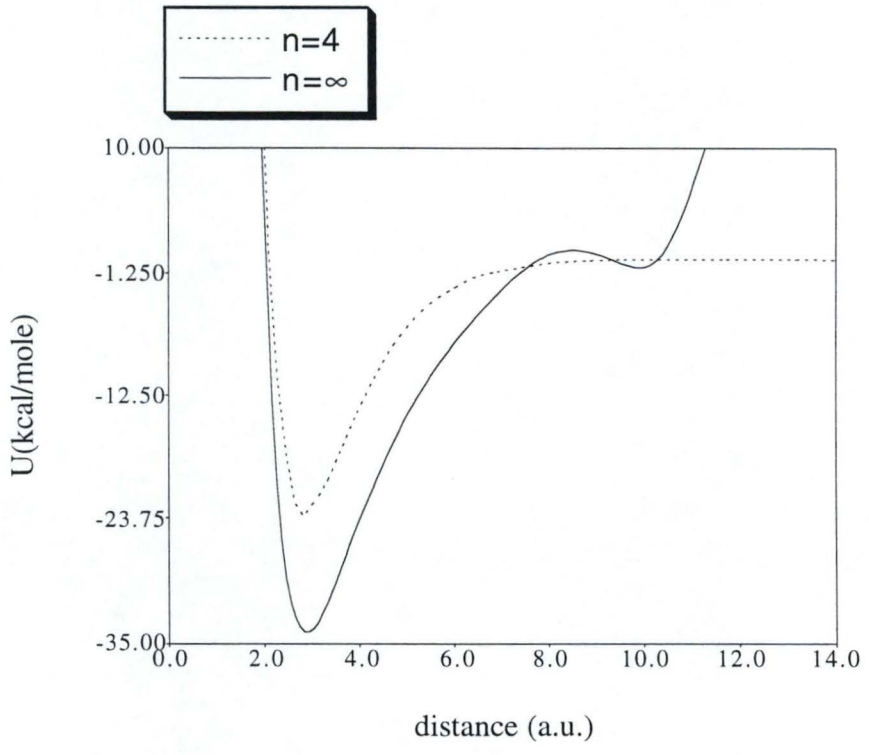


Figure III.32 Comparaison entre les méthodes Hartree-Fock moléculaire et périodique pour le calcul de l'énergie d'interaction calculée pour une molécule d'eau adsorbée dans la gismondine avec la base de fonctions atomiques 6-21G.

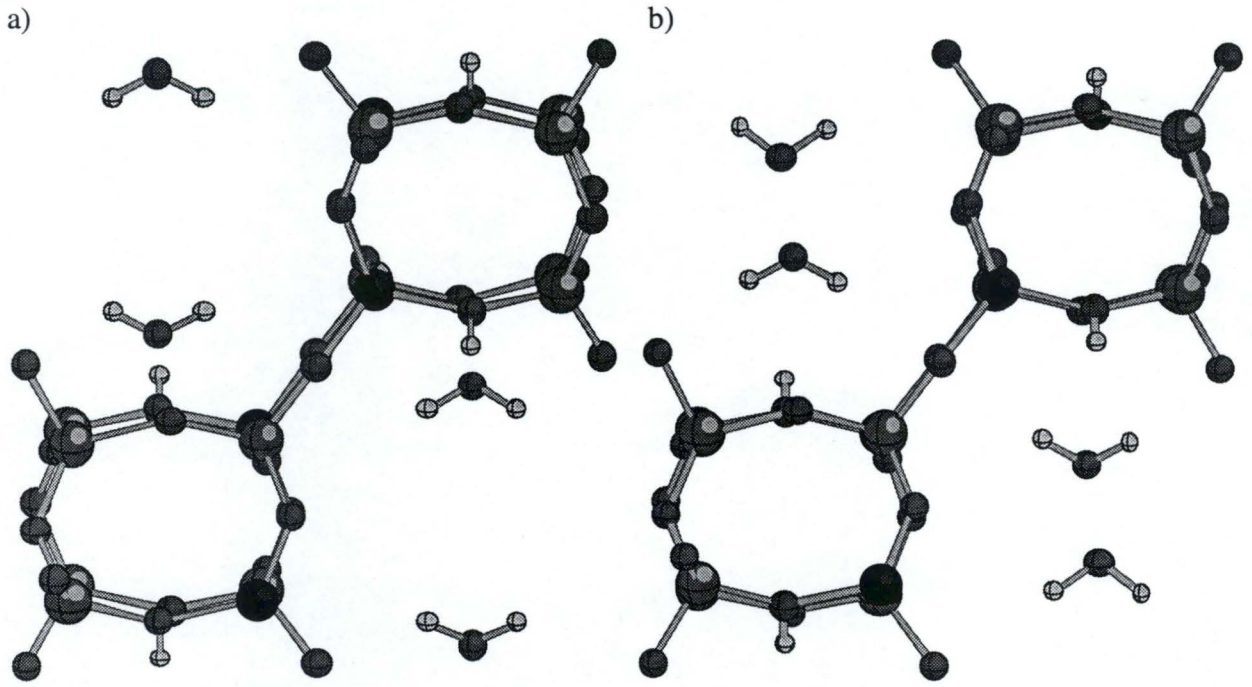


Figure III.33 Configuration des molécules d'eau adsorbées dans la zéolithe gismondine au minimum énergétique principale (a) et secondaire (b).

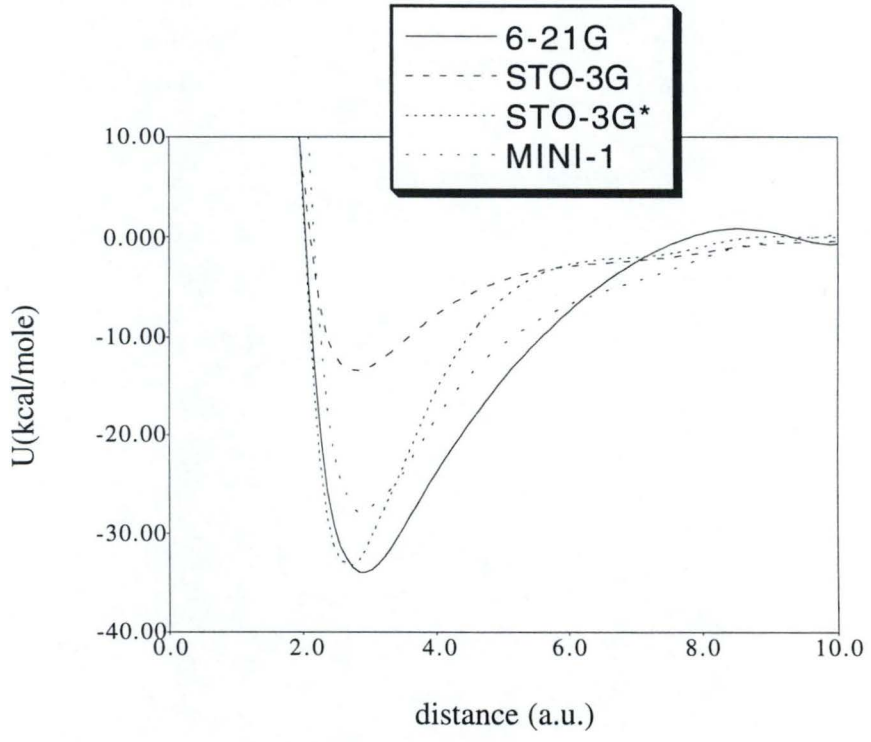


Figure III.34 Comparaison entre les bases de fonctions atomiques STO-3G, MINI-1, STO-3G* et 6-21G de l'énergie d'interaction calculée pour une molécule d'eau adsorbée dans la gismondine avec la méthode Hartree-Fock périodique.

Finalement, la figure **III.34** reprend les énergies d'interaction calculées avec les quatre bases STO-3G, MINI-1, STO-3G* et 6-21G. Cette figure indique que la base STO-3G induit le puits de potentiel le plus étroit et le moins profond. L'adjonction d'une fonction de polarisation améliore quelque peu la description car le puits de potentiel converge à une valeur d'énergie d'interaction proche de celle calculée avec la base 6-21G. Mais le manque de flexibilité de cette base ne permet pas de décrire correctement l'élargissement et le second minimum obtenu avec la base 6-21G. Il est nécessaire d'utiliser la base MINI-1 pour améliorer la description aux distances d'interaction supérieure sans toutefois atteindre la qualité obtenue avec la base 6-21G.

III.8.4 Conclusion

Cette analyse a été entreprise afin de vérifier la qualité du traitement Hartree-Fock périodique et moléculaire. Nous avons pu constater que la densité électronique calculée avec l'approche moléculaire sur l'atome d'oxygène O_2 et sur l'hydrogène avec les modèles moléculaires d'ordre 1 à 4 ne converge pas aux valeurs correspondantes calculées avec l'approche périodique. Le traitement périodique induit des charges supérieures sur ces atomes, révélateur par la même occasion d'un accroissement d'ionicité.

Finalement, l'analyse de l'énergie d'interaction démontre le potentiel de l'étude théorique des interactions dans le processus d'adsorption de molécules d'eau dans les zéolithes. En particulier, l'analyse Hartree-Fock périodique avec une bases étendue atteint certains détails qui ne sont pas perceptibles avec les bases minimales, et avec le formalisme Hartree-Fock moléculaire. En réalité, cet élargissement du puit de potentiel, et la présence d'un second minimum résulte de la flexibilité de la base de fonctions atomiques et de la densité supérieure d'atome dans la structure périodique de la gismondine.

Par la même occasion, tout le potentiel de cette approche périodique est démontré.

III.9 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[3.1] *André J.M., Vercauteren D.P., Fripiat J.G.*, J. Comput. Chem., vol 5, 4, 349 (1984)

[3.2] *R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti*, CRYSTAL92, User Manual, University of Torino, Torino (1992).

[3.3] *J.M André, D.H. Mosley, B. Champagne, J. Delhalle, J.G. Fripiat, J.L. Brédas, D.J.Vanderveken, D.P.Vercauteren*, in METECC 94, vol. B, 423, E. Clementi Ed., (STEF 1993).

[3.4] *Hehre D.J., Lathan W.A., Newton M.D., Ditchfield R., Pople J.A.*, GAUSSIAN70 program n° 236, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Bloomington.

[3.5] *McMurchie L.E., Davidson E.R., J.* Comput. Chem., 26, 218 (1978)

[3.6] Suhai S., Bagus P.S., Ladik J., Chem. Phys., 68, 467 (1982)

[3.7] *Dunning T.H., Jr.*, J. Chem. Phys., 90, 1007 (1989); *Kendall R.A., Dunning T.H., Jr., Harrison R.J.*, J.Chem. Phys., 96, 6796 (1992); *Woon D.E., Dunning T.H.,Jr.*, J. Chem. Phys., 98, 1358 (1993)

[3.8] *Sadlej A.J.*, Collect. Czech. Chem. Commun., 53, 1995 (1988); Theor. Chim. Acta, 79, 123 (1991); Theor. Chim. Acta, 339,81 (1992); *Kellö V., Sadej A.J.*, Theor. Chim. Acta, 83, 351 (1992).

[3.9] *Binkley J.S., Pople J.A., Hehre W.J.*, J. Am. Chem. Soc., 102, 939 (1980)

[3.10] *Gordon M.S., Binkley J.S., Pople J.A., Pietro W.J., Hehre W.J.*, ibid., 104, 2797 (1982)

[3.11] *Nicholas J.B., Hess A.C.*, J. Am. Chem. Soc., 116, 5428 (1994)

[3.12] *Nada R., Catlow C.R.A., Dovesi R., Saunders V.R.*, Proc. R. Soc. London, A 436, 499 (1992)

[3.13] *Salasco L., Dovesi R., Orlando R., Causa M.*, Mol. Phys., 72, 267 (1991)

[3.14] *Anchell J.L., White J.C., Thompson M.R., Hess A.C.*, J. Phys. Chem., 98, 4463 (1994)

[3.15] *White J.C., Hess A.C.*, J. Phys. Chem., 97, 6398 (1993)

[3.16] *White J.C., Hess A.C.*, J. Phys. Chem., 97, 8703 (1993)

[3.17] *Teunissen E.H., Jansen A.P.J.*, Int. J. Quant. Chem., 54, 73 (1995)

[3.18] *Anchell J.L., White J.C., Thompson M.R., Hess A.C.*, J. Phys. Chem., 98, 4463 (1994)

[3.19] *Hess A.C., Saunders V.R.*, J. Phys. Chem., 96, 4367 (1992)

[3.20] *Nicholas J.B., Hess A.C.*, J. Am. Chem. Soc., 116, 5428 (1994)

[3.21] *Karlstrom G., Sadlej A.*, J. Theor. Chim. Acta, 61, 1 (1982)

[3.22] *Cullen J.M.*, J. Int. Quantum Chem., S25, 193 (1991)

[3.23] *Mayer I., Vibok A.*, Int. J. Quantum Chem., 40, 139 (1991)

III.9 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[3.1] *André J.M., Vercauteren D.P., Fripiat J.G.*, J. Comput. Chem., vol 5, 4, 349 (1984)

[3.2] *R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti*, CRYSTAL92, User Manual, University of Torino, Torino (1992).

[3.3] *J.M André, D.H. Mosley, B. Champagne, J. Delhalle, J.G. Fripiat, J.L. Brédas, D.J.Vanderveken, D.P.Vercauteren*, in METECC 94, vol. B, 423, E. Clementi Ed., (STEF 1993).

[3.4] *Hehre D.J., Lathan W.A., Newton M.D., Ditchfield R., Pople J.A.*, GAUSSIAN70 program n° 236, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Bloomington.

[3.5] *McMurchie L.E., Davidson E.R., J.* Comput. Chem., 26, 218 (1978)

[3.6] Suhai S., Bagus P.S., Ladik J., Chem. Phys., 68, 467 (1982)

[3.7] *Dunning T.H., Jr.*, J. Chem. Phys., 90, 1007 (1989); *Kendall R.A., Dunning T.H., Jr., Harrison R.J.*, J.Chem. Phys., 96, 6796 (1992); *Woon D.E., Dunning T.H.,Jr.*, J. Chem. Phys., 98, 1358 (1993)

[3.8] *Sadlej A.J.*, Collect. Czech. Chem. Commun., 53, 1995 (1988); Theor. Chim. Acta, 79, 123 (1991); Theor. Chim. Acta, 339,81 (1992); *Kellö V., Sadej A.J.*, Theor. Chim. Acta, 83, 351 (1992).

[3.9] *Binkley J.S., Pople J.A., Hehre W.J.*, J. Am. Chem. Soc., 102, 939 (1980)

[3.10] *Gordon M.S., Binkley J.S., Pople J.A., Pietro W.J., Hehre W.J.*, ibid., 104, 2797 (1982)

[3.11] *Nicholas J.B., Hess A.C.*, J. Am. Chem. Soc., 116, 5428 (1994)

[3.12] *Nada R., Catlow C.R.A., Dovesi R., Saunders V.R.*, Proc. R. Soc. London, A 436, 499 (1992)

[3.13] *Salasco L., Dovesi R., Orlando R., Causa M.*, Mol. Phys., 72, 267 (1991)

[3.14] *Anchell J.L., White J.C., Thompson M.R., Hess A.C.*, J. Phys. Chem., 98, 4463 (1994)

[3.15] *White J.C., Hess A.C.*, J. Phys. Chem., 97, 6398 (1993)

[3.16] *White J.C., Hess A.C.*, J. Phys. Chem., 97, 8703 (1993)

[3.17] *Teunissen E.H., Jansen A.P.J.*, Int. J. Quant. Chem., 54, 73 (1995)

[3.18] *Anchell J.L., White J.C., Thompson M.R., Hess A.C.*, J. Phys. Chem., 98, 4463 (1994)

[3.19] *Hess A.C., Saunders V.R.*, J. Phys. Chem., 96, 4367 (1992)

[3.20] *Nicholas J.B., Hess A.C.*, J. Am. Chem. Soc., 116, 5428 (1994)

[3.21] *Karlstrom G., Sadlej A.*, J. Theor. Chim. Acta, 61, 1 (1982)

[3.22] *Cullen J.M.*, J. Int. Quantum Chem., S25, 193 (1991)

[3.23] *Mayer I., Vibok A.*, Int. J. Quantum Chem., 40, 139 (1991)

[3.24] *Meyer W., Hariharan P.C., Kutzelnigg W.*, J. Chem. Phys., 73, 1880 (1980)
[3.25] *Szczesniak M.M., Scheiner S.*, J. Chem. Phys., 84, 6328 (1986)
[3.26] *Tao F., Pan Y.*, J. Phys. Chem., 95, 3582 (1991)
[3.27] *Tao F., Pan Y.*, J. Phys. Chem., 95, 9811 (1991)
[3.28] *Huzinaga S., Klobukowski M.*, J. Mol. Struc. (Theochem), 167,1 (1988)
[3.29] *Vos R.J., van Lenthe J.H., van Duijneveldt F.B.*, J. Chem. Phys., 93, 643 (1990)
[3.30] *Möller C., Plesset M.S.*, Phys. Rev., 46, 418 (1934)
[3.31] *Bartlett R.J.*, Ann. Rev. Phys. Chem., 32, 359 (1981)
[3.32] *Jeziorski B., Moszynksi R., Szalewicz K.*, Chem. Rev., 1887, 94 (1994)
[3.33] *Chalasinski G., Gutowski M.*, Chem. Rev., 88, 943 (1988)
[3.34] *Diercksen G.H.F., Kellö V., Sadlej A.*, Mol. Phys., 49, 711 (1983)
[3.35] *Sauer J.*, Chem. Phys. Lett., 97, 275 (1983)
[3.36] *Sauer J., Morgeneyer C., Schröder K.P.*, J. Phys. Chem., 88, 6375 (1984)
[3.37] *Geerlings P., Tariel N., Botrel A., Lissilour R., Mortier W.J.*, J. Phys. Chem., 88, 5752 (1984)
[3.38] *Sauer J.*, Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites; Catlow C.R.A., Ed., Academic Press; London; p. 183 (1992)
[3.39] *Zelenkovskii V.M., Zhidomirov G.M., Kazansky V.B*; React Kinet. Catal. Lett., 24, 15 (1984)
[3.40] *Sauer J.*, Acta Chim. Phys., 31, 19 (1985)
[3.41] *Lintrakul J., Hannongbua S.*, J. Mol. Struc., 280, 139 (1993)
[3.42] *Krossner M., Haase F., Sauer J.*, dans Quantum Chemical Aspects of Heterogeneous Catalysis, Berlin, 26-28 Juin (1994)
[3.43] *Bassett D.R., Boucher E.A., Zettlemoyer A.C.*, J. Colloid Interface Sci., 3, 34 (1970)
[3.44] *Fubini B., Bolis V., Cavenago A., Garrone E., Ugliengo P.*, Langmuir, 9, 2712 (1993)
[3.45] *Fubini B., Bolis V., Cavenago A., Garrone E., Ugliengo P.*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 88, 277 (1992)
[3.46] *Bolis V., Fubini B., Marchese L., Martra G., Costa D.*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 87, 497 (1991).
[3.47] *Bolis V. Marchese L., Coluccia S., Fubini B.*, Adsorpt. Sci. Technol., 5, 239 (1988)
[3.48] *Ison A., Gorte R.*, J. Catal., 89, 150 (1984)
[3.49] *Parrillo D.J., Gorte R.J.*, J. Phys. Chem., 97, 8786 (1993)
[3.50] *van Duijenveldt -van de rijdt J.G.C.M., van Duijenveldt F.B.*, J. Chem. Phys., 97, 6649 (1992)
[3.51] *Chakoumakos B.C., Gibbs G.V.*, J. Phys. Chem., 90, 996 (1986)

[3.52] *Claverie P.*, dans "Intermolecular Interactions. From Diatomics to Biopolymers; Pullman B., Ed., Wiley; New York (1978).

[3.53] *Ugliengo P., Garrone E.*, J. Mol. Catal., 54, 439 (1989)

[3.54] *Van Reeuwijk L.P.*, dans "The Thermal Dehydration of Natural Zeolites"; Veenam H. & Zonen B.V., Wageningen (1974)

[3.55] *Brand H.V., Curtiss L.A., Iton L.E.*, J. Phys; Chem., 97, 12773 (1993).

[3.56] *Teunissen E.H., Jansen A.P.J., van Santen R.A., Orlando R., Dovesi R.*, Modelling Simul Mater. Sci.Eng., 2, 921 (1994)

IV. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans ce travail, nous nous étions proposés trois objectifs: Afin de réaliser des simulations de dynamique moléculaire de qualité raisonnable, il est impératif de dériver des paramètres d'interaction entre la zéolithe et un matériau (objectif II) par un procédé de lissage des énergies d'interaction calculées à un niveau quantique (objectif I). Une tâche particulièrement difficile car ce type d'interaction est particulièrement faible et dépend du niveau d'approximation utilisé dans les méthodes de calcul, mais aussi de la modélisation du réseau zéolithique (objectif III).

Il est essentiel de solutionner cette dernière problématique avant d'atteindre les deux autres objectifs. Idéalement, la nature infinie du réseau zéolithique devrait être prise en compte dans une approche quantique ab initio corrigée de la corrélation électronique. Mais en réalité, ce niveau de calcul ne peut être appliqué à la surface infinie car le coût du calcul est trop onéreux pour des raisons pratiques de taille de mémoire, mais aussi de précision numérique.

Par conséquent, deux stratègies se dégagent. Dans la première, la taille de la zéolithe est réduite à une dimension raisonnable afin de permettre l'utilisation de l'approche quantique ab initio corrigée de la corrélation électronique. Dans la seconde, la nature infinie de la zéolithe est préservée, mais l'approche quantique n'est pas corrigée de la corrélation électronique.

Dans la première voie, la zéolithe est modélisée par des petits modèles moléculaires dont les terminaisons sont assurées par des atomes d'hydrogène, ou des groupes hydroxyls. C'est l'approche moléculaire. Afin de cerner la validité de cette méthode, la convergence des propriétés a été recherchée en fonction de la taille des modèles, mais aussi comparée aux résultats obtenus avec la seconde méthode, dénommée l'approche périodique.

Nous avons ainsi pu remarquer que:

- augmenter la taille du modèle revient à accroître l'ionicité dans la description de la densité électronique. Les charges augmentent et induisent une variation du potentiel électrostatique supérieure. Par conséquent, le champ électrique résultant croît aussi et devient susceptible de polariser davantage des entités moléculaires neutres dans le réseau. Cette observation est valable quelque soit la nature de la base de fonctions atomiques utilisée.

- lorsque leur taille augmente, les modèles se comportent comme des bases molles plus polarisables et s'accomodent mieux de la présence d'un proton. L'affinité protonique y est supérieure. Mais comme la corrélation électronique localise davantage les électrons dans ces modèles les plus polarisables, l'écart entre les affinités protoniques calculées avec les plus petits modèles T_2OH_6 et $T_2O_7H_6$ se

réduit. Les calculs de corrélation électronique n'ont pas pu être réalisé sur les modèles de taille supérieure.

- dans un même ordre d'idée, l'énergie d'interaction entre une molécule d'eau et un modèle moléculaire de la gismondine est plus importante lorsque sa taille augmente.

- toutefois, aucune convergence des différentes propriétés en fonction de la taille des modèles moléculaires n'est visible, suggérant par la même occasion que leur taille est trop faible. C'est précisément le cas du modèle T_2OH_6. Ce modèle a été clairement identifié pour induire une description insuffisante de la gismondine. Aucune conclusion définitive n'a pu être tirée.

Par conséquent, ces différentes observations incitent à conclure que l'approche Hartree-Fock moléculaire est insuffisante pour décrire correctement les propriétés catalytiques des réseaux zéolithiques. Trois raisons sont capables de justifier les disparités. Premièrement, les atomes d'hydrogène terminaux ne permettent pas de simuler les atomes de tetraèdriques qu'ils sont sensés simuler. Deuxièmement, la contribution de l'énergie électrostatique calculée est trop faible car les forces électrostatiques de longues portées sont ignorées. Troisièmement, l'énergie de dispersion est faiblement approchée car les bases couramment utilisées sont trop peu étendues.

Les deux premières déficiences sont aisément corrigées avec l'utilisation du traitement périodique. Dans ce formalisme, la problématique des atomes terminaux n'est plus de mise car la structure de la zéolithe analysée est périodique, et la correction des forces électrostatiques est effectuée avec une somme étendue à tout le réseau. En revanche, la correction de forces de dispersion n'est pas réalisée.

Malheureusement, comme ces calculs périodiques sont particulièrement onéreux, seules des bases minimales ou double zeta de valence ont été utilisées. Mais même à ce niveau, la méthode périodique a démontré tout son potentiel pour les études théoriques des interactions dans le processus d'adsorption de divers matériaux dans les zéolithes, en général, et de molécules d'eau, en particulier. Certains détails qui ne sont pas perceptibles avec les bases minimales, et avec le formalisme moléculaire sont apparu. En réalité, un élargissement du puit de potentiel, et la présence d'un second minimum résulte de la flexibilité de la base de fonctions atomiques et de la densité supérieure d'atome dans la structure périodique de la gismondine.

Lorqu'une fraction raisonnable de l'énergie de dispersion pourra être calculée, la détermination des énergies d'interaction de molécules d'eau adsorbées dans une zéolithe deviendra réellement fiable, rendant par la même occasion la paramétrisation des fonctions analytiques du champ de force réellement effective.