

## Diffusion du Benzène dans une zéolite

Les zéolites, qui ont des structures de cage complexes en silice et en aluminium, sont extrêmement importantes pour certains processus catalytiques. Dans cet exercice, on étudie la diffusion d'un composé aromatique (benzène) dans une zéolite modèle. Les taux de diffusion sont extrêmement lents dans ces systèmes, donc on emploiera une petite astuce pour tenter d'améliorer les choses.

### Background

Dans cet exercice, la structure silicalite-1 est utilisée comme modèle pour la zéolite ZSM-5, qui a une application dans la synthèse des dérivés aromatiques stéréospécifiques. Le processus a deux aspects principaux : la diffusion de l'espèce aromatique dans la zéolite et la réaction catalytique aux limites de la cage (On explique normalement la stéréospécificité des réactions par le confinement dans la cage).

La Dynamique Moléculaire ne peut pas étudier le processus de réaction, mais elle est (généralement) bien adaptée pour modéliser la diffusion. Le problème dans ce cas est cependant que la diffusion est lente et qu'il est difficile d'obtenir des estimations précises de la constante de diffusion. Il existe un certain nombre de façons de surmonter cela, peut-être la plus prometteuse consiste à utiliser la dynamique des contraintes pour obtenir l'énergie d'activation et l'injecter dans un modèle de diffusion basé sur la technique MonteCarlo, réf. [1], mais cela dépasse largement le cadre de ces exercices. Par contre une approche moins rigoureuse, prise en prêt depuis les études sur la diffusion des polymères amorphes, réf. [2], peut se révéler être très utile dans ce contexte.

Supposant que la diffusion du benzène est soumise par une loi du type Arrhenius :

$$D(\lambda) = e^{-(\lambda E_A / K_B T)}$$

où  $E_A$  est l'énergie d'activation pour pouvoir sortir du minimum locale et  $\lambda$  est un facteur d'échelle compris entre 0 et 1. L'origine de l'énergie d'activation réside dans les interactions intermoléculaires, et donc le facteur  $\lambda$  est un paramètre de contrôle régissant la force de celles-ci. En réduisant l'interaction intermoléculaire, est possible effectivement d'augmenter la constante de diffusion  $D(\lambda)$  et ensuite obtenir la vraie constante de diffusion (ce qui correspond au cas où  $\lambda = 1$ ) par simple extrapolation.

### Chemin

1. Copiez le contenu du répertoire [2\\_ZeolitesDiffusion/files](#) dans le sous-répertoire de votre groupe. Le fichier CONFIG contient une structure de silicalite et une molécule de benzène insérée dans une des cavités. Le fichier FIELD contient la description appropriée de toutes les interactions (notez qu'il s'agit d'un champ de force construit pour ce TD, et n'est pas garanti pour d'autres utilisations!).
2. Visualisez et comparez la configuration finale et d'origine avec VMD.
3. Exécutez une simulation pour environ 10ps, créant un fichier HISTORY.dpolyhist Pour économiser de l'espace disque il faut réduire la fréquence de sauvegarde des configurations (par exemple chaque 10 pas). Analysez les MSD pour estimer la constante de diffusion. Cela vous donnera une idée de ce que vous faite face.
4. Modifiez le fichier FIELD à l'aide de votre éditeur, à fin de réduire la force de l'interaction entre le benzène et la zéolite par un facteur  $\lambda$  avec  $0 < \lambda < 1$  (cela impliquera uniquement les termes de Van der Waals) et répétez la simulation pour obtenir à nouveau le MSD(t) et calculer la constante de diffusion sachant que MSD en régime diffusif (aux grands temps échelles  $t \gg 10ps$ ) est approximé par :  
 $MSD(t) \propto 6 D t$
5. Tracez le log des constantes de diffusion par rapport au paramètre  $\lambda$ . Pouvez-vous estimer la constante de diffusion à  $\lambda=1$  ? Comment cette valeur est comparable avec la toute première simulation ?

Pour une bonne valeur de la diffusion il faut prévoir plusieurs simulations et regarder la MSD moyenne pour, au moins 5 simulation indépendants mais avec les mêmes conditions thermodynamiques et le même champ de force.

## **Références**

- [1] T. R. Forester and W. Smith, « Bluemoon simulations of benzene in silicalite-1 prediction of free energies and diffusion coefficients », *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, p.3249, (1997).
- [2] F. Müller-Plathe, « Diffusion of penetrants in amorphous polymers: A molecular dynamics study », *The Journal of Chemical Physics*, **94**(4), p.3192, (1991).