

Détermination théorique des distances interatomiques, des fréquences de vibration, des constantes de force et des enthalpies de formation de l'intercalation de l'anion carbonate dans l'hydroxyde double lamellaire [Zn-Al-CO₃] par les méthodes semi-empiriques AM1, PM3 et par la méthode DFT B3LYP/6-311G

[Theoretical determination of interatomic distances, vibration frequencies, force constants and enthalpies of formation of the intercalation of the carbonate anion between layers of the layered double hydroxide [Zn-Al-CO₃] using the semi-empirical methods AM1, PM3, and the DFT B3LYP/6-311G method]

Ibtissam Bouimadaghene, Habib El Alaoui El Abdallaoui, and Abdeslam El Hajbi

Chemistry Department, Faculty of Science,
Chouaïb Doukkali University,
El Jadida, Morocco

Copyright © 2014 ISSR Journals. This is an open access article distributed under the *Creative Commons Attribution License*, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ABSTRACT: In this work we used the AM1 and PM3 semi-empirical methods, together with density functional theory (DFT) B3LYP 6-311G, to determine the structure and position of the carbonate anion intercalated between layers of the zinc and aluminum layered double hydroxide [Al-Zn-Co₃] at ambient temperature. We calculated interlayer distances, vibration frequencies, force constants and enthalpies of formation. We showed that at ambient temperature the CO₃²⁻ anion is intercalated in the interlayer space by the formation of hydrogen bonds with water molecules. The results obtained using these three methods are compared to those obtained experimentally and those obtained using the Hartree-Fock STO-3G method.

KEYWORDS: bond order, Hartree-Fock, hydrogen bond, interlayer distance, interlayer space, strong bond.

RESUME: Dans ce travail, nous avons utilisé les méthodes semi-empiriques AM1 et PM3, ainsi que la méthode de densité fonctionnelle DFT B3LYP 6-311G, pour déterminer la structure et la disposition de l'anion carbonate intercalé entre les feuillets de l'hydroxyde double lamellaire de zinc et d'aluminium [Al-Zn-CO₃] à température ambiante. Nous avons calculé les distances interfoliaires, les fréquences de vibration, les constantes de force et les enthalpies de formation. Nous avons montré qu'à température ambiante l'anion CO₃²⁻ est intercalé dans l'espace interlamellaire par la formation des liaisons hydrogène avec des molécules d'eau. Les résultats obtenus par ces trois méthodes sont comparés à ceux obtenus expérimentalement et à ceux déterminés par la méthode de Hartree-Fock STO-3G.

MOTS-CLEFS: distance interfoliaire, espace interlamellaire, Hartree-Fock, liaison forte, liaison hydrogène, ordre de liaison.

1 INTRODUCTION

Les hydroxydes doubles lamellaires ou composés de forme hydrotalcite ont la formule générale $[M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2]^{x+}[A_{x/m}^{m-}nH_2O]^{x-}$ [1]. Ces composés ont une notation abrégée de la forme $[M^{II}-M^{III}-X]$ [2], où M^{II} est le cation métallique divalent (Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺ ...) , M^{III} le cation trivalent (Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Co³⁺, Ni³⁺, Mn³⁺ ...) et X l'anion interlamellaire (HO₃⁻, HPO₄²⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ ...) [3].

La charge du feuillet est $\gamma=x$ quand M est divalent, $\gamma=2x-1$ quand M est monovalent et $\gamma=2x$ quand M est tétravalent. La structure des feuillets est une association coplanaire d'octaèdres M(OH)₆ qui forment des feuillets hydroxylés de formule M(OH)₂ de type brucite. La coexistence de cations divalents et trivalents dans ces feuillets entraîne un excès de charge positive contrebalancé par l'insertion d'espèces anioniques et des molécules d'eau dans le domaine interfoliaire [4].

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la détermination des propriétés chimico-physiques de l'intercalation de l'anion carbonate CO₃²⁻ dans les feuillets de l'hydroxyde double lamellaire [Zn-Al-CO₃]. L'utilisation des méthodes semi-empiriques AM1 et PM3 et de la méthode de densité fonctionnelle DFT B3LYP/6-311G ont contribué à la prédiction des distances interlamellaires, des fréquences de vibration, des constantes de force et des enthalpies de formation [5]. Les résultats obtenus par ces méthodes de calcul seront comparés à ceux obtenus par l'expérience, afin d'établir le rapport entre les études théoriques et expérimentales, et de choisir la méthode théorique convenable.

2 MÉTHODES DE CALCUL THÉORIQUE

L'optimisation des distances interatomiques des molécules étudiées à température ambiante, la détermination des fréquences de vibration, des constantes de force et des enthalpies de formation sont obtenues par l'utilisation des méthodes quantiques semi-empiriques AM1 et PM3, et par la méthode de densité fonctionnelle DFT B3LYP/6-311G, implantées dans le logiciel Gaussian 09 [6].

3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 ÉTUDE STRUCTURALE DE L'ANION CO₃²⁻ LIBRE

Les distances interatomiques de l'anion carbonate CO₃²⁻ déterminées par les méthodes théorique AM1, PM3 et DFT B3LYP/6-311G sont données dans le Tableau 1. Ce tableau montre que les trois liaisons (C₁-O_{*x*}) sont identiques, ce qui confirme que la structure de l'anion carbonate CO₃²⁻ est un triangle équilatéral [7]. Elle appartient au groupe ponctuel de symétrie D_{3h} (Fig. 1). La théorie des groupes prévoit six fréquences de vibration fondamentale qui se répartissent suivant la représentation: $\Gamma_{\text{vib}}=A_1'+A_2'+E'+E''$.

Ces fréquences de vibration sont: ν_1 qui correspond à la vibration de valence symétrique non dégénérée active en Raman, ν_2 qui correspond à la vibration de déformation antisymétrique non dégénérée active en infrarouge, ν_3 qui correspond à la vibration antisymétrique doublement dégénérée active en Raman et en infrarouge, et ν_4 qui correspond à la vibration symétrique doublement dégénérée active en Raman [8] (Tableau 2).

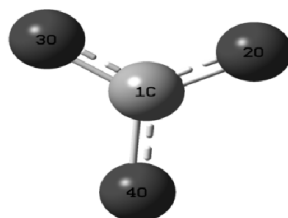


Fig. 1. Représentation de l'anion carbonate libre CO₃²⁻

NB: 1C dans le schéma correspond à C1 dans le texte et dans le tableau 1, 2O à O2 et ainsi de suite.

Tableau 1. Distances interatomiques optimisées de l'anion CO_3^{2-} (Å)

	AM1	PM3	DFT B3LYP/6-311G	Hartree-Fock STO-3G
$\text{C}_1\text{-O}_2$	1,297	1,292	1,336	1,33
$\text{C}_1\text{-O}_3$	1,297	1,292	1,336	1,33
$\text{C}_1\text{-O}_4$	1,297	1,292	1,336	1,33

Les distances interatomiques calculées par la méthode DFT B3LYP/6-311G sont comparables à celles obtenues par la méthode Hartree-Fock STO-3G [9].

Les fréquences de vibration correspondant à ν_1 , ν_2 , ν_3 et ν_4 calculées par la méthode DFT B3LYP/6-311G sont comparables aux fréquences de vibration de la même molécule CO_3^{2-} à l'état libre obtenues par l'expérience [10]. Nous pourrions conclure que la méthode DFT B3LYP/6-311G est plus fiable que les méthodes semi-empiriques AM1 et PM3.

Tableau 2. Fréquences de vibration de l'anion CO_3^{2-} à l'état libre (cm^{-1})

	Expérimentale	AM1	PM3	DFT 3BLYP/6-311G
ν_1	-	1313	1139	1088 (980)
ν_2	879	766	763	838 (754)
ν_3	1415	1887	1716	1607 (1446)
ν_4	680	605 604	505	656 (589)

3.2 ÉTUDE STRUCTURALE DE L'ESPACE INTERLAMELLAIRE

Pour étudier l'intercalation de l'anion carbonate CO_3^{2-} entre les feuillets de l'hydroxyde double lamellaire, nous supposons qu'il existe deux types de structure [11]. Généralement les molécules de la forme XY_3 peuvent avoir deux orientations [10]: la liaison C-O est soit perpendiculaire, soit parallèle aux feuillets de l'hydroxyde double lamellaire (respectivement modèles (a) et (b) dans la Figure 2). Pour déterminer les valeurs de la distance interlamellaire, nous avons utilisé uniquement la méthode DFT B3LYP/6-311G (Tableau 3).

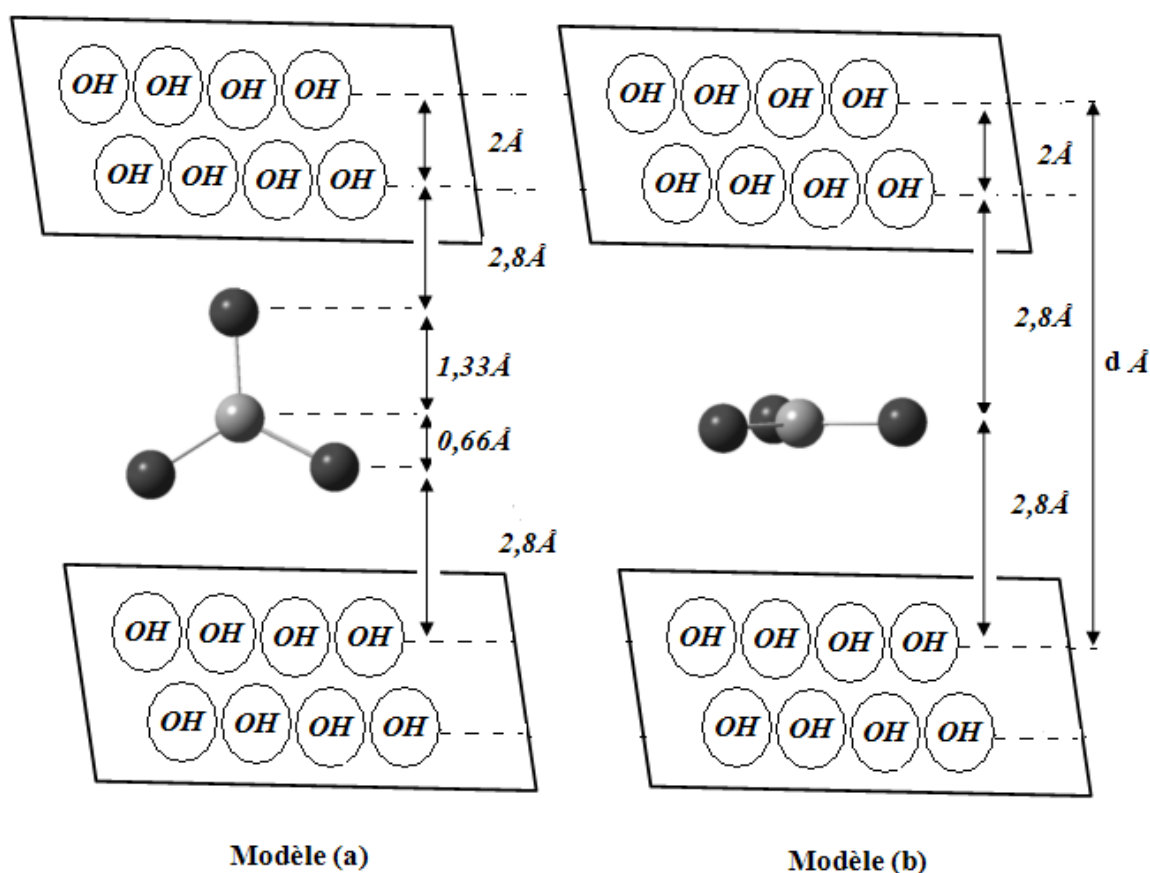


Fig. 2. Représentation schématique des dispositions possible de l'anion CO₃²⁻ entre les feuillets de l'hydroxyde double lamellaire

Tableau 3. Comparaison entre la distance interlamellaire dans l'anion CO₃²⁻ calculée par la méthode DFT B3LYP/6-311G et celle obtenue par l'expérience

	Modèle (a)	Modèle (b)
Distance d calculée (Å)	9,59	7,6
Distance d expérimentale (Å)	7,57	
Erreur absolue (Å)	2,03	0,04
Erreur relative (%)	26,85	0,52

D'après des études antérieures [12], [13] la distance entre deux groupements hydroxyles situés selon l'axe c du même feuillet est de 2 Å, tandis que la distance entre l'anion et le feuillet est de 2,80 Å.

Nous constatons que seul le modèle (b) donne une valeur de la distance interlamellaire comparable à celle obtenue par l'expérience [9], c'est à dire que l'anion carbonate CO₃²⁻ est inséré entre les feuillets de l'hydroxyde double lamellaire de sorte que les liaisons C-O soient parallèles aux feuillets.

La distance interlamellaire déterminée par l'expérience est de 7,57 Å [9]. Celle calculée par la méthode DFT B3LYP/6-311G est de 9,57 Å dans le modèle (a) et de 7,6 Å dans le modèle (b). Nous pouvons donc conclure que l'anion CO₃²⁻ est lié à l'hydroxyde double lamellaire selon le modèle (b). Dans ce cas l'anion serait lié soit à l'atome du zinc par des liaisons fortes soit aux molécules d'eau par des liaisons hydrogènes.

3.3 L'ANION CO_3^{2-} LIÉ PAR DES LIAISONS FORTES

Pour mettre en évidence ce type de réarrangement nous avons proposé deux modèles: modèle (c) et modèle (d) (Fig. 3)

- Modèle (c): l'anion CO_3^{2-} est supposé être lié à un atome de zinc selon une symétrie C_{2v} .
- Modèle (d): l'anion CO_3^{2-} est supposé être lié à un atome de zinc selon une symétrie C_s .

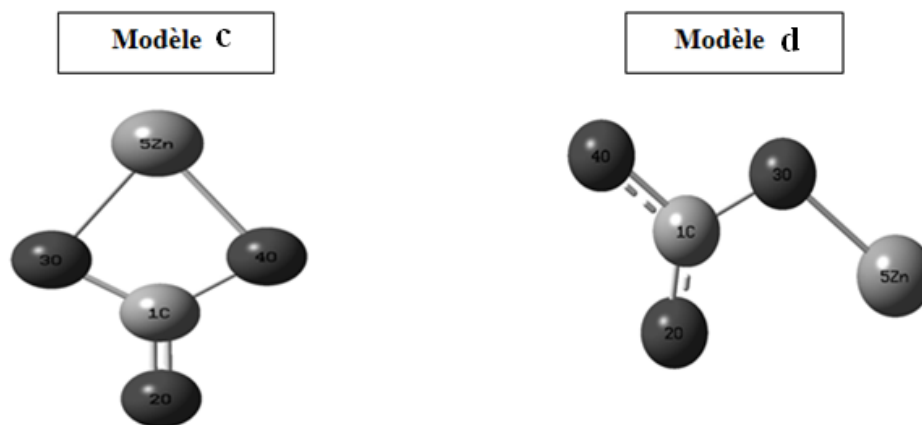


Fig. 3. Illustration des modèles (c) et (d)

Pour vérifier lequel des deux modèles proposés est valable, nous avons calculé par les méthodes quantiques AM1, PM3 et DFT B3LYP/6-311G les distances interatomiques (Tableau 4) et les fréquences de vibration (Tableau 5). Ces fréquences de vibration de l'anion CO_3^{2-} intercalé entre les feuillets de l'hydroxyde lamellaire peuvent être comparées à celles obtenues par l'expérience [10] (Tableau 6). Afin de compléter l'étude nous avons calculé aussi les constantes de force de la liaison Zn-O et les ordres de cette liaison (Tableau 7). (NB: Les constantes de force ont été calculées uniquement par la méthode DFT B3LYP/6-311G.)

Tableau 4. Distances interatomiques optimisées des modèles (c) et (d) (Å)

	Modèle (c)			Modèle (d)		
	AM1	PM3	DFT B3LYP/ 6-311G	AM1	PM3	DFT B3LYP/ 6-311G
C_1-O_2	1,225	1,208	1,228	1,286	1,306	1,348
C_1-O_3	1,357	1,378	1,406	1,316	1,306	1,346
C_1-O_4	1,357	1,378	1,407	1,286	1,273	1,297
Zn_5-O_3	1,978	1,902	1,936	2,245	2,357	2,151
Zn_5-O_4	1,978	1,902	1,936	-	-	-

Tableau 5. Fréquences de vibration calculées pour les modèles (c) et (d) (cm^{-1})

	Modèle (c)			Modèle (d)		
	AM1	PM3	DFT B3LYP/ 6-311G	AM1	PM3	DFT B3LYP/ 6-311G
ν_1	1193	1206	827	1192	1206	826
ν_2	760	960	706	760	675	706
ν_3	1398	1985	1657	1398	1985	1658
ν_4	671	653-675	705	625-671	960	733

Tableau 6. Fréquences de vibration de l'ion CO₃²⁻ dans différents composés de référence (cm⁻¹)

	CaCO ₃ (calcite)	CaCO ₃ (aragonite)	[Co(NH ₃) ₄ CO ₃]Cl	[Co(NH ₃) ₄ CO ₃]Br
v ₁	-	1080	1030	1070
v ₂	879	866	834	850
v ₃	1429-1492	1504-1492	1593-1265	1453-1373
v ₄	706	711-706	760-673	756-678

Tableau 7. Constantes de force et ordres de la liaison Zn-O

	Modèle (c)	Modèle (d)
Constante de force de liaison (mdyn/Å)	0,557	0,565
Ordre de liaison N	0,269	0,271

Nous constatons que les longueurs de liaison C₁-O_x du modèle (c) varient toutes par rapport aux longueurs de liaison de l'anion CO₃²⁻ à l'état libre. En particulier les distances des liaisons C₁-O₃ et C₁-O₄ augmentent lorsque l'anion carbonate CO₃²⁻ est lié à l'atome de zinc, tandis que la longueur de la liaison C₁-O₂ diminue. Cette modification pourrait être due à l'abaissement de symétrie, qui passe de la symétrie D_{3h} à la symétrie C_{2v}. Nous remarquons aussi dans le modèle (d) que toutes les distances de liaison C₁-O_x varient et en particulier que la longueur de la liaison C₁-O₃ augmente par rapport à la longueur de la même liaison de l'anion CO₃²⁻ à l'état libre. Cette modification pourrait être expliquée par l'abaissement de la symétrie D_{3h} à la symétrie C_s. Dans les deux modèles, il y a un abaissement de symétrie, qui pourrait entraîner des modifications des fréquences de vibration. Pour confirmer la validité de ces deux modèles, nous avons calculé les constantes de force et nous avons déduit les ordres de la liaison Zn-O dans les deux modèles proposés en appliquant la relation de Siebert [14].

$$N = 0,57 \frac{f_r}{f_1} + 0,43 \sqrt{\frac{f_r}{f_1}} \quad \text{avec} \quad f_1 = 7,2 \frac{Z_A Z_B}{n_A^3 n_B^3}$$

avec N: ordre de la liaison, Z: nombre atomique, f_r: constante de force de la liaison A-B et n: nombre quantique principal.

Les valeurs de l'ordre de liaison des modèles proposés sont de l'ordre de 0,5 (tableau 7), ce qui prouve qu'on peut exclure l'hypothèse d'une liaison forte de l'anion CO₃²⁻ avec les feuillets de l'hydroxyde double lamellaire. Donc les deux modèles (c) et (d) ne peuvent exister: il est plus probable que l'anion CO₃²⁻ soit lié aux molécules d'eau par des liaisons hydrogènes.

3.4 L'ANION CO₃²⁻ LIE PAR DES LIAISONS HYDROGENES

La liaison hydrogène s'établit entre les atomes d'hydrogène des molécules d'eau et les atomes d'oxygène de l'anion CO₃²⁻. Dans cette étude, nous présentons trois cas (Fig. 4) pour déterminer la configuration la plus stable. Nous avons calculé l'enthalpie de formation de chaque système en utilisant les méthodes AM1, PM3 et DFT B3LYP/6-311G (Tableau 8).

Tableau 8. Enthalpies de formation (ΔH_f^o, kcal/mol)

	AM1	PM3	DFT B3LYP/6-311G
(CO ₃ ,1H ₂ O) ²⁻	-136,142	-138,996	-213431,671
(CO ₃ ,2H ₂ O) ²⁻	-221,601	-221,298	-261427,745
(CO ₃ ,3H ₂ O) ²⁻	-305,432	-300,455	-309417,499
CO ₃	-48,778	-52,835	-165426,568
H ₂ O	-59,226	-53,350	-47951,600

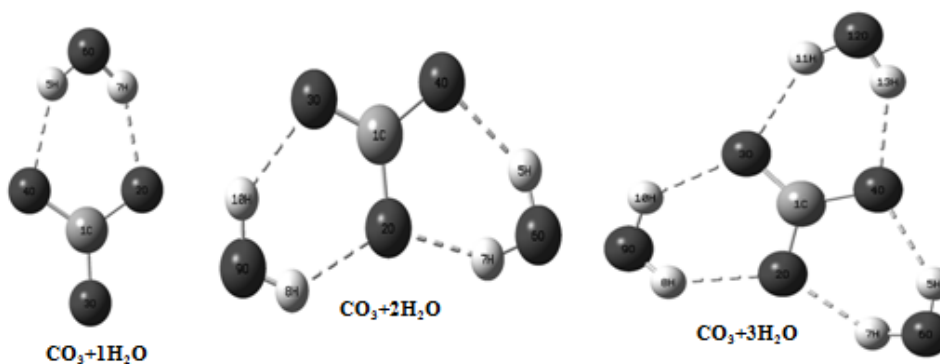
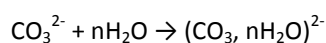


Fig. 4. Illustration des édifices proposés

La formation des liaisons hydrogènes se traduit par la réaction suivante:



avec $\Delta H_f^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CO}_3^{2-}, n\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{CO}_3^{2-}) - n\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})$.

La valeur expérimentale d'enthalpie de formation de H_2O est de $-57,79$ kcal/mol [15]. Nous avons tracé les courbes de variation d'enthalpie de formation en fonction du nombre de molécules d'eau liées à l'anion carbonate CO_3^{2-} obtenues par les trois méthodes quantiques citées. Les résultats obtenus par ces trois méthodes sont semblables (Fig. 5), c'est à dire que l'énergie mise en jeu dans l'association entre ces espèces chimiques diminue avec le degré d'hydratation. Cette décroissance correspond à la formation des édifices chimiques de plus en plus stables, le plus stable étant celui dans lequel l'anion carbonate CO_3^{2-} est lié à trois molécules d'eau.

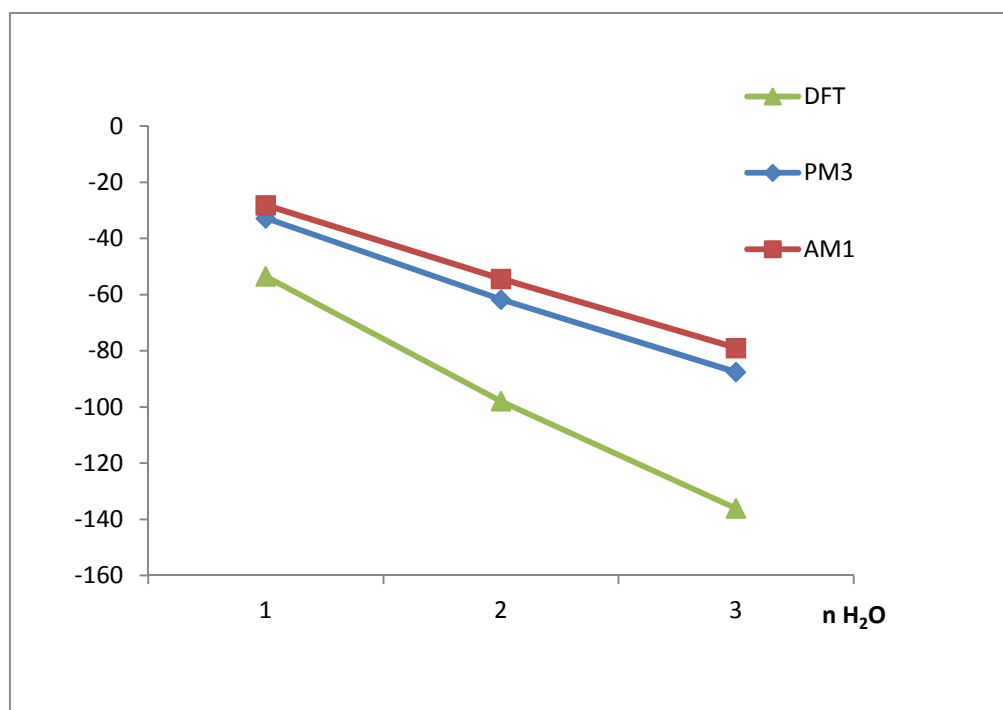


Fig. 5. Variation de ΔH° , en fonction du nombre de molécules d'eau liées à l'anion

4 CONCLUSION

Les calculs théoriques par les méthodes semi-empirique AM1 et PM3 et par la méthode de densité fonctionnelle DFT B3LYP/6-311G des distances interatomiques de l'anion carbonate CO₃²⁻ intercalé entre les feuillets hydroxylés [Zn-Al-CO₃], des fréquences de vibrations, des constantes de force et de l'enthalpie de formation ont montré que les anions carbonates sont liés avec des molécules d'eau par l'intermédiaire des liaisons hydrogène à raison de trois molécules d'eau par chaque anion carbonate CO₃²⁻. La comparaison des distances interatomiques et des fréquences de vibration montre que la méthode de densité fonctionnelle est plus fiable que les méthodes semi-empirique AM1 et PM3.

RÉFÉRENCES

- [1] K. Khaldi, M. Badreddine, A. Legrouri, M. Charadi, A. Barroug and J. P. Bess, "Preparation of well-ordered nanocomposite from zinc-aluminium-chloride layered double hydroxide and hydrogenophosphate by ion exchange", *Material Research Bulletin*, vol. 33, no. 12, pp. 1835–1843, 1998.
- [2] S. A. Solin, D. R. Hines, G. T. Seidler and M. M. J. Treacy, "Novel Structural Properties of Ni_{1-x}Al_x Layer Double Hydroxides", *J. of Phys. Chem. Solids*, vol. 57, pp 1043–1048, 1996.
- [3] C. Vaysse, "Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés", thèse doctorale, 2001.
- [4] J. P. Besse, "Les HDL, une famille de composés à structure lamellaire à piliers aux applications variées", *Lettre des Sciences Chimiques*, vol. 59, pp 14-16, 1997.
- [5] S. P. Newman, H. C. Greenwell, P. V. Coveney and W. Jones, "Computer simulation of interlayer arrangement in cinnamate intercalated layered double hydroxides", *Journal of Molecular Structure*, vol. 647, pp 75-83, 2003.
- [6] Gaussian 09, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [7] M. E. Jacox and D. E. Milligan, "Infrared Spectrum and Structure of Intermediates in the Reaction of OH with CO", *J. Chem. Phys.*, vol. 54, pp. 919, 1971.
- [8] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and application in inorganic chemistry*, 6th edition, Wiley, 2009.
- [9] E. Zhou, "Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires [Cd-Cr-Cl], [Zn-Cr-Cl], [Cu-Cr-Cl] et étude de leurs propriétés d'échange anionique", thèse de troisième cycle, 1998.
- [10] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, 6th edition, Wiley, 2009.
- [11] G. W. Brindley and S. Kikkawa, "Thermal Behavior of Hydrotalcite and of Anion-Exchanged Forms of Hydrotalcite", *Clays and Clay Minerals*, vol. 28, no. 2, pp. 87-91, 1980.
- [12] M. Meyn, K. Beneke and G. Lagaly, "Anion-exchange reactions of hydroxy double salts", *Inorg. Chem.*, vol. 32, pp. 1209-1215, 1993.
- [13] W. C. Jung and Y. D. Huh, "Synthesis of intercalation compounds between a layered double hydroxide and an anionic dye", *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 17, pp. 547-550, 1996.
- [14] H. Siebert (ed.), *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin, 1966.
- [15] D. R. Lide (ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 81st edition, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 2000.