



HAL
open science

Séparation de charges de molécules linéaires insérées dans des zéolithes à canaux

Matthieu Hureau

► **To cite this version:**

Matthieu Hureau. Séparation de charges de molécules linéaires insérées dans des zéolithes à canaux. Autre. Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2007. Français. NNT : . tel-00269880

HAL Id: tel-00269880

<https://theses.hal.science/tel-00269880>

Submitted on 3 Apr 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR

Mention : Structure et Dynamique des Systèmes Réactifs

Présentée par

Matthieu HUREAU

SEPARATION DE CHARGES DE MOLECULES LINEAIRES INSEREES DANS DES ZEOLITHES A CANAUX

Soutenue le 11 Décembre 2007 devant la commission d'examen :

Président : **Jean-Pierre DESVERGNE**, Directeur de Recherches CNRS

Rapporteurs: **Patrick MAGNOUX**, Directeur de Recherches CNRS
Frédéric THIBAUT-STARZYK, Chargé de Recherche CNRS

Examineurs : **Vincent DE WAELE**, Chargé de Recherche CNRS
Claude BREMARD, Directeur de Recherches CNRS
Hervé VEZIN, Directeur de Recherches CNRS
Alain MOISSETTE, Maître de Conférences HDR

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR, CNRS, UMR 8516). Je tiens tout d'abord à exprimer mes remerciements à Monsieur Guy BUNTINX, Directeur de Recherches au CNRS, pour m'avoir accueilli au sein du LASIR. Je tiens ensuite à remercier le CNRS ainsi que la Région Nord Pas de Calais pour leur financement sans lequel la réalisation de ce travail n'aurait pas pu être possible.

Cette étude a été menée sous la direction de Monsieur Alain MOISSETTE, Maître de conférence de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir accordé sa confiance, sa disponibilité et m'avoir fait profiter de ses connaissances.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Jean-Pierre DESVERGNE, Directeur de Recherches au CNRS à l'Institut des Sciences Moléculaires de l'université de Bordeaux pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Que Monsieur Patrick MAGNOUX, Directeur de Recherches au CNRS au Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique de Poitiers et Monsieur Frédéric THIBAUT-STARZYK, Chargé de Recherche au CNRS au Laboratoire Catalyse et Spectrochimie de l'ENSICAEN à Caen, trouvent ici l'expression de ma respectueuse gratitude pour avoir manifesté de l'intérêt pour ce travail en me faisant l'honneur de le juger.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur Vincent DE WAELE, Chargé de Recherches au CNRS au Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce manuscrit.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Claude BREMARD, Directeur de Recherches au CNRS au LASIR, pour tout ce qu'il m'a apporté durant cette thèse.

Je tiens à témoigner de ma gratitude à Monsieur Hervé VEZIN, Directeur de Recherches au CNRS au Laboratoire de Chimie Organique et Macromoléculaire de Lille, pour avoir accepté l'examen de ce manuscrit. Je tiens à le remercier pour sa collaboration et son aide plus que précieuse concernant la spectrométrie RPE.

Je tiens également à remercier Monsieur David MARSEAULT, Enseignant Chercheur à l'école des Hautes Etudes d'Ingénieurs (HEI) à Lille, pour ce qu'il a réalisé en vue d'approfondir cette étude.

Je suis très reconnaissant à toutes les personnes qui ont de près ou de loin contribué à ce travail, toute l'équipe du LASIR et plus particulièrement Pascal, Jean-Pierre, Emilie et Viviane ainsi que mes compagnons de route Séverine T., Séverine M., Guillaume, Lionel et Florence qui m'ont supporté pendant si longtemps. Je tiens aussi à remercier très chaleureusement mes amis de TMS Manu, Nico et Rico pour les moments de détente passés avec eux.

Enfin, je tiens à dire un grand merci à toute ma famille pour leur soutien inconditionnel et plus particulièrement à ma mère qui m'a tant aidé...

*A ma grand-mère, qui s'est éteinte en Septembre 2007
Je ne t'oublierai jamais*

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : Matériaux, techniques et méthodes	7
I.1 Les zéolithes à canaux	7
I.2 Caractérisation des zéolithes anhydres	21
I.3 Les produits	27
I.4 Les techniques d'analyse	28
I.5 Méthode de traitement des données spectrales	53
Chapitre II : Adsorption de l'antracène (ANT)	66
II.1 Adsorption de l'antracène dans la silicalite-1 et les zéolithes non-acides M_n ZSM-5 ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$; $n = 6,6$ et $3,4$)	68
II.2 Adsorption de l'antracène dans les zéolithes acides H_n ZSM-5	71
II.3 Adsorption de l'antracène dans les zéolithes acides de type Ferrierite et Mordenite	88
II.4 Conclusions	100
Chapitre III : Adsorption du trans-Stilbène (t-St)	108
III.1 Adsorption du trans-Stilbène dans la silicalite-1 et dans les zéolithes non-acides de type M_n ZSM-5 ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$; $n = 6,6$ et $3,4$)	108
III.2 Adsorption du trans-Stilbène dans les zéolithes acides de type H_n ZSM-5	110
III.3 Adsorption du trans-Stilbène dans les zéolithes M-FER ($M = H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$)	130
III.4 Adsorption du trans-Stilbène dans les zéolithes M-MOR ($M = H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$)	139
III.5 Conclusions	147

Chapitre IV : Adsorption du 1,4-Diphényl-1,3-butadiène (DPB)	152
IV.1 Adsorption du 1,4-Diphényl-1,3-butadiène dans les zéolithes non-acides de type M_n ZSM-5 ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$; $n = 6,6$ et $3,4$)	152
IV.2 Adsorption du 1,4-Diphényl-1,3-butadiène dans les zéolithes acides de type H_n ZSM-5	158
IV.3 Adsorption du 1,4-Diphényl-1,3-butadiène dans la H-FER	172
IV.4 Adsorption du 1,4-Diphényl-1,3-butadiène dans la H-MOR	178
IV.5 Conclusions	185
Chapitre V : Adsorption du 1,6-Diphényl-1,3,5-hexatriène (DPH)	190
V.1 Adsorption du 1,6-Diphényl-1,3,5-hexatriène dans les zéolithes non-acides de type M_n ZSM-5 ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$; $n = 6,6$ et $3,4$)	190
V.2 Adsorption du 1,6-Diphényl-1,3,5-hexatriène dans les zéolithes acides de type H_n ZSM-5	194
V.3 Adsorption du 1,6-Diphényl-1,3,5-hexatriène dans la H-FER	200
V.4 Adsorption du 1,6-Diphényl-1,3,5-hexatriène dans la H-MOR	205
V.5 Conclusions	207
Chapitre VI : Photoionisation de molécules de type Diphényl-polyène (DPP) insérées dans les zéolithes à canaux	212
VI.1 Photoionisation du trans-Stilbène adsorbé dans la Silicalite-1, M_n ZSM-5, M-FER et M-MOR ($M = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$; $n = 6,6$ et $3,4$)	212
VI.2 Photoionisation du 1,4-Diphényl-1,3-butadiène adsorbé dans M_n ZSM-5 ($M = H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$; $n = 6,6$ et $3,4$)	229
VI.3 Photoionisation du 1,6-Diphényl-1,3,5-hexatriène adsorbé dans M_n ZSM-5 ($M = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$; $n = 6,6$ et $3,4$)	239
VI.4 Conclusions	243
Conclusion et perspectives	247
Annexes	251

Introduction

Les zéolithes sont des aluminosilicates poreux cristallisés bien connues pour leurs applications dans la séparation de gaz, la catalyse pétrochimique et la dépollution. Toutefois, une des propriétés les plus remarquables des zéolithes est leur aptitude à initier spontanément des séparations de charges durables de molécules organiques par simple insertion dans le volume poreux. Les fondements de ces phénomènes d'ionisation spontanée ont fait l'objet de revues bibliographiques récentes ^[1, 2]. De nombreux radicaux cations piégés dans le réseau de pores et cavités ont été obtenus à partir d'un large domaine de composés incluant les hydrocarbures polyaromatiques HAP et les polyènes. Par contre, peu de travaux concernent la caractérisation de l'électron éjecté ainsi que des transferts d'électrons ultérieurs ^[3, 4].

L'aptitude des zéolithes à produire spontanément des radicaux cations est souvent reliée à la présence de sites acides. Toutefois, une ionisation spontanée de l'anthracène dans une zéolithe non acide au sens de Brønsted a été mise en évidence récemment ^[5]. Les zéolithes acides sont des catalyseurs très efficaces pour les transformations d'hydrocarbures (raffinage et pétrochimie). L'adsorption de molécules dans des zéolithes acides conduit généralement à la formation compétitive de radical cations et de carbocations ^[6].

Notre approche de l'étude de l'ionisation spontanée consiste principalement dans le suivi de l'adsorption de molécules linéaires donneuses d'électrons dans des zéolithes acides de Brønsted possédant un réseau rectiligne de canaux d'ouverture compatible avec l'encombrement des molécules. Le réseau de canaux des zéolithes de type Ferrierite, ZSM-5 et Mordenite présentent a priori les caractéristiques géométriques requises pour une insertion de molécules de forme tige : anthracène (ANT), trans-1,2-Diphénylène (trans-Stilbène t-St), 1,4-Diphényl-1,3-butadiène (DPB) et 1,6-Diphényl-1,3,5-hexatriène (DPH) dont la capacité de donneur d'électrons peut s'exprimer par le potentiel d'ionisation dans le vide.

Il est bien connu que la séparation de charge de molécules peut aussi s'obtenir par l'utilisation de rayonnement : électrons rapides, rayons γ , rayons X, rayonnement UV ou visible. Les photoionisations de molécules isolées conduisent généralement à des séparations de charges très courtes. Au-dessus de la picoseconde, on peut parler de charges séparées. A ce jour, une séparation de charges d'une durée de quelques nanosecondes constitue une bonne performance, et pour les assemblages supramoléculaires, une séparation de charges au-dessus

de la microseconde est une réussite exceptionnelle. Les systèmes interfaciaux qui impliquent un chromophore et un solide nanoporeux ont des performances bien supérieures à celles des systèmes moléculaires en terme de durée de vie des états de charges séparées qui peuvent atteindre plusieurs heures.

La séparation de charges et les transferts d'électrons photoinduits sont des phénomènes fondamentaux impliqués dans la photosynthèse, le stockage de l'information optique, l'effet photovoltaïque etc...

Pourquoi l'état de charge est-il séparé durablement ? Comment retarder la disparition d'un état de charges séparées ? Les transferts d'électrons interfaciaux obéissent à des règles plus complexes que les simples lois de l'électrostatique. Il n'est pas dans notre propos de détailler l'abondante littérature scientifique dans le domaine, mais deux points essentiels permettent de comprendre la stabilisation des états de charges séparées dans les systèmes poreux :

- La distance entre la charge positive et la charge négative doit être la plus grande possible. Des systèmes moléculaires rigides maintiennent à distance les charges et gênent leur recombinaison.
- Il faut maîtriser les étapes intermédiaires qui sont des facteurs de recombinaison rapide en limitant la dynamique moléculaire par un ajustement entre les pores et les molécules.

Notre approche pour l'obtention d'états de charges séparées de longue durée est basée sur l'insertion des molécules linéaires t-St, DPB et DPH dans des zéolithes non acides de Brönsted de type Ferrierite, ZSM-5 et Mordenite. L'excitation photonique des systèmes a été étudiée en utilisant trois techniques principales : l'absorption UV-visible par réflexion diffuse, la spectrométrie Raman multi-excitatrice ainsi que la résonance paramagnétique électronique (RPE).

Les cinétiques de transfert d'électrons et de recombinaison de charges ont été étudiées et simulées par un modèle de cinétique hétérogène. Les paires de radicaux suffisamment stables ont permis une étude détaillée des environnements proches des électrons non appariés par les techniques de RPE pulsées. La spectroscopie d'Electron Spin Echo Envelope Modulation (ESEEM) et particulièrement la méthode Hyperfine Sublevel Correlation à deux dimensions (2D-HYSCORE) ont été mises en œuvre.

Dans le premier chapitre sont présentés les matériaux poreux utilisés ainsi que leur principales caractéristiques structurales. Les différentes techniques et méthodes employées ainsi que les bases physiques sur lesquelles elles s'appuient sont décrites succinctement.

Le second chapitre est consacré à l'adsorption de l'anthracène dans les zéolithes acides de type H_n ZSM-5 avec $n = 0 ; 0,17 ; 0,57 ; 0,95 ; 2 ; 3,4 ; 6,6$, de type H-FER et H-MOR. Cette partie est précédée d'un rappel des résultats déjà obtenus lors de l'adsorption de l'anthracène dans les zéolithes non acides de type M_n ZSM-5 ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ et $n = 0 ; 3,4$ et $6,6$)

Dans le chapitre III sont regroupés les résultats concernant l'adsorption du t-Stilbène (t-St), premier représentant de la famille des diphenyl polyènes (DPP) dans les zéolithes M_n ZSM-5, M-FER et M-MOR ($n = 0 ; 0,17 ; 0,57 ; 0,95 ; 2 ; 3,4 ; 6,6$ et $M = H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$).

Le chapitre IV présente les résultats de l'adsorption du 1,4-Diphényl-1,3-butadiène (DPB) dans les zéolithes M_n ZSM-5 ($M = H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}$ et $n = 2 ; 3,4$ et $6,6$) et les zéolithes acides H-FER et H-MOR.

Dans le chapitre V, sont exposés les résultats concernant l'adsorption du troisième représentant des DPP, le 1,6-Diphényl-1,3,5-hexatriène (DPH) dans les zéolithes M_n ZSM-5 ($M = H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ et $n = 2 ; 3,4$ et $6,6$) et les zéolithes acides H-FER et H-MOR.

Le chapitre VI expose les résultats de la photoionisation des DPP insérés dans les canaux des zéolithes M_n ZSM-5, MFER, et M-MOR.

Dans la conclusion, les principaux paramètres expérimentaux permettant la stabilisation d'états de charges séparées, produites spontanément ou induites par photolyse laser, sont mis en évidence. Les principales caractéristiques structurales et électroniques des paires d'ions radicaux piégés dans les nanopores des matériaux y sont décrites.

1. H. Garcia, H.D. Roth, Chemistry Reviews. 2002, **102** p.3947-4007
2. S. Marquis, A. Moissette, H. Vezin, C. Brémard Comptes Rendus de l'Académie des Sciences CR Chimie (revue) 2004, **8**, p.419-440
3. A. Moissette, H. Vezin, I. Gener, J. Patarin, C. Brémard, Angew. Chem. Int. Ed. 2002, **41**, p.1241-1244
4. H. Vezin, A. Moissette, C. Brémard, Angew. Chem. Int. Ed. 2003, **42**, p.5587-5591
5. S. Marquis, A. Moissette, H. Vezin, C. Brémard J. Phys. Chem. B 2005, **109**, p.3723-3726
6. Michel Guisnet et Fernando Ramôa Ribeiro, *Les zéolithes un nanomonde au service de la catalyse*, 2007 EDP Sciences

Chapitre I : Matériaux et techniques employés 7

I.1 Les zéolithes..... 7

I.1.1 Les MFI 7

I.1.1.a. Synthèse de la ZSM-5 8

I.1.1.b. Morphologie des cristaux 9

I.1.1.c. Structure et porosité 10

I.1.1.d. Origine des ZSM-5 utilisées 12

I.1.2 La Ferrierite..... 13

I.1.2.a. Morphologie des cristaux de FER 13

I.1.2.b. Structure et porosité 13

I.1.2.c. Origine des Ferrierites utilisées 15

I.1.3 La Mordenite 15

I.1.3.a. Morphologie des cristaux de la MOR 15

I.1.3.b. Structure et porosité de la MOR 16

I.1.3.c. Origine des Mordenites utilisées 17

I.1.4 Cations extra réseaux et échange cationique 17

I.1.5 Préparation des échantillons 19

I.1.5.a. Déshydratation des zéolithes 19

I.1.5.b. Adsorption des molécules polyaromatiques 20

I.1.5.c. Cellules d'analyse *in situ* sous atmosphère inerte 20

I.2 Caractérisation des zéolithes anhydres 21

I.2.1 Absorption électronique UV-visible par réflexion diffuse..... 21

I.2.2 Absorption infrarouge 21

I.2.3 Spectroscopie de diffusion Raman..... 25

I.2.4 Résonance Paramagnétique Electronique 26

I.3 Les produits utilisés..... 27

I.3.1 L'Anthracène..... 27

I.3.2 Les Diphényl-Polyènes (DPP)..... 27

<i>I.4 Techniques d'analyse</i>	28
I.4.1 Absorption électronique par réflexion diffuse	28
I.4.2 Absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse	30
I.4.3 Spectrométrie de diffusion Raman	32
I.4.4 Résonance Paramagnétique Electronique en onde continue (RPE cw)	34
I.4.4.a Hamiltonien de spin :	35
I.4.4.b Principes fondamentaux :	38
I.4.4.c Structure hyperfine et superhyperfine	42
I.4.5 Résonance Paramagnétique Electronique impulsionnelle	43
I.4.5.a. Free Induction Decay (FID)	44
I.4.5.b. Echo de Spin	46
I.4.5.c. Electron Spin Echo Enveloppe Modulation (ESEEM) 3 pulses	47
I.4.5.d. Hyperfine Sublevel CORrelation (HYSCORE).....	48
I.4.6 Modélisation des sites d'adsorption	50
I.4.6.a Structures hôtes	50
I.4.6.b Champ de force et expression de l'énergie	51
I.4.6.c Simulation Monte Carlo	52
I.4.6.d Minimalisation de l'énergie	53
<i>I.5 Traitement des données spectrales</i>	53
I.5.1 Décomposition en valeurs singulières	53
I.5.2 Résolution multivariée de courbes (MCR)	55
I.5.3 Analyse cinétique des espèces transitoires	56
I.5.4 Théorie de Marcus	57

Chapitre I : Matériaux et techniques employés

I.1 Les zéolithes

Une zéolithe (du grec Zéo : « bouillir » et lithos : « pierre ») est un minéral appartenant à la famille des aluminosilicates hydratés. Il existe deux sortes de zéolithes : les zéolithes naturelles au nombre de 48 et les zéolithes synthétiques, il a été synthétisé à ce jour plus de 150 zéolithes artificielles différentes.

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés constitués de tétraèdres SiO_4^{4-} et AlO_4^{5-} reliés entre eux par des ponts oxo. Une zéolithe est définie par son type structural (abrégié en 3 lettres). Le rapport Si/Al peut varier jusqu'à un certain taux selon le type de zéolithe, sans que cela n'affecte la structure cristalline. Les rayons ioniques des deux éléments Si et Al, pratiquement similaires, permettent ainsi une substitution isomorphe de Si par Al.

La substitution de Si (IV) dans SiO_4^{4-} par Al (III) produit un excédent de charges négatives (AlO_4^{5-}) dans le réseau, contrebalancé par la présence d'un ion compensateur de charge. Les cations employés le plus fréquemment sont les ions alcalins ou alcalino-terreux, ainsi que les ions ammonium NH_4^+ et les protons H^+ .

Le rapport Si/Al influence de façon significative la structure et les propriétés des zéolithes, il peut varier par exemple de $\text{Si/Al} = 1$ à $\text{Si/Al} = \infty$. La teneur en aluminium détermine non seulement le nombre de cations de la structure mais aussi la stabilité thermique et chimique de la zéolithe ainsi que la polarité de la surface interne.

Parmi les nombreuses zéolithes naturelles et de synthèse, nous avons utilisé dans le cadre de cette étude trois types de zéolithes différents : les ZSM-5 (MFI), la Ferrierite (FER) et la Mordenite (MOR).

I.1.1 Les MFI

La première zéolithe utilisée est une zéolithe à canaux de type MFI (Mobil Five) qui a été étudiée dans une très grande gamme de rapport Si/Al. Il s'agit de la ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil n°5). Ces zéolithes, très utilisées dans le domaine de la pétrochimie ^[1] pour leurs canaux étroits à forte sélectivité stérique, ont été à la base de cette étude et permettent d'établir des comparaisons avec des zéolithes possédant des caractéristiques différentes.

I.1.1.a. Synthèse de la ZSM-5

La synthèse s'opère par voie hydrothermale en présence ou non d'un agent structurant organique ou template. La synthèse sans template n'a pas la réputation de conduire à des zéolithes bien cristallisées [2]. L'utilisation de l'ion tétrapropylammonium (TPA) comme agent structurant, en milieu alcalin, permet d'obtenir les zéolithes $\text{Na}_n(\text{TPAOH})_4\text{ZSM-5}$ bien cristallisées. La calcination des zéolithes brutes de synthèse conduit au matériau poreux $\text{Na}_n\text{ZSM-5}$ par élimination de la molécule organique. Le mélange de cette zéolithe à une solution d'ions ammonium génère un échange cationique avec les ions sodium et conduit à la formation de la zéolithe $(\text{NH}_4)_n\text{ZSM-5}$. Après la calcination de cette dernière, sous air, on obtient une zéolithe acide $\text{H}_n\text{ZSM-5}$.

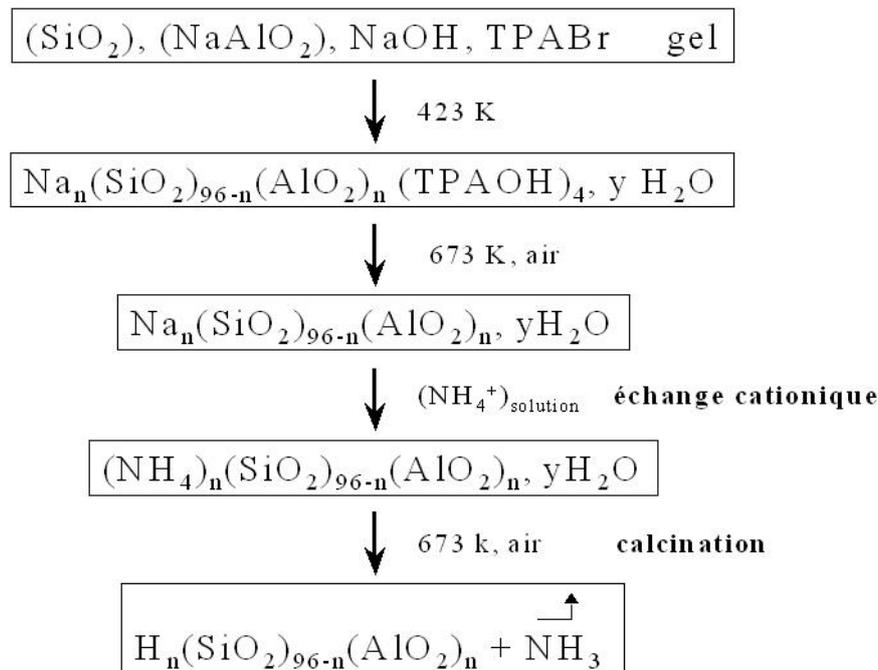


Figure 1: Protocole expérimental de la synthèse hydrothermale utilisant comme agent structurant TPrABr, en milieu alcalin et traitement thermique pour l'obtention de zéolithe $\text{H}_n\text{ZSM-5}$.

La synthèse en milieu fluoré permet d'obtenir une zéolithe très bien cristallisée dans le domaine de composition Si/Al compris entre 1000 et 30. Des compositions Si/Al inférieures à 30 peuvent aussi être obtenues. Toutefois, les traitements thermiques ultérieurs peuvent conduire à des risques de désalumination du réseau et à la présence dans le volume poreux de composés d'aluminium de type Al^{3+} (AlO^+ , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlO}(\text{OH})$, Al_2O_3 , etc....).

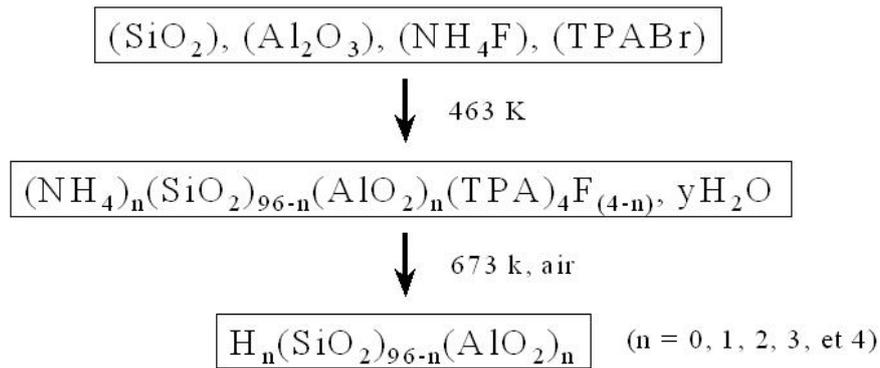


Figure 2: Protocole expérimental de la synthèse hydrothermale en milieu fluoré utilisant le TPrABr comme agent structurant et calcination pour l'obtention de zéolithes $\text{H}_n\text{ZSM-5}$.

La destruction des agents structurants organiques et la déshydratation par calcination des zéolithes brutes de synthèse conduit à de véritables matériaux poreux sans destruction de l'édifice aluminosilicate et modifie peu la morphologie des cristaux [2-4].

I.1.1.b. Morphologie des cristaux

Les zéolithes ZSM-5 brutes de synthèse avec template $(\text{NH}_4)_n(\text{SiO}_2)_{96-n}(\text{AlO}_2)_4\text{F}_{4-n}$ se présentent sous la forme de cristaux de quelques micromètres mais différentes morphologies peuvent être obtenues selon les conditions de synthèse [5].

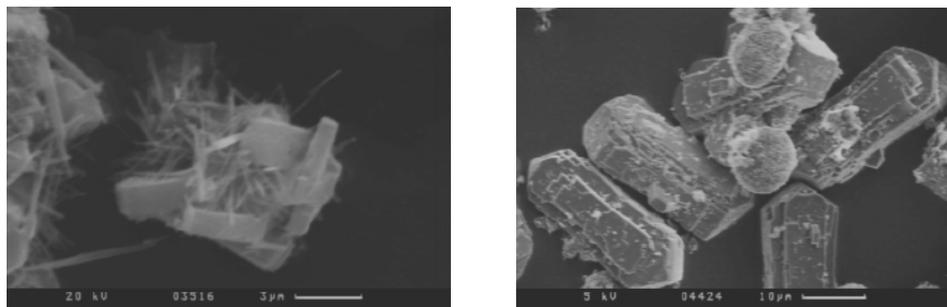
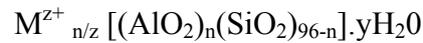


Figure 3: Photographie de cristaux de ZSM-5 brute de synthèse en milieu fluorure obtenue par microscopie électronique à balayage

Après calcination, les morphologies des MFI sont analogues à celles des cristaux après la synthèse template, hormis certaines fissures créées lors des traitements pyrolytiques et oxydants [4].

I.1.1.c. Structure et porosité

Les ZSM-5 ont pour composition générale :



[] : réseau aluminosilicate caractérisé par le rapport Si/Al

M^{z+} : cation de charge z

y : nombre de molécules d'eau zéolithique

La structure poreuse des zéolithes ZSM-5 est formée de deux types de canaux interconnectés constitués d'une suite de cycles contenant 10 tétraèdres :

- le canal droit : parallèle à la direction [010] dont l'ouverture est quasi circulaire. Ses dimensions sont de 0,53 x 0,56 nm², en considérant que le rayon de Van der Waals de l'atome d'oxygène est de 0,135 nm.

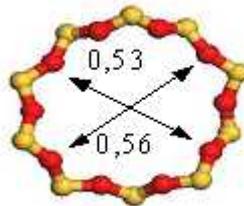


Figure 4 : Cycle à 10 tétraèdres selon l'axe [010] (canal droit)

- le canal sinusoïdal : perpendiculaire au canal droit, son ouverture est elliptique. Il s'étend parallèlement à l'axe [100]. Ses dimensions sont 0,51 x 0,55 nm².

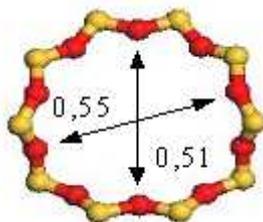


Figure 5 : Cycle à 10 tétraèdres selon l'axe [100] (canal sinusoïdal)

L'arrangement de ces deux types de canaux est représenté sur la Figure 6.

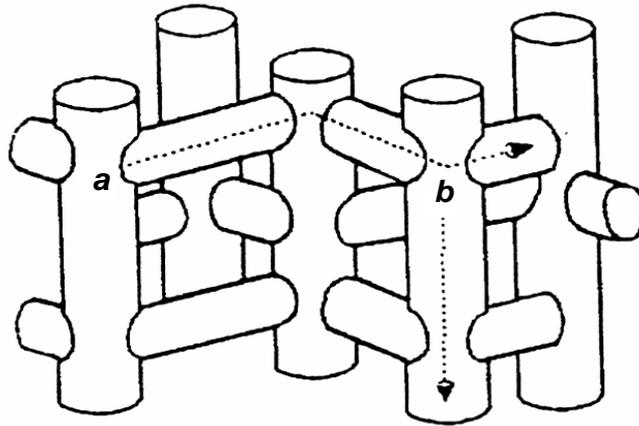


Figure 6 : Représentation schématique du volume poreux des zéolithes MFI

Les MFI possèdent une densité structurale proche de 17,9 atomes tétraédriques pour 1000 \AA^3 . La densité structurale est bien évidemment liée à la porosité mais n'indique en aucun cas la taille d'ouverture des canaux.

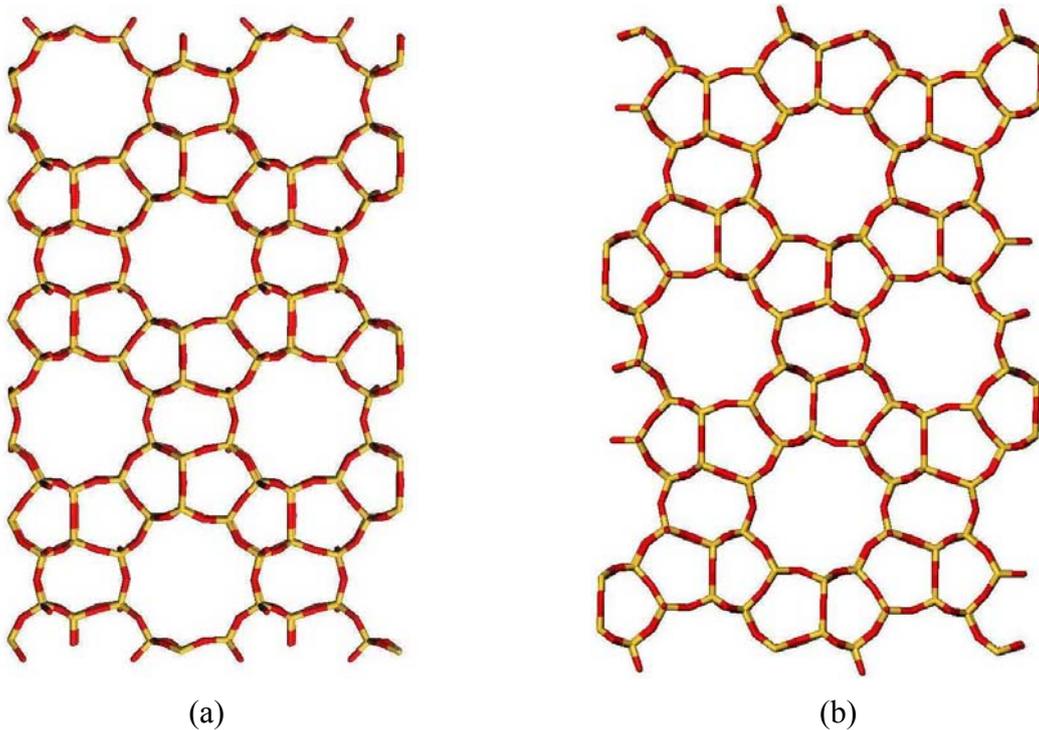


Figure 7 : Représentation de la porosité du réseau de la ZSM-5 selon les directions (a) [010] et (b) [100]

La maille cristallographique élémentaire de la zéolithe purement silicique, nommée silicalite-1, peut être décrite dans un système orthorhombique ^[6] ou monoclinique ^[7]. Elle possède une transition de phase autour de 340 K. En dessous de cette température, la maille élémentaire est monoclinique de symétrie $P2_1/n:1:1$; au dessus, elle est orthorhombique de

symétrie Pnma ^[7]. Les paramètres de maille varient légèrement en fonction de la nature de la maille élémentaire, monoclinique ou orthorhombique. Dans le Tableau 1 sont regroupées les caractéristiques structurales de ces deux types de maille.

Zéolithes	Maille	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)	Rapport Si/Al	Références
ZSM-5	Monoclinique	P2 ₁ /n 1 1 C _{2h}	a=20,107 b=19,879 c=13,369 α=90,67°	299	[7]
ZSM-5	Orthorhombique	Pnma D _{2h}	a=20,078 b=19,894 c=13,372	299	[6]

Tableau 1 : Caractéristiques structurales de la zéolithe ZSM-5

I.1.1.d. Origine des ZSM-5 utilisées

Les zéolithes ZSM-5 et silicalite-1 de haute pureté ont été synthétisées au laboratoire des matériaux à porosité contrôlée de Mulhouse selon une procédure mise au point par J.L. Guth et ses collaborateurs ^[3]. Les produits ont été synthétisés en milieu fluoré en utilisant le bromure de tétrapropylammonium (C₃H₇)₄NBr comme agent structurant.

Les zéolithes de haute pureté de composition chimique (SiO₂)₉₆(TPAF)₄, (NH₄)(SiO₂)₉₅(AlO₂)(TPA)₄F₃, (NH₄)₂(SiO₂)₉₄(AlO₂)₂(TPAF)₄F₂, (NH₄)₃(SiO₂)₉₃(AlO₂)₃(TPAF)₄F ont été obtenues brutes de synthèse. Une procédure de calcination selon les protocoles décrits dans les références ^[2-4] conduit aux matériaux poreux silicalite-1 (SiO₂)₉₆, H(SiO₂)₉₅(AlO₂), H₂(SiO₂)₉₄(AlO₂)₂, H₃(SiO₂)₉₃(AlO₂)₃, notés H_nZSM-5 (n= 0 ; 1 ; 2 ; 3).

Les compositions chimiques et cristallines sont en accord avec les caractérisations chimiques et physico-chimiques par analyse chimique, diffraction X, MAS-RMN ²⁹Si et ²⁷Al.

Des zéolithes de fabrication industrielle (AlSipenta Zeolithe GmbH Schwandorf, Allemagne) ont été obtenues, par synthèse template en milieu alcalin et après calcination, avec les rapports Si/Al =27 et 13,5 et les compositions M_n(SiO₂)_{96-n}(AlO₂)_n, n =3,4 et 6,6 et M=Na⁺, H⁺. D'autres H_nZSM-5 avec n = 2 ; 1,57 ; 0,95 ; 0,60 ; 0,17 ont été obtenues par fabrication industrielle (ZEOLYST International, USA). La cristallinité du matériau a été contrôlée par diffraction des rayons X. La composition chimique a été déterminée par analyse élémentaire. Les caractéristiques physico-chimiques et les analyses élémentaires sont bien en accord avec les formules annoncées pour tous les échantillons, avec toutefois une faible

impureté en fer ainsi qu'une faible teneur d'aluminium extra réseau n'excédant pas 7% de la teneur totale en aluminium pour les échantillons avec Si/Al = 13,5. La présence d'aluminium extra réseau est déterminée par RMN ^{27}Al .

I.1.2 La Ferrierite

La deuxième zéolithe utilisée est la Ferrierite (FER). Cette zéolithe est caractérisée par un système de canaux proche de celui de la ZSM-5 mais de dimension différente [8]. Elle peut être d'origine naturelle ou obtenue par synthèse. La FER de synthèse est principalement utilisée pour la catalyse de réduction des NO_x .

I.1.2.a. Morphologie des cristaux de FER

Suivant les conditions de synthèse et de calcination, les cristaux peuvent se présenter sous différentes formes.

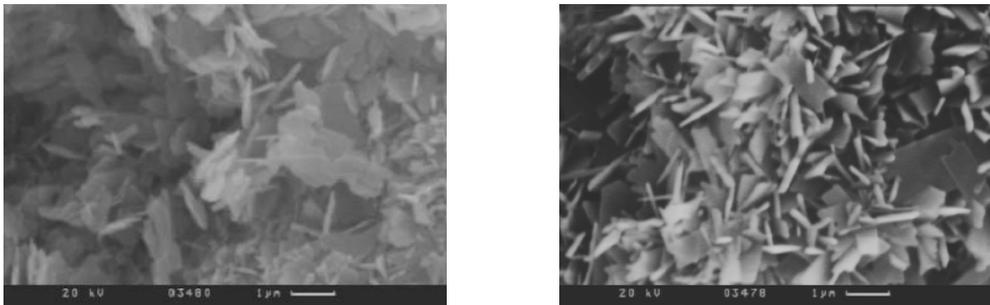
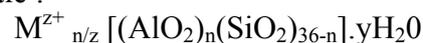


Figure 8: Photographie de FER brute de synthèse obtenue par microscopie électronique à balayage

Les cristaux de FER se présentent généralement sous forme lamellaire comme le montre la Figure 8. La taille moyenne des cristaux est de l'ordre de quelques μm .

I.1.2.b. Structure et porosité

La FER a pour formule générale :



La FER est une zéolithe possédant un réseau de canaux unidirectionnels rectilignes. Le canal principal, parallèle à l'axe [001] est constitué par un cycle à 10 tétraèdres et de dimension $0,54 * 0,42 \text{ nm}^2$.

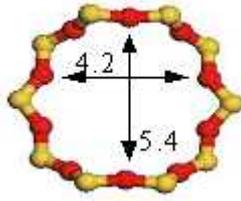


Figure 9 : Cycle à 10 tétraèdres de la Ferrierite selon l'axe [001]

La Ferrierite possède une densité structurale proche de 17,8 atomes tétraédriques pour 1000 Å, c'est-à-dire une densité structurale très proche de celle de la ZSM-5. La ZSM-5 et la Ferrierite sont donc très semblables du point de vue de la porosité. La différence principale réside donc dans la taille d'ouverture des canaux.

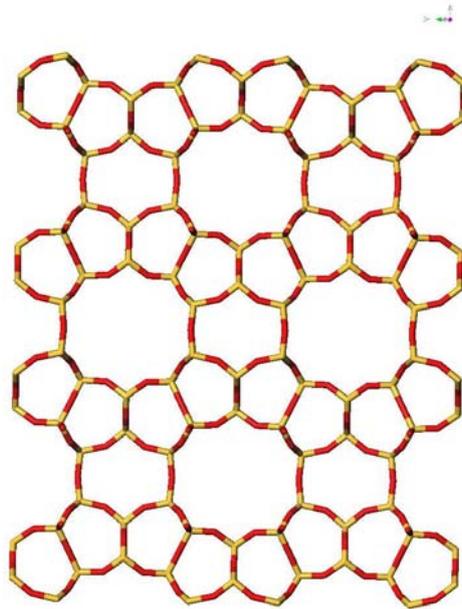


Figure 10 : Représentation de la porosité du réseau de la Ferrierite selon la direction [001]

La maille cristallographique élémentaire de la Ferrierite peut être décrite dans un système orthorhombique de symétrie Immm.

Les paramètres de maille sont : $a = 9,156 \text{ \AA}$; $b = 14,127 \text{ \AA}$; $c = 7,489 \text{ \AA}$.

I.1.2.c. Origine des Ferrierites utilisées

Les Ferrierites utilisées proviennent de fabrication industrielle (ZEOLYST International, USA). Les zéolithes se présentent sous la forme NH_4^+ avec un rapport $\text{Si}/\text{Al}=40$. Une calcination permet d'obtenir la Ferrierite acide correspondante H-FER. Pour les M-FER avec $M = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{et } \text{Cs}^+$, nous avons procédé à des échanges cationiques comme cela sera expliqué ultérieurement. La cristallinité du matériau a été contrôlée par diffraction des rayons X. La composition chimique a été déterminée par analyse élémentaire. Les caractéristiques physicochimiques et les analyses élémentaires sont bien en accord avec les formules annoncées pour tous les échantillons.

I.1.3 La Mordenite

La Mordenite (MOR) est une zéolithe qui comme la Ferrierite existe sous forme naturelle ou synthétique. Cette zéolithe est très utilisée dans des domaines très variés, comme l'horticulture en ce qui concerne la Mordenite naturelle, mais aussi dans la dépollution pour la réduction des NO_x en ce qui concerne la zéolithe synthétique.

I.1.3.a. Morphologie des cristaux de la MOR

Suivant les conditions de synthèse et de calcination, les cristaux peuvent se présenter sous différentes formes.

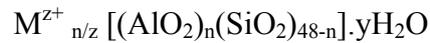


Figure 11: Photographie de MOR brute de synthèse obtenue par microscopie électronique à balayage

Les cristaux de MOR se présentent généralement sous la forme de prismes de dimensions et d'aspects très différents comme le montre la Figure 11. La taille des cristaux varie de $3 \mu\text{m}$ à $20 \mu\text{m}$ environ.

I.1.3.b. Structure et porosité de la MOR

La MOR a pour formule générale :



La Mordenite possède un réseau poreux constitué de canaux unidirectionnels rectilignes ^[9]. Le canal principal, parallèle à l'axe [001] est constitué par un cycle à 12 tétraèdres de dimension 0,70 * 0,65 nm².

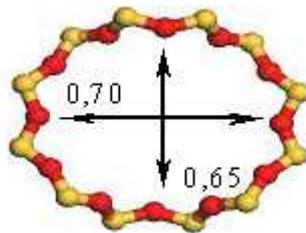


Figure 12 : Cycle à 12 tétraèdres de la Mordenite selon l'axe [001]

La Mordenite possède une densité structurale proche de 17,2 atomes tétraédriques pour 1000 Å, c'est-à-dire une densité structurale légèrement inférieure à celle de la ZSM-5 et de la Ferrierite. Les trois zéolithes sont donc très semblables du point de vue de la porosité. La différence principale réside donc dans la taille d'ouverture des canaux.

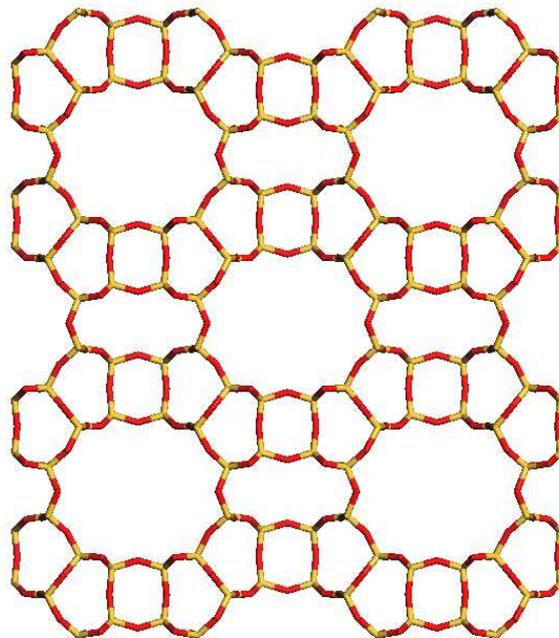


Figure 13 : Représentation de la porosité du réseau de la Mordenite selon la direction [001]

La maille cristallographique élémentaire de la Mordenite peut être décrite dans un système orthorhombique de symétrie Cmcm.

Les paramètres de maille sont : $a = 18,1 \text{ \AA}$; $b = 20,5 \text{ \AA}$; $c = 7,5 \text{ \AA}$.

I.1.3.c. Origine des Mordenites utilisées

Les Mordenites utilisées proviennent de fabrication industrielle (ZEOLYST International, USA). Les zéolithes se présentent sous la forme NH_4^+ avec un rapport $\text{Si/Al}=40$. L'ammoniac est enlevé des zéolithes par calcination pour obtenir la Mordenite acide correspondante H-MOR. Pour les M-MOR avec $M = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{et Cs}^+$, nous avons procédé à des échanges cationiques. La cristallinité du matériau a été contrôlée par diffraction des rayons X. La composition chimique a été déterminée par analyse élémentaire. Les caractéristiques physicochimiques et les analyses élémentaires sont bien en accord avec les formules annoncées pour tous les échantillons.

I.1.4 Cations extra réseaux et échange cationique

La substitution d'atomes de silicium (IV) par des atomes d'aluminium (III) entraîne la présence de charges négatives qui sont compensées par des cations. A l'issue de la synthèse hydrothermale des zéolithes ZSM-5 et après destruction des agents structurants organiques par calcination, les cations extra réseau sont des cations sodium ou des protons. En ce qui concerne les zéolithes de type Ferrierite et Mordenite, qui sont toutes de source industrielle, les cations compensateurs de charges sont des NH_4^+ .

Alors que l'architecture du réseau est bien connue pour les zéolithes utilisées, la localisation et le taux d'occupation des sites cationiques s'avèrent beaucoup plus difficiles à déterminer par radiocristallographie, surtout pour les cations légers. La position des cations au sein du réseau fait l'objet de nombreuses investigations aux conclusions controversées. Liu et al. ^[10] ont mis en évidence deux types de cations nickel dans la zéolithe échangée NiZSM-5, l'un à l'intersection de deux types de canaux et l'autre à l'intérieur même du canal droit. Huddersman et Rees ^[11] ont observé trois types de sites pour la zéolithe échangée TiZSM-5 : à l'intérieur du canal droit et deux à l'intersection des canaux droits et sinusoidaux. Mentzen et ses collaborateurs ^[12] ont démontré la présence d'un ou deux sites cationiques selon la nature de l'ion compensateur. Une étude récente par RMN du solide menée par Ohgushi et al. ^[13] est

en accord avec un bon nombre d'études antérieures. Cette étude, basée sur des échanges ioniques Na^+ -tétraméthylammonium (TMA) et Na^+ -benzyltriméthylammonium (BTMA) dans une zéolithe NaZSM-5 (Si/Al=23), a révélé l'existence de deux types de sites cationiques, un dans le canal droit, un autre dans le canal sinusoidal. Dans le canal sinusoidal, leur nombre a pu être estimé à 0,4 par unité cellulaire [13]. La structure de $\text{Cs}_{5,8}\text{ZSM-5}$ [14] met en évidence les positions des cations Cs^+ (Figure 14). Les positions des protons sont mieux déterminées par modélisation [15].

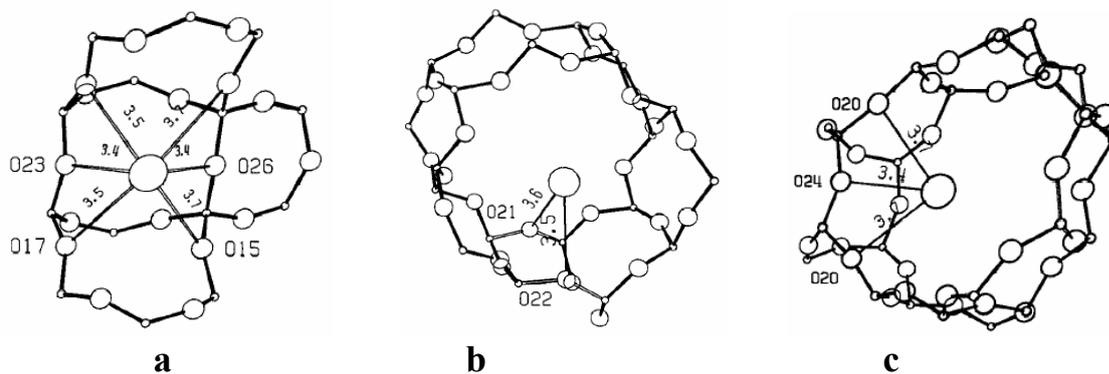


Figure 14 : Localisation des cations Cs^+ extra réseau dans un cristal de $\text{Cs}_{5,8}\text{Al}_{5,8}\text{Si}_{90,2}\text{O}_{192}$ déterminée par diffraction des rayons X : a) à l'intersection des canaux; b) dans le canal droit; c) dans le canal sinusoidal

La grande diversité des cations extra-réseau disponibles nous a permis d'étudier l'influence du cation sur les diverses réactions mises en jeu lors de l'adsorption de molécules. Pour cela, nous avons dû effectuer des échanges cationiques sur nos zéolithes. Les échanges cationiques sont réalisés dans le cas des ZSM-5 à partir des zéolithes $\text{Na}_{6,6}\text{ZSM-5}$ et $\text{Na}_{3,4}\text{ZSM-5}$. Pour la Ferrierite et la Mordenite, les échanges sont effectués à partir des zéolithes commerciales qui se présentent sous une forme NH_4^+ . Les échanges s'effectuent en solution aqueuse à partir d'un sel soluble du cation à échanger (LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, MgCl_2 , CaCl_2 , BaCl_2 ...). La solution obtenue est agitée durant 24 heures à une température de 313 K. La zéolithe est ensuite séparée par filtration puis lavée à l'eau déminéralisée afin d'éliminer les ions chlorure en excès. L'échantillon est alors séché à l'étuve (323 K) pendant 12 heures puis déshydraté dans un four à 523 K durant 3 à 5 heures. L'eau résiduelle est donc progressivement éliminée libérant les pores et facilitant la diffusion et l'organisation des cations dans le volume poreux de la zéolithe. La procédure complète est renouvelée deux fois, avec à chaque fois une solution fraîche de chlorure. L'analyse élémentaire révèle que

l'échange ainsi réalisé peut être considéré comme total. Les zéolithes échangées utilisées sont M_n ZSM-5, M-FER et M-MOR avec $n= 3,4 ; 6,6$ et $M= Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}$. Dans le cas de FER et MOR, nous n'avons utilisé que des zéolithes possédant un rapport $Si/Al = 40$, ce qui correspond pour les zéolithes ZSM-5 à $n=2$.

I.1.5 Préparation des échantillons

I.1.5.a. Déshydratation des zéolithes

Les zéolithes sont des solides poreux naturellement gorgés d'eau. La déshydratation est donc une étape essentielle avant toute utilisation de la zéolithe comme matériau poreux. Une masse calculée de zéolithe hydratée est prélevée afin d'obtenir après déshydratation 1 g de zéolithe sèche. La zéolithe est introduite dans un réacteur en silice placée dans un four tubulaire. La température du four est progressivement montée jusqu'à 473 K, puis jusqu'à 773 K.

La calcination sous oxygène permet d'éliminer les impuretés organiques résiduelles. L'échantillon est maintenu pendant 15 heures à 773 K sous un faible courant d' O_2 ou d'Ar ultra pur. Puis la zéolithe est refroidie vers 373 K sous argon sec, pompée sous vide secondaire pendant 30 minutes et remise sous argon sec.

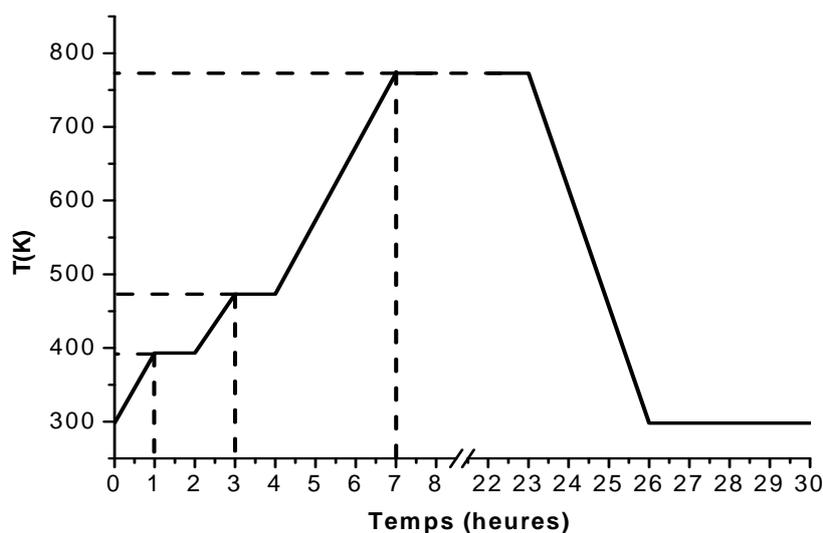


Figure 15 : Programme de montée en température du traitement thermique des zéolithes M_n ZSM-5 sous O_2 ou Ar

I.1.5.b. Adsorption des molécules polyaromatiques

L'adsorption des molécules étudiées dans les zéolithes déshydratées est réalisée par mélange des solides, à l'obscurité et sous atmosphère d'argon, dans le réacteur contenant la zéolithe déshydratée. Le matériau poreux est placé dans le compartiment supérieur du réacteur, des quantités calculées d'adsorbat sont introduites dans le compartiment contenant la zéolithe déshydratée et calcinée. Le mélange mécanique des deux solides est réalisé par une agitation énergétique.

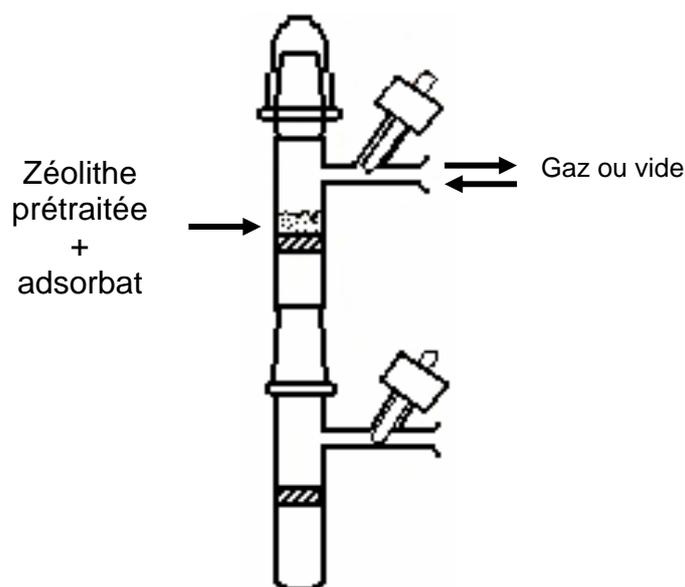
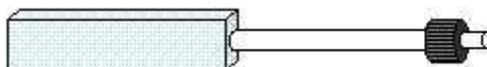


Figure 16: Schéma du réacteur

I.1.5.c. Cellules d'analyse *in situ* sous atmosphère inerte

L'échantillon est transféré du réacteur dans une cellule en silice « suprasil ». Par la suite, l'échantillon est stocké à 298 K à l'abri de la lumière. Pour les analyses RPE, le mélange de poudres est transféré dans un tube en silice.



Cellule d'analyse UV-Visible et Raman avec adaptateur



Cellule RPE avec adaptateur

Figure 17: Schémas des cellules d'analyse UV-Visible et RPE

I.2 Caractérisation des zéolithes anhydres

I.2.1 Absorption électronique UV-visible par réflexion diffuse

Les zéolithes $M_n\text{ZSM-5}$ $n=0-6,6$ et $M= \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ainsi que les Ferrierite et Mordenite utilisées présentent une large bande d'absorption dans le domaine de l'ultraviolet. L'intensité de la bande d'absorption ainsi que la position de celle-ci dépend du type de zéolithe, du rapport Si/Al et également de la nature du cation extra réseau (Figure 18). Par conséquent, les spectres d'absorption électroniques UV-visible seront enregistrés en utilisant comme référence la zéolithe calcinée et déshydratée de même nature que celle utilisée pour réaliser l'échantillon. Dans ces conditions, les spectres UV-visible ne rendent compte que des transitions électroniques des molécules adsorbées dans le domaine spectral 200-900 nm.

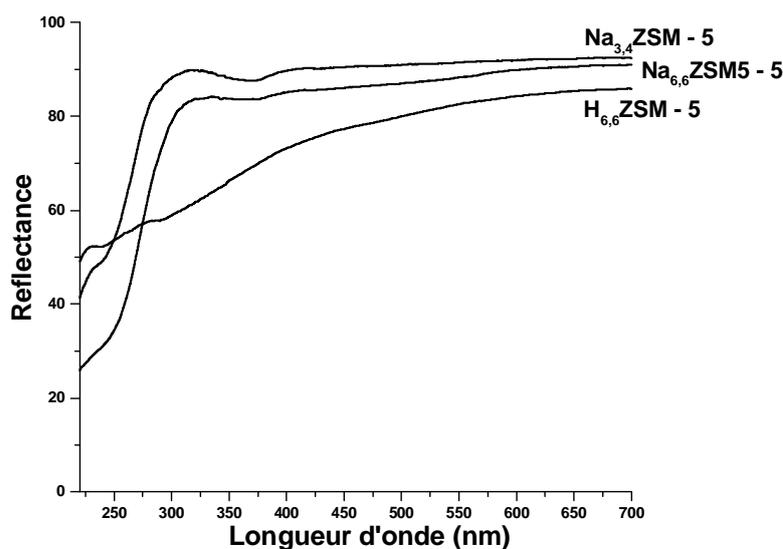


Figure 18: Spectres d'absorption UV-Visible par réflexion diffuse de zéolithes $M_n(\text{AlO}_2)_n(\text{SiO}_2)_{96-n}$ ($M=\text{Na}^+, \text{H}^+$; $n=3,4; 6,6$) après calcination à 773K et placées dans des cellules de silice suprasil.

I.2.2 Absorption infrarouge

La spectrométrie d'absorption IR par transmission ou par réflexion diffuse a été largement utilisée dans l'étude des zéolithes. Le réseau aluminosilicate se caractérise par des bandes d'absorption IR intenses vers 1100 cm^{-1} et les bandes caractéristiques des modes de translation des cations métalliques extra réseau conduisent à des bandes de basses fréquences qui sont très faibles. La spectrométrie IR n'a pas été utilisée systématiquement dans l'étude

des adsorptions. L'utilisation de la spectrométrie IR par transmission a néanmoins permis de caractériser les acidités de Brønsted et de Lewis des zéolithes H_n ZSM-5 déshydratées. Ainsi, la déshydratation de pastilles de zéolithes $H_{3,4}$ ZSM-5 et $H_{6,6}$ ZSM-5 à 773 K sous vide conduit à des spectres caractéristiques des groupements –OH (Figures 19 et 20).

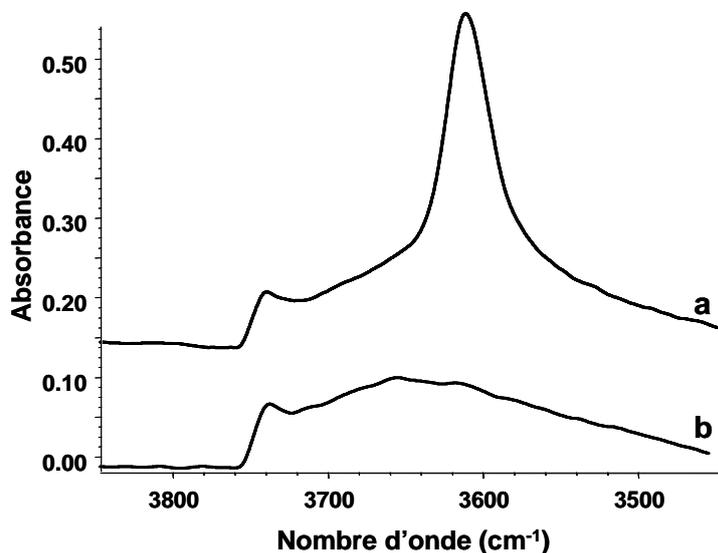


Figure 19 : Spectres d'absorption IR de $H_{3,4}$ ZSM-5 après déshydratation sous vide à 773 K (a), après adsorption et évacuation de la pyridine à 400 K (b)

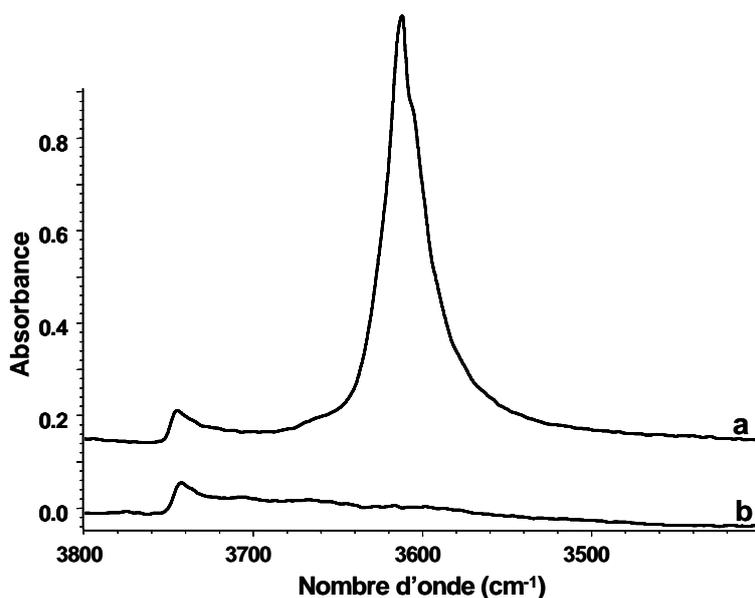


Figure 20 : Spectres d'absorption IR de $H_{6,6}$ ZSM-5 après déshydratation sous vide à 773 K (a), après adsorption et évacuation de la pyridine à 400 K (b)

Le mode à 3737 cm^{-1} est attribué au mode d'élongation $\nu(\text{OH})$ des groupements silanol des défauts de structures et le mode à 3610 cm^{-1} est attribué au mode $\nu(\text{OH})$ de l'entité Si-OH-Al dans la zéolithe $H_{3,4}$ ZSM-5. Des valeurs analogues sont observées pour la zéolithe $H_{6,6}$ ZSM-5 (Figure 20). Aucune bande caractéristique des espèces aluminium extra réseau (3525 cm^{-1}) n'est observée pour les zéolithes utilisées.

D'autre part, l'adsorption de pyridine est une technique qui permet de caractériser l'acidité de Brønsted Si-OH-Al par la formation d'un ion pyridinium, ce qui provoque la disparition des modes $\nu(\text{OH})$ à 3610 cm^{-1} (Figures 19 et 20). Il est à noter que le mode de vibration relatif à cet ion pyridinium est observé à 1550 cm^{-1} (Figures 21 et 22).

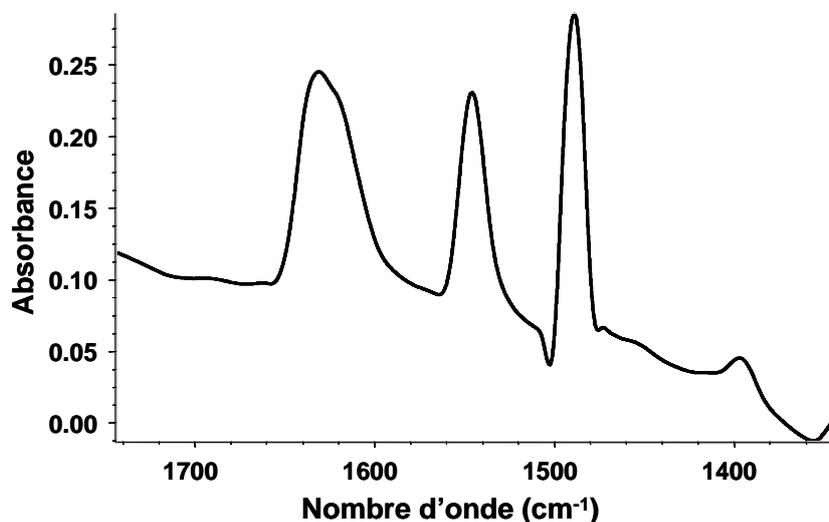


Figure 21 : Spectre d'absorption IR de $\text{H}_{3,4}\text{ZSM-5}$ après adsorption de la pyridine et évacuation à 400 K.

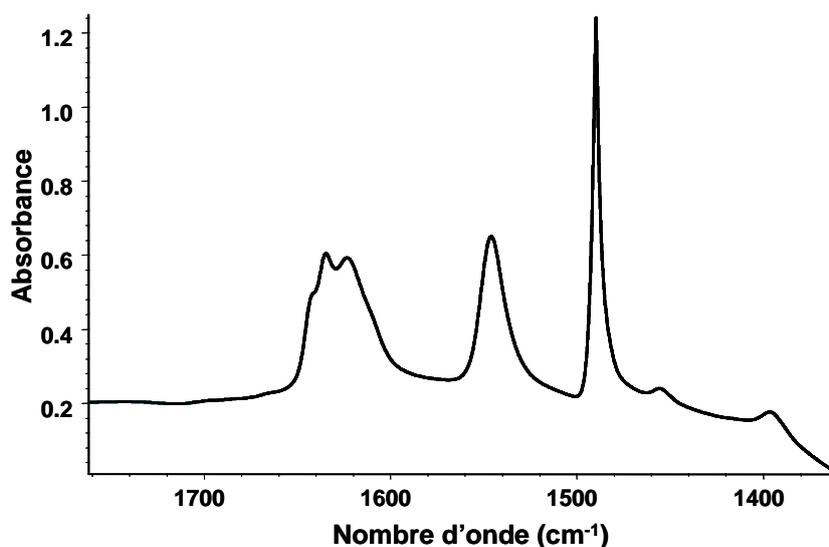


Figure 22 : Spectre d'absorption IR de $\text{H}_{6,6}\text{ZSM-5}$ après adsorption de la pyridine et évacuation à 400 K.

La formation d'un adduit avec les sites de Lewis est caractérisé par une bande à 1450 cm^{-1} dont l'intensité est proportionnelle au nombre de site de Lewis ^[16]. L'intensité de ces bandes est très faible (Figures 21 et 22) pour les zéolithes $\text{H}_{3,4}\text{ZSM-5}$ et $\text{H}_{6,6}\text{ZSM-5}$ et révèle la présence d'une très faible proportion de sites d'acidité de Lewis par rapport au nombre de sites acides de Brønsted.

Les différentes zéolithes acides H-FER et H-MOR ont été obtenues par calcination à 773 K des zéolithes NH_4 -FER et NH_4 -MOR (Figure 23) sous flux d'Ar.

L'évolution des spectres enregistrés pendant la calcination de la zéolithe NH_4 -FER est présentée sur la Figure 23. Les groupements silanols terminaux sont caractérisés par une fréquence de vibration à $3745\text{-}3735\text{ cm}^{-1}$. Avec l'augmentation de la température, l'eau du réseau zéolithique s'évapore et les cations compensateurs de charge NH_4^+ s'évacue sous forme NH_3 gazeux laissant un proton rattaché à la structure. Le groupement ainsi formé Si-OH-Al est caractérisé par une fréquence de vibration à 3590 cm^{-1} [17].

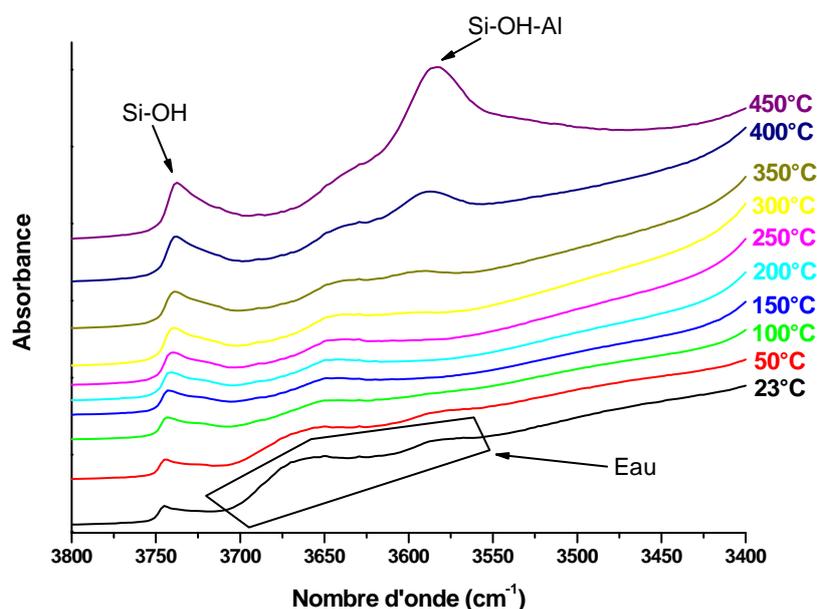


Figure 23 : Evolution des spectres IR enregistrés durant la calcination de NH_4 -FER sous argon

Les différentes zéolithes M-FER et M-MOR ont été obtenues par échange cationique des zéolithes NH_4 -FER et NH_4 -MOR. Les différents échanges cationiques ont été vérifiés par spectroscopie IR par réflexion diffuse à 773 K.

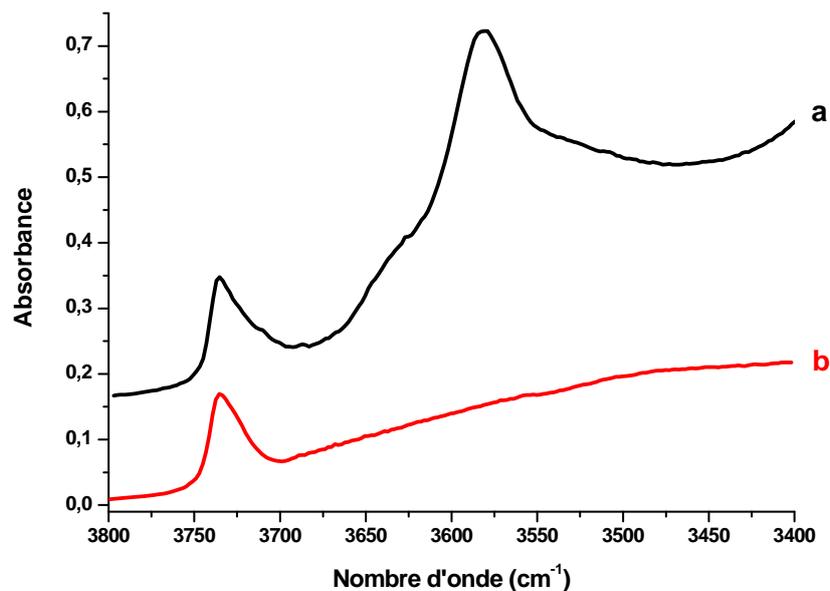


Figure 24 : Spectres d'absorption IR de Mordenite à 723K de : (a) H-MOR, (b) Na-MOR

La Figure 24 représente les spectres d'une zéolithe H-MOR (a) obtenue par calcination d'une zéolithe de type NH₄-MOR et d'une zéolithe de type Na-MOR (b) obtenue par échange cationique de la zéolithe NH₄-MOR. L'absence totale de la bande à 3580 cm⁻¹ caractéristique des groupements Si-OH-Al à l'intérieur des canaux indique que l'échange cationique a permis de remplacer la quasi totalité des NH₄⁺ par des cations Na⁺.

I.2.3 Spectroscopie de diffusion Raman

Les premiers spectres Raman significatifs de zéolithes déshydratées ont été publiés en 1992 [18]. En effet, des émissions de fluorescence parasite intenses masquent souvent la diffusion Raman. Ces luminescences ne sont pas intrinsèques aux zéolithes mais proviennent généralement d'impuretés organiques présentes à l'état de traces dans le volume poreux. Des calcinations poussées et des manipulations en atmosphère parfaitement propre permettent de s'affranchir de ces luminescences. L'intensité des émissions parasites dépend beaucoup de la longueur d'onde d'excitation. Ces émissions sont généralement faibles pour des excitations dans le proche infrarouge (1064 nm) et dans l'ultraviolet (370 nm). Les spectres Raman des zéolithes MFI sont très peu intenses et présentent des sections efficaces en diffusion Raman bien inférieures à celles des molécules organiques susceptibles de s'adsorber dans le volume poreux. Cette particularité fait de la diffusion Raman une technique particulièrement bien adaptée à l'étude de molécules organiques adsorbées dans le volume poreux des zéolithes.

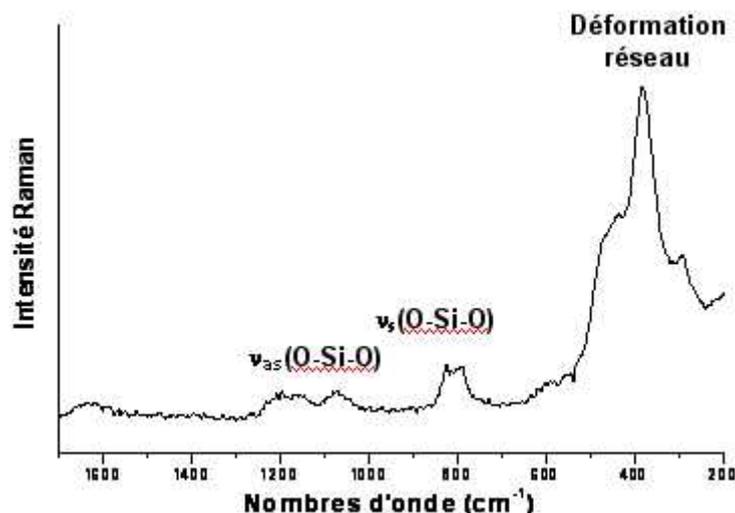


Figure 25: Spectre FT Raman ($\lambda=1064$ nm) de la zéolithe $\text{Na}_{6,6}(\text{AlO}_2)_{6,6}(\text{SiO}_2)_{89,4}$ calcinée à 773 K contenue dans une cellule suprasil.

I.2.4 Résonance Paramagnétique Electronique

Les zéolithes $\text{M}_n\text{ZSM-5}$ ($n=3,4$ et $6,6$) d'origine commerciale calcinées à 773 K sous O_2 ou sous argon et mesurées à 103 K ou à température ambiante présentent un très faible signal à $g=4,26$. En revanche, aucun signal paramagnétique n'est détecté en RPE pour les zéolithes ultra pures du type silicalite-1 ($n=0$) et $\text{H}_n\text{ZSM-5}$ ($n=1, 2, 3, 4$) synthétisées en milieu fluorure et calcinées à 773 K sous argon ou sous oxygène pur et remises sous atmosphère d'argon après pompage sous vide. Ce signal à $g=4,26$ des zéolithes industrielles est attribué aux impuretés de Fe(III) à l'état de traces.

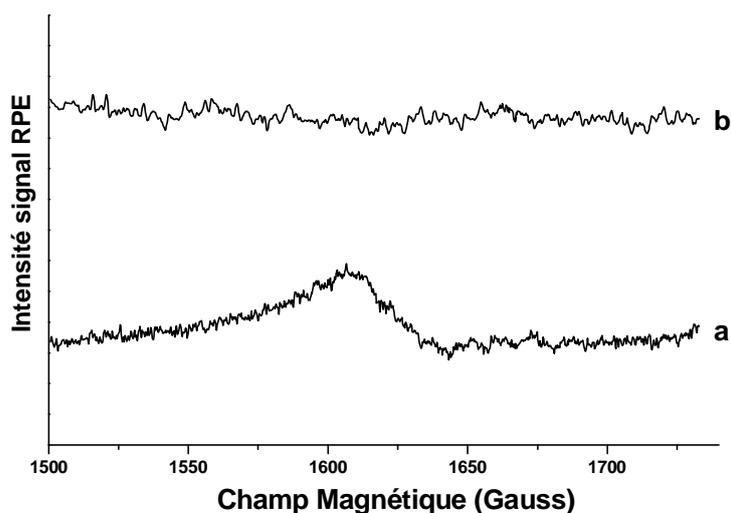


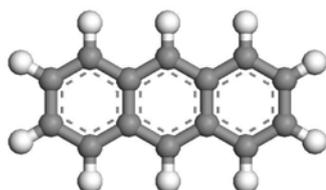
Figure 26 : Spectres RPE de zéolithes $\text{H}_n\text{ZSM-5}$ calcinées à 773K sous O_2 : a) signal observé à $g=4,26$ attribué aux impuretés de Fe(III) à l'état de traces dans $\text{H}_{3,4}\text{ZSM-5}$, b) $\text{H}_3\text{ZSM-5}$ synthétisée en milieu fluorure.

1.3 Les produits utilisés

Les molécules organiques utilisées dans le cadre de cette étude ont été choisies pour leurs caractéristiques structurales et leurs propriétés électroniques. Leur taille et leur forme doivent être adaptées à celle des pores des zéolithes afin de permettre, a priori, leur passage à travers l'ouverture des pores et leur migration dans les canaux et cavités zéolithiques. L'ensemble des molécules utilisées est de type polyaromatique et polyène avec une forme de tige et est caractérisé par un potentiel d'ionisation (P.I.) relativement bas.

1.3.1 L'Anthracène

La molécule d'anthracène dont l'adsorption a déjà été en partie étudiée dans les zéolithes MZSM-5 ^[19-23] est utilisée comme molécule modèle à titre de comparaison pour l'adsorption dans les zéolithes telles que la Ferrierite et la Mordenite.



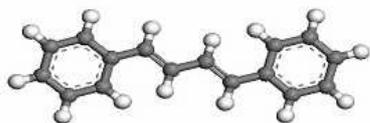
Anthracène (ANT)

1.3.2 Les Diphényl-Polyènes (DPP)

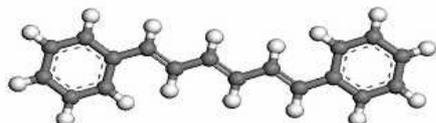
Le deuxième type de molécules utilisées durant cette étude appartient à la classe des diphényl-polyènes. Il s'agit de molécules polyaromatiques constituées de deux cycles benzéniques reliés par une chaîne polyénique formant un système conjugué.



trans-Stilbene (*t-St*)



1,4-Diphenyl-1,3-butadiene (*DPB*)



1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatriene (*DPH*)

Molécule	Formule brute	PI(eV)	Radical	E _{ox} (V vs ECS)
ANT	C ₁₄ H ₁₀	7,44	ANT ^{+•}	1,16
t-St	C ₁₄ H ₁₂	7,8	t-St ^{+•}	1,52
DPB	C ₁₆ H ₁₄	7,6	DPB ^{+•}	1,07
DPH	C ₁₈ H ₁₆	7,4	DPH ^{+•}	1,02

Tableau 2 : caractéristiques des molécules utilisées

1.4 Techniques d'analyse

Les échantillons sont analysés systématiquement par trois techniques spectroscopiques complémentaires et adaptées aux solides pulvérulents, depuis le début du mélange et jusqu'au terme des processus d'adsorption et d'ionisation. Compte tenu des contraintes d'échantillonnage (nécessité de travailler sous atmosphère inerte et dans des conditions anhydres strictes), les échantillons sont analysés dans des conditions *in situ*, directement dans les cellules adaptées.

Les excitations par photolyse laser ont été effectuées et suivies par les mêmes techniques spectroscopiques, dans les cellules en suprasil.

1.4.1 Absorption électronique par réflexion diffuse

La spectroscopie d'absorption électronique est caractéristique des transitions électroniques de type S_n←S₀ des espèces présentes dans le milieu.

Compte tenu de la nature pulvérulente de l'échantillon, les spectres d'absorption électronique UV-Visible sont réalisés par réflexion diffuse.

La réflexion résulte de deux contributions :

- *La réflexion spéculaire (R_s)* : elle provient de la réflexion directe de la lumière sur la surface des grains orientés.
- *La réflexion diffuse (R_d)* : le rayonnement pénètre à l'intérieur des grains et subit plusieurs réflexions avant d'émerger en surface. La lumière est alors diffusée dans toutes les directions de l'espace.

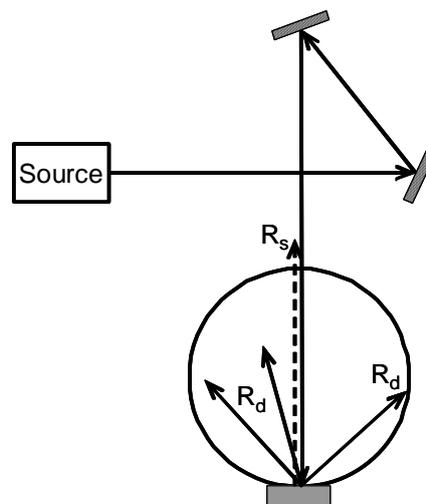


Figure 27 : Schéma du principe de réflexion spéculaire et diffuse de la sphère d'intégration

Dans le cas d'échantillons pulvérulents comme les zéolithes (taille des grains n'excédant pas $2 \mu\text{m}$), la réflexion spéculaire est négligeable devant le phénomène de réflexion diffuse.

Différents modèles théoriques ont été développés. Parmi ceux-ci, le modèle de Kubelka-Munk est le plus simple et le plus largement appliqué. La réflectance R est reliée au coefficient d'absorption K et au coefficient de diffusion S par :

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \propto C \quad \text{Eq 1}$$

F est appelée fonction de Kubelka-Munk .

De manière analogue à la loi de Beer-Lambert, la fonction de Kubelka-Munk permet d'exprimer l'intensité spectrale en fonction de la concentration de l'espèce absorbante. Cette relation de proportionnalité est valable dans les hypothèses suivantes :

- milieu homogène et isotrope

- le coefficient S est constant sur tout le domaine spectral
- la réflexion spéculaire n'intervient pas dans le spectre
- le milieu est de profondeur semi infinie depuis l'interface gaz/solide

Les conditions expérimentales permettent de satisfaire à l'ensemble de ces hypothèses :

- le composé est dilué dans une matrice hautement diffusante, en l'occurrence la zéolithe.
- l'échantillon est homogène à l'échelle macroscopique (taille des particules $\sim 2 \mu\text{m}$)
- le dispositif expérimental est tel que seule la contribution diffuse est analysée
- d'après la littérature, une épaisseur de quelques millimètres est considérée comme un milieu semi infini.

Les spectres d'absorption électronique ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre à doubles faisceaux Varian Cary 1 muni d'une sphère d'intégration recouverte de sulfate de baryum adaptée à l'analyse en réflexion diffuse. La correction de ligne de base est effectuée à l'aide de deux pastilles de blanc organique. Le domaine spectral étudié s'étend de 200 à 900 nm avec une résolution spectrale de 1 nm. L'échantillon est analysé directement dans sa cuve d'analyse. La zéolithe de même nature et subissant le même traitement thermique que celle contenant l'espèce adsorbée à analyser est utilisée comme référence. Le spectre d'absorption est réalisé en mode réflectance puis converti en unités Kubelka-Munk.

I.4.2 Absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse

Le principe de l'absorption transitoire appliquée à des échantillons pulvérulents est identique à celui utilisée pour les solutions, exception faite de la manière dont est collectée la lumière. Il est basé sur la mesure en temps réel des variations de réflectance après perturbations de l'échantillon par une impulsion laser. Dans ce cas, la résolution temporelle dépend essentiellement du type de détecteur utilisé. Le dispositif expérimental utilisé lors de cette étude est représenté sur la .

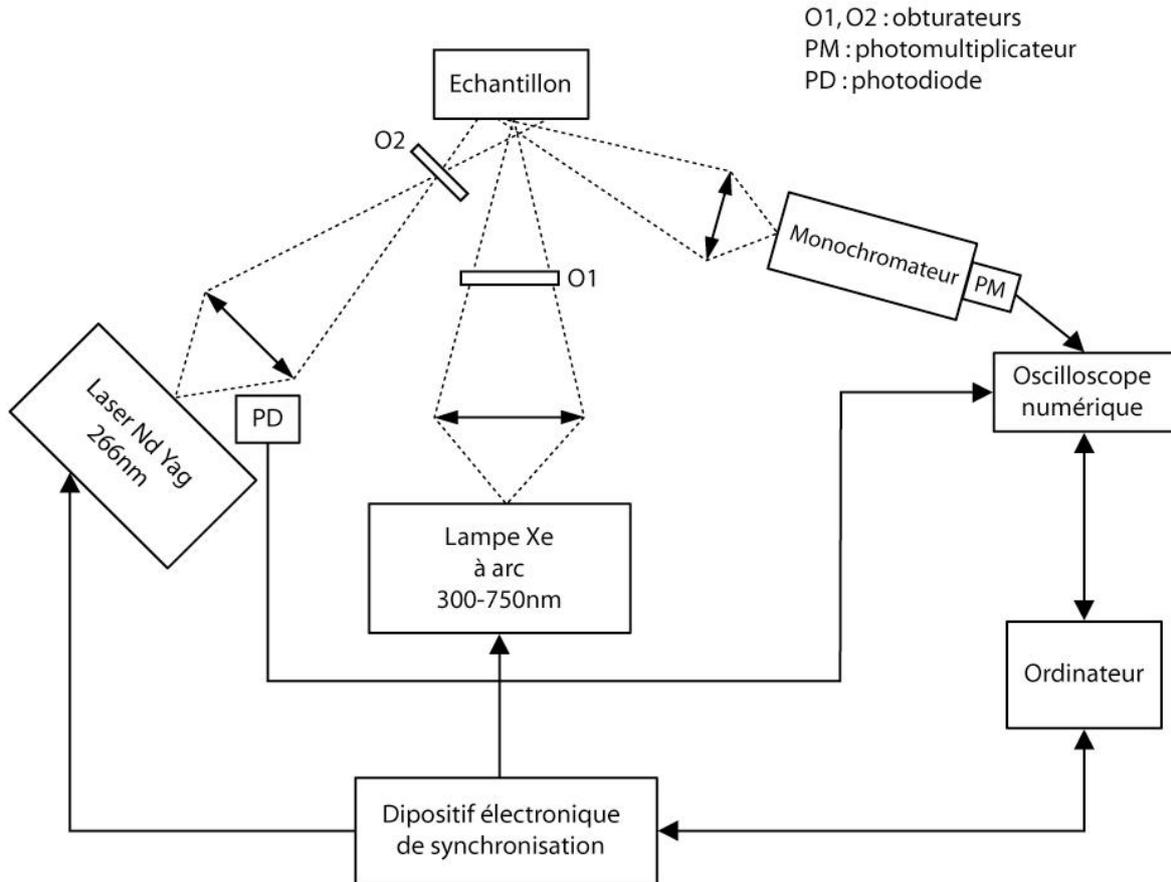


Figure 28: Montage expérimental de l'absorption transitoire par réflexion diffuse

Ce dispositif expérimental utilise un laser Nd Yag quadruplé en fréquence ($\lambda = 266$ nm). Le faisceau laser fait un angle d'environ 20° avec la normale à l'échantillon.

La mesure de l'absorption est réalisée grâce à une lampe à arc xénon de 150 W. Elle est alimentée par une alimentation continue couplée à un module de surtension qui permet d'augmenter d'un facteur 50 à 100 la brillance de la lampe pendant 1,5 ms environ. Cette surbrillance n'est pas constante tout au long des 1,5 ms. Elle présente un plateau d'environ 400 μ s, durée pendant laquelle les mesures sont effectuées. Cette valeur de 400 μ s représente la durée maximale d'analyse possible sur cette installation. La surbrillance permet d'augmenter notablement la sensibilité du dispositif expérimental. La lumière blanche issue de cette lampe est focalisée perpendiculairement à la surface de l'échantillon. La focalisation et le positionnement des deux faisceaux sont tels que la surface sondée par cette lumière blanche est inférieure à la zone perturbée par le faisceau laser. La lumière blanche est diffusée en avant de l'échantillon mais seulement une faible proportion est collectée à 67° environ par rapport à la normale de l'échantillon. Elle est focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur afin d'y être dispersée.

Le rayonnement monochromatique issu du spectromètre est détecté au moyen d'un photomultiplicateur. Le signal électrique issu du photomultiplicateur est envoyé sur l'une des voies d'un oscilloscope numérique à travers une charge de 560 Ω , valeur qui représente un bon compromis entre sensibilité et résolution temporelle. L'acquisition du signal est synchronisée sur le laser au moyen d'une photodiode rapide reliée au déclenchement de l'oscilloscope. Cet oscilloscope échantillonne en temps réel la variation d'intensité de la lumière blanche diffusée. Les données sont ensuite transférées dans un micro-ordinateur pour y être accumulées et traitées par un logiciel développé au laboratoire.

Un dispositif électronique de synchronisation réalisé au laboratoire commandé par un microordinateur permet de synchroniser l'ensemble des éléments actifs de cette expérience (laser, surbrillance de la lampe, obturateur). La fréquence des impulsions laser est réglée à 1 Hz de manière à s'assurer de la désactivation complète des molécules entre deux perturbations successives.

I.4.3 Spectrométrie de diffusion Raman

L'interaction d'une onde électromagnétique caractérisée par un champ électrique \vec{E} et une molécule peut s'exprimer par l'opérateur Hamiltonien :

$$H' = -\vec{p} \cdot \vec{E} \quad \text{Eq 2}$$

où \vec{p} est le vecteur dipolaire total de la molécule. Il peut se mettre sous la forme :

$$\vec{p} = \vec{\mu} + \alpha \vec{E} \quad \text{Eq 3}$$

$\vec{\mu}$ est le moment dipolaire intrinsèque, α est un tenseur de polarisabilité de rang 2. Dans le premier terme $\vec{\mu}$, l'énergie du photon donne directement l'énergie de translation, c'est le domaine de la spectroscopie d'absorption infrarouge. Dans le second terme $\alpha \vec{E}$, la différence entre les énergies des photons incidents et diffusés donne l'énergie de transition, c'est le domaine de la spectroscopie de diffusion Raman. La passage de la molécule d'un état vibrationnel initial de nombre quantique v à un état final de nombre quantique v' est observable en diffusion Raman si :

$$\langle v' | \alpha | v \rangle = \int \psi_{v'}^* \alpha \psi_v \neq 0 \quad \text{Eq 4}$$

Chaque élément du tenseur de polarisabilité est fonction des 3n-6 coordonnées normales de la molécule.

$Q_{3n-6} \cdot \langle v' | \alpha | v \rangle$ est différent de zéro si :

$$\delta\alpha_{\sigma p} / \delta Q_k \neq 0 \quad \text{Eq 5}$$

L'intensité de la diffusion Raman est :

$$I_d = I_0 4\pi \gamma^2 \bar{\nu}_d |\sum E_d \alpha E_0|^2 \quad \text{Eq 6}$$

I_0 : intensité lumineuse excitatrice

Si le nombre d'onde de la radiation diffusée est inférieur à $\bar{\nu}_0$ alors $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_d$, il s'agit de la diffusion Raman Stokes ; si il est supérieur, il s'agit de la diffusion anti-Stokes $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 + \bar{\nu}_d$. La diffusion Raman concerne peu de photons excitateurs incidents. Une grande partie des photons est diffusée sans changement de longueur d'onde, c'est la diffusion Rayleigh ($\bar{\nu}_0$) (Figure 29).

Sur un spectre de diffusion Raman, pratiquement autant de raies sont observées de part et d'autre de $\bar{\nu}_0$ qui est pris comme référence à 0 cm^{-1} . La partie Stokes ($\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_d$) du spectre est plus intense que la partie anti-Stokes du fait de la population plus grande du niveau $v = 0$ que du niveau $v = 1$. C'est cette grandeur $\Delta\bar{\nu}$ qui permet de repérer les bandes Raman.

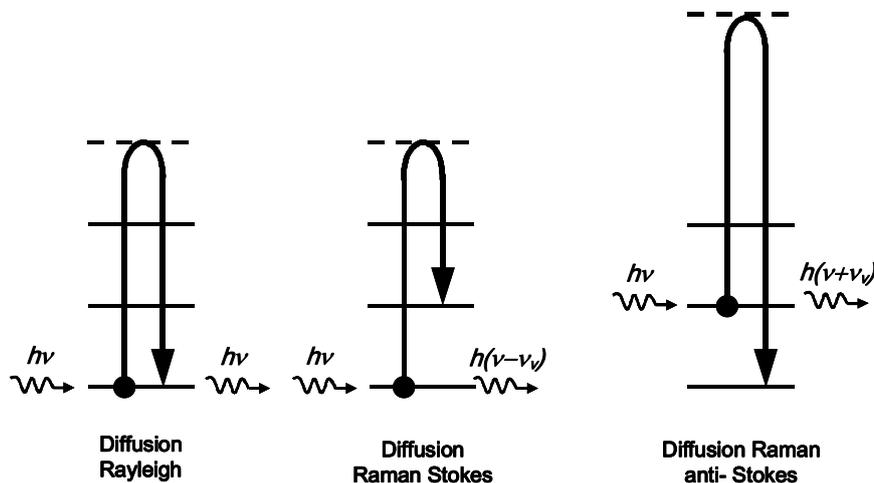


Figure 29 : Interactions entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle

Du fait de la nature pulvérulente des échantillons ($2 \mu\text{m}$) qui est inférieure à la zone illuminée par la radiation excitatrice monochromatique ($0,1 \text{ mm}$), l'intensité des bandes Raman est la somme de toutes les contributions des microcristaux dans toutes les différentes

orientations. La spectrométrie Raman permet des études *in situ* au travers de fenêtres en silice par exemple.

La diffusion Raman de résonance intervient lorsque la longueur d'onde de la radiation excitatrice est voisine de celle d'une transition électronique de la molécule étudiée. La diffusion Raman de résonance est caractérisée par l'exaltation très importante des intensités de certaines bandes correspondant aux vibrations du chromophore. Il est ainsi possible d'étudier, avec les radiations excitatrices appropriées, différents chromophores d'un mélange d'espèces absorbant à des longueurs d'onde caractéristiques. Les spectres Raman et Raman de résonance ont été enregistrés sur des spectromètres LABRAM (Horiba instrument S.A.) et Kaiser équipés de détecteurs CCD. La raie laser excitatrice à 514,8 nm provient d'un laser de type Ar ionisé. La raie laser excitatrice à 632,8 nm est issue d'un laser hélium-néon. Une faible puissance laser ($\sim 1\text{mW}$) a été utilisée pour éviter de dégrader l'échantillon. La raie laser à 785 nm est issue d'une diode laser. Tous les spectromètres ont été étalonnés sur la raie du silicium avec une précision de $\pm 1\text{ cm}^{-1}$.

Le principal avantage de la spectrométrie Raman à transformée de Fourier ($\lambda=1064\text{ nm}$), pour notre travail, réside dans l'emploi d'une longueur d'onde excitatrice dans le proche infrarouge permettant d'exciter la diffusion Raman hors des transitions électroniques et aussi de ne pas exciter les luminescences parasites.

Les spectres Raman à transformée de Fourier sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker de type RFS 100/S utilisant une excitatrice à 1064 nm (laser Nd :YAG). La puissance utilisée est de 100 mW pour les échantillons solides et de 400 mW pour les liquides. L'enregistrement des spectres est réalisé sur le domaine spectral 4000-150 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Le rapport signal sur bruit est acceptable pour un nombre d'accumulations de l'ordre de 400.

I.4.4 Résonance Paramagnétique Electronique en onde continue (RPE cw)

La résonance paramagnétique électronique (RPE) appelée parfois la résonance électronique de spin a été découverte en 1945 par Zavoisky. La RPE est une méthode spectroscopique utilisée dans les domaines de la biologie, la chimie minérale et la physique. Elle est basée sur l'absorption d'ondes électromagnétiques par des atomes, des molécules, des

ions, des radicaux libres, dans des diélectriques solides, liquides ou gazeux. Elle consiste en l'étude de molécules contenant des électrons non appariés par observation des champs magnétiques pour lesquels les électrons non appariés entrent en résonance avec une radiation monochromatique.

En effet lorsque dans une molécule tous les électrons sont appariés, le nombre quantique de spin est nul, et il n'existe aucun moment magnétique d'origine électronique. Lorsqu'il existe au contraire un ou plusieurs électrons non appariés, donc un nombre quantique non nul, l'espèce est dite paramagnétique et elle possède un moment magnétique électronique. On peut distinguer trois sortes d'espèces paramagnétiques susceptibles d'être étudiés dans notre étude :

- les ions métalliques porteurs de spins comme certains ions de métaux de transition compensateurs de charges dans les zéolithes. Les zéolithes peuvent parfois contenir des impuretés de fer (III) porteurs de spins qui donnent un signal RPE.

- les composés dans l'état triplet. C'est l'état naturel de l'oxygène, mais de nombreux composés peuvent être portés à l'état triplet par excitation des niveaux électroniques, ils ont généralement des durées de vie très courtes.

- les radicaux libres, qui sont le plus souvent des composés hautement réactifs et de faible durée de vie, issus de réactions de radiolyse, de photolyse ou d'oxydo-réduction. Cependant, certains d'entre eux sont stables aux conditions habituelles de température et de pression. Il s'agit en particulier des radicaux nitroxydes qui sont utilisés comme marqueurs dans la technique dite de marquage de spin.

Les spectres RPE continus (cw) et pulsés ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker ELEXYS 580-FT. La concentration en spin a été déterminée par double intégration du signal à partir d'une référence de type nitroxyde (3-Carbamoyl-2,2,5,5-tetraméthyl-3-pyrrolin-1-yloxy, free radical, 99%) dispersée dans une zéolithe Na_{6,6}ZSM-5.

I.4.4.a Hamiltonien de spin :

L'énergie d'interaction d'une substance paramagnétique dans un champ magnétique statique H_0 est donnée par l'Hamiltonien de spin. Celui-ci est un opérateur agissant dans un espace quantique de spin. Les valeurs propres de cet opérateur représentent les énergies des différents niveaux du système paramagnétique.

L'Hamiltonien de spin s'écrit de façon générale comme suit:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{élect}} + \hat{H}_{\text{cf}} + \hat{H}_{\text{Zee}} + \hat{H}_{\text{LS}} + \hat{H}_{\text{SS}} + \hat{H}_{\text{zfs}} + \hat{H}_{\text{exch}} + \hat{H}_{\text{hfs}} + \hat{H}_{\text{Q}} + \hat{H}_{\text{N}} \quad \text{Eq 7}$$

Avec :

- $\hat{H}_{\text{élect}}$: énergie électronique. Cet Hamiltonien regroupe les termes d'énergie cinétique ainsi que les interactions coulombiennes.
- \hat{H}_{cf} : énergie du champ cristallin. Le champ cristallin étant de nature électrostatique, il ne peut pas entrer en interaction directe avec les spins des électrons non couplés. Ainsi il ne peut pas à lui tout seul lever la dégénérescence de spin des niveaux d'énergie de l'électron.
- \hat{H}_{Zee} : énergie Zeeman (interaction spin électronique-champ magnétique statique). L'effet Zeeman est à la base de la RPE. Il est expliqué dans la partie Principes fondamentaux.

$$\hat{H}_{\text{Zee}} = \beta \cdot H_0 \cdot g \cdot (L + 2S) \quad \text{Eq 8}$$

β : magnéton de Bohr (1.4 MHz/Gauss)

H_0 : champ magnétique

g : facteur de Landé (2,0023 pour un électron libre)

- \hat{H}_{LS} : interaction spin-orbite. Il s'agit de l'interaction entre les moments angulaires orbitaux et les moments angulaires de spin.

$$H_{\text{LS}} = \lambda \cdot L \cdot S \quad \text{Eq 9}$$

L : moment angulaire orbital

S : moment angulaire de spin

λ : tenseur de couplage

- \hat{H}_{SS} : interaction dipolaire spin-spin. Cette interaction correspond à l'interaction directe entre deux électrons non appariés. Elle n'est présente que dans les systèmes où $S > \frac{1}{2}$. Elle est responsable de la structure fine des spectres.

$$H_{SS} = \Delta [S^2 - 1/3 S(S+1)] \quad \text{Eq 10}$$

S : moment angulaire de spin

Δ : tenseur de couplage à champ nul.

- \hat{H}_{zfs} : tenseur de champ nul. Il s'agit de l'Hamiltonien d'éclatement des raies en champ nul.

$$\hat{H}_{zfs} = \hat{S}D\hat{S} = D/3[3S_z^2 - (S(S+1))] + E[S_x^2 - S_y^2] \quad \text{Eq 11}$$

D : terme axial du ZFS

E : terme rhombique du ZFS

- \hat{H}_{exch} : interaction d'échange entre 2 électrons ou système de spin couplés.

$$\hat{H}_{exch} = JS_1S_2 \quad \text{Eq 12}$$

J : Terme d'échange

- \hat{H}_{hfs} : interaction spin électronique-spin nucléaire. Il s'agit de l'interaction hyperfine qui est décrite dans une partie propre.

$$\hat{H}_{hfs} = \hat{S}\hat{A}\hat{I} = (A_x S_x I_x + A_y S_y I_y + A_z S_z I_z) \quad \text{Eq 13}$$

S : moment angulaire de spin électronique

I : moment angulaire de spin nucléaire

A : tenseur hyperfin isotrope

- \hat{H}_Q : énergie quadrupolaire. Le moment quadrupolaire n'existe que pour les noyaux dont le spin nucléaire est supérieur ou égal à 1. Dans ce cas, il existe une distribution de charge non sphérique qui conduit au moment quadrupolaire électrique nucléaire Q. Cette distribution de charge interagit avec le gradient de champ électrique existant au niveau de ce noyau dans le cristal.

$$\hat{H}_{NQ} = \hat{I}P\hat{I} = (P_{xx}I_x^2 + P_{yy}I_y^2 + P_{zz}I_z^2) \quad \text{Eq 14}$$

- \hat{H}_N : interaction spin nucléaire-champ magnétique statique. Cette interaction est négligeable en RPE étant données les énergies mises en jeu. Elle est en revanche prépondérante en RMN.

$$\hat{H}_N = \gamma \cdot \beta_n \cdot H_0 \cdot \hat{I} \quad \text{Eq 15}$$

β_n : magnéton nucléaire
 H_0 : champ magnétique statique
 γ : tenseur d'interaction
 I : spin nucléaire

Les facteurs Δ , λ , \mathbf{g} et \mathbf{A} sont des tenseurs, c'est-à-dire des termes d'interactions qui varient selon les directions respectives des différents moments magnétiques. Ils décrivent donc tous une anisotropie d'interactions.

Les Hamiltoniens \mathbf{H}_{Zee} et \mathbf{H}_{hfs} sont évalués directement à partir des données expérimentales.

I.4.4.b Principes fondamentaux :

La RPE dépend comme précisé plus haut de la présence d'une couche électronique incomplète et donc d'électrons non appariés, le magnétisme de spin disparaissant quand les électrons sont arrangés par paire. Dans le cas simple d'un électron libre, le moment magnétique est :

$$\vec{\mu}_e = -g_e \beta_e \vec{S} \quad \text{Eq 16}$$

où g_e est le facteur spectroscopique de l'électron égal à 2,0023

β_e le magnéton de Bohr égal à $9,274 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^2$

\vec{S} est le moment angulaire intrinsèque de spin ou Spin de l'électron.

Dans le cas d'une molécule paramagnétique possédant un électron célibataire, il existe donc un moment dipolaire magnétique, qui provient de l'électron et assimilé à un dipôle magnétique tournant sur lui-même.

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i = 0 \quad \text{Eq 17}$$

En l'absence de champ magnétique, les dipôles magnétiques sont orientés aléatoirement. Macroscopiquement, l'aimantation M du matériau est nulle:

En présence d'un champ magnétique H_0 , appelé champ de polarisation, le spin de l'électron est soumis au couple $\vec{\mu} \wedge \vec{H}_0$.

L'introduction d'un champ magnétique H_0 entraîne la levée de la dégénérescence des niveaux d'énergie des électrons qui diffèrent par leurs nombres quantiques m et s : c'est l'effet Zeeman.

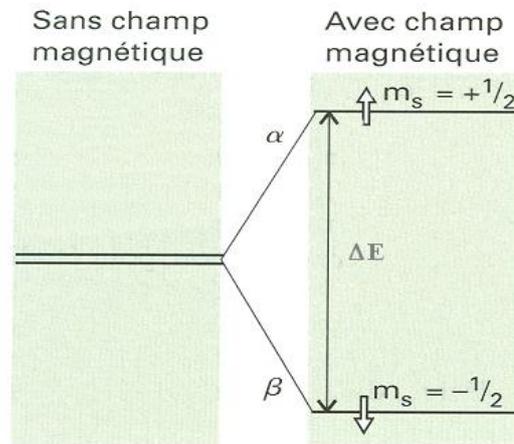


Figure 30 : Effet Zeeman

Ainsi les niveaux d'énergie du spin d'un électron dans le champ magnétique H_0 sont :

$$E_{m_s} = g_e \beta_e H_0 m_s \text{ avec } m_s = \pm 1/2 \quad \text{Eq 18}$$

Le terme $g_e \beta_e H_0$ représente la différence d'énergie entre deux niveaux Zeeman voisins. Le nombre de ces niveaux est donné par $(2S+1)$ où S est la valeur du spin du système. Dans le cas le plus simple où il n'y a qu'un seul électron libre $S=1/2$, le nombre de niveaux est donc égal à 2. Suivant la distribution de Boltzmann, il y a une faible mais essentielle différence de population des électrons entre les deux niveaux d'énergie. Il est donc ainsi possible d'effectuer des transitions entre les deux niveaux d'énergie en appliquant un champ magnétique H_1 oscillant perpendiculairement à H_0 , à une fréquence ν dite fréquence de résonance.

En présence du champ H_0 , les spins s'alignent selon deux directions préférentielles dites parallèle et antiparallèle. Cela correspond aux deux niveaux Zeeman (Figure 31).

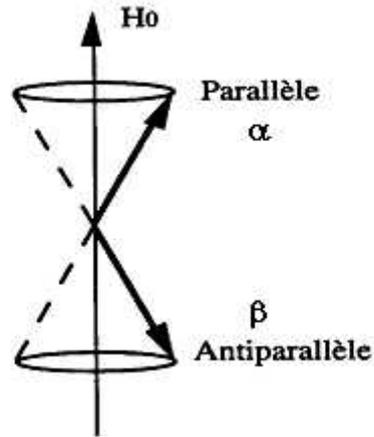


Figure 31 : Direction des spins

Le spin de l'électron soumis à $\vec{\mu} \wedge \vec{H}_0$ est animé d'un mouvement de précession libre autour de H_0 (appelé précession de Larmor) à la vitesse angulaire ω_0 .

Il y a phénomène de résonance quand la précession a lieu avec la condition $\omega_0 = \gamma.H_0$ appelée relation de Larmor, γ étant le rapport gyromagnétique de l'électron. Cette relation peut aussi s'écrire $\nu_0 = \gamma/2.\pi H_0$ avec ν_0 fréquence de Larmor (de résonance).

A un instant t , nous avons n_1 spins dans l'état parallèle et n_2 dans l'état antiparallèle, le système est dans un état d'équilibre, il n'y a pas d'échange énergétique. Le principe de la RPE consiste à induire une transition entre ces deux niveaux par une onde électromagnétique H_1 polarisée perpendiculairement à H_0 ; champ dit d'excitation de fréquence ν . En appliquant celui-ci, le système est dévié de son état d'équilibre d'où apparition d'une absorption ou émission d'énergie. Il y a résonance lorsque la fréquence ν du champ magnétique H_1 est égale à la fréquence ν_0 de Larmor, (c'est-à-dire $\nu_0 = \nu_1$; fréquence naturelle propre du système).

$$h \nu_0 = \Delta E = E_{-\frac{1}{2}} - E_{+\frac{1}{2}} = -g_e \beta_e H_0 = \gamma_e H_0 \quad Eq 19$$

Dans ce cas, on peut considérer que le moment magnétique exécute un nouveau mouvement de précession autour de H_1 . La direction du moment magnétique oscille alors entre les directions extrêmes $+z$ et $-z$ (Figure 32). C'est le phénomène de résonance qui est entretenu par le champ de radiofréquence H_1 .

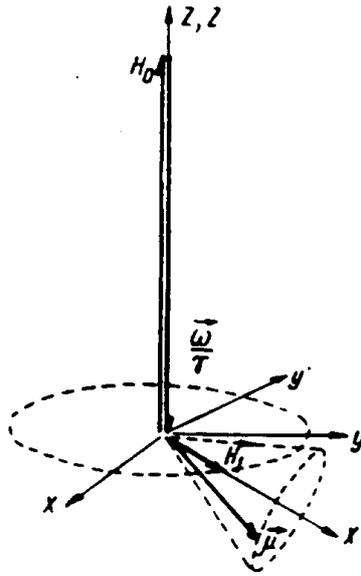


Figure 32 : La résonance est entretenue par le champ radiofréquence H_1

La résonance se traduit par une absorption d'énergie selon l'axe z . On obtient, en traçant l'énergie en fonction de H_0 , la courbe d'absorption représenté sur la Figure 33.a.

La largeur de raie est définie comme étant la largeur à mi-hauteur. Généralement, l'étude du signal RPE n'est pas faite à partir de cette courbe d'absorption du fait de l'incertitude sur le niveau de référence. Le signal RPE est une raie de résonance qui correspond à la dérivée de la courbe d'absorption: dans ce cas la mesure de ω_0 (ou ν_0) se ramène à une détection de zéro, et la largeur de raie est déduite de la différence entre les deux extrêmes (Figure 33.b). En pratique, la courbe dérivée est obtenue en introduisant un champ magnétique de modulation qui a un effet dérivateur sur la courbe d'absorption.

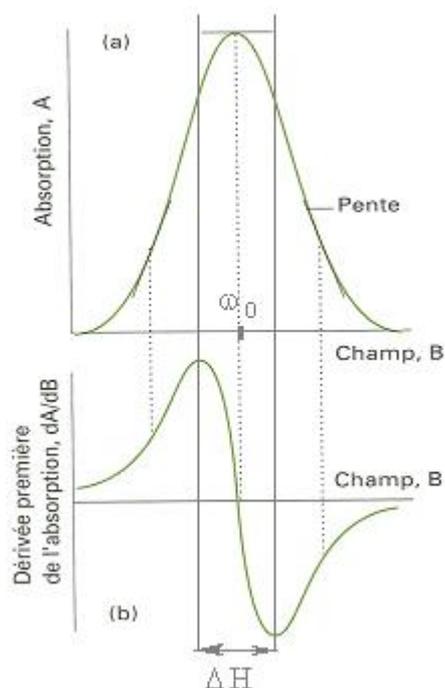


Figure 33 : Courbe d'absorption (a) et spectre RPE observé (b)

I.4.4.c Structure hyperfine et superhyperfine

La caractéristique principale des spectres RPE est leur structure hyperfine, une structure qui provient de la séparation des raies de résonance en composantes. En spectroscopie, la dénomination « structure hyperfine » désigne généralement la structure que l'on peut attribuer aux interactions entre les électrons et les noyaux autres que ceux résultant de la charge électrique ponctuelle de ces derniers. En RPE, la structure hyperfine est due à l'interaction magnétique entre le spin de l'électron et les moments dipolaires magnétiques des noyaux présents dans le radical.

L'interaction de type superhyperfine consiste en une interaction hyperfine entre l'électron non apparié et un noyau possédant un spin nucléaire non relié directement à l'électron. Dans le cas de l'interaction hyperfine, nous sommes en présence d'une interaction entre l'électron non apparié et le noyau sur lequel est cet électron, atome possédant lui même un spin nucléaire non nul.

I.4.5 Résonance Paramagnétique Electronique impulsionnelle

Depuis plus de 30 ans, les techniques de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) représentent un outil majeur pour caractériser les centres paramagnétiques et les radicaux organiques générés par voie photochimique et électrochimique.

Les informations apportées par la RPE quant à la composition, la structure ou l'environnement directement lié au centre paramagnétique sont obtenues par l'analyse du couplage hyperfin et parfois par le couplage quadrupolaire, couplage provenant des interactions entre le spin électronique et le spin nucléaire associé soit aux noyaux du ligand ou soit à ceux de son environnement immédiat à savoir par ^1H ($I=1/2$), ^{13}C ($I=1/2$), ^{14}N ($I=1$) ^{31}P ($I=1/2$), ^{19}F ($I=1/2$) ...

L'objectif principal de l'étude des centres paramagnétique en RPE est donc de déterminer les valeurs de couplage de spin des noyaux avoisinant le centre paramagnétique (couplage hyperfin et couplage quadrupolaire). La détermination précise de ces valeurs donne des renseignements précis sur la structure chimique, électronique et moléculaire du composé étudié. Ainsi pour des échantillons solides, en poudre ou solutions congelées, que l'on dénomme polycristallins ou désordonnés, les spectres RPE obtenus sont des enveloppes contenant une somme de raies de résonance élémentaires correspondant à toutes les orientations possibles du centre paramagnétique par rapport au champ magnétique externe. Le profil d'un spectre RPE est déterminé par deux paramètres principaux que sont le tenseur \mathbf{g} (facteur de Landé) et le tenseur hyperfin \mathbf{A} , ainsi que la largeur de raie du spectre ; les interactions quadrupolaires non-nulles pour des spins nucléaires $I > 1/2$ ont quant à elles des effets du second ordre. Les valeurs de ces différents paramètres se traduisent sur le spectre RPE par l'apparition de couplages.

Cependant, à l'exception des études sur les monocristaux, les spectres RPE ne sont pas résolus, de même les couplages nucléaires hyperfins et couplages quadrupolaires ne sont pas observables dans de bonnes conditions et sont non exploitables, il s'en suit donc une perte d'information quasi totale. A ce stade, les techniques de RPE impulsionnelle (mais aussi d'ENDOR, Electron Nuclear Double Resonance) peuvent permettre de retrouver cette information perdue. Les techniques impulsionnelles modernes telles que l'ESEEM (Electron Spin Echo Envelope Modulation) vont permettre de détecter les fréquences de transitions nucléaires RMN au travers des transitions RPE. Ainsi dans une expérience de type ESEEM, les transitions RMN sont observées à cause du mélange respectivement des transitions RPE

autorisées et interdites (ou semi-interdites) (Figure 34) qui sont excitées de manière cohérente grâce à de courts (10 ns) mais intenses pulses micro-ondes.

$$H_{\text{sol}} = \omega_S S_Z + \omega_I I_Z + A S_Z I_Z + B S_Z I_x \quad \text{Eq 20}$$

Il en résulte un transfert de cohérence électron-noyau via le tenseur anisotrope hyperfin **A**. Ce tenseur contient le terme hyperfin isotrope A_{iso} et le tenseur hyperfin dipolaire **T**. ω_S et ω_I sont respectivement les termes Zeeman électroniques et Zeeman nucléaires, A et B sont respectivement les termes séculaire et pseudoséculaire du couplage hyperfin.

De telles techniques sont tout à fait adaptées à la mesure de faible couplage hyperfin nucléaire c'est-à-dire de l'ordre de la fréquence de Larmor du noyau libre considéré.

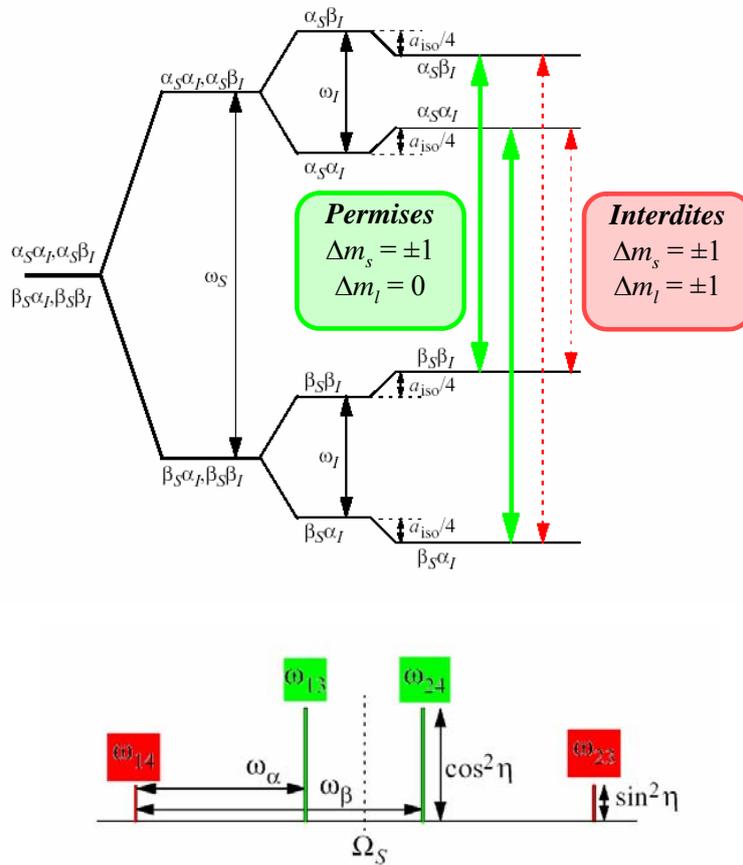


Figure 34 : Représentation schématique des transitions de spins nucléaires et électroniques permises et interdites

I.4.5.a. Free Induction Decay (FID)

Comme vu précédemment, le spin de l'électron soumis à $\vec{\mu} \wedge \vec{H}_0$ est animé d'un mouvement de précession libre autour de H_0 (appelé précession de Larmor) à la vitesse

angulaire ω_0 . Ce mouvement de précession engendre une magnétisation M_0 suivant l'axe z (Figure 35).

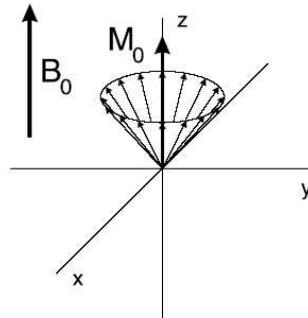


Figure 35 : Précession de Larmor et magnétisation résultante

La FID est le phénomène de décroissance temporelle de la composante de la magnétisation qui se trouve dans le plan perpendiculaire au champ magnétique statique H_0 (plan xy) après que le système ait subi une impulsion électromagnétique à la fréquence de Larmor.

L'expérience de FID consiste donc en l'application d'un pulse d'une durée très courte (de l'ordre de quelques dizaines de ns) perpendiculairement au champ magnétique statique. Initialement le vecteur de magnétisation est aligné suivant H_0 (selon l'axe z) suivant le principe de l'équilibre thermique des populations de spins. Ce pulse énergétique engendre le basculement du vecteur de magnétisation de 90° dans le plan xy (Figure 36).

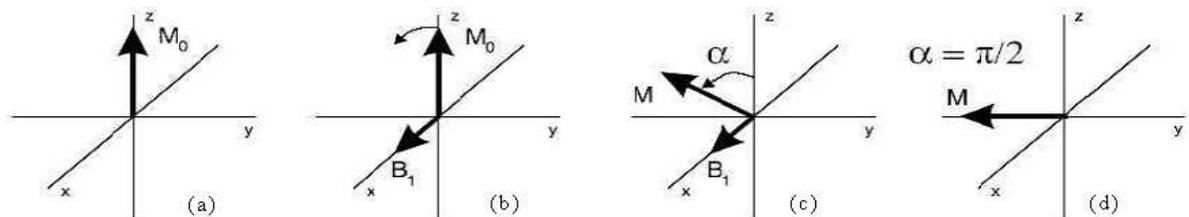


Figure 36 : Effet sur la magnétisation M d'un pulse électromagnétique H_1 suivant l'axe x. (a) avant le pulse. (b) et (c) pendant l'application du pulse. (d) juste à la fin du pulse.

La FID correspond à l'étude de ce signal suivant l'axe y. Suite à l'impulsion, le vecteur magnétisation se trouve donc dans le plan xy, puis les spins repassent progressivement à leur état d'équilibre (magnétisation orientée suivant l'axe z). L'analyse de l'évolution temporelle suivant l'axe y est réalisée par transformée de Fourier. La transformation de Fourier permet de passer d'une évolution temporelle à une évolution en fréquence. La FID nous permet en modifiant la durée du pulse de différencier deux contributions différentes à l'intérieur de notre spectre initial.

I.4.5.b. Echo de Spin

Lorsqu'une raie est élargie de façon inhomogène, nous avons la possibilité de pratiquer la technique dite des échos de spins. Elle consiste en une séquence de deux impulsions électromagnétiques à la fréquence de Larmor des spins dans le champ magnétique statique H_0 .

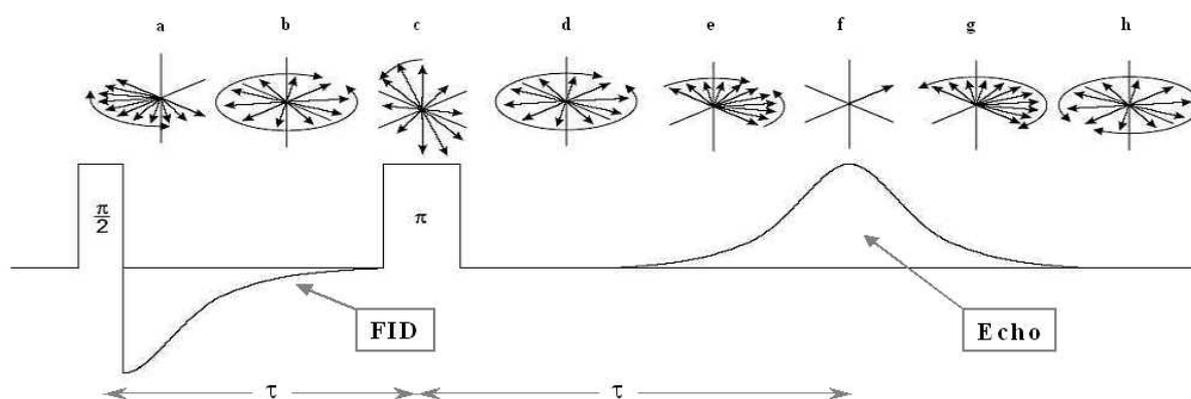


Figure 37 : Schéma d'une expérience d'écho de spin

La première impulsion électromagnétique correspond à un pulse $\pi/2$, qui va orienter les différents paquets de spins dans le plan transverse xy. Le système est laissé tel quel durant un laps de temps τ . Pendant cette période, les différents paquets de spins se déphasent les uns par rapport aux autres (Figure 37.a et b) à cause de l'inhomogénéité du champ magnétique statique. Certains paquets tournant plus vite ont pris de l'avance tandis que d'autres tournant plus lentement ont pris du retard. S'en suit un nouveau pulse de π (Figure 37.c). Ce pulse permet d'inverser les paquets de spins. Ainsi les paquets de spins qui étaient en avance au début se retrouvent maintenant en retard et vice versa (Figure 37.d et e). Après cette impulsion, les différents paquets de spins commencent à retrouver une cohérence de phase jusqu'à générer un écho de spin après un temps τ suivant la fin de la deuxième impulsion (Figure 37.f), soit à un temps 2τ . C'est l'écho de spin ou écho de Hahn, du nom de la personne qui a découvert ce phénomène pour les spins nucléaires en 1950. Par la suite les paquets de spins continuent leur mouvement et recommencent à être déphasés (Figure 37.g et h).

Expérimentalement, on fait varier τ pour étudier l'enveloppe des échos. La décroissance de cette enveloppe en fonction de t qui est en principe de type exponentielle permet de déterminer la constante T_M (Phase Memory Time). Si la séquence est de courte durée en comparaison du temps de relaxation Spin-Réseau T_1 , T_M peut être considéré comme égale à T_2 .

I.4.5.c. Electron Spin Echo Envelope Modulation (ESEEM) 3 pulses

L'une des techniques les plus répandues pour l'étude de l'écho des spins est la méthode 3 pulse ESEEM. Cette technique repose sur le même principe que l'écho de spin à la différence que le pulse de π est scindé en deux pulses différents de chacun $\pi/2$ (Figure 38).

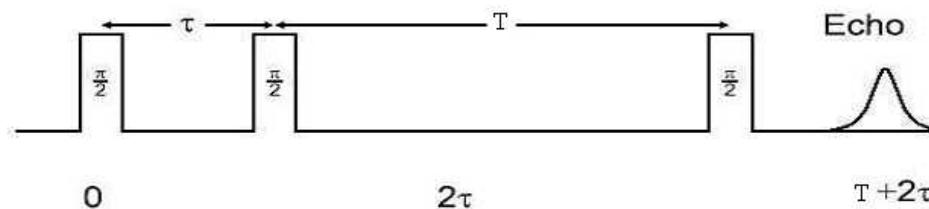


Figure 38 : Séquence de pulses utilisée durant l'enregistrement des spectres ESEEM

Le premier pulse agit de la même façon que précédemment (Figures 39.a et b). En revanche le deuxième pulse de $\pi/2$ fait tourner le vecteur magnétisation dans le plan xz. Durant le temps T la magnétisation transverse décroît. Le troisième pulse de $\pi/2$ remet les paquets de spins comme précédemment (Figures 39.d et e) et l'écho de spin apparaît alors à un temps $T + 2\tau$.

Durant l'expérience d'ESEEM, les spins électroniques interagissent avec les spins nucléaires à leur proximité. Cette interaction cause la superposition à la décroissance normale de l'écho de spin d'une oscillation périodique dans l'intensité de l'écho (Figure 39). Cette modulation est due à un déphasage périodique engendré par les noyaux.

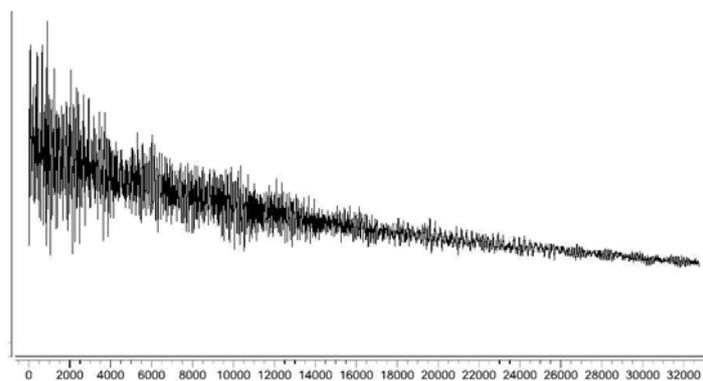


Figure 39 : Modulation de l'intensité de l'écho

En soustrayant la décroissance de l'écho de spin et en effectuant la transformée de Fourier sur les oscillations, nous obtenons les éclatements dus aux noyaux (Figure 40). Avec ces informations, nous pouvons en déduire la nature des noyaux possédant un spin nucléaire non nul qui interagissent avec les spins électroniques, et en déduire l'environnement de notre espèce paramagnétique.

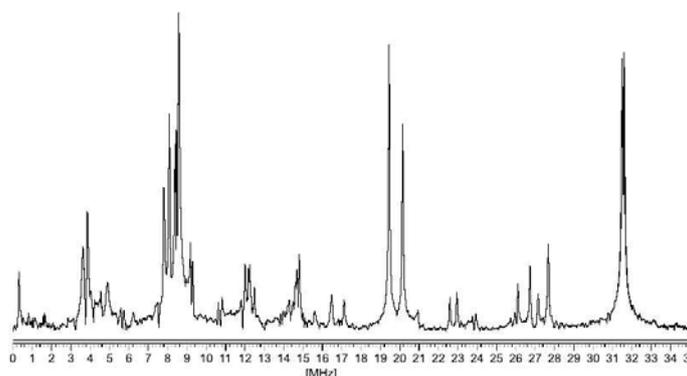


Figure 40 : Transformée de Fourier du spectre ESEEM montrant les différents couplages

I.4.5.d. Hyperfine Sublevel CORrelation (HYSCORE)

Les spectres HYSCORE ou 2D 4 pulses ESEEM sont réalisés avec la séquence suivante $\pi/2 - \tau - \pi/2 - t_1 - \pi - t_2 - \pi/2 - \tau - \text{écho}$ (Figure 41). Cette technique est basée sur la séquence 3 pulse ESEEM. Un pulse supplémentaire de π est inséré entre le deuxième et le troisième pulse de $\pi/2$. Ce pulse de π permet de créer des corrélations entre les transitions de type nucléaire des deux moments de spin électronique m_s . Pour obtenir les spectres 2D, l'amplitude de l'écho est observée comme une fonction de t_1 et de t_2 (avec τ fixe). De manière à éliminer les échos non souhaités, il est nécessaire d'accumuler les spectres. Après élimination du bruit de fond et apodisation, les spectres 2D sont obtenus par une transformée de Fourier suivie d'un calcul en magnitude.

HYSORE

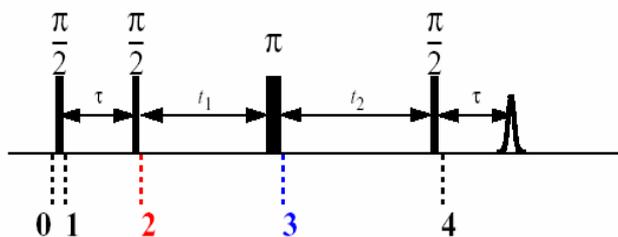


Figure 41 : Séquence de pulses utilisée lors de l'enregistrement des spectres HYSORE

Le diagramme des corrélations est donné sur la Figure 42. Deux types de couplages peuvent être mesurés sur le spectres, des couplages faibles dans le quadrant (+,+) où les pics croisés de corrélation donnent la valeur du tenseur anisotrope A (Figure 43), dans le quadrant négatif seront observés les couplages forts.

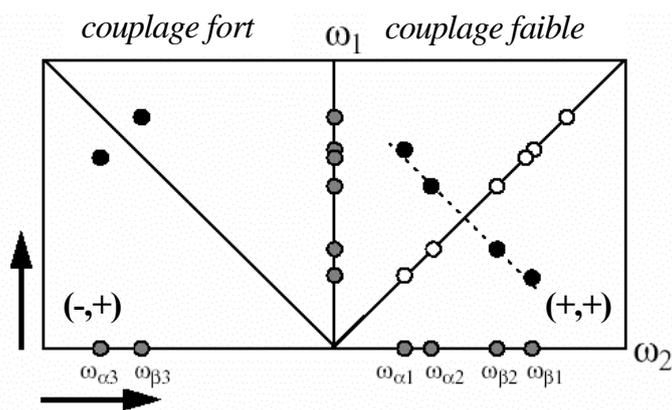


Figure 42 : Couplages observés par HYSORE

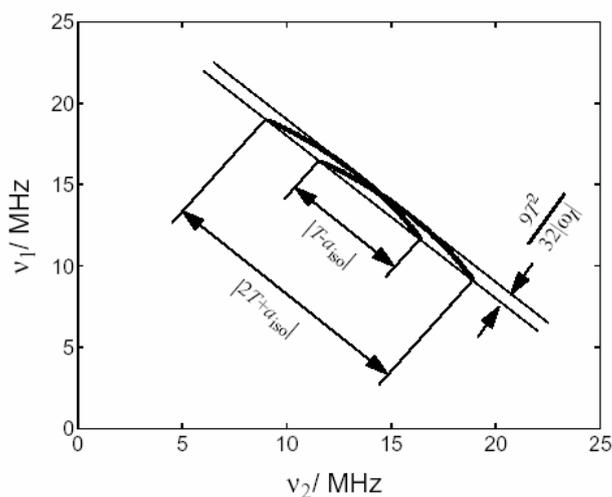


Figure 43 : Evaluation des couplages faibles observés par HYSORE

I.4.6 Modélisation des sites d'adsorption

La modélisation moléculaire apporte des alternatives aux études structurales par diffraction des rayons X ou de neutrons, ainsi qu'aux études calorimétriques de l'adsorption de molécules dans le volume poreux des zéolithes. Dans le cadre de ce travail, il n'a pas été possible de mettre en œuvre des études par diffraction des rayons X ou de neutrons pour les molécules étudiées. La taille des systèmes envisagés impose le recours aux méthodes de la mécanique classique pour prédire raisonnablement certaines propriétés structurales et vérifier leur pertinence par rapport aux résultats spectroscopiques. Toutes les modélisations et simulations, basées sur la mécanique classique, ont été effectuées à l'aide du module Sorption du logiciel *Material Studio Modeling* version 4.1 développé par *Accelrys Int.* Ce logiciel et son interface graphique sont implantés sur PC. A partir des structures de nos trois zéolithes représentatives, d'un champ de forces inter-atomiques adapté et de charges atomiques partielles, nous avons déterminé les sites d'adsorption les plus probables des adsorbats dans les réseaux hôtes.

I.4.6.a Structures hôtes

Parmi les structures des zéolithes MFI déterminées dans un état anhydre, nous avons choisi une maille orthorhombique (Pnma) pour la modélisation de la silicalite-1. Pour les zéolithes $M_{6,6}ZSM-5$, nous avons choisi un dérivé de la structure de la zéolithe $Cs_{5,8}ZSM-5$ Pnma déterminée par Olson et al. ^[14] alors que pour la zéolithe $H_{6,6}ZSM-5$, nous avons utilisé un modèle orthorhombique dérivé de celui proposé par Grau-Crespo et al. ^[15]. Il a aussi été réalisé des essais avec des structures de zéolithes possédant un nombre fixe d'atomes d'aluminium mais avec une distribution statistique de la position de ces atomes. Cette procédure a été surtout utilisée pour les modélisations dans la Ferrierite et la Mordenite.

Les structures sont toujours considérées comme fixes dans les calculs, aussi bien la structure zéolithique que les cations extra réseau. Les positions des cations extra réseau au sein de la zéolithe font l'objet d'un premier calcul avec minimalisation de l'énergie de manière à ce que les cations soient à la position la plus stable du réseau.

La boîte de simulation considérée est constituée de 2 mailles cristallographiques superposées le long de l'axe *c*. Les structures hôtes sont donc représentées par exemple par 192 Si et 384 O pour la silicalite-1, par 180 Si, 384 O, 12 Al et 12 Na^+ pour la Na_6ZSM-5 et par 180 Si, 384 O, 12 Al et 12 H^+ pour la H_6ZSM-5 . La localisation des atomes d'aluminium a

été arbitrairement fixée à proximité immédiate des protons et cations Na^+ . Le choix des charges atomiques des atomes d'oxygène, de l'aluminium (III) et du silicium (IV) proviennent de travaux antérieurs ^[24-26] : $q\text{M}^+ = +1$, $q\text{Si} = +2,05$; $q\text{Al} = +1,75$. Les charges $q\text{O}_z$ sont calculées pour que la zéolithe soit électriquement neutre.

I.4.6.b Champ de force et expression de l'énergie

L'énergie totale d'un ensemble est la somme de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique des particules, noyaux et électrons. Les champs de force dits « empiriques » ont été développés pour décrire le comportement d'ensemble d'atomes dans le cadre d'une mécanique moléculaire classique. Un champ de force est défini par trois éléments. Le premier élément définit le type de centre de force. Il peut s'agir d'atomes au sens de la classification périodique, ou de pseudo-atomes. Le deuxième élément regroupe les charges partielles assignées à chaque type de centre de force. Ces charges partielles sont des fractions de la charge unitaire de l'électron, de signe positif ou négatif et destinées à modéliser la distribution de la densité électronique du système réel. Le dernier élément englobe les formes fonctionnelles prises en compte dans l'expression de l'énergie potentielle. Cette énergie est généralement partagée entre un terme intramoléculaire et un terme intermoléculaire. Ce dernier est la somme de toutes les interactions de type non liantes (Van der Waals, coulombiennes etc.). Le terme intramoléculaire fait intervenir des termes de valence. Comme les structures du réseau hôte sont considérées comme fixes, les adsorbats rigides, et les cations comme mobiles, nous n'avons considéré que les interactions non liantes. Le champ de force utilisé pour les cations mobiles a été développé dans d'autres travaux ^[27-29].

L'énergie potentielle intermoléculaire correspond à la somme des énergies d'interactions électrostatiques représentées par le potentiel :

$$E_{\text{elec}} = \sum_{i,j \neq i} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad \text{Eq 21}$$

et les interactions de Van der Waals représentées classiquement par un potentiel attraction-répulsion de type Lennard-Jones :

$$E_{\text{vdw } ij} = \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} \quad \text{Eq 22}$$

avec r_{ij} : distance interatomique, B_{ij} : terme répulsif et A_{ij} : terme attractif

Les valeurs des termes utilisés découlent de travaux récents dans le domaine ^[25].

I.4.6.c Simulation Monte Carlo

Lors de la simulation de l'adsorption par la méthode Monte Carlo, la molécule est introduite rigide dans un réseau fixe. Dans ce cas, l'énergie se réduit aux interactions non liantes molécules – zéolithe :

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{van der Waals}} + E_{\text{électrostatique}} \quad \text{Eq 23}$$

Dans les calculs Monte Carlo, les interactions électrostatiques à longue distance sont évaluées par la méthode de sommation d'Ewald ^[30, 31]. Les interactions de courte distance de type Van de Waals sont évaluées par la méthode de sommation Atom Based. Un rayon de coupure de 0,9 nm est appliqué aux interactions de Van der Waals. Cette simulation est réalisée, à taux de chargement fixe (Fixed Loading), dans l'ensemble Grand Canonique. Elle consiste à introduire de façon aléatoire une molécule dans la boîte de simulation. Chaque étape du calcul est constituée d'un déplacement aléatoire du centre de masse de la molécule suivi d'une rotation aléatoire de l'ensemble de la molécule. Chaque nouvelle configuration ainsi générée est acceptée ou rejetée selon l'algorithme de Metropolis ^[32] avec la probabilité P telle que :

$$P = \text{Min} \left[1, \exp\left(-\frac{\Delta E}{k \cdot T}\right) \right] \quad \text{Eq 24}$$

ΔE : Ecart énergétique entre deux configurations consécutives

k : constante de Boltzmann

T : Température de la simulation, T = 300 K

Ainsi, les transitions vers un niveau d'énergie plus faible sont automatiquement acceptées et les transitions vers un niveau d'énergie plus élevé sont immédiatement rejetées. Le calcul est répété de manière à obtenir une distribution de configurations égale au facteur de Boltzmann. D'une manière générale, des séquences de 2 millions de configurations sont nécessaires pour avoir une bonne convergence. A l'issue du calcul de Monte Carlo, plusieurs résultats sont à notre disposition. Leur exploitation permet d'interpréter et d'analyser plus en détails le phénomène d'adsorption.

I.4.6.d Minimalisation de l'énergie

Dans un deuxième temps, la position de la dernière configuration calculée par la méthode de Monte Carlo sert de position de départ pour une minimalisation d'énergie de l'expression en considérant le réseau de la zéolithe comme fixe, les cations extra réseau et les adsorbats comme mobiles.

Dans les procédures de minimalisation d'énergie, la méthode de la sommation d'Ewald n'a pas été utilisée pour raccourcir les temps de calcul. Nous avons choisi des rayons de coupure des interactions électrostatiques et de Van der Waals définis par deux paramètres de la fonction de spline. En deçà de 1,5 nm les interactions sont traitées explicitement, au-delà de 3 nm, elles sont ignorées. La minimalisation a utilisé la procédure du gradient conjugué.

I.5 Traitement des données spectrales

I.5.1 Décomposition en valeurs singulières

Les données spectroscopiques rassemblées sous forme de matrices se prêtent particulièrement bien aux méthodes d'analyses statistiques. La première information d'intérêt, dans le cas de données évolutives, est le nombre d'espèces chimiques impliquées dans la réaction étudiée. On parle alors de rang chimique par analogie au rang mathématique. En algèbre linéaire le rang d'un ensemble de vecteurs (ici de spectres) est la dimension du sous-espace vectoriel engendré par cet ensemble. Autrement dit le rang représente le nombre de spectres « purs » (vecteurs propres) nécessaires pour expliquer l'ensemble des mesures, chaque enregistrement n'étant qu'une combinaison linéaire de ces spectres purs (vecteurs propres).

Dans le cas idéal les données enregistrées ne sont pas affectées par le bruit. Le rang chimique correspond alors à la définition du rang mathématique. Il suffit donc de calculer le rang mathématique de la matrice de spectres pour connaître le nombre d'espèces présentes. Evidemment ce cas est éloigné de la réalité. Le bruit est toujours présent dans des données expérimentales. Le rang mathématique est alors supérieur au rang chimique, un grand nombre de vecteurs propres étant nécessaire pour modéliser le bruit. L'estimation correcte du nombre

d'espèces est alors plus délicate. Or cet estimation conditionne donc toute méthode d'analyse multivariée.

Nous proposons ici d'utiliser la Décomposition en Valeurs Singulières (SVD) [33]. Il s'agit d'une méthode permettant la décomposition d'une matrice \mathbf{D} en vecteurs propres selon l'équation suivante :

$$\mathbf{D} = \mathbf{U} \mathbf{S} \mathbf{V}' \quad \text{Eq 25}$$

Ici \mathbf{U} et \mathbf{V} sont deux matrices orthonormales telles que $\mathbf{U}^T \mathbf{U} = \mathbf{I}$ et $\mathbf{V}^T \mathbf{V} = \mathbf{I}$. La matrice \mathbf{S} est une matrice diagonale dont les éléments sont appelés valeurs singulières. (Celles-ci sont égales à la racine carrée des valeurs propres.) L'étude de \mathbf{S} offre d'intéressantes informations sur le rang chimique de la matrice de données \mathbf{D} . On peut raisonnablement penser que les valeurs singulières associées à une contribution spectroscopiques doivent être plus importantes que celles associées au bruit expérimental [34]. Il est alors possible d'estimer le nombre d'espèces chimiques contribuant significativement au signal enregistré.

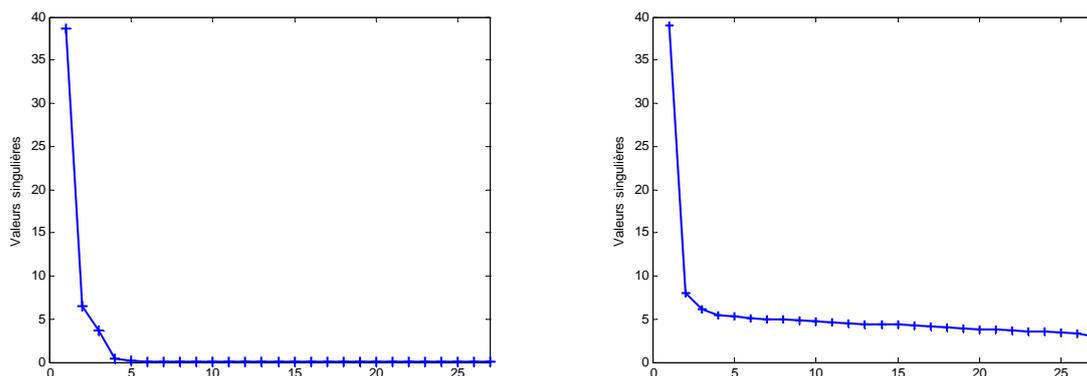


Figure 44: Exemples de décomposition en valeurs singulières (gauche) sans bruit, (droite) avec bruit

La Figure 44 (gauche) présente les valeurs singulières, ordonnées par ordre décroissant, d'une matrice de données spectroscopiques UV-visible. On constate que les trois premières valeurs singulières sont significativement différentes des suivantes. Le rang chimique est donc dans ce cas égal à trois. Si le rapport signal sur bruit est plus bas, les valeurs singulières associées au bruit seront plus importante menant au cas représenté Figure 44 (droite). Il s'agit de la même matrice que précédemment mais cette fois la troisième valeur singulières est plus difficile à distinguer du bruit. L'estimation du rang chimique est alors ambiguë.

I.5.2 Résolution multivariée de courbes (MCR)

Les méthodes multivariées de résolution de courbes sont un groupe de méthodes numériques pour résoudre la détermination du nombre de constituants ainsi que leur évolution temporelle. Les données spectrales issues des spectres d'absorption UV-Visible ou de spectres de diffusion Raman résultent très souvent de mélanges complexes. L'extraction des spectres caractéristiques des produits purs à partir des spectres de mélanges devient alors un problème majeur, particulièrement quand on ne possède pas de référence. C'est pour résoudre ce genre de problème que la technique « interactive self-modeling mixture analysis » ou SIMPLISMA a été utilisée [35, 36].

L'utilisation de SIMPLISMA permet d'extraire par exemple les spectres d'intermédiaires réactionnels et la contribution respective de chacune des espèces formées lors d'une réaction chimique dont la cinétique est étudiée par absorption UV-Visible, résonance paramagnétique électronique ou toute autre spectroscopie.

Le principe mathématique de l'approche SIMPLISMA repose sur le concept de variable pure. Une variable pure (nombre d'onde pour les spectres Raman, longueur d'onde pour les spectres UV-Visible, etc...) est une variable dont l'intensité est uniquement due à la contribution d'un seul composé du mélange. Le terme de variable pure est utilisé pour désigner les variables à partir desquelles la résolution du mélange est effectuée. Le terme de variable clé est également utilisé, notamment lorsque la pureté n'est pas réellement totale. Dans cette dernière situation, il peut être judicieux d'utiliser la dérivation seconde. Cet artifice de calcul permet de résoudre analytiquement des raies qui se chevauchent.

En notant **D** la matrice contenant les spectres de mélanges :

$$D = C.P^T + E \quad \text{Eq 26}$$

$D \text{ (i} \times \text{j spectres)} = C_{ij} \times P^T$

C contient les contributions des concentrations spectrales.

P est la matrice des spectres des composés purs à identifier. Le T mis en exposant de la matrice **P** signale que c'est la transposée de cette matrice qui est multipliée.

E représente la matrice d'erreur résiduelle

D est connue et **C** est établie par l'algorithme de SIMPLISMA, **P** peut donc être calculée selon :

$$\mathbf{P} = \mathbf{D}^T \cdot (\mathbf{C}^T \cdot \mathbf{C})^{-1} \quad \text{Eq 27}$$

Dans l'étape suivante, les contributions des concentrations sont calculées à partir de **P**. Elles sont le résultat de la projection des intensités associées aux variables pures sur les données originales. Cette étape présente l'originalité de réduire le bruit dans les contributions. En apposant une astérisque en exposant sur la matrice **C** des contributions pour rappeler cette projection, l'injection de **P** dans $\mathbf{D} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{P}^T$ apporte :

$$\mathbf{C}^* = \mathbf{D} \cdot \mathbf{P} \cdot (\mathbf{P}^T \cdot \mathbf{P})^{-1} \quad \text{Eq 28}$$

La matrice **C** ne contient pas des concentrations mais des intensités proportionnelles à des concentrations. C'est pourquoi, ces étapes de normalisation obtenues dans la matrice **P** ainsi que les normalisations inverses de **C**, sont souvent utilisées pour accéder aux contributions relatives des spectres des composés purs au mélange. Les données sont dès lors reconstruites comme suit :

$$\mathbf{D}^{\text{reconstruit}} = \mathbf{C}^* \cdot \mathbf{P}^T \quad \text{Eq 29}$$

La différence entre **D** et $\mathbf{D}^{\text{reconstruit}}$ doit être la plus petite possible. Cet écart est quantifié par le résidu, noté RRSSQ (Relative Root Sum of the Squares). Ce rapport confère un caractère relatif à ce type de résidu qui aura 1 pour valeur maximum. Idéalement, cette valeur est nulle pour une résolution parfaite. L'algorithme de SIMPLISMA est détaillé dans des travaux antérieurs [37, 38].

I.5.3 Analyse cinétique des espèces transitoires

Les cinétiques des espèces transitoires formées en milieu homogène, obéissent souvent à des processus d'ordre 1 ou 2. Les expressions mathématiques relatives à ces cinétiques sont bien connues. En milieu hétérogène (réactions à la surface d'électrodes, de semi-conducteur, d'aluminosilicate ou dans les pores des zéolithes), l'hétérogénéité du milieu conduit à des phénomènes beaucoup plus complexes. Les réactions n'obéissent pas toujours à de simples cinétiques du 1^{er} ou du 2^{ème} ordre.

Le modèle cinétique dispersif permet de fournir des bases pour la compréhension des problèmes complexes de cinétique concernant les systèmes solides. La nature hétérogène des sites d'adsorption a été traitée par une méthode reposant sur les travaux effectués par Albery et ses collaborateurs [39].

Dans le modèle d'Albery [39], l'hétérogénéité du système est prise en compte par une distribution gaussienne. Etant donné que la constante de vitesse est issue de l'énergie libre du système, on considère une distribution gaussienne de l'énergie libre du système ΔG^\ddagger autour de la valeur moyenne $\overline{\Delta G^\ddagger}$.

$$\Delta G^\ddagger = \overline{\Delta G^\ddagger} - \gamma x RT \quad \text{Eq 30}$$

La distribution peut être caractérisée par une constante de vitesse moyenne \bar{k} et une largeur de distribution γ telles que :

$$\ln k = \ln \bar{k} + \gamma x \quad \text{Eq 31}$$

Le déclin cinétique résulte de la somme de toutes les contributions de chaque état microscopique. L'intégration sur une distribution gaussienne en $\exp(-x^2)$ conduit à l'équation suivante :

$$\frac{C(t)}{C_0(t)} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2) \cdot \exp(-kt \cdot \exp(\gamma x)) \cdot dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2) \cdot dx} \quad \text{Eq 32}$$

avec : $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2) \cdot dx = \sqrt{\pi}$

Si $\gamma = 0$ (pas de dispersion), l'équation se réduit à une cinétique de premier ordre :

$$\frac{C(t)}{C_0(t)} = \exp(-\bar{k} \cdot t) \quad \text{Eq 33}$$

D'autres formalismes, pour les cinétiques hétérogènes, peuvent être utilisés, mais apportent des informations redondantes à celles fournies par le formalisme d'Albery.

I.5.4 Théorie de Marcus

La théorie la plus importante sur le transfert d'électron est celle introduite par Marcus [40]. La théorie de Marcus est utilisée pour des transferts d'électrons de la couche externe entre un donneur D et un accepteur A, l'un des deux composés étant dans un état excité.

Une réaction de transfert d'électron peut être décrite comme le déplacement d'un électron du donneur D vers l'accepteur A. En négligeant l'interaction électrostatique, l'énergie libre de cette réaction est donnée par :

$$\Delta G = E_{\text{ox}}(\text{D}) - E_{\text{red}}(\text{A}) \quad \text{Eq 34}$$

où $E_{\text{ox}}(\text{D})$ est le potentiel d'oxydation du donneur et $E_{\text{red}}(\text{A})$ est le potentiel de réduction de l'accepteur.

Une seconde notion très importante à introduire est l'adiabacité car le transfert électronique est fortement adiabatique. Le transfert d'électron peut avoir lieu lorsque il y a une très forte interaction entre les orbitales du donneur et de l'accepteur. C'est le cas lorsque la distance entre les deux réactifs est petite ou lorsque leur orientation favorise le recouvrement des orbitales. Si l'interaction est petite, la probabilité de passage d'un électron est faible. On parle alors d'un transfert non-adiabatique.

La vitesse de transfert d'électron de manière générale est donnée par l'équation de type Arrhénius suivante :

$$k_{el} = A \cdot K \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k_B \cdot T}\right) \quad \text{Eq 35}$$

A : Facteur pré-exponentiel

E_a : Energie d'activation

k_B : Constante de Boltzmann

T : Température

K : Coefficient de transmission électronique

Dans le modèle de Marcus, l'énergie potentielle des réactifs R et des produits P est représentée par des paraboles (Figure 45). La réaction de transfert d'électron a lieu lorsque le système se trouve au point d'intersection I, où les deux courbes se croisent. L'électron est transféré alors que les noyaux restent figés (principe de Franck-Condon).

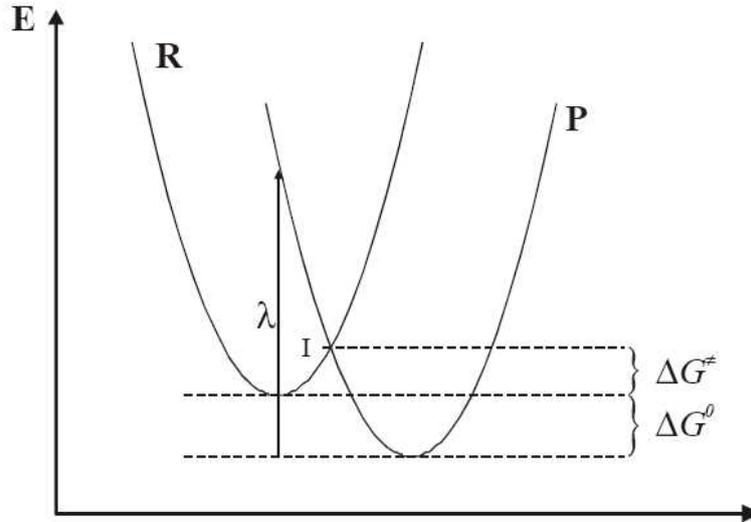


Figure 45 : Courbe de potentiel entre les réactifs et les produits

ΔG^0 est l'énergie libre du système, tandis que ΔG^\ddagger est l'énergie d'activation du système (E_a). Cette dernière peut être décrite à l'aide de l'énergie libre du système et à l'aide de l'énergie de réorganisation λ .

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda} \quad \text{Eq 36}$$

L'énergie de réorganisation est donnée par la somme de l'énergie de réorganisation des molécules (λ_v) et de l'énergie de réorganisation du solvant (λ_s). En substituant l'Eq 35 dans l'Eq 36, on obtient l'expression de la constante de vitesse du transfert d'électron qui est la base de la théorie de Marcus.

$$k_{el} = v_0 \cdot K \cdot \exp\left[\frac{-(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4 \cdot \lambda \cdot k_B \cdot T} \right] \quad \text{Eq 37}$$

où v_0 est une fréquence de collision.

L'énergie de réorganisation des molécules λ_v , aussi appelée énergie de réorganisation interne, tient compte du changement de géométrie (angles, longueurs de liaisons, ...) entre l'état des réactifs (R) et l'état des produits (P).

$$\lambda_v = \frac{1}{2} \sum_j k_j (Q_j^R - Q_j^P)^2 \quad \text{Eq 38}$$

où Q_j^R et Q_j^P sont les valeurs d'équilibre pour le $j^{\text{ème}}$ mode normal de coordonnée Q et k_j est une constante de force réduite égale à $2k_j^R.k_j^P/(k_j^R+k_j^P)$.

L'énergie de réorganisation du solvant λ_s , aussi appelée énergie de réorganisation externe, tient compte de la réorientation des dipôles du solvant en réponse à la nouvelle distribution des charges.

$$\lambda_s = (\Delta e)^2 \left(\frac{1}{2.a_1} + \frac{1}{2.a_2} - \frac{1}{R} \right) \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right) \quad \text{Eq 39}$$

Δe : Charge transférée

a_1 et a_2 : Rayons ioniques des deux molécules

R : Distance entre les centres des deux molécules

D_{op} : Constante diélectrique optique

D_s : Constante diélectrique statique

Pour avoir une réaction de recombinaison, il est obligatoire que ΔG^0 soit négatif. Pour plus de clarté, nous prenons la valeur absolue de ΔG^0 , de manière à utiliser uniquement des quantités positives. Selon la théorie de Marcus, plus la réaction devient exergonique ($|\Delta G^0| > 0$), plus le $\log(k_{el})$ croît, et ceci jusqu'à l'obtention d'un maximum où $|\Delta G^0| = \lambda$. Cette première partie de courbe où la vitesse augmente en même temps que la valeur absolue de l'énergie libre s'appelle la région normale. Ensuite, lorsque $|\Delta G^0| > \lambda$, l'exergonicité du système augmente, alors la constante de vitesse de la réaction décroît de façon quadratique. Cette zone où la vitesse décroît alors que l'énergie libre du système continue à augmenter en valeur absolue s'appelle la région inverse de Marcus (Figure 46).

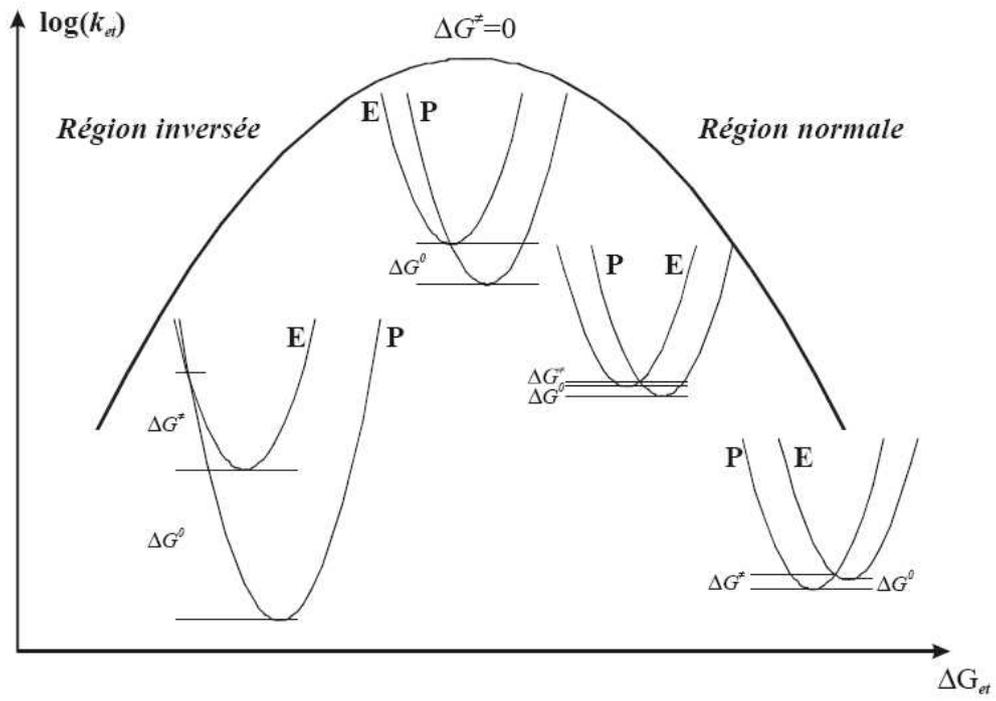


Figure 46 : Variation de k_{et} en fonction de l'énergie libre pour λ constant

1. C.D. Chang and A.J. Silvestri, *Journal of Catalysis*, 1977. **47**(2): p. 249-59.
2. S. Narayanan, A. Sultana, Q. Thinh Le, and A. Auroux, *Applied Catalysis, A: General*, 1998. **168**(2): p. 373-384.
3. M. Soulard, S. Bilger, H. Kessler, and J.L. Guth, *Zeolites*, 1987. **7**(5): p. 463-70.
4. O. Pachtova, M. Kocirik, A. Zikanova, B. Bernauer, S. Miachon, and J.A. Dalmon, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002. **55**(3): p. 285-296.
5. C.J.H. Jacobsen, C. Madsen, J. Houzvicka, I. Schmidt, and A. Carlsson, *Journal of the American Chemical Society*, 2000. **122**(29): p. 7116-7117.
6. H. Van Koningsveld, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science*, 1990. **B46**(6): p. 731-5.
7. H. Van Koningsveld, J.C. Jansen, and H. Van Bekkum, *Zeolites*, 1990. **10**(4): p. 235-42.
8. P.A. Vaughan, *Acta Crystallographica*, 1966. **21**(6): p. 983-90.
9. W.M. Meier, *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, 1961. **115**: p. 439-50.
10. Z. Liu, W. Zhang, Q. Yu, G. Lu, W. Li, S. Wang, Y. Zhang, and B. Lin, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1986. **28**(New Dev. Zeolite Sci. Technol.): p. 415-22.
11. K.D. Huddersman and L.V.C. Rees, *Zeolites*, 1991. **11**(3): p. 270-6.
12. B.F. Mentzen, M. Sacerdote-Peronnet, and J. Bouix, *C.R. Acad. Sci (Paris)*, 1992(315 (II)): p. 1073.
13. T. Ohgushi, T. Niwa, H. Araki, and S. Ichino, *Microporous Materials*, 1997. **8**(5,6): p. 231-239.
14. D.H. Olson, N. Khosrovani, A.W. Peters, and B.H. Toby, *Journal of Physical Chemistry B*, 2000. **104**(20): p. 4844-4848.
15. R. Grau-Crespo, A.G. Peralta, A. Rabdel Ruiz-Salvador, A. Gomez, and R. Lopez-Cordero, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2000. **2**(24): p. 5716-5722.
16. A. Corma, C. Rodellas, and V. Fornes, *Journal of Catalysis*, 1984. **88**(2): p. 374-81.
17. F. Thibault-Starzyk, A. Travert, J. Saussey, and J.-C. Lavalley, *Topics in Catalysis*, 1998. **6**(1-4): p. 111-118.
18. H. Boulet, C. Bremard, and M. Le Maire, *Journal of Raman Spectroscopy*, 1992. **23**(7): p. 421-3.
19. S. Marquis, A. Moissette, and C. Bremard, *ChemPhysChem*, 2006. **7**(7): p. 1525-1534.

20. S. Marquis, A. Moissette, H. Vezin, and C. Bremard, *Comptes Rendus Chimie*, 2005. **8**(3-4): p. 419-440.
21. S. Marquis, A. Moissette, H. Vezin, and C. Bremard, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005. **109**(9): p. 3723-3726.
22. A. Moissette, S. Marquis, I. Gener, and C. Bremard, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002. **4**(22): p. 5690-5696.
23. H. Vezin, A. Moissette, and C. Bremard, *Angewandte Chemie, International Edition*, 2003. **42**(45): p. 5587-5591.
24. J. Oddershede and S. Larsen, *Journal of Physical Chemistry A*, 2004. **108**(6): p. 1057-1063.
25. E. Beerdsen, D. Dubbeldam, B. Smit, T.J.H. Vlugt, and S. Calero, *Journal of Physical Chemistry B*, 2003. **107**(44): p. 12088-12096.
26. C. Morin, D. Simon, and P. Sautet, *Journal of Physical Chemistry B*, 2004. **108**(32): p. 12084-12091.
27. V.A. Ermoshin, K.S. Smirnov, and D. Bougeard, *Journal of Molecular Structure*, 1997. **410-411**: p. 371-374.
28. V.A. Ermoshin, K.S. Smirnov, and D. Bougeard, *Chemical Physics*, 1996. **202**(1): p. 53-61.
29. J.-R. Hill and J. Sauer, *Journal of Physical Chemistry*, 1995. **99**(23): p. 9536-50.
30. N. Karasawa and W.A. Goddard, III, *Journal of Physical Chemistry*, 1989. **93**(21): p. 7320-7.
31. P.P. Ewald, *Ann. d. Physik*, 1921(64): p. 253.
32. N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, and E. Teller, *Journal of Chemical Physics*, 1953. **21**: p. 1087-92.
33. G.H. Golub and C.F. Van Loan, *Matrix computations second ed.* 1989, London: The John Hopkins University Press. 728.
34. E.R. Malinowski, *Factor Analysis in Chemistry*. Third Edition ed. 2002, New York: John Wiley & Sons Inc. 432.
35. W. Windig, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1997. **36**(1): p. 3-16.
36. W. Windig and J. Guilment, *Analytical Chemistry*, 1991. **63**(14): p. 1425-32.
37. W. Windig, B. Antalek, J.L. Lippert, Y. Batonneau, and C. Bremard, *Analytical Chemistry*, 2002. **74**(6): p. 1371-1379.
38. Y. Batonneau, J. Laureyns, J.-C. Merlin, and C. Bremard, *Analytica Chimica Acta*, 2001. **446**(1-2): p. 23-37.

39. W.J. Albery, P.N. Bartlett, C.P. Wilde, and J.R. Darwent, *Journal of the American Chemical Society*, 1985. **107**(7): p. 1854-8.
40. R.A. Marcus and N. Sutin, *Biochimica et Biophysica Acta, Reviews on Bioenergetics*, 1985. **811**(3): p. 265-322.

Chapitre II : Adsorption de l'Anthracène dans les zéolithes à canaux..... 66

II.1 Adsorption de l'anthracène dans la silicalite-1 et les zéolithes non-acides M_n ZSM-5 ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$; $n = 6,6$ et $3,4$)..... 68

II.2 Adsorption de l'anthracène dans les zéolithes acides H_n ZSM-5..... 71

II.2.1 Modélisation des sites d'adsorption 71

II.2.2 Absorption UV-visible par réflexion diffuse 72

II.2.3 Evolution des espèces au cours de l'adsorption 78

II.2.3.a. Rendement d'ionisation 78

II.2.3.b. Cinétique d'ionisation..... 82

II.2.3.c. Cinétique de recombinaison..... 84

II.2.3.d. Protonation..... 86

II.3 Adsorption de l'anthracène dans des zéolithes acides de type Ferrierite et Mordenite 88

II.3.1 Adsorption de ANT dans H-FER..... 88

II.3.1.a Modélisation des sites d'adsorption dans H-FER..... 88

II.3.1.b Absorption UV-visible par réflexion diffuse..... 89

II.3.2 Adsorption de ANT dans H-MOR 92

II.3.2.a Modélisation des sites d'adsorption dans H-MOR 92

II.3.2.b Absorption UV-visible par réflexion diffuse..... 93

II.3.3 Etude comparative de l'adsorption de l'anthracène dans H-FER, H_2 ZSM-5 et H-MOR 95

II.4 Conclusions 100

Chapitre II : Adsorption de l'Anthracène dans les zéolithes à canaux

Les zéolithes MFI, débarrassées des molécules structurantes et des molécules d'eau, par des traitements thermiques à partir de zéolithes brutes de synthèse, se présentent comme des solides pulvérulents blancs. L'observation du solide montre des microcristaux aux formes géométriques et de tailles de l'ordre de plusieurs microns.

Les composés à adsorber se présentent, après des procédures de purification par sublimation sous vide, comme des solides très pulvérulents.

Les techniques utilisées pour introduire les molécules, dans le volume poreux vide des zéolithes, sont :

- soit l'adsorption solide (zéolithe) - gaz (molécule hôte),
- soit l'imprégnation du solide par l'intermédiaire d'une solution des molécules hôtes ^[1].

La technique par imprégnation est commode pour introduire les molécules de composés à faible tension de vapeur et permet de contrôler aisément les quantités introduites. Elle a toutefois un inconvénient majeur : il est très difficile, voire impossible, d'éliminer complètement les molécules de solvants sans altérer l'échantillon. La présence de solvant résiduel est très gênante pour l'étude détaillée des mécanismes d'adsorption. Malgré quelques inconvénients de mise en œuvre inhérents à la faible tension de vapeur des composés étudiés, nous avons choisi la technique sans solvant. L'introduction directe par mélange mécanique de solides pulvérulents, sous atmosphère sec d'argon, nous a donné satisfaction.

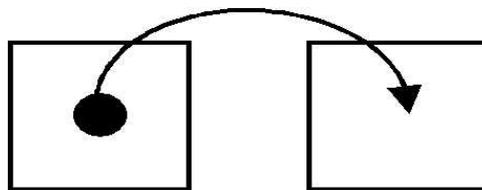
L'adsorption et la diffusion de molécules, dans des zéolithes nanoporeuses, comme les ZSM-5, sont la combinaison de l'adsorption et de la diffusion intra et inter cristalline. La force motrice de la migration dans le volume poreux est généralement décrite par le gradient du potentiel chimique. La migration intra-cristalline s'opère à partir de la surface externe du cristal vers l'intérieur du volume poreux.

Dans le contexte de la migration intra-cristalline, la migration de molécules possédant un encombrement moléculaire du même ordre de grandeur que le diamètre des pores requiert le franchissement d'une barrière d'activation relativement haute et constitue un phénomène relativement lent. Différentes méthodes ont été développées pour mesurer la diffusion intra-cristalline des espèces adsorbées ; parmi elles, citons la relaxation spin-réseau par RMN ^[2], le gradient de champ pulsé par RMN ^[3], la diffusion de neutrons quasi élastique ^[4]. Ces études

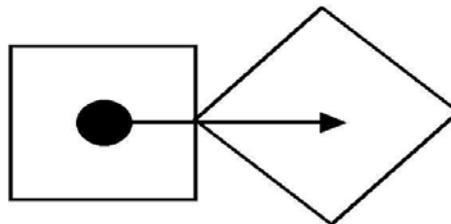
expérimentales sont souvent comparées aux simulations par des calculs de dynamique moléculaire ^[5] et Monte Carlo ^[6].

En rapport, la diffusion inter-cristalline a reçu une attention moindre à cause principalement du manque de techniques expérimentales adaptées. La diffusion inter-cristalline est compliquée par l'adsorption, la diffusion intra-cristalline et la désorption. La microscopie d'émission de fluorescence a cependant permis l'observation de la migration inter-cristalline de molécules aromatiques dans des microcristaux de zéolithes au niveau de la particule individuelle ^[7]. Trois types de migration inter-particules peuvent être discernés.

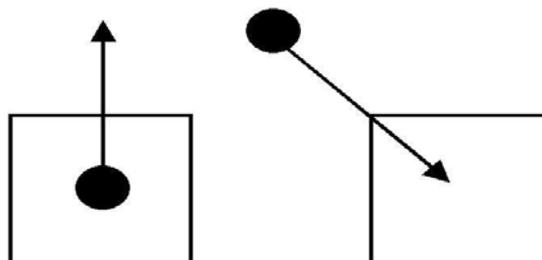
Tout d'abord les molécules peuvent «sauter» d'une particule à une autre. La distance entre cristaux, la température et la pression sont des facteurs importants du phénomène.



Le second type de migration interparticule met en jeu des cristaux en contact physique, ce type de migration requiert peu ou pas d'énergie de désorption.



Le troisième type de migration se produit si la tension de vapeur des molécules est telle qu'il y a un équilibre entre les molécules adsorbées et celles de la phase gaz.



Trois techniques expérimentales seront mises en œuvre pour suivre l'adsorption et la migration des molécules, depuis le mélange mécanique de solides pulvérulents jusqu'à l'équilibre et ce dans des conditions *in situ*. La grande quantité de matière 'vue' par le détecteur en spectrométrie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse, permet à cette technique d'être considérée comme une méthode donnant l'avancement moyen de l'adsorption et des réactions éventuelles. De même, la RPE en onde continue est

caractéristique des électrons non appariés qui peuvent apparaître au cours de l'adsorption. La quantité de matière analysée fait de la RPE une mesure moyenne, sur un grand nombre de cristallites, en fonction de l'avancement de l'adsorption. En revanche, la spectrométrie Raman est représentative d'une quantité de matière relativement faible, même en défocalisant le laser exciteur. Les spectres, obtenus à différents endroits de l'échantillon, peuvent révéler des hétérogénéités quant à l'avancement de l'adsorption. Ce phénomène est encore plus critique en utilisant la microspectroscopie Raman qui peut atteindre, par la résolution spatiale, la caractérisation de la particule individuelle.

II.1 Adsorption de l'anthracène dans la silicalite-1 et les zéolithes non-acides M_n ZSM-5 ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$; $n = 6,6$ et $3,4$)

Les hydrocarbures polyaromatiques à trois cycles tels que l'Anthracène (ANT) ont des potentiels d'ionisation, en phase gaz, très proches de 7,5 eV. Cette caractéristique leur confère de bonnes propriétés de donneur d'électron. L'étude de l'adsorption de ANT dans les zéolithes a fait l'objet de travaux antérieurs. Il a été établi que dans les zéolithes faujasites X et Y, les sites d'adsorption faisaient intervenir des interactions des cations extra réseaux avec les cycles aromatiques ^[8]. De même, il a été établi que ANT s'adsorbait dans les zéolithes de type ZSM-5 et que l'adsorption de ANT dans la zéolithe acide H_{3,4}ZSM-5 s'accompagnait d'une ionisation spontanée durable et avec un fort rendement ^[9, 10].

Cette partie résume l'ensemble des travaux déjà réalisés sur l'adsorption de ANT dans la silicalite-1 et dans les zéolithes non-acides de type M_n ZSM-5 ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$; $n = 6,6$ et $3,4$).

L'adsorption de ANT a été étudiée dans un premier temps dans la silicalite-1. Après le mélange, sous argon et à l'obscurité, de ANT solide avec la silicalite-1 calcinée à 773 K sous Ar (1ANT/UC), les spectres UV-visible par Réflexion Diffuse sont enregistrés pendant 48 heures. Une augmentation importante de l'intensité des bandes entre 300 et 400 nm est observée avec des faibles variations des longueurs d'onde des bandes caractéristiques. Ce comportement est relatif à l'adsorption sur la surface interne du volume poreux. Après adsorption complète et mise en équilibre, le spectre UV-visible présente des bandes relatives

aux transitions électroniques de ANT adsorbé très semblable au spectre en solution, ce qui indique un faible effet de confinement sur la transition électronique.

Les zéolithes M_n ZSM-5 ont été obtenues avec un très bon rendement selon le procédé d'échange cationique décrit dans le chapitre I avec $M = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ et $n = 3,4 ; 6,6$. Le mélange sous argon et à l'obscurité de ANT solide (1 ANT/Unité Cellulaire UC) avec des microcristaux de M_n ZSM-5 ($M = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ et $n = 3,4 ; 6,6$) et $\text{Na}_{3,4}$ ZSM-5 déshydratée à 773 K suivi par spectroscopie UV-visible montre l'apparition et la croissance intense des bandes entre 300 et 400 nm. Le spectre présenté sur la Figure 1 obtenu pour $\text{Cs}_{6,6}$ ZSM-5 est représentatif des spectres enregistrés pour l'ensemble des échantillons M_n ZSM-5 ($M = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ et $n = 3,4 ; 6,6$) et $\text{Na}_{3,4}$ ZSM-5. Comme dans le cas de la silicalite-1, ces spectres mettent en évidence le processus de diffusion de ANT au sein du réseau poreux de la zéolithe par la transformation du spectre de ANT solide de faible intensité en un spectre de ANT adsorbé de forte intensité.

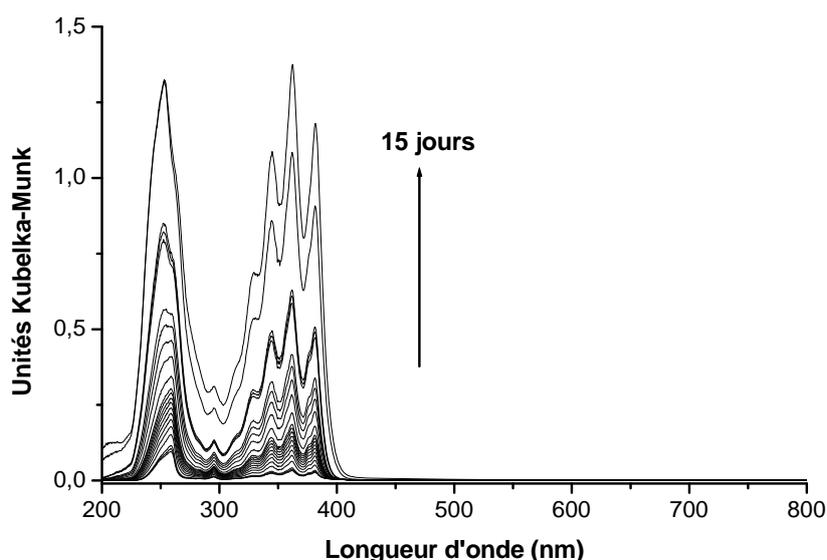
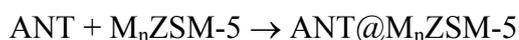


Figure 1 : Evolution sur 15 jours du spectre d'absorption UV-visible par réflexion diffuse après la mise en contact de l'anthracène avec $\text{Cs}_{6,6}$ ZSM-5 (1ANT/UC)

L'adsorption de ANT dans les zéolithes $\text{Na}_{3,4}$ ZSM-5 et M_n ZSM-5 ($M = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ et $n = 3,4 ; 6,6$) s'effectue sans modification chimique comme l'indique la seule présence des bandes observées entre 300 et 400 nm relatives à la molécule neutre de ANT.



Eq 1

En revanche, le mélange de ANT solide avec des microcristaux de $\text{Li}_n\text{ZSM-5}$ ($n=3,4$; 6,6) et de $\text{Na}_{6,6}\text{ZSM-5}$ déshydratée à 773 K entraîne une faible coloration verte de l'échantillon et l'apparition de nouvelles bandes dans le domaine du visible entre 500 et 800 nm (Figure 2).

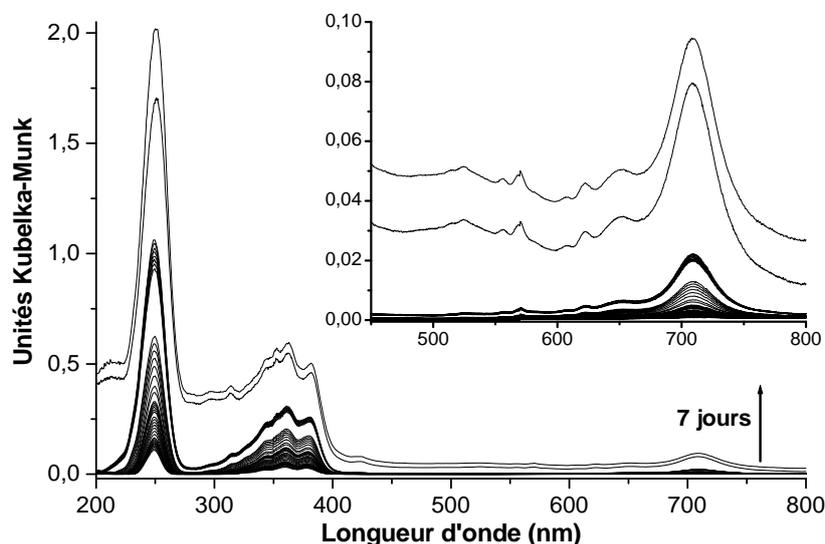


Figure 2 : Evolution sur 7 jours du spectre d'absorption UV-visible par réflexion diffuse après la mise en contact de l'anthracène avec $\text{Li}_{3,4}\text{ZSM-5}$ (IANT/UC)

Le traitement des données spectrales par une approche multivariée a permis d'extraire deux spectres d'absorption mettant en évidence la présence de deux espèces pures distinctes dans l'échantillon après la mise en contact exception faite du faible spectre de ANT solide. Le premier spectre correspond à la molécule neutre adsorbée ($\text{ANT}@M_n\text{ZSM-5}$) et le second est attribué au radical cation ($\text{ANT}^{+\bullet}$) [11-15]. La formation du radical cation est donc liée à un processus d'ionisation spontanée dans les zéolithes de type $\text{Li}_n\text{ZSM-5}$ et $\text{Na}_{6,6}\text{ZSM-5}$. En effet, l'effet de confinement et le champ électrostatique intrazéolithe dû à la présence de cations Li^+ et Na^+ dans une moindre mesure induisent une énergie de polarisation suffisamment forte pour abaisser le potentiel d'ionisation (PI) de la molécule selon :

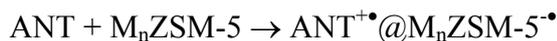
$$\mathbf{PI} = \mathbf{PI}_0 - \mathbf{V}_0 - \mathbf{P}_+ \quad \text{Eq 2}$$

avec PI_0 potentiel d'ionisation en phase gaz, P_+ est l'énergie de polarisation de l'environnement et V_0 est l'énergie de la bande de conduction dans la phase condensée [16].

Ainsi pour $\text{M} = \text{Li}^+$; $n = 3,4$ et 6,6 et $\text{M} = \text{Na}^+$; $n = 6,6$, nous observons deux processus différents :



(Ionisation spontanée)



Eq 4

Les effets de champ électrostatique induit par les cations K^+ , Rb^+ et Cs^+ dans $\text{M}_n\text{ZSM-5}$ ($n=3,4 ; 6,6$) ne sont pas suffisants pour engendrer une ionisation spontanée tout comme pour la silicalite-1 ($n=0$). Il est à noter qu'un échange partiel conduirait à une ionisation spontanée.

II.2 Adsorption de l'anthracène dans les zéolithes acides $\text{H}_n\text{ZSM-5}$

Cette partie des travaux est consacrée à une étude de l'adsorption de ANT dans des zéolithes acides présentant une structure en canaux de type ZSM-5 en fonction de la teneur en aluminium et donc du nombre de protons dans la zéolithe sur une large gamme de rapport Si/Al (13,5 ; 27 ; 46 ; 100 ; 160 ; 560). L'ensemble des paramètres testés permettra donc de répondre aux interrogations relatives à la composition sur le processus d'adsorption, d'ionisation spontanée et de protonation de l'anthracène.

II.2.1 Modélisation des sites d'adsorption

La simulation de l'adsorption de ANT dans les $\text{H}_n\text{ZSM-5}$ a été réalisée par des simulations de Monte Carlo. La simulation a été réalisée à 300 K, avec une méthode de type « Fixed Loading » décrite dans le premier chapitre. L'algorithme utilisé est l'algorithme de Metropolis. La zéolithe utilisée est une zéolithe de type $\text{H}_6\text{ZSM-5}$ dérivé de la structure de la zéolithe $\text{Cs}_{5,8}\text{ZSM-5}$ Pnma déterminée par Olson et al.^[17]. Durant l'adsorption, le réseau de la zéolithe est considéré comme fixe. De même, la structure de la molécule de ANT est rigide. Nous avons réalisé l'adsorption pour un taux de chargement de 1 molécule ANT pour 2 mailles élémentaires de la zéolithe. Le calcul est suivi d'une étape de minimalisation d'énergie de manière à ajuster la position de la molécule au sein de la zéolithe.

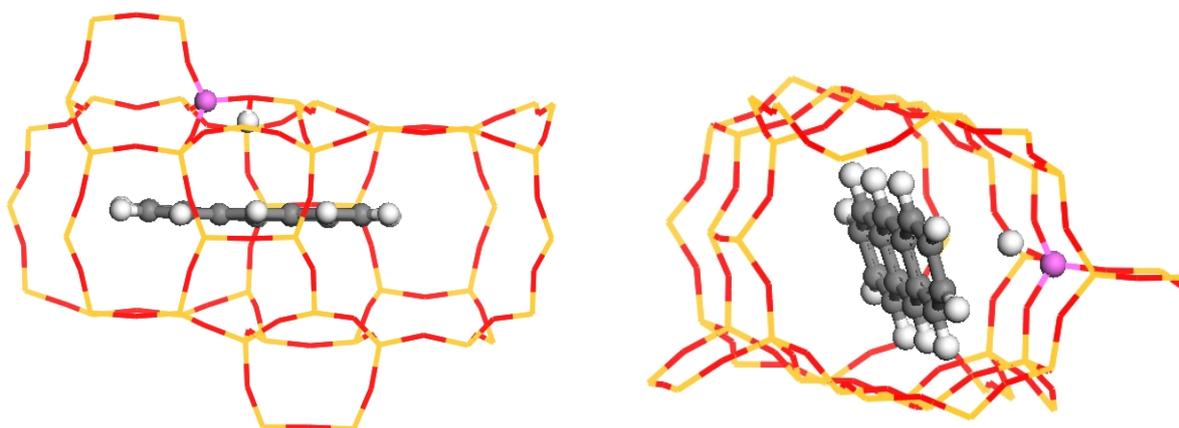


Figure 3 : Représentations du site d'adsorption de ANT dans les HZSM-5

Le jaune correspond aux atomes de Si, le rouge aux atomes d'oxygène. Les sphères rose et blanche indiquent l'aluminium et le proton du réseau.

Les calculs de modélisation moléculaire démontrent l'adsorption de ANT dans le réseau poreux et indiquent que la molécule s'adsorbe préférentiellement dans le canal droit à l'intersection avec le canal sinusoïdal. Il apparaît en outre que la molécule est en interaction avec le proton, cation compensateur de charge.

II.2.2 Absorption UV-visible par réflexion diffuse

Les zéolithes acides H_nZSM-5 avec $n = 6,6 ; 3,4 ; 2,0 ; 0,95 ; 0,57 ; 0,17$ (correspondant respectivement à des rapports Si/Al de 13,5 ; 27 ; 46 ; 100 ; 160 ; 560) sont des solides pulvérulents blancs. Après le mélange, sous argon et à l'obscurité, de ANT solide avec les zéolithes préalablement calcinées sous argon à 773 K (1 ANT/UC), les spectres sont enregistrés sur 48 heures dans un premier temps puis régulièrement pendant plusieurs mois. Immédiatement après le mélange des deux poudres, une coloration verte plus ou moins intense suivant les échantillons apparaît. En accord avec ces observations qualitatives visuelles, les spectres UV-visible par réflexion diffuse montrent rapidement l'apparition de signaux intenses dans le domaine du visible et du proche UV après l'adsorption de ANT.

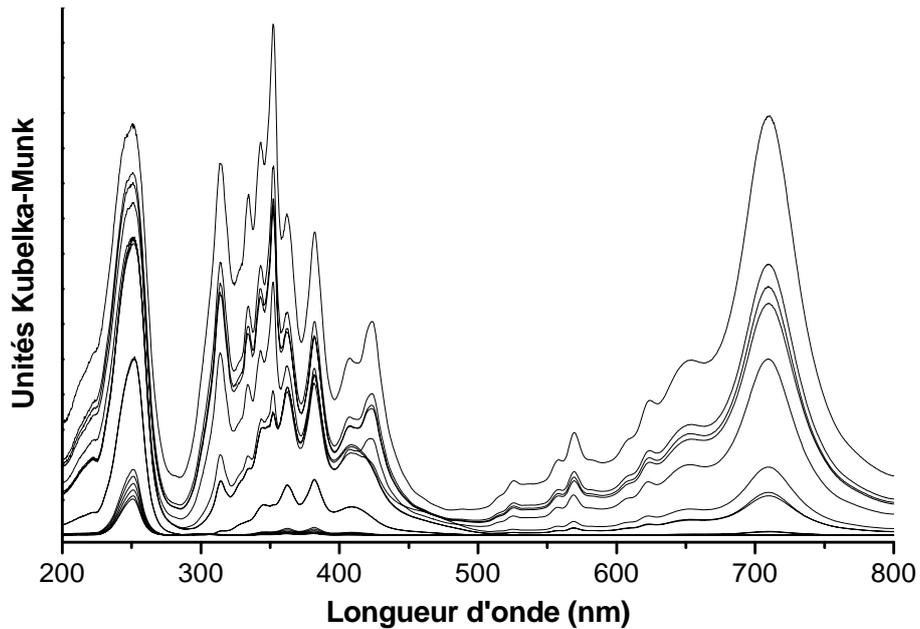


Figure 4 : Evolution des spectres UV-visible enregistrés pendant 24 h après le mélange de ANT avec les microcristaux de H_2ZSM-5

Sur la Figure 4, sont représentés les spectres enregistrés à température ambiante pendant 24 heures après le mélange de ANT avec la zéolithe H_2ZSM-5 déshydratée à 773 K sous argon. Les spectres enregistrés montrent l'apparition et la croissance de deux massifs composés de plusieurs pics. Le premier massif est observé entre 300 et 450 nm. Le second, dont les pics sont plus intenses, se situe dans la région comprise entre 500 et 750 nm. Les massifs continuent à évoluer durant plusieurs jours après l'adsorption. Une bande intense est également observée à 250 nm environ.

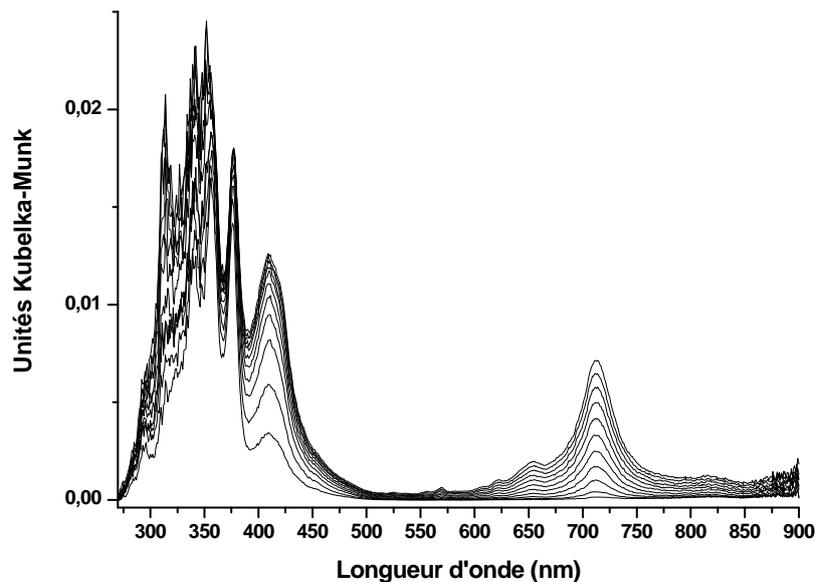


Figure 5 : Evolution des spectres UV-visible enregistrés sur 24 h après le mélange de ANT et de $H_{0,57}ZSM-5$

Après la mise en contact de ANT avec une zéolithe moins riche en aluminium comme $H_{0,57}ZSM-5$, les spectres enregistrés montrent des bandes identiques à celles observées précédemment avec H_2ZSM-5 . Les intensités relatives des bandes sont cependant différentes. Le massif entre 300 et 450 nm est plus important, tandis que le massif entre 600 et 800 nm est moins intense (Figure 5).

Afin de préciser la nature et l'évolution des différentes espèces formées, l'ensemble des spectres a été traité par une approche multivariée. Un prétraitement par la méthode du rang nous indique la présence de trois espèces absorbantes différentes au sein du milieu. Le traitement multivarié est réalisé à l'aide d'une méthode de type Multivariate Curve Resolution SIMPLISMA (SIMPLISMA (SIMPLe to use Interactive Self-Modeling Analysis, cf. chapitre I). Ce traitement sur l'ensemble des spectres UV-visible enregistrés durant l'adsorption de ANT avec les différentes zéolithes H_nZSM-5 avec $n = 6,6 ; 3,4 ; 2,0 ; 0,95 ; 0,57 ; 0,17$, permet l'extraction des spectres des trois espèces présentes au sein du mélange ainsi que leur contribution respective. Il est à noter que le pic intense aux environs de 250 nm associé aux contributions de deux espèces n'est pas pris en compte dans la résolution multivariée. Ce choix a été effectué pour permettre une bonne résolution lors du traitement.

Les spectres des trois espèces extraites par le traitement multivarié sont représentés sur la Figure 6.

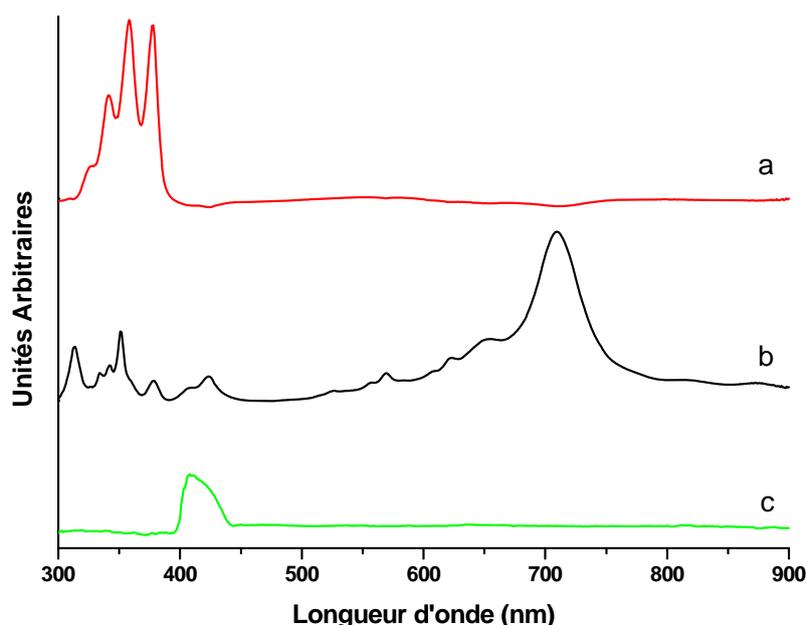


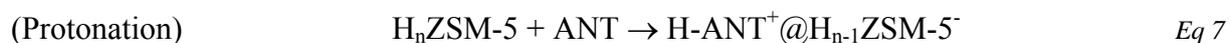
Figure 6 : Spectres d'absorption UV-visible extraits par traitement multivarié lors de l'adsorption de ANT dans la zéolithe H_nZSM-5 déshydratée sous Argon à 773 K, (a) ANT adsorbé, (b) $ANT^{+•}$ adsorbé, (c) $HANT^+$

Le premier spectre extrait (Figure 6.a) montre trois maximums centrés à 347, 364, et 384 nm. Une bande moins intense est également observée à 330 nm. Ces bandes sont attribuées à l'anthracène adsorbé au sein de la zéolithe. Ceci est en accord avec le spectre observé pour ANT adsorbé dans un gel de silice ^[18, 19], et proche de celui obtenu dans une solution de cyclohexane ^[20].

Le deuxième spectre extrait montre deux massifs de bandes, caractérisés par des structures vibrationnelles, qui correspondent, d'après les études précédentes réalisées dans des matrices d'argon ou de néon ^[11, 14], dans des matériaux siliciques ^[12, 15, 21] et en solution ^[13, 22], aux transitions électroniques du radical cation ANT^{+•} adsorbé dans le volume poreux de la zéolithe. D'après ces études, la bande centrée à 709 nm peut être attribuée à la transition électronique ²A_u ← ²B_{2g} ^[11]. La progression vibrationnelle est observée à 652, 620, et 606 nm. La transition à 568 nm est attribuée à la transition ²B_{1u} ← ²B_{2g}. Les bandes à 424, 351 et 313 nm sont attribuées respectivement aux transitions électroniques ²B_{1u}, ²B_{1u}, et ²A_u ← ²B_{2g}. Cette attribution est en bon accord avec les prédictions théoriques ^[14]. Les intervalles vibrationnels observés dans les spectres d'absorption UV-visible sont attribués à des modes de vibration.

Le troisième et dernier spectre extrait montre essentiellement une bande large centrée à 409 nm. D'après la littérature, cette bande est attribuée à la bande la plus intense de l'espèce protonée de l'anthracène H-ANT⁺ ^[23, 24].

Nous avons ainsi pu observer que le mélange de ANT avec une zéolithe de type H_nZSM-5 engendrait l'apparition de trois espèces différentes suivant les réactions suivantes :



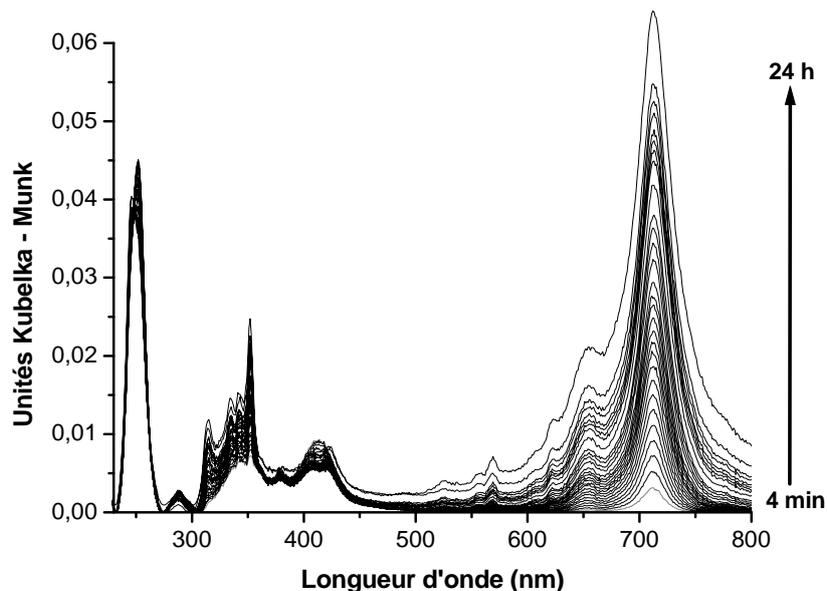


Figure 7 : Evolution des spectres UV-visible enregistrés sur 24 h après le mélange de ANT et de $H_{6,6}ZSM-5$

Dans le cas particulier de la $H_{6,6}ZSM-5$, plus riche en aluminium, sur les premières 24 heures (Figure 7), seules les caractéristiques spectrales du radical cation et de l'espèce protonée sont observées. La contribution de l'espèce protonée à 409 nm apparaît comme plus intense juste après le mélange en comparaison des spectres observés pour les zéolithes H_nZSM-5 ($n=3,4 ; 2,0 ; 0,95 ; 0,57$). Néanmoins, la contribution de l'espèce protonée est très rapidement recouverte par les contributions spectrales du radical cation $ANT^{+\bullet}$ à 408 et 424 nm, comme le montre la Figure 7. La forme neutre adsorbée de ANT n'est pas détectée dans les jours suivant la mise en contact mais apparaît sur des temps plus longs (plusieurs mois). Ce fait indique que dans les premiers temps de l'adsorption, toutes les molécules sont transformées en radical cation ou en espèce protonée.

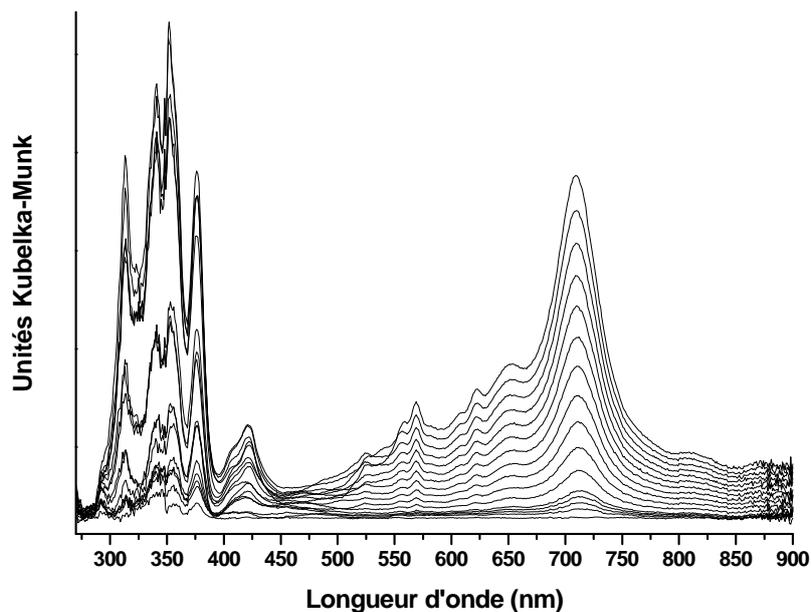


Figure 8 : Evolution des spectres UV-visible enregistrés sur 24 h après le mélange de ANT et de $H_{0,17}ZSM-5$

Pour la zéolithe $H_{0,17}ZSM-5$, avec la plus faible teneur en aluminium ($Si/Al = 560$), deux spectres correspondant à deux espèces distinctes sont extraits par la méthode MCR. Le premier spectre correspond au radical cation. L'évolution de sa contribution spectrale en fonction du temps montre que $ANT^{+\bullet}$ tend à se recombinaison rapidement contrairement à ce qui est observé pour des teneurs plus élevées en Al et en protons dans la zéolithe. Le second spectre est attribué à l'espèce neutre ANT adsorbée au sein du réseau poreux. La contribution de l'espèce protonée n'est pas détectée (Figure 8). Ce phénomène est expliqué par un taux de protons trop faible au sein de la zéolithe.

Les phénomènes observés pendant l'adsorption de ANT avec les zéolithes H_nZSM-5 avec $n = 6,6 ; 3,4 ; 2,0 ; 0,95 ; 0,57 ; 0,17$, sont relativement similaires quel que soit le taux d'aluminium au sein du réseau. En revanche, il apparaît de grandes disparités en ce qui concerne les rendements d'ionisation et la durée de vie du radical cation formé.

II.2.3 Evolution des espèces au cours de l'adsorption

II.2.3.a. Rendement d'ionisation

L'adsorption de ANT dans les H_nZSM-5 se traduit sur les spectres par de fortes différences en termes d'intensités relatives. Ceci s'explique par une corrélation entre le rendement d'ionisation et la quantité d'aluminium et de proton de la zéolithe utilisée.

Le traitement multivarié des spectres enregistrés sur une période d'un an après le mélange nous permet d'obtenir les évolutions temporelles des contributions spectrales des différentes espèces coexistant dans le milieu. Ces évolutions spectrales ainsi que la connaissance des coefficients d'extinction molaire ϵ (ANT : $\epsilon_{344\text{nm}} = 1,3 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [25]; ANT^{+•} : $\epsilon_{712\text{nm}} = 10 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [25] ; H-ANT⁺ : $\epsilon_{409\text{nm}} = 40 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [24]) de ces trois espèces permettent d'estimer les concentrations relatives qui donnent une bonne approximation des concentrations réelles des espèces au sein du mélange.

En effet, d'après la théorie de la fonction de Kubelka-Munk, la fonction F(R) est directement proportionnelle à la concentration.

$$F(R) = (1-R)^2 / (2R) = C/k' \text{ [26]}$$

$$\text{avec } k' = s/303\epsilon$$

Ainsi

$$F(R) = A \cdot \epsilon \cdot C$$

où A est une constante qui dépend du coefficient de diffusion de la lumière au sein de l'échantillon. Dans notre cas, le coefficient de diffusion est identique pour les trois espèces puisqu'il s'agit au départ de la même molécule adsorbée dans la même zéolithe.

Or comme cela a été décrit dans le premier chapitre (cf. Chapitre I- I.5.1), le traitement de type MCR nous donne en résultat deux matrices qui correspondent à la matrice des contributions et à la matrice des spectres.

Ainsi en regroupant l'expression de F(R) en fonction de $\epsilon \cdot C$ et l'expression donnée par MCR, nous obtenons :

$$\text{Contributions} * \text{Spectres} = \text{Matrice reconstruite} = F(R) = A \cdot \epsilon \cdot C$$

La résolution de ce système d'équations (3 équations à 3 inconnues) nous permet de pouvoir calculer A.C qui nous donne alors une représentation très proche des concentrations

des trois espèces présentes au sein du milieu. En normalisant ces concentrations par la somme des concentrations nous obtenons alors des concentrations relatives qui donnent accès directement aux pourcentages d'ionisation spontanée. Le processus d'ionisation spontanée est caractérisé par un rendement correspondant au rapport du nombre de molécules ionisées sur le nombre total de molécules présentes dans le mélange. Les concentrations relatives en radical cation, comprises entre 0 et 1, correspondent directement (à un facteur près) au rendement d'ionisation spontanée qui est compris entre 0 et 100.

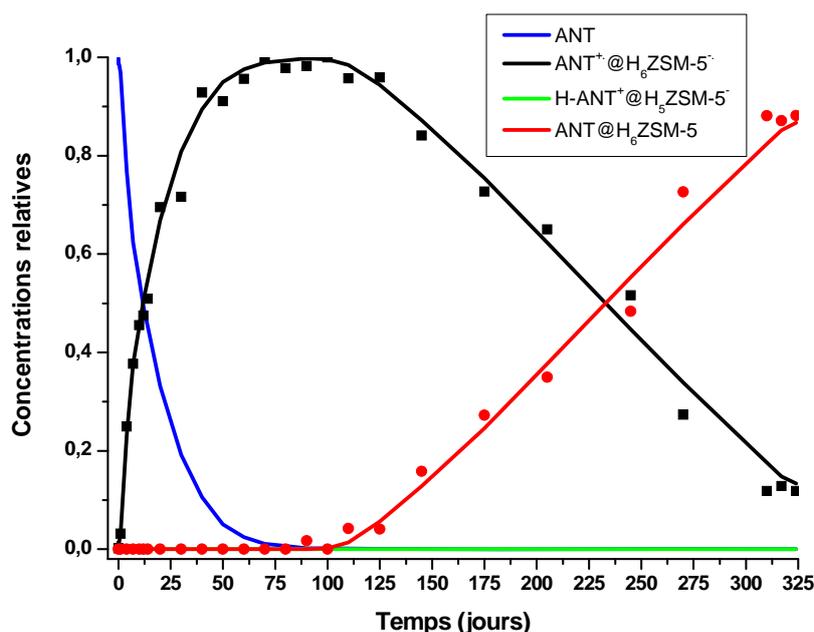


Figure 9 : Evolution temporelle des concentrations relatives des différentes espèces en fonction du temps dans le cas du mélange de ANT avec une zéolithe de type H_{6,6}ZSM-5

La Figure 9 présente l'évolution des concentrations des quatre espèces observées au cours du temps après la mise en contact de ANT et de la zéolithe H_{6,6}ZSM-5 qui correspond à la teneur en Al la plus élevée. La courbe noire représente l'évolution de la concentration relative en radical cation en fonction du temps alors que les courbes rouges et vertes correspondent respectivement aux concentrations de ANT adsorbé et de l'espèce protonée H-ANT⁺. La courbe bleue déduite par soustraction des concentrations relatives des 3 autres espèces indique la quantité ANT solide non encore adsorbé après la mise en contact. L'observation de ces courbes montre que l'adsorption totale de ANT solide est obtenue après environ 100 jours. Dans le cas particulier de H_{6,6}ZSM-5 la Figure 9 témoigne d'une ionisation quasi totale au bout de 80-100 jours. La contribution de ANT adsorbé n'est extraite par traitement multivarié que pour des temps de contact supérieurs à 100 jours. L'apparition de la

signature spectrale de ANT adsorbé est attribuée à la recombinaison du radical cation comme l'indique la complémentarité des courbes relatives aux évolutions des concentrations en $\text{ANT}^{+\bullet}$ et en ANT adsorbé (courbes noire et rouge respectivement). L'évolution de la contribution de l'espèce protonée est traitée dans une partie suivante.

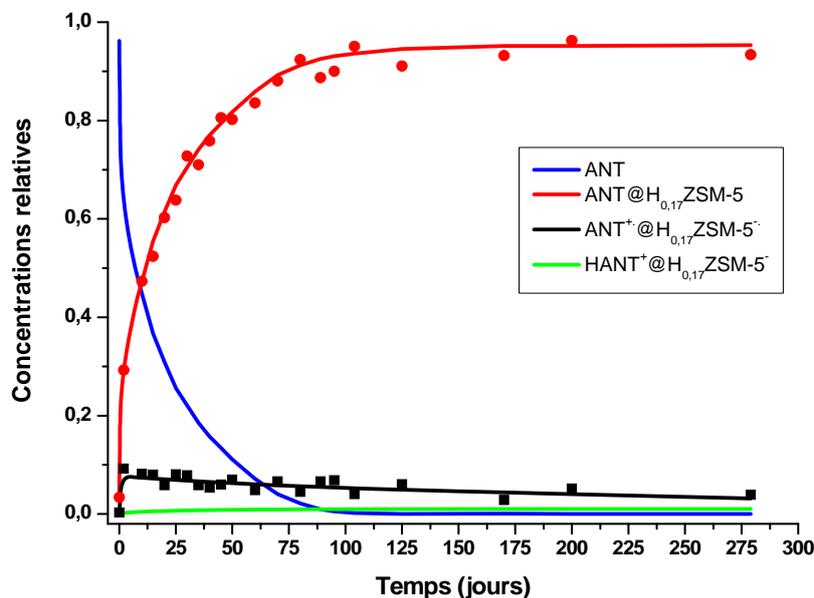


Figure 10 : Evolution temporelle des concentrations relatives des différentes espèces en fonction du temps dans le cas du mélange de ANT avec une zéolithe de type $\text{H}_{0,17}\text{ZSM-5}$

Par la même approche, les concentrations relatives des différentes espèces ont été déterminées pour toutes les zéolithes utilisées en fonction de la teneur en Al. L'ensemble des résultats obtenus montre qu'au bout de centaine de jours ANT solide est totalement adsorbé au sein du réseau poreux sous la forme de $\text{ANT}^{+\bullet}$, de molécule de ANT neutre ou de H-ANT^+ . Le temps requis pour que l'adsorption soit complète apparaît indépendant de la teneur en Al et de l'espèce prédominante adsorbée (radical cation, neutre ou protonée). En revanche, la nature de ces espèces et leur cinétique de formation dépendent fortement de la concentration en Al et en protons de la zéolithe. Dans ce contexte, la Figure 10 montre l'évolution des concentrations relatives obtenus pour la zéolithe $\text{H}_{0,17}\text{ZSM-5}$ ($\text{Si/Al} = 560$) possédant la plus faible teneur en Al. Dans ce cas, le radical cation (tracé noir) présente une évolution très différente de celle observée précédemment. L'espèce adsorbée (tracé rouge) est immédiatement majoritaire et le radical cation formé reste très faible en intensité (<10%).

Afin de mettre en évidence l'effet de la teneur en Al sur le taux d'ionisation, les concentrations relatives en radical cation obtenues pour chaque rapport Si/Al ont été reportées sur la Figure 11.

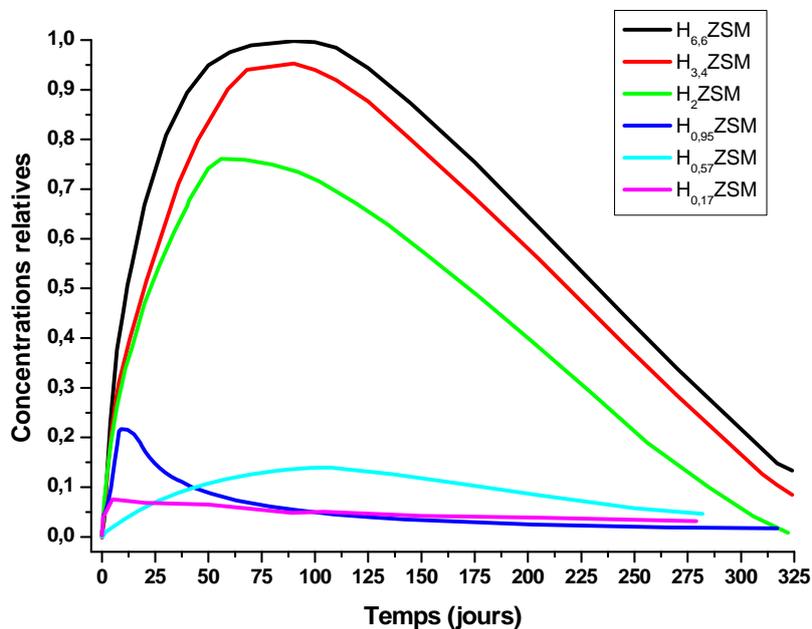


Figure 11 : Evolution des concentrations relatives en radical cation dans les différentes H_n ZSM-5 en fonction du temps

Il apparaît clairement que le taux d'ionisation spontanée augmente avec la quantité d'Al dans le réseau poreux. La Figure 12 présente la corrélation entre le taux d'ionisation spontanée et le rapport Si/Al.

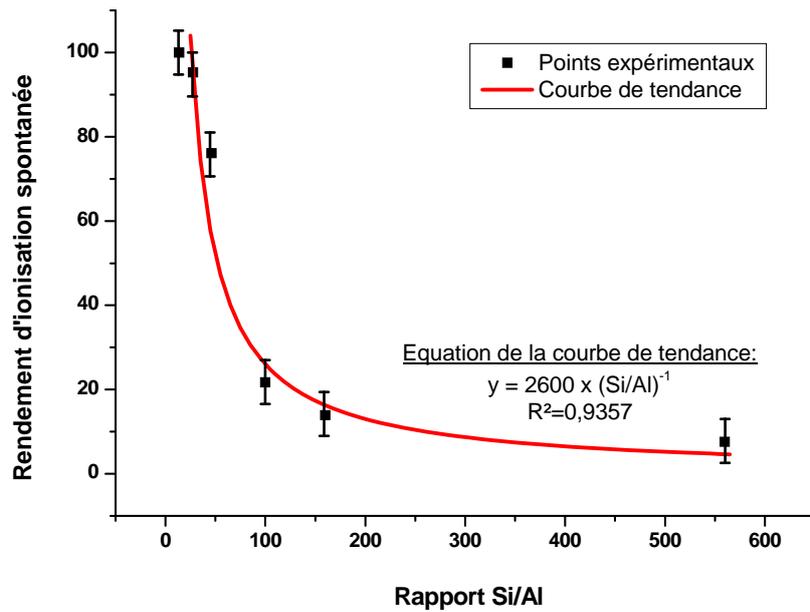


Figure 12 : Evolution du rendement d'ionisation spontanée en fonction du rapport Si/Al dans le cas d'un mélange de ANT avec une zéolithe de type H_nZSM-5

L'évolution du rendement repose sur une équation en $1/x$ et il apparaît que le maximum d'ionisation est atteint pour un rapport Si/Al compris entre 13,5 et 27.

Après avoir défini l'aspect quantitatif du phénomène d'ionisation spontanée observé, nous allons maintenant étudier l'aspect cinétique des phénomènes mis en jeu.

II.2.3.b. Cinétique d'ionisation

Le processus d'ionisation spontanée est associé à une vitesse d'apparition du radical cation qui dépend directement du taux d'aluminium ainsi que du nombre de protons extra réseau présents dans la zéolithe. Pour comparer les différentes vitesses d'apparition du radical cation en fonction de la zéolithe utilisée nous avons reporté sur la Figure 13, l'évolution de la concentration relative du radical cation sur les quatre premiers jours pour les différentes zéolithes H_nZSM-5 utilisées sauf pour la $H_{0,17}ZSM-5$.

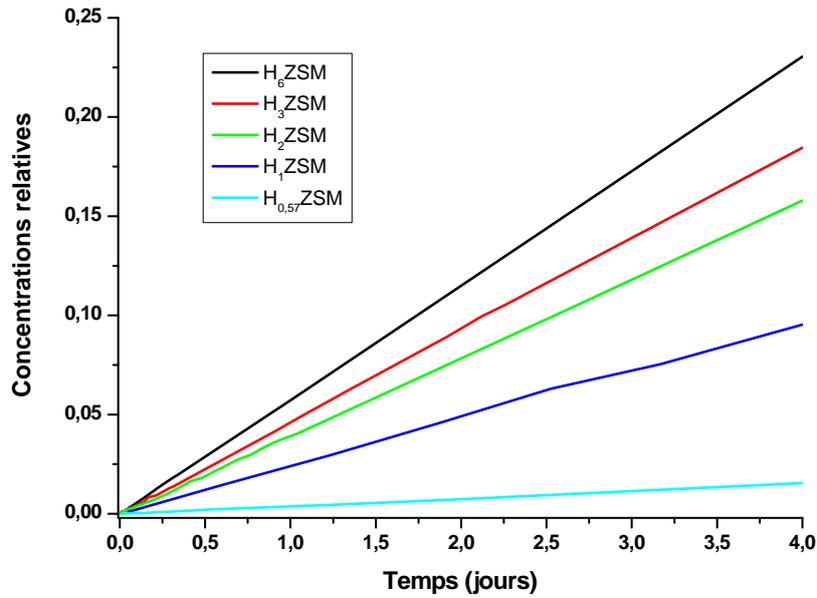


Figure 13 : Intensités normalisées du radical cation en fonction du temps pour les différentes H_n ZSM-5

D'après la Figure 13, il apparaît que la vitesse d'apparition du radical cation est la plus grande pour $n = 6,6$ et décroît avec le taux d'aluminium selon :

$$V_{H_{6,6}ZSM-5} > V_{H_{3,4}ZSM-5} > V_{H_2ZSM-5} > V_{H_{0,95}ZSM-5} > V_{H_{0,57}ZSM-5}$$

Pour mieux rendre compte de la dépendance de la vitesse envers le taux d'aluminium, nous avons représenté sur la Figure 14 l'évolution de la vitesse d'apparition en fonction du rapport Si/Al de la zéolithe. La vitesse d'apparition résulte de la dérivée de la concentration en fonction du temps sur les quatre premiers jours :

$$v = \frac{d(C)}{dt}$$

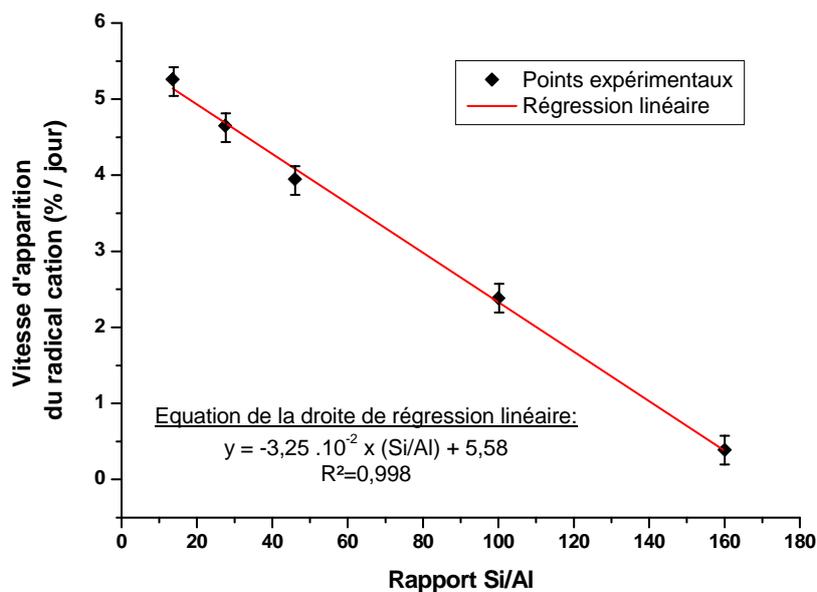


Figure 14 : Evolution de la vitesse d'ionisation spontanée en fonction du rapport Si/Al de la zéolithe.

La Figure 14 montre que la vitesse d'apparition du radical cation est directement proportionnelle à la concentration en aluminium présent au sein du réseau pour les différentes zéolithes $H_n\text{ZSM-5}$ avec $n = 6,6 ; 3,4 ; 2,0 ; 0,95 ; 0,57$. Le coefficient de corrélation R^2 de 0,998 montre un très bon accord entre les valeurs expérimentales et la régression linéaire.

Dans le cas où $n = 0,17$, la vitesse apparente d'ionisation spontanée ne suit pas la même loi. En effet, l'adsorption de ANT dans cette zéolithe engendre très rapidement l'apparition du radical cation et donne une pente à l'origine supérieure aux autres. En revanche le radical cation n'est pas stable et atteint un maximum d'intensité très rapidement (5 jours), puis disparaît au profit de l'espèce adsorbée comme le montre la Figure 10. Ce phénomène ultra-rapide (en comparaison des autres zéolithes) est expliqué par le très faible taux d'aluminium au sein du réseau et la faible stabilité du radical cation.

II.2.3.c. Cinétique de recombinaison

Le radical cation créé spontanément lors de l'adsorption de ANT dans le volume poreux de la zéolithe évolue au cours du temps. Après une période de stabilisation, le radical

cation commence à décroître par recombinaison directe. La recombinaison se traduit par la capture par le radical cation de l'électron éjecté initialement pour reformer ANT adsorbé :



Afin d'estimer les vitesses de recombinaison, les décroissances des concentrations en radical cation observées sur la Figure 11 pour les différents taux en Al ont été assimilées à des droites dont les coefficients directeurs représentent les vitesses de disparition. Par cette approximation, nous avons pu montrer que la vitesse de recombinaison du radical cation dans H_nZSM-5 (n = 6,6 ; 3,4 ; 2,0 ; 0,95 ; 0,57 ; 0,17) augmente avec le taux d'Al.

$$v(\text{disp})_{\text{H}_{6,6}\text{ZSM-5}} > v(\text{disp})_{\text{H}_{3,4}\text{ZSM-5}} > v(\text{disp})_{\text{H}_{2,0}\text{ZSM-5}} > v(\text{disp})_{\text{H}_{0,95}\text{ZSM-5}} > v(\text{disp})_{\text{H}_{0,57}\text{ZSM-5}} > v(\text{disp})_{\text{H}_{0,17}\text{ZSM-5}}$$

Selon la théorie de Marcus qui traite les transferts électroniques non adiabatiques de recombinaison, la vitesse de recombinaison est donnée par l'équation suivante (cf. chapitre I.5.3) :

$$k_{\text{el}} = v_0 \cdot K \cdot \exp \left[\frac{-(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4 \cdot \lambda \cdot k_B \cdot T} \right] \quad \text{Eq 9}$$

L'énergie libre du système ΔG^0 correspond dans notre cas à la différence entre l'énergie des niveaux de Fermi (bande de valence la plus haute occupée) de la zéolithe et le potentiel redox de la molécule adsorbée.

$$\Delta G^0 = E_{\text{Fermi}} - E_0 \quad \text{Eq 10}$$

Tous les autres termes explicités dans l'Eq 9 sont considérés constants. En effet, le terme λ est un terme qui provient principalement des réactifs (molécule organique + zéolithe) ainsi que du solvant. Or dans ce cas, aucun solvant n'a été utilisé et la molécule organique est la même pour toutes les expériences. Le terme K dépend essentiellement de la distance entre la molécule et la zéolithe qui est constante puisque seul le taux d'aluminium varie et non la structure.

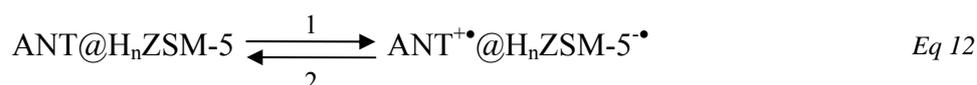
Malheureusement il n'existe que peu d'informations sur les niveaux d'énergie de la zéolithe. En revanche, l'évolution de l'énergie des niveaux de Fermi en fonction du taux d'Al présent dans la zéolithe est obtenue par extrapolation des données de la littérature [27-30]. En effet, plus le taux d'Al est important au sein de la structure et plus le terme E_{Fermi} est petit. Pour que la réaction de recombinaison ait lieu il est obligatoire d'avoir un $\Delta G^0 < 0$ (système

exergonique). Ainsi, plus le taux d'Al augmente, plus l'exergonicité du système augmente (ΔG^0 de plus en plus négatif).

La comparaison des vitesses de disparition en fonction du taux d'Al de la zéolithe avec l'évolution de l'exergonicité du système montre que la recombinaison de ce système se produit dans la région normale de Marcus : plus le système devient exergonique, plus la vitesse augmente pour atteindre un maximum. Lors des essais réalisés, nous voyons que la vitesse de recombinaison a tendance à se stabiliser pour les taux élevés d'Al ($n = 6,6$ et $3,4$). Ce phénomène reste à étudier pour confirmer que la vitesse maximale de recombinaison, décrite comme étant la vitesse pour laquelle $\Delta G^0 = \lambda$, est proche (cf. chapitre I.5.3). Pour cela, l'utilisation de zéolithes encore plus riche en Al ($\text{Si/Al} < 13,5$) permettra d'augmenter davantage l'exergonicité du système.

II.2.3.d. Protonation

La protonation (Eq 11) est en compétition directe avec le processus d'ionisation spontanée (Eq 12). Ces deux phénomènes sont caractérisés par des équilibres entre les différentes espèces.



Pour l'ensemble des cas étudiés, la concentration en espèce protonée atteint très rapidement un maximum d'intensité, puis diminue. Ce phénomène s'observe dans les premiers jours. En revanche lors de la recombinaison du radical cation, la concentration en espèce protonée n'augmente dans aucun des cas étudiés.

Il est clairement établi que la force d'acidité de la surface interne des zéolithes dépend du rapport Si/Al de la zéolithe et de la structure du réseau. Les températures de déprotonation et d'adsorption de NH_3 sont considérées comme des mesures de la force d'acidité de type Brønsted des sites d'adsorption situés dans les canaux droits et à l'intersection des canaux droits et sinusoïdaux de la ZSM-5 [31]. Une estimation directe de la force d'acidité relative des $\text{H}_n\text{ZSM-5}$ est donnée par la capacité à échanger des protons avec des bases. Il est bien connu

que la protonation de la pyridine ($pK_a = + 5,25$) a lieu dans le volume poreux des H_nZSM-5 tandis que la 4,4'-bipyridine ($pK_a = + 2,5 ; + 4,9$) est diprotonée ^[32]. Cependant, la 2,2'-bipyridine ($pK_a = - 0,2 ; + 4,4$) est seulement protonée sur une seule des deux fonctions amine à l'intérieur des canaux de la ZSM-5 ^[32]. Apparemment, les bases dont les pK_a sont inférieurs à $+ 2,5$ ne sont pas protonées par la surface interne des canaux droits des H_nZSM-5 .

Dans ce contexte, la faible valeur du pK_a de ANT ($pK_a \approx -13,5$) ^[33, 34] est en contradiction avec l'apparition de l'ion anthracenium $HANT^+$ au sein du réseau poreux. L'espèce protonée observée durant les expériences réalisées provient donc probablement uniquement d'une réaction se déroulant à la surface externe de la zéolithe ou dans l'ouverture des canaux. En effet, la protonation intervient très rapidement après le mélange de ANT avec les zéolithes et la concentration relative en espèce protonée ne fait que décroître au cours du temps.

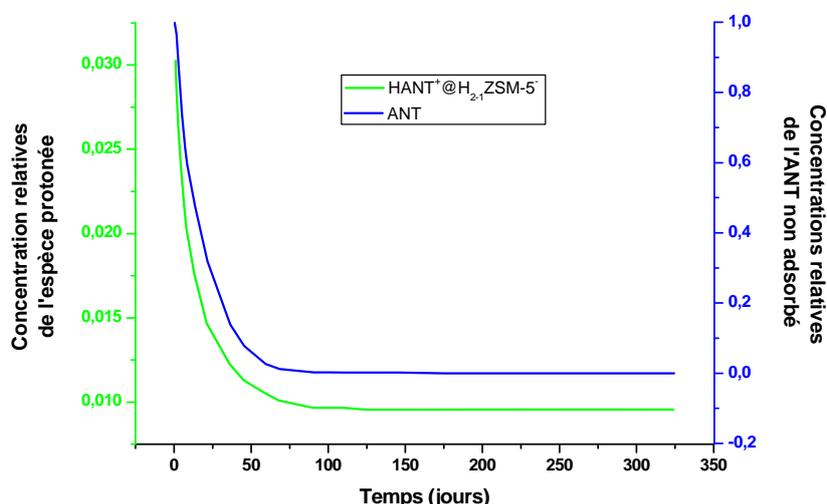


Figure 15 : Comparaison de l'évolution des concentrations respectives de l'espèce protonée et de ANT non adsorbé pour le cas de la zéolithe H_2ZSM-5 ($Si/Al=46$)

La Figure 15 présente l'évolution temporelle des concentrations relatives en espèce protonée et en ANT solide non adsorbé. L'espèce protonée a une évolution très similaire à celle observée pour ANT solide qui s'adsorbe progressivement. L'analogie entre ces deux courbes montre que le processus de protonation est probablement bien une réaction se produisant sur la surface externe.

Enfin, signalons que la valeur élevée du coefficient d'extinction molaire ($\epsilon_{409nm} = 40.10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ^[24]) de l'espèce protonée peut nous conduire à surestimer visuellement la

quantité d'espèce protonée par l'observation de la bande à 409 nm. La proportion de H-ANT⁺ est en réalité bien moindre à celles des espèces adsorbées.

II.3 Adsorption de l'antracène dans des zéolithes acides de type Ferrierite et Mordenite

Deux autres morphologies de zéolithe à canaux représentées par la Ferrierite et la Mordenite ont été étudiées. Ces zéolithes se caractérisent par des tailles de pores différentes. L'étude de l'adsorption de ANT permettra de répondre aux interrogations relatives à l'influence de l'effet de confinement par le réseau poreux sur le processus d'adsorption et d'ionisation spontanée ainsi que sur la stabilisation du système.

II.3.1 Adsorption de ANT dans H-FER

La Ferrierite est caractérisée par un système de canaux de taille moléculaire organisés suivant une seule direction. Les canaux de cette zéolithe sont légèrement plus petits que ceux de la ZSM-5 utilisée précédemment. La Ferrierite utilisée est une zéolithe acide (H-FER) présentant un rapport Si/Al = 40. Cette zéolithe est obtenue par calcination de la Ferrierite dont les cations compensateurs de charge sont des ions ammonium NH₄⁺. Afin d'évaluer l'importance de l'effet de confinement, les résultats obtenus pour la Ferrierite seront comparés à ceux obtenus pour la zéolithe H₂ZSM-5 présentant un rapport Si/Al = 46, proche de celui de la H-FER.

II.3.1.a Modélisation des sites d'adsorption dans H-FER

La structure de la Ferrierite utilisée pour ce calcul a été obtenue à partir de la structure déterminée par Nachtigall ^[35] ainsi qu'à partir des calculs théoriques effectués par Blanco ^[36]. Les atomes d'hydrogène ont été positionnés à proximité immédiate des Al par une liaison covalente reliant les H aux O du réseau. La simulation de l'adsorption de ANT dans la H-FER a été réalisée par calcul Monte Carlo. La simulation a été effectuée à une température de 300K, avec une méthode de type Fixed Loading décrite dans le premier chapitre.

L'algorithme utilisé est l'algorithme de Metropolis. Durant l'adsorption, le réseau de la zéolithe est considéré comme fixe et la structure de la molécule ANT rigide. Nous avons réalisé l'adsorption pour un taux de chargement de 1 molécule ANT pour 2 mailles élémentaires de la zéolithe.

Les résultats des simulations indiquent que ANT s'adsorbe dans le canal droit à proximité d'un atome d'Al et d'un proton (Figure 16).

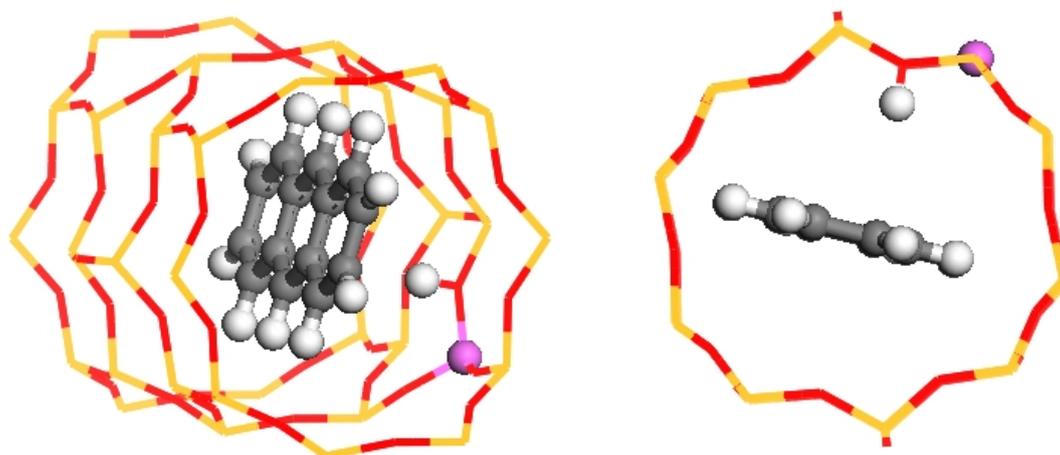


Figure 16 : Représentations schématiques du site d'adsorption de ANT dans la H-FER

II.3.1.b Absorption UV-visible par réflexion diffuse

La zéolithe de type Ferrierite utilisée ($\text{Si}/\text{Al} = 40$) se présente sous la forme d'une poudre pulvérulente de couleur blanche. Après le mélange de la zéolithe déshydratée sous argon et de ANT, une coloration verte pâle apparaît. En accord avec cet aspect visuel, les spectres UV-visible par réflexion diffuse enregistrés immédiatement après le mélange montrent de nouvelles bandes dans les domaines du visible (500-750) et du proche UV (300-450) (Figure 17).

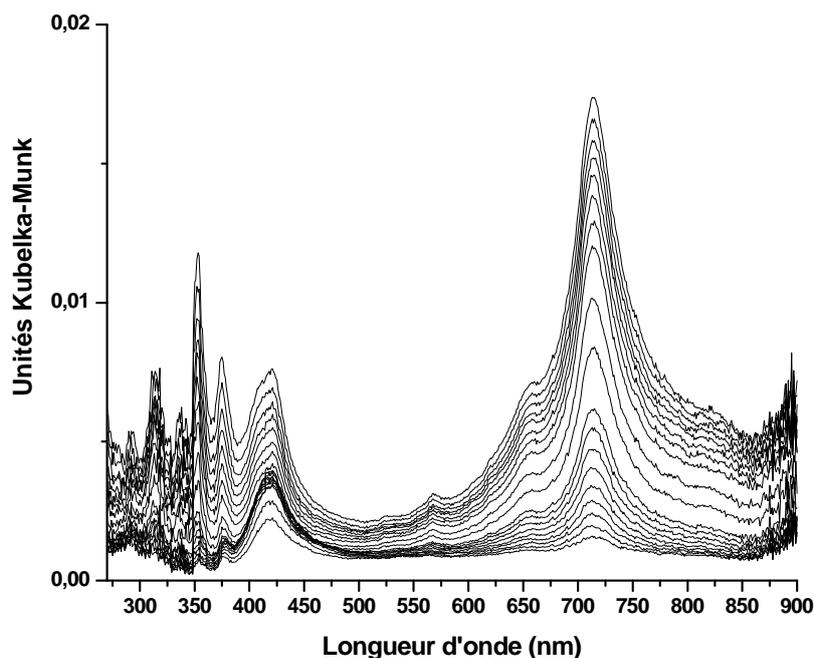


Figure 17 : Evolution des spectres UV-visible enregistrés sur 24 h après le mélange de ANT et de H-FER

L'ensemble des spectres enregistrés pendant plusieurs mois après la mise en contact a été traité par une approche multivariée de type MCR. Par cette méthode, trois spectres correspondant à trois espèces pures sont extraits. Le nombre d'espèces présentes au sein du milieu a été au préalable déterminé par la méthode du rang.

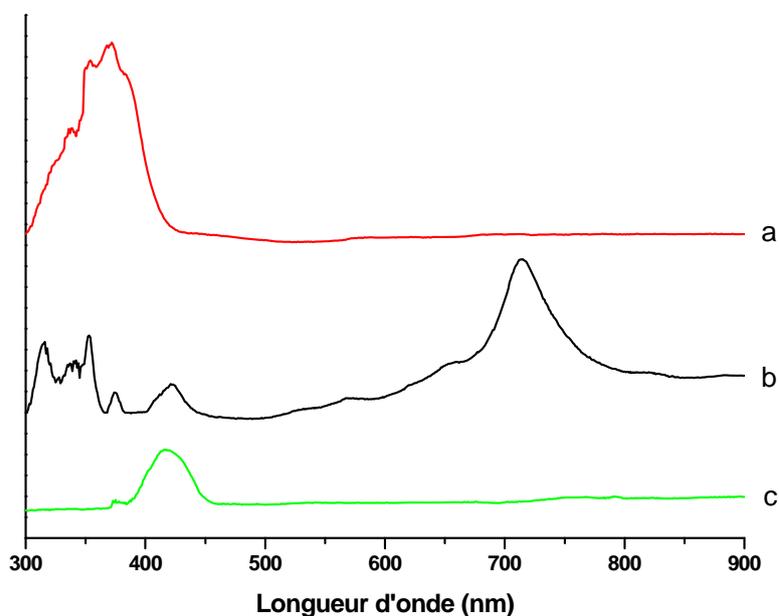


Figure 18 : Spectres d'absorption UV-visible extraits par traitement multivarié lors de l'adsorption de ANT dans la zéolithe H-FER déshydratée sous Argon à 773 K, (a) ANT adsorbé, (b) $ANT^{+\bullet}$ adsorbé, (c) $HANT^+$

Les spectres extraits (Figure 18) sont identiques à ceux obtenus pour la ZSM-5. Ceci nous montre que les phénomènes mis en jeu durant l'adsorption de ANT dans la H-FER sont identiques à ceux qui régissent l'adsorption de ANT dans la HZSM-5. La première espèce (Figure 18.a) est ANT adsorbé. Le spectre de ANT adsorbé dans la H-FER se démarque de celui obtenu avec la ZSM-5 par des bandes sensiblement plus larges. Cette absence de structure résolue est probablement due au confinement dans les canaux de la H-FER [37]. La deuxième espèce (Figure 18.b) est le radical cation et enfin la dernière espèce (Figure 18.c) correspond à l'espèce protonée HANT⁺.

Le traitement multivarié permet aussi l'extraction des contributions des trois espèces. Ces contributions spectrales permettent comme cela a été montré précédemment de calculer les évolutions temporelles des concentrations relatives (% au sein du milieu) en fonction du temps (Figure 19).

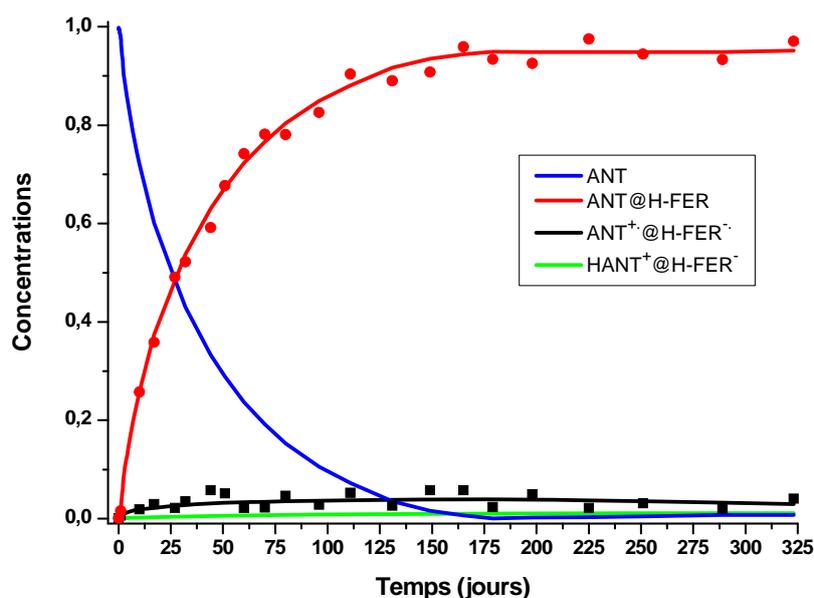


Figure 19 : : Evolution temporelle des concentrations relatives des différentes espèces en fonction du temps dans le cas du mélange de ANT avec une zéolithe de type H-FER

L'examen des courbes montre que ANT s'adsorbe principalement sous la forme de molécule neutre (> 90%). La concentration en radical cation ne dépasse pas 4% alors que la forme protonée reste très minoritaire (< 1%).

II.3.2 Adsorption de ANT dans H-MOR

La Mordenite possède un réseau poreux constitué de canaux unidirectionnels rectilignes dont la taille est légèrement supérieure à ceux de la ZSM-5. La Mordenite utilisée est une zéolithe acide (H-MOR) dont le rapport Si/Al = 40 est identique à celui de la Ferrierite et proche de celui de la H₂ZSM-5. Cette zéolithe est obtenue par calcination de la Mordenite échangée par des ions NH₄⁺.

II.3.2.a Modélisation des sites d'adsorption dans H-MOR

La modélisation moléculaire de l'adsorption de ANT dans le réseau poreux de la Mordenite a été réalisée selon la même procédure que celle décrite pour H-FER et HZSM-5. Nous avons réalisé l'adsorption pour un taux de chargement de 1 molécule ANT pour 2 mailles élémentaires de la zéolithe.

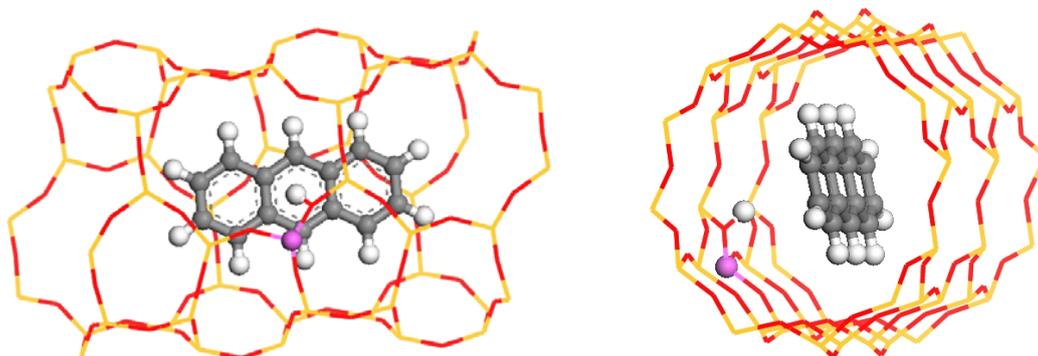


Figure 20 : Représentations schématiques du site d'adsorption de ANT dans H-MOR

La modélisation montre que les sites d'adsorption préférentiels de ANT dans le volume poreux de la Mordenite se situent non loin des Al du réseau. La molécule est en interaction directe avec les protons de la zéolithe. Les canaux de la zéolithe étant plus grands, la molécule de ANT n'est pas figée dans le réseau mais dispose d'une certaine liberté de mouvement dans les canaux pour se mettre de biais.

II.3.2.b Absorption UV-visible par réflexion diffuse

La H-MOR est un solide blanc de nature pulvérulente. L'adsorption de ANT avec la zéolithe H-MOR a été suivie par spectroscopie UV-visible par réflexion diffuse. Le mélange de ANT avec la H-MOR engendre une coloration verte très rapidement. Cette coloration s'intensifie avec le temps. Les spectres UV-visible correspondant à cette adsorption sont reportés sur la Figure 21.

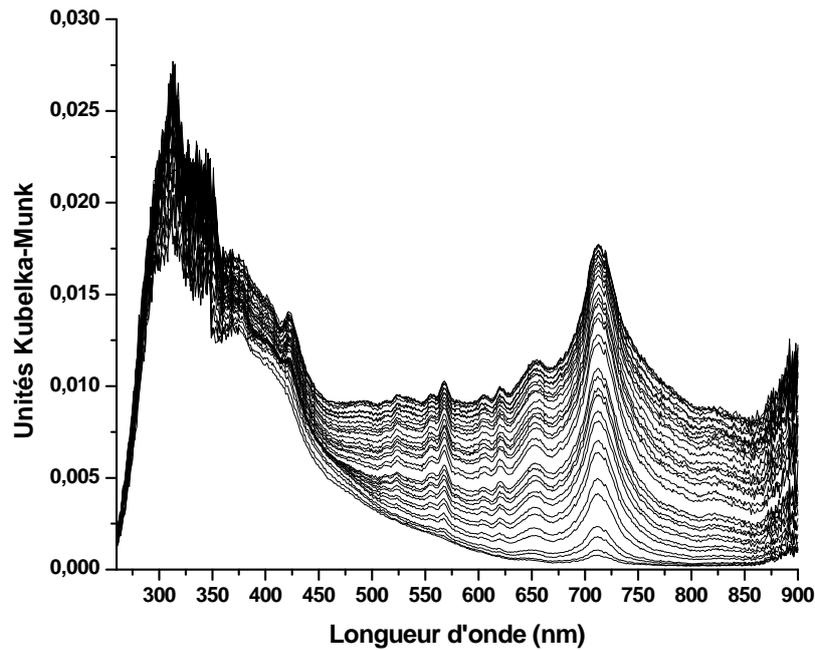


Figure 21 : Evolution des spectres UV-visible enregistrés sur 24 h après le mélange de ANT et de H-MOR

L'analyse par une approche multivariée de l'ensemble des spectres enregistrés pendant plusieurs mois après la mise en contact permet d'extraire trois spectres correspondant à trois espèces pures. Ce résultat est confirmé par un calcul du rang sur les lots de spectres qui aboutit à la même valeur de 3.

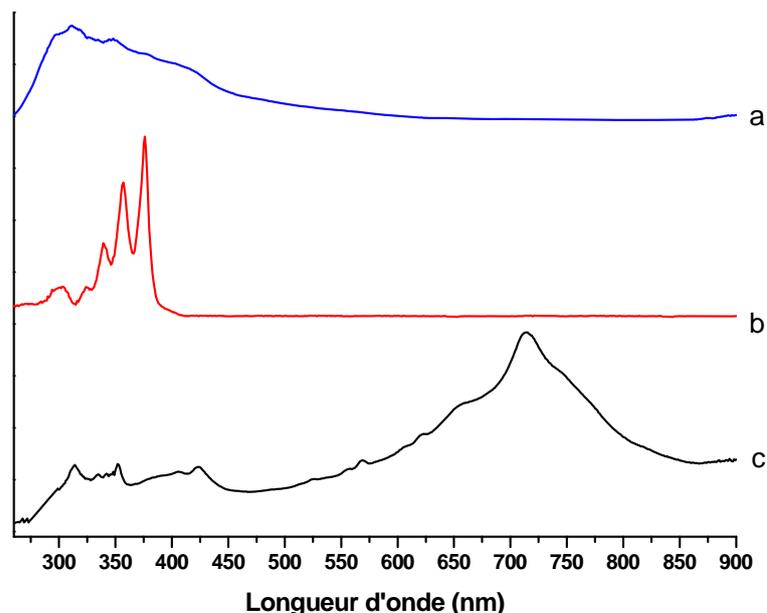


Figure 22 : Spectres d'absorption UV-visible extraits par traitement multivarié lors de l'adsorption de ANT dans la zéolithe H-MOR déshydratée sous Argon à 773 K, (a) ANT non adsorbé, (b) ANT adsorbé, (c) ANT^{+•} adsorbé

Le premier spectre extrait (Figure 22.a) se caractérise par une bande large dans le domaine 250-450 nm et correspond au spectre de ANT solide. Le deuxième spectre (Figure 22.b) est attribué à ANT adsorbé dans le réseau poreux et le troisième spectre (Figure 22.c) est attribué au radical cation ANT^{+•}.

La Figure 23 montre l'évolution en fonction du temps des concentrations relatives des trois espèces se rapportant aux trois spectres extraits. La décroissance rapide (courbe bleue) de la concentration de l'espèce correspondant au premier spectre extrait (Figure 22.a) indique la disparition du ANT solide non adsorbé dans le réseau poreux. La courbe rouge qui se rapporte à ANT adsorbé témoigne d'un processus d'adsorption sensiblement plus rapide dans la Mordenite que dans les autres zéolithes. Enfin, la courbe noire montre que le processus d'ionisation est rapide mais que le radical cation n'est pas stabilisé au sein du réseau poreux.

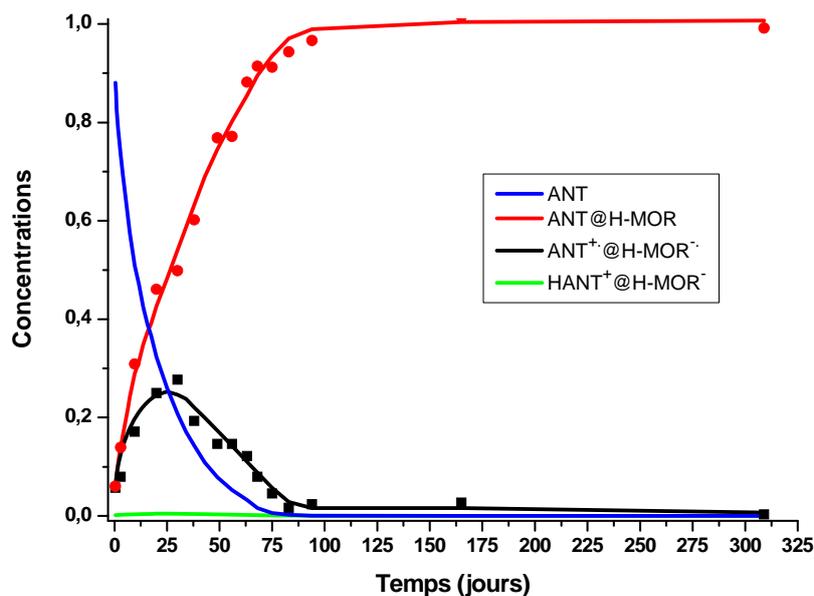


Figure 23 : Evolution temporelle des concentrations relatives des différentes espèces en fonction du temps dans le cas du mélange de ANT avec une zéolithe de type H-MOR

L'examen des spectres et le traitement multivarié n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de l'espèce protonée. Ce résultat en contradiction avec les études déjà réalisées [37], peut cependant s'expliquer de différentes façons. Tout d'abord, le rapport Si/Al = 40 de la zéolithe utilisée est faible en comparaison des zéolithes utilisées dans les différentes études. Ensuite il existe une faible interaction directe entre les molécules de ANT et les protons de la zéolithe en comparaison de celles observées pour les autres zéolithes. Enfin la faible disponibilité des protons de la H-MOR en comparaison des autres zéolithes peut également jouer un rôle.

II.3.3 Etude comparative de l'adsorption de l'antracène dans H-FER, H₂ZSM-5 et H-MOR

Les résultats expérimentaux obtenus lors de l'adsorption de ANT dans les trois types de zéolithes [H-FER (Si/Al = 40), H₂ZSM-5 (Si/Al = 46), H-MOR (Si/Al = 40)] sont discutés et comparés. Le choix d'un rapport Si/Al quasi constant ≈ 40 pour les trois topologies permet de caractériser l'effet de confinement des canaux sur l'adsorption et l'ionisation de ANT.

Par le traitement multivarié, nous avons obtenu les évolutions quantitatives des différentes espèces dans les trois cas étudiés.

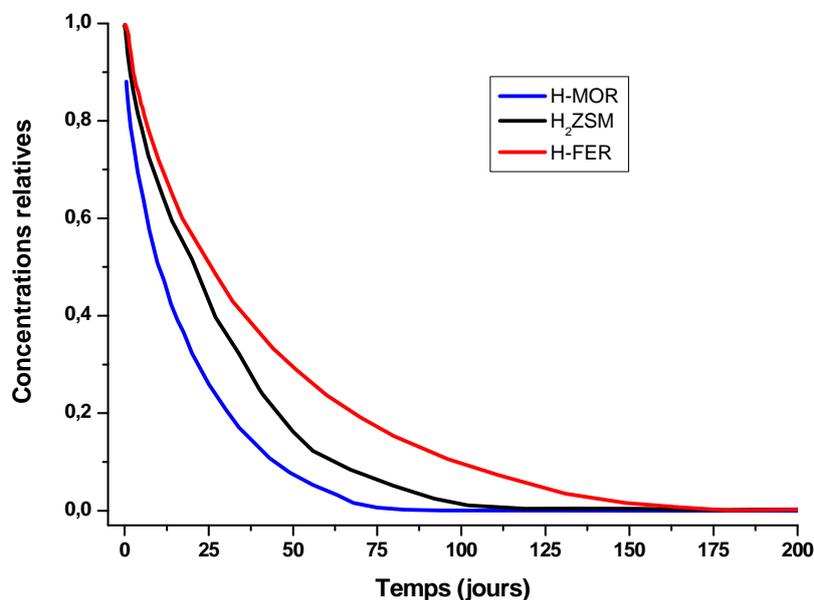


Figure 24 : Evolution de la concentration en ANT solide durant l'adsorption de ANT dans les zéolithes H-FER (tracé rouge), H₂ZSM-5 (tracé noir), H-MOR (tracé bleu)

La Figure 24 montre l'évolution de la concentration en ANT solide non adsorbé en fonction du temps. Comme nous pouvions nous y attendre, l'adsorption est complète plus rapidement dans le cas de H-MOR qui possède les plus grands pores. L'adsorption dans la H-MOR s'effectue en approximativement 75 jours, tandis que l'adsorption dans la ZSM-5 est complète au bout de 100 jours alors que dans la H-FER l'adsorption nécessite environ 175 jours.

Lors des mélanges réalisés avec les molécules de ANT et les différentes zéolithes utilisées, de fortes disparités ont été obtenues sur les spectres UV-visible enregistrés au cours du temps (Figure 4, Figure 17, Figure 21). Ces différences sont confirmées par les évolutions temporelles des concentrations des différentes espèces pour chacune des zéolithes (Figure 19, Figure 23, Figure 25).

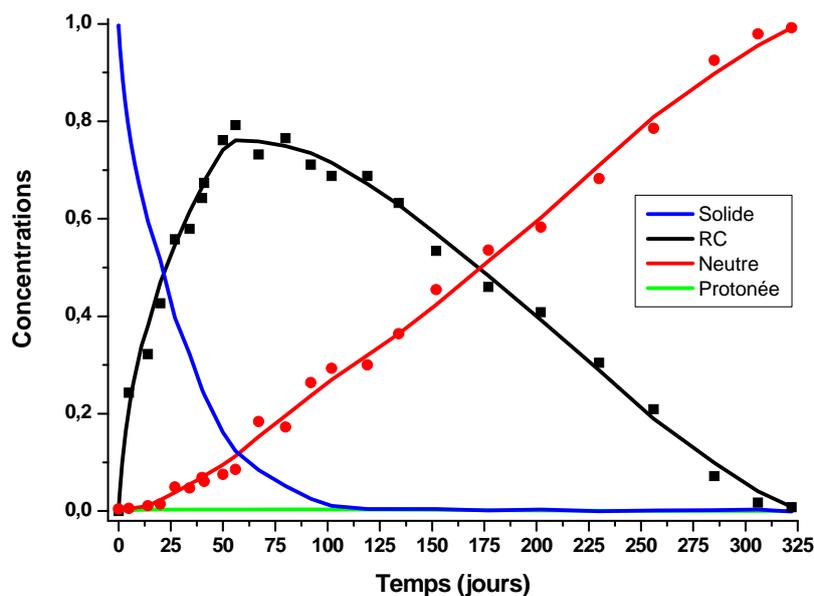


Figure 25 : Evolution temporelle des concentrations relatives des différentes espèces en fonction du temps dans le cas du mélange de ANT avec une zéolithe de type H₂ZSM-5

Dans le cas de la H₂ZSM-5 (Figure 25), nous voyons que le radical cation (tracé noir) croît très rapidement et atteint un maximum autour de 80% d'ionisation spontanée. Le radical cation créé est stabilisé durant quelques jours puis décroît rapidement en se recombinant pour redonner ANT adsorbé dans le réseau poreux. L'antracène adsorbé (tracé rouge) est caractérisée par une évolution très faible pendant les 15 premiers jours puis augmente régulièrement quand le radical cation se recombine. L'espèce protonée (tracé vert) comme dans tous les cas étudiés est très faible (< 1%).

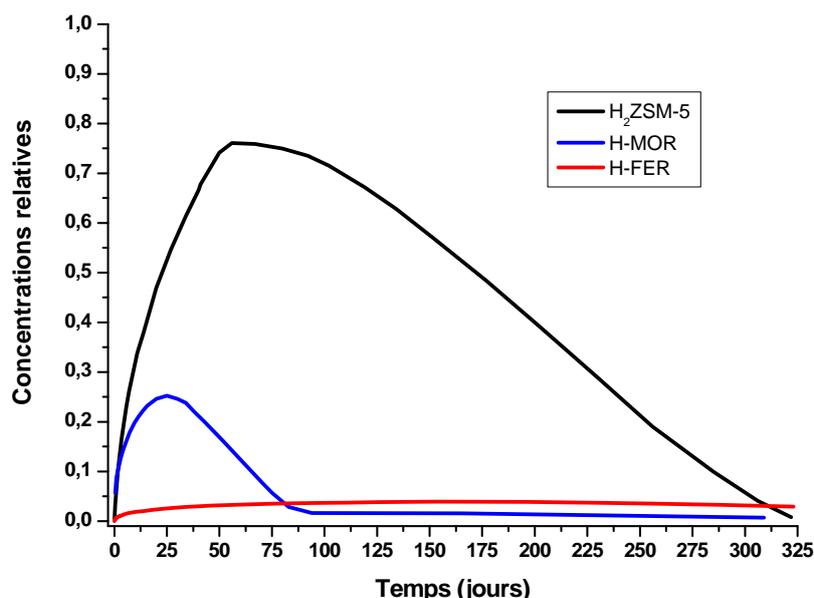


Figure 26 : Evolution des concentrations relatives en radical cation dans H₂ZSM-5, H-MOR et H-FER en fonction du temps

La Figure 26 regroupe les évolutions de la concentration relative en radical cation ANT^{+•} pour chacune des zéolithes utilisées. Une très grande différence dans les rendements d'ionisation maximum est observée entre les trois zéolithes. Le maximum d'ionisation est obtenu pour la H₂ZSM-5. La H-MOR qui possède des canaux plus larges a un rendement d'ionisation maximum plus faible qui avoisine 25%. Enfin, la H-FER dont les canaux sont plus étroits se caractérise par une très faible ionisation spontanée qui atteint difficilement 4%. Ces résultats peuvent s'expliquer par la grande disparité des champs et par la différence d'accessibilité des sites préférentiels dans les différentes zéolithes. L'ionisation spontanée provient du gradient de champ électrostatique du site d'adsorption et également du site de capture de l'électron qui n'est pas mis en évidence dans ce chapitre.

Dans le cas de la ZSM-5, les atomes d'aluminium de la structure sont essentiellement concentrés dans le canal droit avec quelques atomes dans les canaux sinusoïdaux [17, 38]. Les protons se retrouvent ainsi très majoritairement dans le canal principal, les rendant ainsi facilement accessibles aux différentes molécules organiques adsorbées. Il est raisonnable de supposer que 100% des sites acides de la ZSM-5 sont accessibles étant données la localisation des sites et les différentes études réalisées sur l'accessibilité des sites acides de la ZSM-5 [39, 40].

Dans le cas de la H-FER, il existe quatre sites possibles de localisation pour Al dans le réseau [35, 41-44]. Les différences entre les sites acides de la ZSM-5 et ceux de la H-FER ont déjà été mis en évidence dans la littérature [45]. Ces études récentes ont notamment montré que les molécules organiques ayant un encombrement stérique important en comparaison de molécules organiques linéaires avaient un accès limité aux sites acides internes de la H-FER [39, 46, 47]. D'après ces études seuls 23% des sites acides sont accessibles aux molécules encombrantes. Ce pourcentage est à minorer dans notre cas car la molécule utilisée ANT est nettement plus encombrante d'un point de vue stérique que les molécules tests utilisées dans ces diverses expériences. De plus, le taux d'aluminium utilisé pour nos expériences (Si/Al = 40) est relativement faible en comparaison du taux utilisé dans les différentes publications (Si/Al de l'ordre de 6). Ces deux éléments peuvent justifier le faible taux d'ionisation maximum dans H-FER ($\approx 4\%$).

L'adsorption de ANT dans la H-MOR montre une apparition très rapide du radical cation. L'ionisation spontanée atteint un maximum de l'ordre de 25%. Il existe quatre sites possibles de localisation des Al dans la structure [48-51] qui sont liés à l'apparition de trois sites acides distinctifs [52]. 33% des sites de localisation des Al se trouvent dans le canal à 8 atomes parallèle à l'axe [001] qui est inaccessible aux molécules ANT car trop étroit ($0,57 * 0,26 \text{ nm}^2$). L'accessibilité et la localisation des sites acides de la H-MOR ont été très étudiées [48, 53-56]. Ces travaux indiquent que 66% des sites acides se situent dans le canal principal à 12 atomes. Le reste des sites acides se partage entre le canal à 8 atomes et l'intersection de ces deux canaux appelée « side pocket ». En combinant ces deux observations, il est raisonnable de penser que statistiquement les molécules de ANT adsorbées au sein du réseau de la H-MOR ont accès à environ 30 à 50% des sites acides. Le 30 % correspond au cas le plus défavorable où la majorité des Al se situe dans le canal à 8 atomes et le 50% correspond au cas où les Al sont situés principalement dans le canal principal. Ce résultat permet d'expliquer le faible taux d'ionisation spontanée observé dans la H-MOR en comparaison de celui observé dans la ZSM-5.

Le rendement d'ionisation semble donc dépendre fortement de l'accessibilité des sites acides au sein du volume poreux. Ainsi, le maximum d'ionisation spontanée est obtenu pour la ZSM-5 qui offre aux molécules aromatiques adsorbées une très bonne disponibilité des atomes d'Al et des protons. En revanche, lorsque l'accessibilité des sites acides diminue, le rendement d'ionisation spontanée chute fortement jusqu'à devenir dans le cas de la H-FER un phénomène minoritaire. Il serait intéressant de rééditer ces expériences avec des zéolithes possédant un rapport Si/Al plus petit et donc un plus grand nombre d'atomes d'Al par unité

cellulaire pour observer une saturation éventuelle des sites acides par la molécule organique utilisée par la mesure des taux d'ionisation.

La Figure 26 montre l'évolution de la concentration relative en radical cation dans les trois zéolithes utilisées. Comme cela a été précisé précédemment, les rendements d'ionisation spontanée sont assez différents les uns des autres en raison de l'accessibilité des sites acides au sein de la zéolithe étudiée. Il apparaît également que la vitesse de recombinaison de charges affecte beaucoup le rendement d'ionisation.

Dans le cas de la HZSM-5, le radical cation formé est stabilisé durant au moins 25 jours avant que son intensité ne décroisse véritablement. Dans le cas de la H-MOR, le radical cation formé est stabilisé pendant à peine 10 jours, tandis que dans la H-FER, le radical cation est stable avec le temps et sa concentration ne commence à décroître qu'à partir du 300^{ème} jour.

La vitesse de ce processus de recombinaison est interprétée par la théorie de Marcus (cf. Chapitre I). Deux facteurs principaux vont influencer la vitesse de recombinaison du radical cation. Le premier facteur est l'exergonicité du système caractérisé par le ΔG^0 de la réaction. Comme décrit dans le chapitre I, le ΔG^0 correspond dans notre cas à la différence entre le niveau de Fermi de l'électron éjecté dans la zéolithe et le potentiel d'oxydo-réduction de la molécule qui est la même pour les trois systèmes. En revanche nous ne disposons d'aucune valeur comparative entre les niveaux de Fermi des différentes zéolithes. Le deuxième facteur important est le terme de réorganisation λ qui fait intervenir l'énergie nécessaire au système pour se réorganiser suite à la réaction de recombinaison. Ce terme est fonction du confinement et est lié aux diamètres des canaux. Plus le diamètre du pore de la zéolithe est important, moins le radical cation sera stabilisé. Cette observation a été réalisée aussi pour des systèmes dans des faujasites qui montrent des zéolithes à cage de diamètre plus important que la Mordenite. Le radical cation n'est alors même plus observé avec les spectroscopies traditionnelles.

II.4 Conclusions

Les résultats exposés dans ce chapitre sur l'adsorption de l'anthracène dans les zéolithes à canaux FER, ZSM-5 et MOR confirment les travaux publiés sur l'adsorption de

ANT dans les zéolithes $M_n\text{ZSM-5}$ $M = \text{H}^+, \text{Li}^+$ et $n = 3,4$ et $6,6$ ^[9]. Ils complètent la mise en évidence d'une séparation de charges dans les canaux des zéolithes de type ZSM-5 plutôt qu'une oxydation de ANT par la zéolithe ^[57-59]. Dans une publication récente ^[60], le radical cation $\text{ANT}^{+\bullet}$ et l'électron piégé ont été mis en évidence par des techniques de RPE pulsée. L'environnement de l'électron piégé est constitué par les atomes d'oxygène liés à l'atome d'aluminium du réseau.

Il a été clairement démontré dans ce chapitre que la teneur en aluminium du réseau de la zéolithe est un facteur nécessaire à une séparation de charge notable et durable. La présence d'un cation compensateur de charge très polarisant H^+, Li^+ est un paramètre aussi primordial de la séparation de charge. L'acidité de Brønsted des zéolithes $\text{H}_n\text{ZSM-5}$ ($n = 0,17 - 6,6$) ne produit qu'une très faible proportion d'ion H-ANT^+ sur la surface externe des cristaux de zéolithes et apparaît comme un phénomène secondaire à l'ionisation dans le cas de la faible acidité de l'anthracène ($\text{pKa} \approx -13,5$).

La séparation de charges est également observée pendant l'adsorption de l'anthracène dans d'autres zéolithes à canaux de type Ferrierite H-FER et Mordenite H-MOR pour des teneurs en aluminium comparables et avec le proton comme cation compensateur de charge. Une ouverture de pores plus grande (Mordenite) favorise une adsorption de ANT, alors qu'une ouverture de pores plus petite défavorise la pénétration de ANT dans le réseau de canaux mais augmente notablement la durée de vie de la séparation de charges.

Toutes les zéolithes à canaux utilisées exercent un effet de séparation de charges plus ou moins intense et plus ou moins durable sur l'anthracène dont le pouvoir de donneur d'électron peut être représenté par son potentiel d'ionisation de 7,5 eV. Il est généralement admis que les sites acides de Lewis sont responsables du rôle oxydant des zéolithes ^[61]. Ces sites acides sont créés soit par une déshydroxylation pendant le traitement thermique soit par la présence d'espèces extra réseau du type AlO^+ ^[62]. L'effet des traitements thermiques des zéolithes sur la séparation de charges a été discuté dans une récente étude ^[63]. Il est démontré que pour un composé donneur d'électrons comme l'anthracène ($\text{PI} = 7,5$ eV) un traitement thermique sous argon inférieur à 700 K provoque l'ionisation spontanée des molécules de ANT mais ne permet pas l'ionisation du naphthalène ($\text{PI} = 8,14$ eV) qui nécessite un traitement thermique donnant naissance à une acidité de Lewis $T > 700$ K.

Il est à noter un résultat majeur mis en évidence dans ce chapitre, une recombinaison de charges a été observée pour toutes les zéolithes dans des délais qui vont de 25 jours à plus d'un an. Un fort confinement augmente la durée de vie de la paire radical cation – électron

dans une proportion telle qu'elle peut être considérée comme stable à température ambiante dans la zéolithe H-FER.

1. M.F.M. Post, *Introduction to Zéolite Science et Practice*. Eds Elsevier ed. Studies in surface science and catalysis, ed. E.M.F. H. van Bekkum, J.C. Jansen. Vol. 58. 2001. 754.
2. S.M. Auerbach, L.M. Bull, N.J. Henson, H.I. Metiu, and A.K. Cheetham, *Journal of Physical Chemistry*, 1996. **100**(14): p. 5923-30.
3. H. Klein, H. Fuess, and G. Schrimpf, *Journal of Physical Chemistry*, 1996. **100**(26): p. 11101-11112.
4. M. Czjzek, H. Jobic, and M. Bee, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1991. **87**(20): p. 3455-9.
5. J. Kaerger and H. Pfeifer, *Zeolites*, 1987. **7**(2): p. 90-107.
6. S.M. Auerbach and H.I. Metiu, *Journal of Chemical Physics*, 1997. **106**(7): p. 2893-2905.
7. S. Hashimoto and J. Kiuchi, *Journal of Physical Chemistry B*, 2003. **107**(36): p. 9763-9773.
8. C. Baetz and H. Fuess, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002. **4**(18): p. 4543-4548.
9. A. Moissette, S. Marquis, I. Gener, and C. Bremard, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002. **4**(22): p. 5690-5696.
10. H. Vezin, A. Moissette, and C. Bremard, *Angewandte Chemie, International Edition*, 2003. **42**(45): p. 5587-5591.
11. L. Andrews, R.S. Friedman, and B.J. Kelsall, *Journal of Physical Chemistry*, 1985. **89**(19): p. 4016-20.
12. K.K. Iu, X. Liu, and J.K. Thomas, *Chemical Physics Letters*, 1991. **186**(2-3): p. 198-203.
13. T. Shida and S. Iwata, *Journal of the American Chemical Society*, 1973. **95**(11): p. 3473-83.
14. J. Szczepanski, M. Vala, D. Talbi, O. Parisel, and Y. Ellinger, *Journal of Chemical Physics*, 1993. **98**(6): p. 4494-511.
15. D.R. Worrall, S.L. Williams, and F. Wilkinson, *Journal of Physical Chemistry B*, 1997. **101**(24): p. 4709-4716.
16. F. Marquez, C.M. Zicovich-Wilson, A. Corma, E. Palomares, and H. Garcia, *Journal of Physical Chemistry B*, 2001. **105**(41): p. 9973-9979.
17. D.H. Olson, N. Khosrovani, A.W. Peters, and B.H. Toby, *Journal of Physical Chemistry B*, 2000. **104**(20): p. 4844-4848.

18. F. Marquez, H. Garcia, E. Palomares, L. Fernandez, and A. Corma, *Journal of the American Chemical Society*, 2000. **122**(27): p. 6520-6521.
19. F. Wilkinson, D.R. Worrall, and S.L. Williams, *Journal of Physical Chemistry*, 1995. **99**(17): p. 6689-96.
20. H.H. Jaffé, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*. 1962: John Wiley & Sons Inc. 624.
21. B. Liu and B. Smit, *Phys Chem Chem Phys FIELD Full Journal Title:Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 2006. **8**(15): p. 1852-7.
22. O. Brede, W. Helmstreit, and R. Mehnert, *Chemical Physics Letters*, 1974. **28**(1): p. 43-6.
23. G. Dallinga, E.L. Mackor, and A.A. Verrijn Stuart, *Molecular Physics*, 1958. **1**: p. 123-40.
24. A.V. Stuart and E.L. Mackor, *Journal of Chemical Physics*, 1957. **27**: p. 826-7.
25. K.R. Naqvi and T.B. Melo, *Chemical Physics Letters*, 2006. **428**(1-3): p. 83-87.
26. P. Kubelka and F. Munk, *Z. Tech. Phys.*, 1931. **12**: p. 593-608.
27. A.S. Ichimura, J.L. Dye, M.A. Cambor, and L.A. Villaescusa, *Journal of the American Chemical Society*, 2002. **124**(7): p. 1170-1171.
28. H. Li and S.D. Mahanti, *Physical Review Letters*, 2004. **93**(21): p. 216406/1-216406/4.
29. Z. Li, J. Yang, J.G. Hou, and Q. Zhu, *Journal of Chemical Physics*, 2004. **120**(20): p. 9725-9728.
30. Z. Li, J. Yang, J.G. Hou, and Q. Zhu, *Chemistry--A European Journal*, 2004. **10**(7): p. 1592-1596.
31. M. Braendle and J. Sauer, *Journal of the American Chemical Society*, 1998. **120**(7): p. 1556-1570.
32. A. Moissette, Y. Batonneau, and C. Bremard, *Journal of the American Chemical Society*, 2001. **123**(49): p. 12325-12334.
33. A.C. McCormack, C.M. McDonnell, R.A.M. O'Ferrall, A.C. O'Donoghue, and S.N. Rao, *Journal of the American Chemical Society*, 2002. **124**(29): p. 8575-8583.
34. E.L. Mackor, A. Hofstra, and J.H. van der Waals, *Transactions of the Faraday Society*, 1958. **54**: p. 66-83.
35. P. Nachtigall, M. Davidova, and D. Nachtigallova, *Journal of Physical Chemistry B*, 2001. **105**(17): p. 3510-3517.

36. F. Blanco, G. Urbina-Villalba, and M.M.R.D. Agudelo, *Molecular Simulation*, 1995. **14**(3): p. 165-76.
37. X. Liu, K.-K. Iu, J.K. Thomas, H. He, and J. Klinowski, *Journal of the American Chemical Society*, 1994. **116**(26): p. 11811-18.
38. B.F. Mentzen, G. Bergeret, H. Emerich, and H.-P. Weber, *Journal of Physical Chemistry B*, 2006. **110**(1): p. 97-106.
39. V.L. Zholobenko, D.B. Lukyanov, J. Dwyer, and W.J. Smith, *Journal of Physical Chemistry B*, 1998. **102**(15): p. 2715-2721.
40. A. Chatterjee and R. Vetrivel, *Microporous Materials*, 1994. **3**(3): p. 211-18.
41. P.A. Vaughan, *Acta Crystallographica*, 1966. **21**(6): p. 983-90.
42. E. Garrone, R. Bulanek, K. Frolich, C. Otero Arean, M. Rodriguez Delgado, G. Turnes Palomino, D. Nachtigallova, and P. Nachtigall, *Journal of Physical Chemistry B*, 2006. **110**(45): p. 22542-22550.
43. P. Nachtigall and R. Bulanek, *Applied Catalysis, A: General*, 2006. **307**(1): p. 118-127.
44. Y. Yokomori, J. Wachsmuth, and K. Nishi, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001. **50**(2-3): p. 137-143.
45. B. Wichterlova, Z. Tvaruzkova, Z. Sobalik, and P. Sarv, *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998. **24**(4-6): p. 223-233.
46. T. Montanari, M. Bevilacqua, and G. Busca, *Applied Catalysis, A: General*, 2006. **307**(1): p. 21-29.
47. S. van Donk, E. Bus, A. Broersma, J.H. Bitter, and K.P. de Jong, *Journal of Catalysis*, 2002. **212**(1): p. 86-93.
48. A. Alberti, *Zeolites*, 1997. **19**(5/6): p. 411-415.
49. L. Benco, T. Bucko, J. Hafner, and H. Toulhoat, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005. **109**(47): p. 22491-22501.
50. N. Jiang, S. Yuan, J. Wang, Z. Qin, and H. Jiao, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005. **242**(1-2): p. 105-112.
51. A. Martucci, G. Cruciani, A. Alberti, C. Ritter, P. Ciambelli, and M. Rapacciuolo, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000. **35-36**: p. 405-412.
52. O. Marie, P. Massiani, and F. Thibault-Starzyk, *Journal of Physical Chemistry B*, 2004. **108**(16): p. 5073-5081.
53. M. Bevilacqua and G. Busca, *Catalysis Communications*, 2002. **3**(11): p. 497-502.

54. D. Lozano-Castello, W. Zhu, A. Linares-Solano, F. Kapteijn, and J.A. Moulijn, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006. **92**(1-3): p. 145-153.
55. C. Henriques, O. Marie, F. Thibault-Starzyk, and J.-C. Lavalley, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001. **50**(2-3): p. 167-171.
56. N.S. Nesterenko, F. Thibault-Starzyk, V. Montouilliout, V.V. Yushchenko, C. Fernandez, J.P. Gilson, F. Fajula, and I.I. Ivanova, *Kinetics and Catalysis*, 2006. **47**(1): p. 40-48.
57. H. Garcia, H.D. Roth, *Chemical Reviews*, 2002. **102**(11): p.3947-4007
58. T.M. Leu, E. Roduner, *Journal of Catalysis*, 2004. **228**(2): p.397-404
59. B-L. Su, D. Barthomeuf, M. Che, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006. **90**(1-3): p.390-397
60. S. Marquis, A. Moissette, H. Vezin, C. Bremard, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005. **109**(9): p.3723-3726
61. A. Corma, H. Garcia, *Chemical Reviews*, 2002. **102**(10): p.3837-3892
62. P.A. Jacobs, H.K. Beyer, *Journal of Physical Chemistry*, 1979. **83**(9): p.1174-1177
63. S. Marquis, A. Moissette, H. Vezin, C. Bremard, *Comptes Rendus Chimie*, 2005. **8**(3-4): p.419-440

Chapitre III : Adsorption du trans-Stilbène..... 108

III.1 Adsorption de t-St dans la silicalite-1 et dans les zéolithes non-acides de type M_n ZSM-5 ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$; $n = 6,6$ et $3,4$)..... 108

III.2 Adsorption de t-St dans les zéolithes acides de type H_n ZSM-5..... 110

III.1.1 Modélisation des sites d'adsorption du t-St dans HZSM-5 110

III.1.2 Absorption UV-visible par réflexion diffuse 111

III.1.3 Spectroscopie de Diffusion Raman 117

III.1.4 Résonance Paramagnétique Electronique..... 125

III.1.4.a Résonance Paramagnétique Electronique en onde continue 125

III.1.4.b Résonance Paramagnétique Electronique pulsée 126

III.3 Adsorption de t-St dans les M-FER ($M = H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$) .. 130

III.3.1 Modélisation des sites d'adsorption du t-St dans la H-FER..... 130

III.3.2 Absorption UV-visible par Réflexion Diffuse 130

III.3.3 Spectroscopie de Diffusion Raman 134

III.3.4 Résonance Paramagnétique Electronique en onde continue..... 136

III.3.5 Résonance Paramagnétique Electronique pulsée 137

III.4 Adsorption de t-St dans les M-MOR ($M = H^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$) 139

III.4.1 Modélisation des sites d'adsorption du t-St dans la H-MOR..... 139

III.4.2 Absorption UV-visible par Réflexion Diffuse 140

III.4.3 Spectroscopie de diffusion Raman 143

III.4.4 Résonance Paramagnétique Electronique en onde continue..... 144

III.4.5 Résonance Paramagnétique Electronique pulsée 145

III.5 Conclusions..... 147

Chapitre III : Adsorption du trans-Stilbène

Le trans-Stilbène (t-St) est le premier représentant de la famille des Diphényl-Polyènes (DPP). Il est caractérisé par un potentiel d'ionisation de 7,8 eV. L'adsorption de t-St a été réalisée dans trois types de zéolithes à canaux mais possédant des pores de taille différente. La première partie de cette étude a consisté au suivi de l'adsorption du t-St dans la ZSM-5. Pour cela nous avons réalisé une étude systématique de l'adsorption, sans solvant, du t-St dans les zéolithes M_n ZSM-5 dans une large gamme de composition ($n = 0,17 ; 0,57 ; 0,95 ; 2,0 ; 3,4$ et $6,6$) et avec différents cations compensateurs de charge ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ et H^+).

III.1 Adsorption de t-St dans la silicalite-1 et dans les zéolithes non-acides de type M_n ZSM-5 ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ ; n = 6,6$ et $3,4$)

L'adsorption de t-St a été étudiée dans un premier temps dans la silicalite-1. Après le mélange, sous argon et à l'obscurité, de t-St solide avec la silicalite-1 calcinée à 773 K sous Ar (1 t-St/UC), les spectres UV-visible par Réflection Diffuse sont enregistrés pendant 48 heures. Une augmentation importante de l'intensité de la bande centrée à 308 nm est observée. Ce comportement traduit l'adsorption sur la surface interne du volume poreux. Après adsorption complète et mise en équilibre, le spectre UV-visible présente des bandes relatives aux transitions électroniques du t-St adsorbé (Figure 1.1).

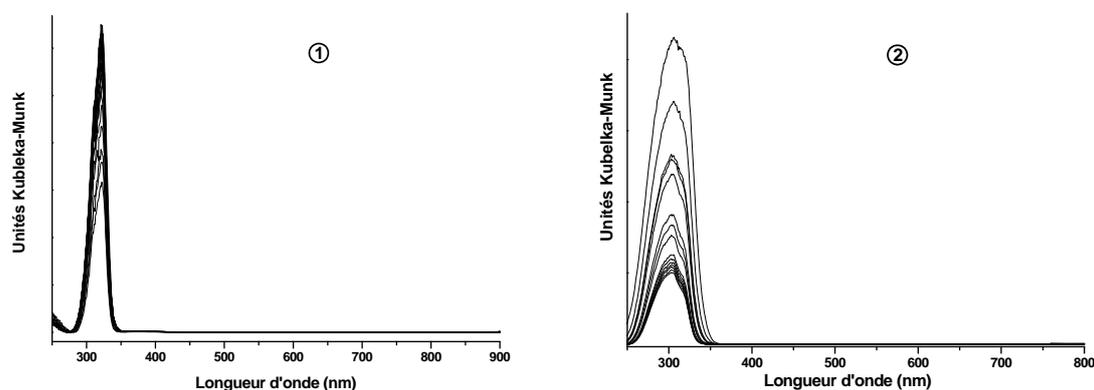


Figure 1 : Evolution des spectres UV-visible enregistrés pendant 48 h après le mélange du t-St avec les microcristaux de (1) Silicalite-1 et (2) $Na_{6,6}$ ZSM-5

Les zéolithes M_n ZSM-5 ont été obtenues par le même procédé d'échange cationique que celui présenté dans le chapitre I avec $M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ et $n= 3,4 ; 6,6$. Le mélange sous argon et à l'obscurité de t-St solide avec des microcristaux de M_n ZSM-5 déshydratée à 773 K suivi par spectroscopie UV-visible montre l'apparition et la croissance intense d'une bande centrée à 308 nm. Le spectre présenté sur la Figure 1.2 obtenu pour $Na_{6,6}$ ZSM-5 est représentatif des spectres enregistrés pour l'ensemble des échantillons M_n ZSM-5 ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ et $n= 3,4 ; 6,6$). Comme dans le cas de la silicalite-1, l'évolution des spectres témoigne du processus de diffusion au sein du réseau poreux.

L'adsorption de t-St dans les zéolithes M_n ZSM-5 ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ et $n= 3,4 ; 6,6$) s'effectue sans modification chimique selon la réaction :



Les spectres Raman enregistrés après complète adsorption sont caractéristiques uniquement de la molécule de t-St adsorbée dans M_n ZSM-5. Aucune différence notable n'est observée en fonction du cation extra réseau en termes de nombres d'onde (Figure 2).

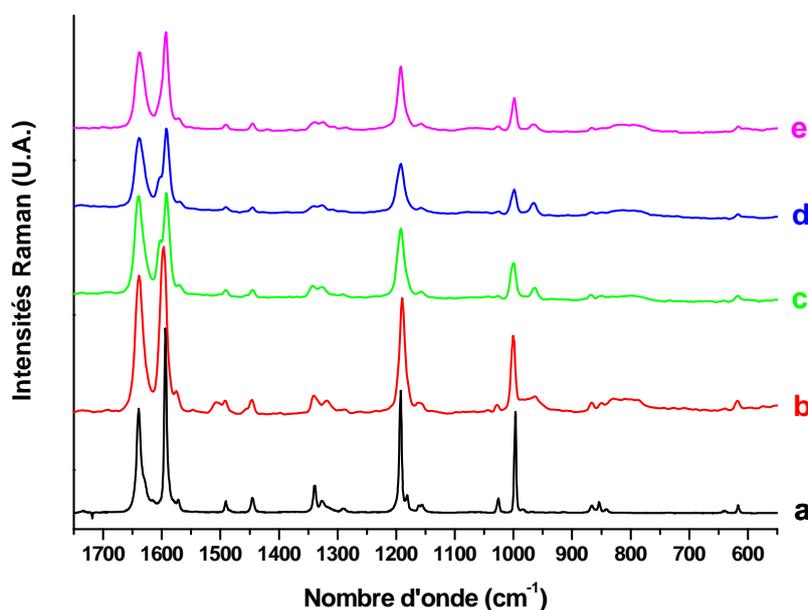


Figure 2 : Spectre FT-Raman du t-St solide (a) et adsorbé dans la Silicalite-1 (b) et dans $M_{6,6}$ ZSM-5 ($M = K^+$ (c), Rb^+ (d), Cs^+ (e))

En RPE les spectres enregistrés pour l'ensemble des échantillons ne présentent aucun signal, et démontrent l'absence de toute espèce paramagnétique et donc de tout phénomène d'ionisation.

III.2 Adsorption de *t*-St dans les zéolithes acides de type H_nZSM-5

Nous avons étudié l'adsorption de *t*-St dans les zéolithes de type H_nZSM-5 ayant des rapports Si/Al de 13,5 ; 27 ; 46 ; 100 ; 160 ; 560 (correspondant respectivement à $n = 6,6$; 3,4 ; 2,0 ; 0,95 ; 0,57 ; 0,17). Cette étude est destinée à déterminer l'influence du taux d'aluminium et de l'acidité de la zéolithe sur les phénomènes de séparation de charges et leur stabilisation. Les différents échantillons ont été étudiés par spectroscopie UV-visible par réflexion diffuse, spectroscopie de diffusion Raman multi-excitatrice et par RPE continue et pulsée.

Dans un premier paragraphe, sont présentés les sites préférentiels d'adsorption obtenus par modélisation moléculaire de type Monte-Carlo.

III.1.1 Modélisation des sites d'adsorption du *t*-St dans $HZSM-5$

La modélisation moléculaire de l'adsorption de *t*-St dans les H_nZSM-5 a été réalisée par simulation Monte-Carlo utilisant l'algorithme de Metropolis dans l'ensemble Grand Canonique. La zéolithe utilisée est une zéolithe de type H_6ZSM-5 dérivée de la structure de la zéolithe $Cs_{5,8}ZSM-5$ $Pnma$ déterminée par Olson et al. ^[1]. Les simulations ont été effectuées à une température de 300 K, avec la méthode de type « Fixed Loading » décrite dans le premier chapitre. Le champ de force utilisé pour la zéolithe est le champ de force PCFF. La structure de la zéolithe ainsi que l'emplacement des cations compensateurs de charges sont considérés fixes ; tandis que la molécule est considérée comme rigide mais mobile. Dans un deuxième temps, une optimisation de géométrie par minimalisation d'énergie a été réalisée. Nous avons réalisé les simulations pour un taux de chargement de 1 molécule *t*-St pour 2 mailles élémentaires de la zéolithe.

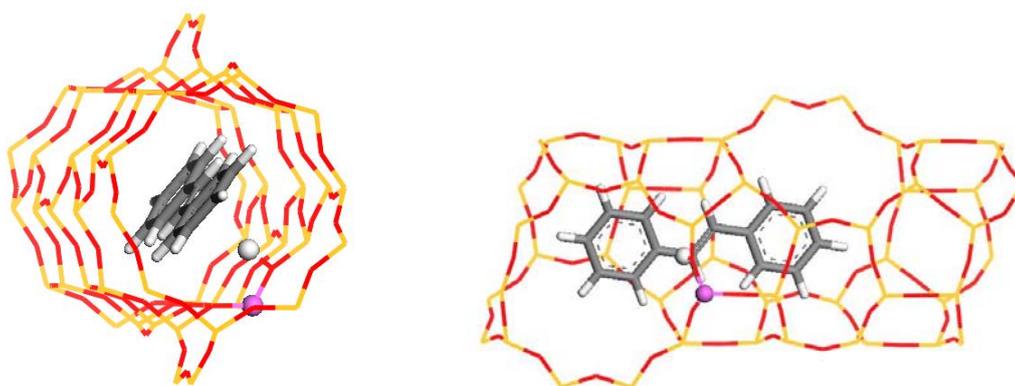


Figure 3 : Représentations du site préférentiel d'adsorption du *t*-St dans les H_nZSM-5

La Figure 3 montre une représentation schématique du site préférentiel d'adsorption du t-St dans les H_nZSM-5 . Le calcul montre que le t-St est en interaction directe avec le proton de la zéolithe. La molécule est localisée au croisement du canal droit et du canal sinusoïdal. L'interaction de la molécule avec le proton de la zéolithe s'effectue par l'intermédiaire de la double liaison centrale de la molécule.

III.1.2 Absorption UV-visible par réflexion diffuse

Les zéolithes acides H_nZSM-5 avec $n = 6,6 ; 3,4 ; 2,0 ; 0,95 ; 0,57 ; 0,17$ sont des solides pulvérulents blancs. Après le mélange, sous argon et à l'obscurité, du t-St solide préalablement broyé avec les zéolithes préalablement calcinées sous argon à 773 K (1 t-St/UC), les spectres sont enregistrés sur 48 heures dans un premier temps puis régulièrement pendant plusieurs mois. Immédiatement après le mélange des deux poudres, une coloration bleue plus ou moins intense suivant les échantillons apparaît. En accord avec ces observations visuelles, les spectres UV-visible par réflexion diffuse montrent rapidement l'apparition de signaux intenses dans le domaine du visible après l'adsorption du t-St.

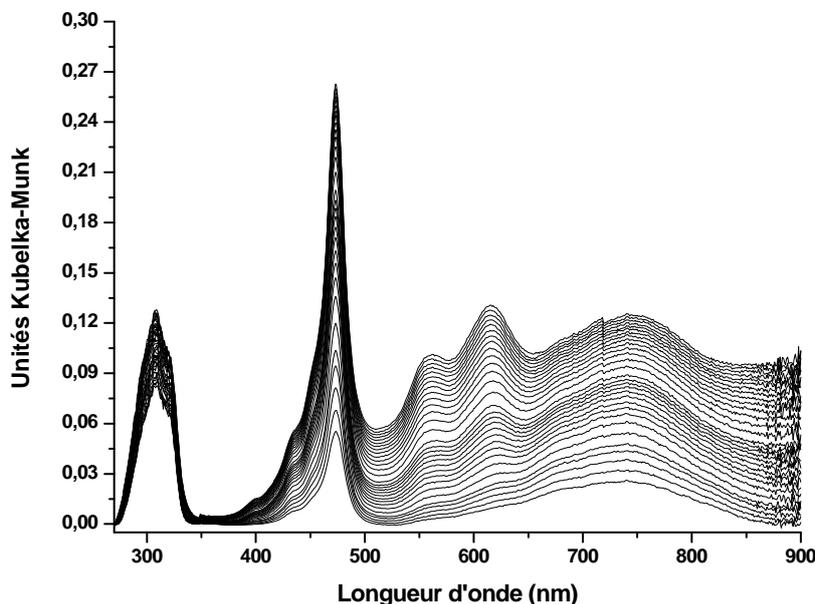


Figure 4 : Evolution des spectres UV-visible enregistrés pendant 96 h après le mélange du t-St et de H_2ZSM-5 préalablement calcinée à 773K sous Ar

La Figure 4 montre l'évolution des spectres UV-visible par réflexion diffuse enregistrés pendant 96 heures après le mélange du t-St avec la zéolithe H_2ZSM-5 . Dès la mise

en contact, trois bandes centrées sur 308, 475 et 720 nm sont observées. L'intensité de ces bandes augmente progressivement avec le temps. De plus, après quelques heures deux nouvelles bandes d'absorption apparaissent à 565 et 622 nm. L'évolution du système suivie pendant deux mois par spectroscopie UV-visible est présentée sur la Figure 5. Les spectres montrent que la bande centrée à 475 nm tend à disparaître au profit de la double bande à 565 et 622 nm. La bande observée dans l'UV à 308 nm continue à croître.

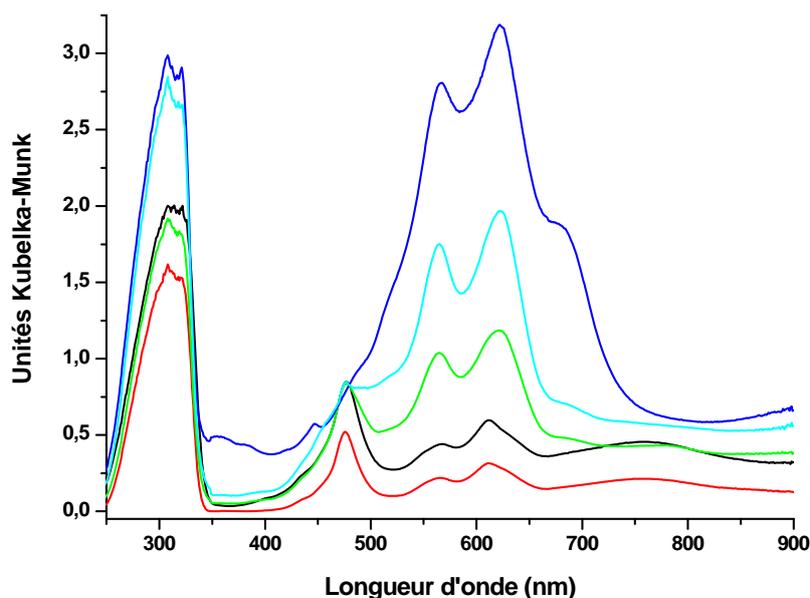


Figure 5 : Evolution des spectres UV-visible enregistrés pendant 2 mois après le mélange du t-St et de H_2ZSM-5 préalablement calcinée à 773K sous Ar

L'évolution des différents massifs est identique quelle que soit la zéolithe H_nZSM-5 utilisée ($n = 6,6 ; 3,4 ; 2,0 ; 0,95 ; 0,57 ; 0,17$). Nous observons pour toutes les zéolithes acides de type HZSM-5 tout d'abord l'apparition puis la disparition de la bande centrée à 475 nm, mais aussi la croissance du massif à 566 et 622 nm qui augmente lorsque le massif à 475 nm disparaît. Enfin, dans tous les cas une bande centrée à 308 nm est observée. En revanche, les intensités semblent dépendre fortement du taux d'aluminium de la zéolithe.

La décomposition en valeur singulière de la matrice résultant de l'ensemble des spectres enregistrés en spectroscopie UV-visible pour les différentes zéolithes H_nZSM-5 ($n = 6,6 ; 3,4 ; 2,0 ; 0,95 ; 0,57 ; 0,17$) permet d'accéder au rang de la matrice et ainsi de déterminer le nombre d'espèces présentes au sein du milieu. Dans ce cas, le rang calculé de la

matrice est de trois. La méthode de résolution multivariée de type SIMPLISMA permet l'extraction des spectres ainsi que des contributions de ces trois espèces.

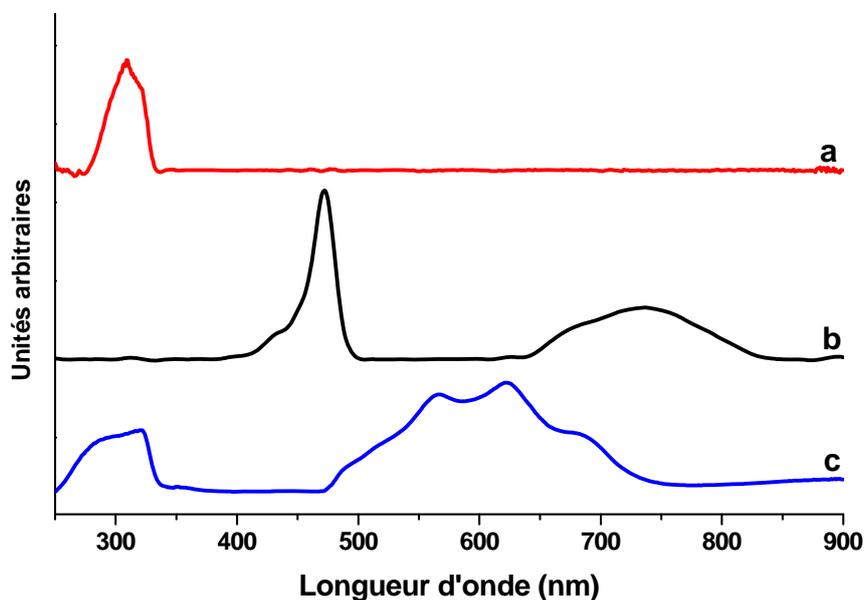


Figure 6 : Spectres d'absorption UV-visible extraits par le traitement multivarié lors de l'adsorption du t-St dans la zéolithe H₂ZSM-5 déshydratée sous Argon à 773 K, (a) t-St adsorbé, (b) t-St^{+•} adsorbé, (c) paire électron-trou : t-St@H₂ZSM-5^{+••}

Le premier spectre (Figure 6.a) est caractéristique du t-St dans son état fondamental avec une bande centrée à 308 nm. Le deuxième spectre extrait (Figure 6.b) montre un maximum très intense à 475 nm ainsi qu'une bande plus large centrée sur 750 nm environ. Ces bandes sont caractéristiques du radical cation t-St^{+•} et témoignent de l'ionisation spontanée du t-St selon l'équation (Eq 2):



Les deux transitions observées correspondent aux transitions D₂ ← D₀ (475 nm) et D₁ ← D₀ (750 nm)^[2]. Le troisième spectre (Figure 6.c) est caractérisé par deux massifs distincts. Le premier massif est caractérisé par une bande intense dans l'UV centrée à 320 nm. Le second massif est caractérisé par trois bandes respectivement centrées à 566 nm, 622 nm et 688 nm. Ce spectre ne ressemble en rien aux spectres liés à la formation des dimères (π-St)₂^{+•} ou (σ-St)₂^{+•} observés lors de la photolyse du t-St en solution et dans des matrices rigides^[3-5]. Ce spectre est attribué à une bande de transfert de charge résultant de la formation d'une paire électron-trou lors de la recombinaison du radical cation. Cette interprétation repose sur les

résultats préalablement obtenus lors de l'ionisation de molécules polyaromatiques (Naphtalène, Tétracène, Biphényle) dans les zéolithes ZSM-5 [6-14].

Le radical cation créé spontanément peut se recombiner selon deux voies distinctes. La première voie consiste en la récupération de l'électron éjecté lors du phénomène d'ionisation spontanée pour stabiliser au final la forme neutre du t-St dans les canaux de la zéolithe (Eq 3). La deuxième voie de recombinaison consiste en la capture d'un autre électron du réseau zéolithique par le radical cation, créant un déficit d'électron localisé (Figure 7). L'électron éjecté et le trou positif ainsi formé créent alors la paire électron-trou (Eq 4).

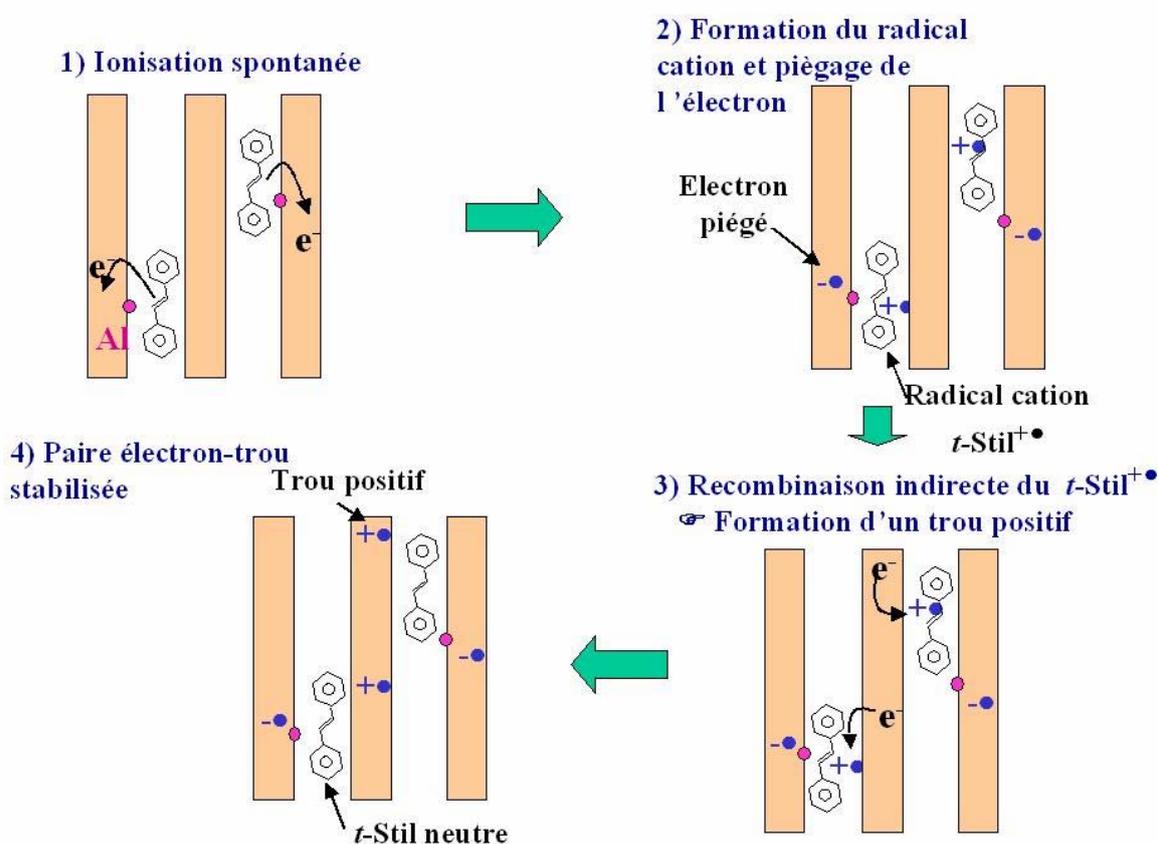


Figure 7 : Représentation schématique de la formation de la paire électron-trou

Le spectre de la paire électron-trou présente une structure fine dans le domaine du visible qui peut être attribuée à une progression vibrationnelle. En effet, l'écart entre les bandes centrées à 566, 622 et 688 nm est de l'ordre de 1600 cm^{-1} . Cette valeur correspond à la fréquence de vibration d'une elongation de type C=C et suggère l'implication de la molécule

de t-St dans la bande de transfert de charge. Ainsi, il est probable que les deux électrons non appariés de la paire électron-trou soient en interaction avec la molécule de t-St adsorbée. La contribution observée à 320 nm, peu décalée par rapport à la bande à 308 nm correspondant à t-St neutre, est probablement associée à la molécule de t-St à proximité des deux électrons de la paire électron-trou qui modifient son environnement. La paire électron-trou constituée par les deux électrons non appariés et la molécule de t-St représente un état de charges séparées très stable.

Le traitement multivarié permet aussi d'extraire les différentes contributions spectrales puis connaissant les coefficients d'absorption molaire ϵ ^[15] de déterminer les concentrations relatives des différentes espèces au sein du milieu. Dans notre cas, ce calcul est impossible car le coefficient d'extinction molaire de la paire électron-trou ne peut pas être calculé directement.

Après une période encore plus longue (5 mois), les spectres enregistrés montrent que la paire électron-trou atteint un maximum et commence à décroître.

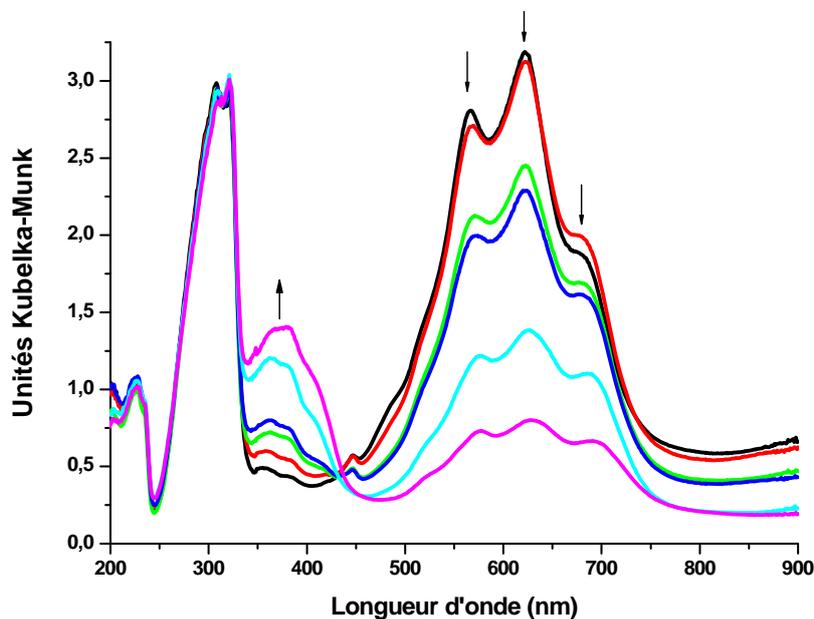


Figure 8 : Evolution des spectres UV-visible enregistrés entre 2 mois et 10 mois après le mélange du t-St avec et de H₂ZSM-5 préalablement calcinée à 773K sous Ar

La Figure 8 montre l'évolution des spectres 10 mois après la mise en contact du t-St avec la H₂ZSM-5 qui se traduit par la diminution de la contribution de la paire électron-trou caractérisée par les bandes à 566 nm, 622 nm et 688 nm. L'apparition concomitante d'une

nouvelle bande entre 350 et 410 nm semble liée à la disparition de la paire électron-trou. Le traitement multivarié permet d'extraire le spectre de cette nouvelle espèce (Figure 9.c).

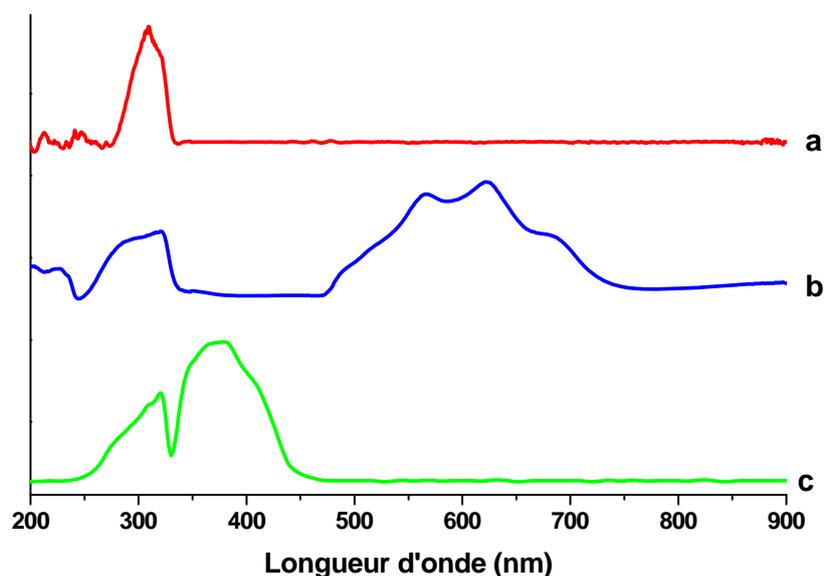


Figure 9 : Spectres d'absorption UV-visible extraits par le traitement multivarié après 10 mois de mise en contact du t-St avec la zéolithe H_2ZSM-5 déshydratée sous Argon à 773 K, (a) t-St adsorbé, (b) paire électron-trou : $t-St@H_2ZSM-5^{+••}$, (c) espèce finale

La Figure 9 montre les spectres extraits par MCR des différentes espèces présentes dans le milieu. Le spectre (c), présentant un maximum d'absorption à 375 nm, ne correspond à aucun spectre connu d'espèces issues du t-St : dimère de radicaux, isomère cis, produit de dégradation, de polymérisation, radical anion etc. [2-5, 16-23]. L'hypothèse la plus vraisemblable est la formation d'un intermédiaire de paire électron-trou pendant la recombinaison de charges. Cette paire électron-trou présenterait une bande de transfert de charge avec le t-St adsorbé dans le proche UV. Cet intermédiaire n'est observé que pour des taux d'aluminium $n \geq 2$. En effet, pour $n < 2$, nous n'observons aucune bande supplémentaire lors de la recombinaison de la paire électron-trou.

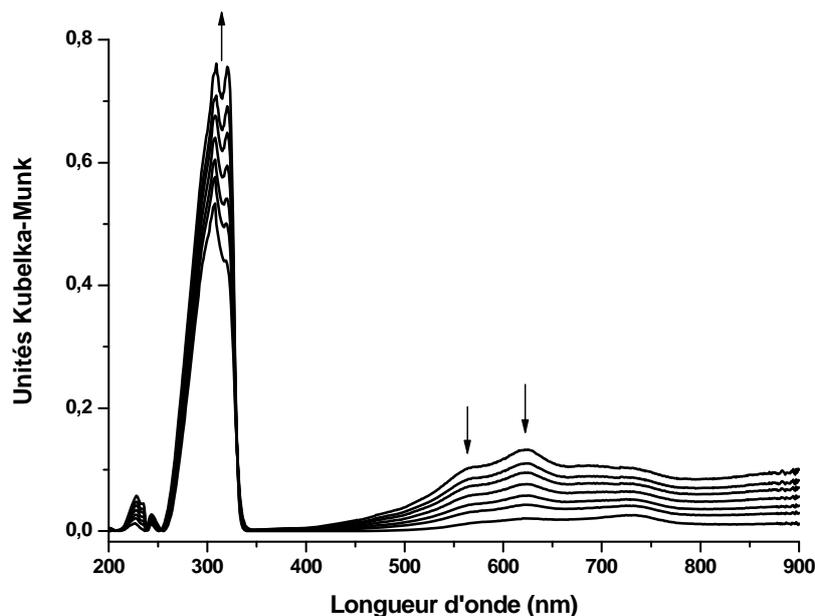


Figure 10 : Evolution des spectres UV-visible enregistrés entre 2 mois et 9 mois après le mélange du t-St et de $H_{0,57}ZSM-5$ ($Si/Al = 160$) préalablement calcinée à 773K sous Ar

La Figure 10 montre l'évolution des spectres UV-visible enregistrés entre 2 mois et 9 mois après la mise en contact du t-St avec la $H_{0,57}ZSM-5$. La bande de transfert de charge résultant de la paire électron-trou décroît avec le temps mais on n'observe aucune apparition de bande supplémentaire dans la région 350-400 nm.

III.1.3 Spectroscopie de Diffusion Raman

Le processus d'adsorption de t-St dans les canaux des différentes zéolithes H_nZSM-5 ($n = 6,6 ; 3,4 ; 2,0 ; 0,95 ; 0,57 ; 0,17$) a été suivi par spectroscopie de diffusion Raman avec trois longueurs d'ondes excitatrices différentes ($\lambda = 1064 \text{ nm}, 785 \text{ nm}$ et 632 nm).

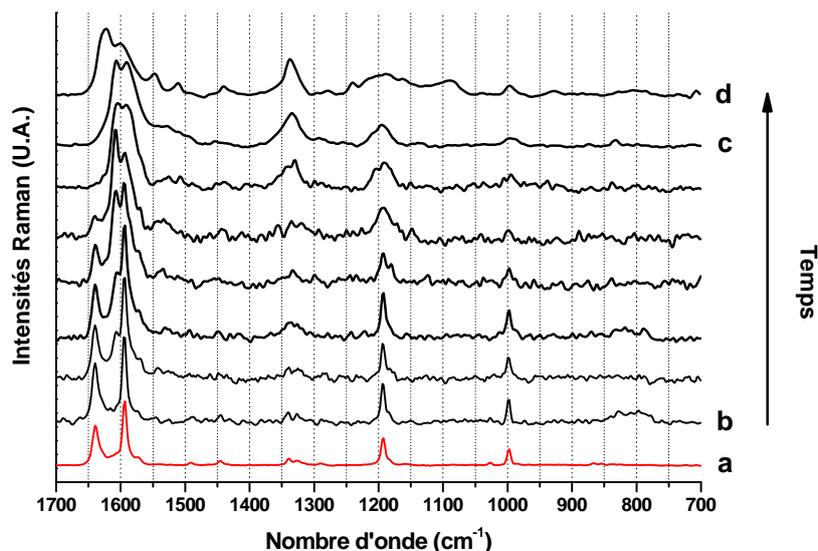


Figure 11 : Spectres Raman ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) enregistrés en fonction du temps après le mélange du *t*-St avec la zéolithe $H_{3,4}ZSM-5$ préalablement déshydratée sous Ar à 773K : (a) *t*-St solide, (b) 24h, (c) 5mois, (d) 11 mois

Les spectres enregistrés par la technique FT-Raman après irradiation à 1064 nm sont présentés sur la Figure 11. La longueur d'onde excitatrice correspond à un domaine spectral dans lequel le système étudié ne possède pas de bandes d'absorption électronique. Aucun phénomène de diffusion Raman résonnant n'est attendu. Le spectre (a) de la Figure 11 correspond à la molécule neutre de *t*-St solide. Les raies principales observées à 1639, 1591, 1197 et 999 cm^{-1} sont attribuées respectivement à l'élongation de la liaison C=C centrale, aux élongations des C=C aromatiques et à la déformation angulaire C-C-C aromatique [24].

L'examen des spectres enregistrés pendant 5 mois (spectres b à c, Figure 11) après la mise en contact de *t*-St et de $H_{3,4}ZSM-5$ montre que les modes de vibration caractéristiques de la molécule neutre diminuent progressivement au cours du temps avec notamment la disparition totale de la bande à 1639 cm^{-1} après plusieurs mois. Pour des durées plus longues (11 mois), le spectre présenté sur la Figure 11d a encore évolué.

Le fait que la bande à 1639 cm^{-1} caractéristique de la molécule neutre ne soit plus observée indique un fort taux d'ionisation de la molécule. Cependant, il est important de signaler que dans ces conditions expérimentales le spectre caractéristique du radical cation n'a jamais pu être mis en évidence. Ce résultat traduit le caractère transitoire marqué de cette espèce qui évolue rapidement vers la paire électron-trou comme cela a été montré par spectroscopie d'absorption UV-visible.

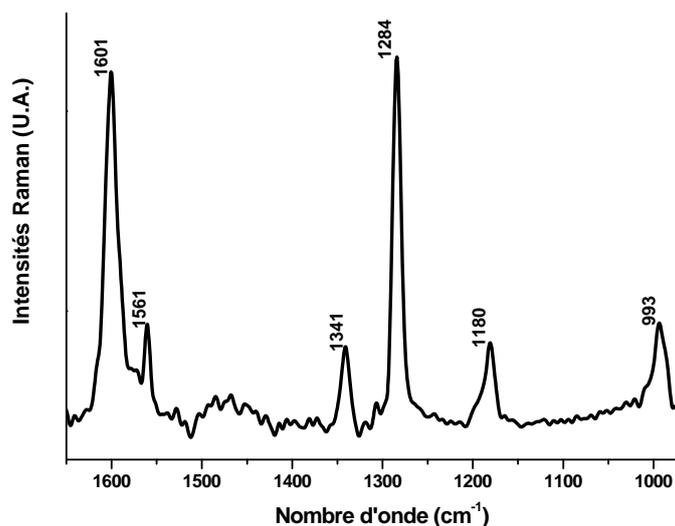


Figure 12 : Spectre Raman de résonance ($\lambda_{ex} = 488 \text{ nm}$) du $t\text{-St}^{+\bullet}$ adsorbé dans la $H_n\text{ZSM-5}$

Cependant, afin de mettre en évidence le radical cation par spectroscopie Raman, nous avons enregistré un spectre Raman immédiatement après le mélange de t-St et de HZSM-5 lorsque la paire électron-trou n'est pas encore apparue en utilisant une longueur d'onde excitatrice à 488 nm proche de la longueur d'onde de la transition électronique $D2 \leftarrow D0$ du $t\text{-St}^{+\bullet}$ à 475 nm. La coïncidence de la longueur d'onde excitatrice et de la longueur d'onde de la bande d'absorption va engendrer un phénomène de Raman de résonance qui se traduit par l'exaltation des bandes du radical cation et permet d'obtenir le spectre du radical cation. Ce spectre est présenté sur la Figure 12 et les positions des bandes observées sont en très bon accord avec les données de la littérature [25-28].

De la même façon nous avons suivi le processus d'adsorption pour ce même échantillon avec une longueur d'onde excitatrice à 785 nm. Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure 13.

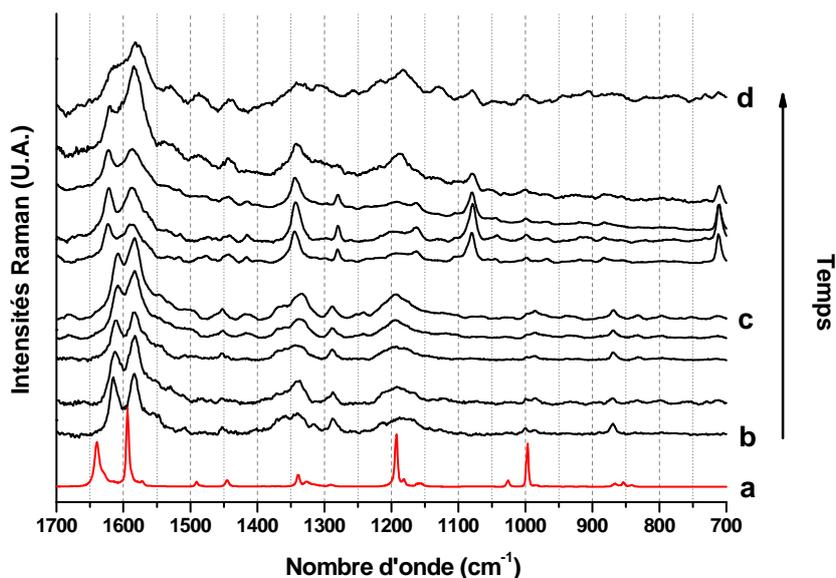


Figure 13 : Spectres Raman ($\lambda = 785 \text{ nm}$) enregistrés en fonction du temps après le mélange du *t*-St avec la zéolithe $H_{3,4}ZSM-5$ préalablement déshydratée sous Ar à 773K : (a) *t*-St solide, (b) 15 j, (c) 5 mois, (d) 11 mois

Au bout de 2 semaines (Figure 13.b), les bandes caractéristiques du composé neutre et plus particulièrement celle à 1639 cm^{-1} ont disparu. Comme lors de l'excitation à 1064 nm, les spectres évoluent tout d'abord vers un premier spectre après 5 mois (Figure 13.c), et ensuite vers un deuxième spectre pour des durées plus importantes (11 mois) (Figure 13.d). Ces observations tendent à montrer le présence de deux espèces différentes au cours du temps comme cela a été mis en évidence par spectroscopie UV-visible.

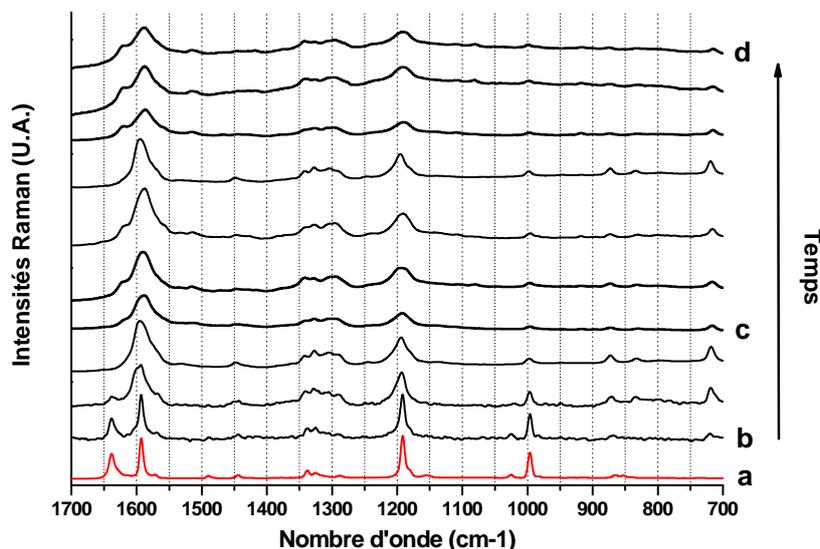


Figure 14 : Spectres Raman ($\lambda = 632 \text{ nm}$) enregistrés en fonction du temps après le mélange du *t*-St avec la zéolithe $H_{3,4}ZSM-5$ préalablement déshydratée sous Ar à 773K : (a) *t*-St solide, (b) 24h, (c) 5 mois, (d) 11 mois

La Figure 14 regroupe les spectres Raman obtenus avec une longueur d'onde excitatrice à 632 nm pendant l'adsorption du t-St avec la H_{3,4}ZSM-5. Comme précédemment avec les autres longueurs d'onde excitatrices, les bandes principales du composé neutre (Figure 14.a) disparaissent progressivement pendant les premiers mois après le contact (Figure 14.c) ce qui indique une modification de l'environnement de la molécule. Ce spectre continue à évoluer après 5 mois comme le montre le spectre Figure 14.d.

Pour une meilleure compréhension de l'évolution du système, chaque série de spectres correspondant à une longueur d'onde excitatrice donnée a été traitée par une approche multivariée (MCR). Dans un premier temps, la détermination du rang des différentes matrices résultant des spectres enregistrés avec les diverses longueurs d'onde excitatrice fait ressortir trois contributions différentes pour chacun des cas.

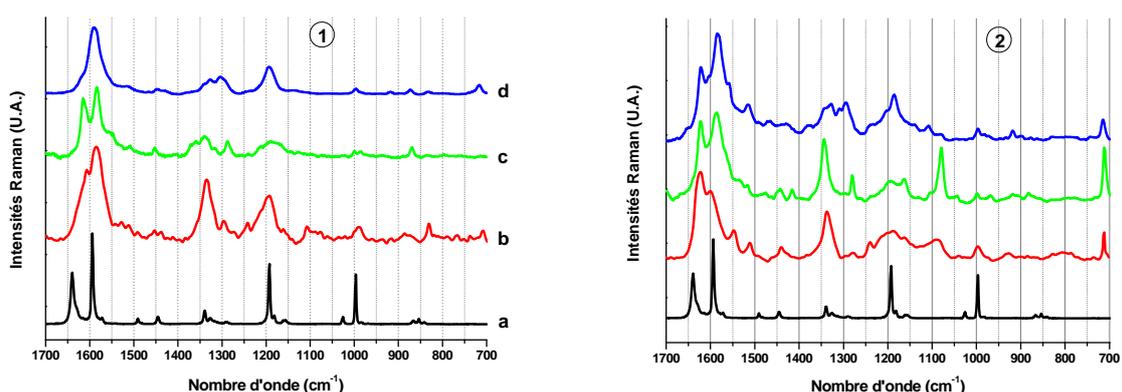


Figure 15 : Spectres extraits par MCR résultant de l'ensemble des spectres Raman à diverses longueurs d'ondes excitatrices (a) Solide t-St, (b) 1064 nm, (c) 785 nm, (d) 632 nm
 1) Spectre de la Paire électron-trou
 2) Espèce intermédiaire de recombinaison

Pour chaque longueur d'onde, le traitement multivarié aboutit à l'extraction de trois spectres correspondant à trois espèces pures. Le premier spectre (Figure 15.a) correspond à t-St solide. Le deuxième spectre est attribué à la signature spectrale de la paire électron-trou en accord avec les résultats obtenus par spectroscopie UV-visible (Figure 15.1 b ($\lambda = 1064$ nm) ; c ($\lambda = 785$ nm) ; d ($\lambda = 632$ nm)). Le troisième spectre (Figure 15.2 b, c, et d) est attribué à une espèce issue de la recombinaison de la paire électron-trou comme cela a été discuté lors de l'étude par spectroscopie UV-visible (Figure 9).

Les spectres présentés sur la Figure 15 et correspondant aux deux stades d'évolution du système sont assez proches entre eux. La paire électron-trou (Figure 15.1) présente des

raies centrées à 1602, 1597, 1328, 1190 et 997 cm^{-1} , tandis que les raies de l'espèce issue de la recombinaison de cette paire électron-trou sont centrées à 1622, 1586, 1546, 1513, 1340, 1080, 997 et 713 cm^{-1} . Ces deux spectres sont également assez proches du t-St solide en termes de nombres de raies et de positions de bandes. Ce résultat indique que la structure de la molécule ne doit pas être trop modifiée dans son site d'adsorption. Seul l'environnement électronique perturbe le système.

Pour chacune des deux espèces, le changement de la longueur d'onde excitatrice se traduit par la modification des intensités relatives des différentes bandes mais n'affecte pas la position des raies.

Le suivi Raman a été effectué pour toutes les $H_n\text{ZSM-5}$ ($n = 6,6 ; 3,4 ; 2,0 ; 0,95 ; 0,57 ; 0,17$). L'ensemble des spectres enregistrés après 10 mois de contact par la technique FT-Raman ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) est présenté sur la Figure 16.

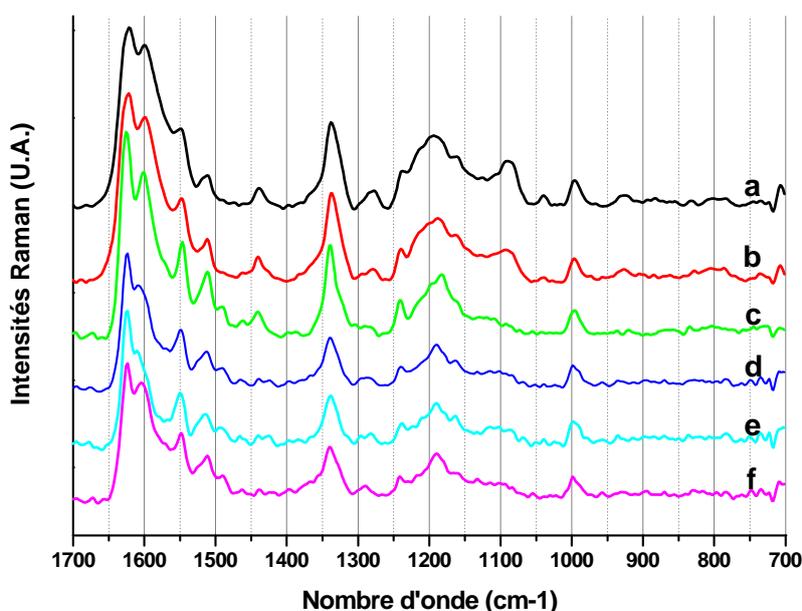


Figure 16 : Spectre Raman ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) 10 mois après la mise en contact du t-St avec les $H_n\text{ZSM-5}$.
 (a) $H_{6,6}\text{ZSM-5}$, (b) $H_{3,4}\text{ZSM-5}$, (c) $H_2\text{ZSM-5}$, (d) $H_{0,95}\text{ZSM-5}$, (e) $H_{0,57}\text{ZSM-5}$, (f) $H_{0,17}\text{ZSM-5}$

La Figure 16 montre une grande similitude entre les différents spectres. Les seules différences notables entre ces différents spectres sont les intensités relatives des pics situés entre 1050 et 1250 cm^{-1} . L'intensité de ces pics semble augmenter lorsque le taux d'aluminium et protons augmente. Cependant, et en dépit de ces différences minimales entre les spectres, le principal résultat repose sur l'absence de la bande à 1639 cm^{-1} caractéristique de

la molécule neutre adsorbée. Or, comme les spectres ont été enregistrés après une irradiation à 1064 nm (hors résonance), sans exaltation particulière d'une espèce par rapport à une autre, cela nous indique que le taux d'ionisation est très important, probablement supérieur à 80%.

Afin de réaliser une étude structurale plus détaillée, nous avons réalisé la même série d'expérience avec le t-St totalement deutéré (t-Std₁₂) et le t-St possédant deux atomes de ¹³C sur la double liaison centrale (t-St¹³C₂). Ces deux expériences ont été réalisées dans la zéolithe H_{6,6}ZSM-5, avec les trois longueurs d'ondes excitatrices déjà utilisées précédemment : 1064, 785 et 632 nm.

Dans un premier temps, afin de mettre en évidence les modes de vibrations affectés par la substitution isotopique de tous les protons par des ²H ou des atomes de ¹²C par des ¹³C au niveau de la double liaison centrale, nous avons enregistré le spectre de la molécule neutre marquée pour chacun des cas (Figure 17).

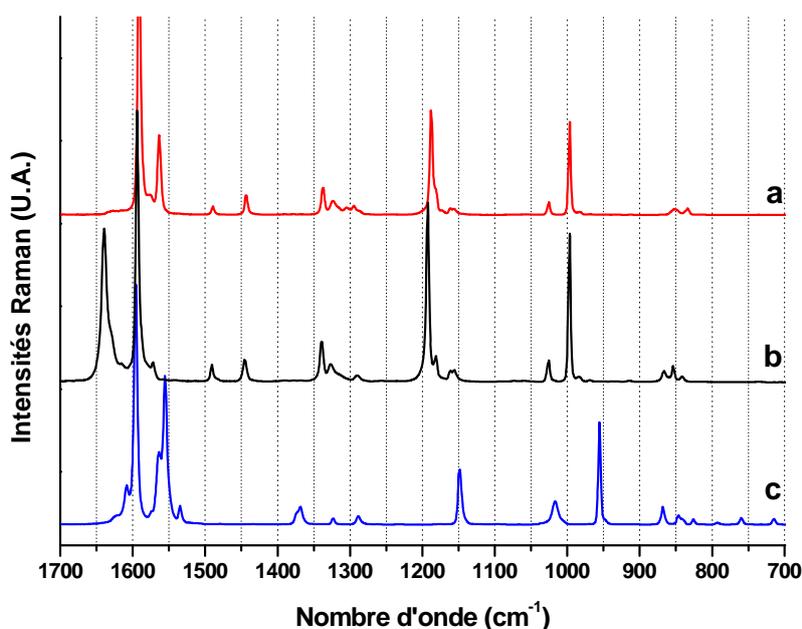


Figure 17 : Spectres Raman ($\lambda = 1064$ nm) du : (a) t-St¹³C₂, (b) t-St, (c) t-Std₁₂ pris à l'état solide

Dans le cas de t-St¹³C₂, seuls les modes de vibration mettant en jeu la double liaison centrale seront réellement perturbés par la substitution. C'est pourquoi, la seule différence notable observée entre les spectres du t-St et t-St¹³C₂ se situe au niveau de la bande à 1639 cm⁻¹ (élongation C=C) qui n'est plus discernable (Figure 17.a).

Pour t-Std₁₂, l'ensemble des modes impliquant des protons sont déplacés vers les bas nombres d'onde. Les modes mettant en jeu les doubles liaisons C=C des cycles et de la liaison centrale seront également perturbés mais dans une moindre mesure (Figure 17.c).

Les échantillons ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales. Le suivi Raman sur 4 mois a permis d'extraire deux contributions pour toutes les longueurs d'ondes excitatrices. La première contribution correspond à la molécule dans son état fondamental telle qu'elle est représentée sur la Figure 17. La deuxième contribution correspond à la paire électron-trou (Figure 18).

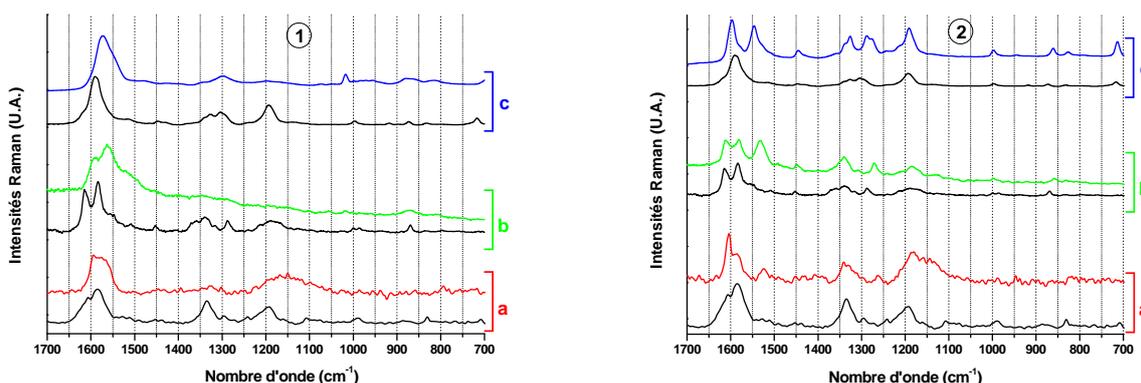


Figure 18 : Spectres de la paire électron-trou dans le cas du $t\text{-Std}_{12}$ (1) et du $t\text{-St}^{13}\text{C}_2$ (2) comparés au $t\text{-St}$ (tracé noir) à diverses longueurs d'ondes excitatrices (a) 1064 nm, (b) 785 nm, (c) 632 nm

La Figure 18 montre les spectres de la paire électron-trou obtenus par MCR dans le cas du $t\text{-Std}_{12}$ (Figure 18.1) et du $t\text{-St}^{13}\text{C}_2$ (Figure 18.2). En comparant les différents spectres, nous observons les mêmes différences qu'entre les spectres des espèces solides dans leur état fondamental. Dans le cas du $t\text{-Std}_{12}$ (Figure 18.1), nous observons que les bandes sont déplacées par rapport à celles obtenues dans le cas du $t\text{-St}$. Pour une longueur d'onde excitatrice à 632 nm, le pic se déplace de 1591 cm^{-1} ($t\text{-St}$) à 1574 cm^{-1} dans le cas du $t\text{-Std}_{12}$. Mis à part ces déplacements de pics, il existe une excellente concordance entre les différents spectres.

Dans le cas du $t\text{-St}^{13}\text{C}_2$ (Figure 18.2), nous n'observons aucun déplacement de bandes, en revanche les intensités relatives sont modifiées comme le montre la bande à 1540 cm^{-1} qui n'est pas présente dans le cas du $t\text{-St}$. Un phénomène similaire est observé pour le spectre obtenu avec une excitatrice à 1064 nm, nous avons une inversion des intensités relatives des deux pics à 1604 et 1584 cm^{-1} .

Il résulte des diverses mesures effectuées en Raman que les vibrations de la paire électron-trou à 1604 , 1584 , 1336 , 1297 , 1197 et 875 cm^{-1} sont attribuées à des modes de vibration relatifs à la molécule neutre dans son environnement électronique.

III.1.4 Résonance Paramagnétique Electronique

III.1.4.a Résonance Paramagnétique Electronique en onde continue

L'adsorption du t-St a été suivie par spectroscopie RPE pour étudier les états de charges séparées créés spontanément dans les H_n ZSM-5 ($n = 6,6 ; 3,4 ; 2,0$). Afin d'étudier la cinétique de formation des espèces radicalaires, les spectres RPE ont été enregistrés pour tous les échantillons à partir de la mise en contact et pendant plusieurs mois. Sur la Figure 19, sont présentés les signaux obtenus lors du processus d'adsorption et d'ionisation du t-St dans $H_{3,4}$ ZSM-5.

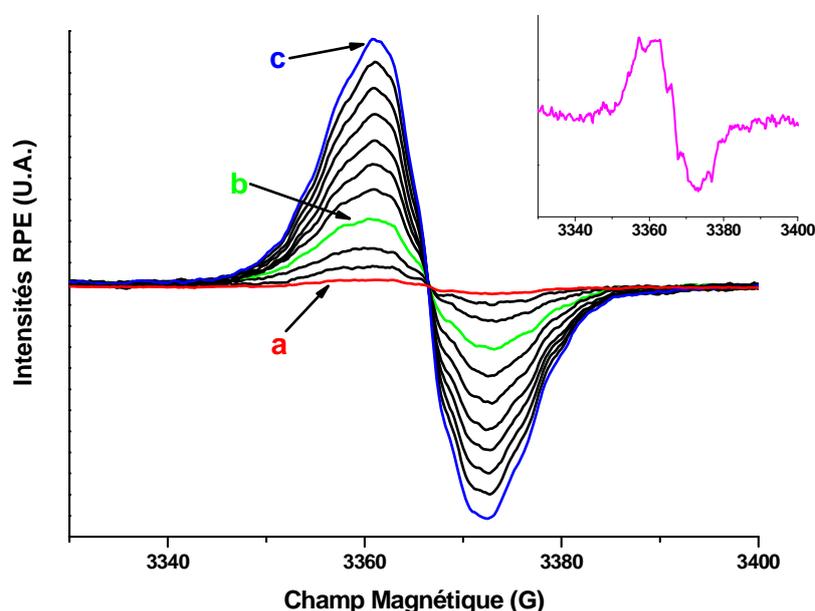


Figure 19 : Evolution des signaux RPE enregistrés lors de l'adsorption du t-St avec une zéolithe de type H_n ZSM-5 ($n = 6,6 ; 3,4$ ou 2). (a) 1 jour, (b) 10 jours, (c) 2 mois. En insert : spectre enregistré après 1 heure.

La Figure 19 est caractéristique de l'évolution observée en fonction du temps pour l'ensemble des échantillons (H_n ZSM-5, avec $n = 6,6 ; 3,4$ et 2). Les spectres montrent que la mise en contact se traduit par l'apparition d'un signal qui augmente rapidement avec le temps. Peu après le mélange, le signal observé présente une structure hyperfine et correspond parfaitement au spectre reporté dans la littérature pour le radical cation t-St⁺• (insert Figure 19) [29-31]. Ce spectre possède une double contribution : le spectre hyperfin est attribué à t-St⁺• alors que l'enveloppe large correspond à l'électron éjecté.

Avec le temps, le signal centré sur $g = 2$ évolue vers un signal ne possédant aucune structure (Figure 19.c). Ce signal est attribué à la paire électron-trou t-St@HZSM-5⁺•• engendré par la recombinaison du radical cation t-St⁺•. La double intégration du signal obtenu

pour des échantillons âgés d'environ deux mois montre par comparaison avec une référence de type nitroxyde que le taux d'électrons non appariés est proche de 2 électrons par molécule de t-St. Le phénomène de séparation de charges atteint donc un rendement très proche de 100%. Ce résultat est en accord avec les résultats des spectroscopies UV-visible et Raman.

III.1.4.b Résonance Paramagnétique Electronique pulsée

De manière à révéler l'environnement des électrons non appariés, nous avons réalisé des expériences de RPE impulsionnelle. La 2D-HYperfine Sublevel CORection spectroscopy (2D-HYSCORE) permet une attribution appropriée des différents couplages électron-noyaux avec un très grand nombre de noyaux possédant un spin nucléaire.

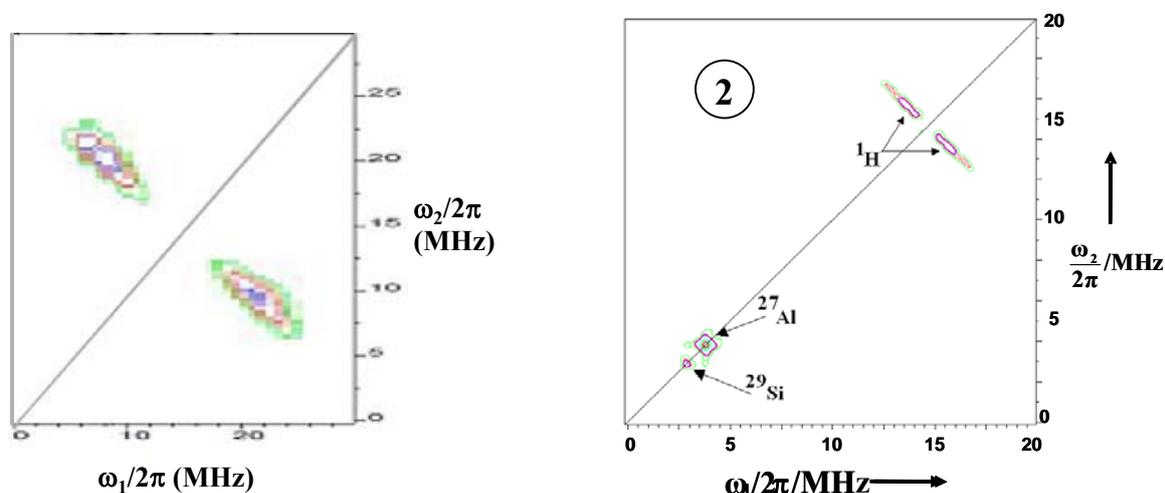


Figure 20 : Spectres expérimentaux 2D-HYSCORE enregistré à 4,2K avec la séquence $\pi/2 - \tau - \pi/2 - t_1 - \pi - t_2 - \pi/2$ - écho du (1) $t\text{-St}^{+\bullet}@HZSM\text{-}5^{\bullet}$ à $t = 2$ h et (2) $t\text{-St}@HZSM\text{-}5^{+\bullet}$ à $t = 2$ mois

Le spectre 2D-HYSCORE enregistré à $g = 2$ quelques heures après le mélange du t-St et de $H_{3,4}ZSM\text{-}5$ correspond à $t\text{-St}^{+\bullet}@HZSM\text{-}5^{\bullet}$ comme l'indique la RPE continue. Ce spectre (Figure 20.1) montre une paire de massifs dont les coordonnées sont (8.5, 22 ; 22, 8.5 MHz) et centré à $\nu = 14,5$ MHz correspondant à la fréquence nucléaire de Larmor du proton 1H .

Comparativement, le spectre 2D-HYSCORE du même échantillon enregistré à $g = 2$ après 2 mois indique des changements dans les différents couplages mis en jeu. Les couplages résultant de l'interaction des électrons non appariés avec les protons 1H engendrent un déplacement du massif correspondant. Le nouveau massif présente deux pics dont les coordonnées sont respectivement (12.5, 17 ; 17, 12.5 MHz) dans le quadrant (+,+), toujours centré à $\nu = 14,5$ MHz (Figure 20.2). Un pic additionnel est observé à 2,9 MHz

correspondant à la fréquence nucléaire de Larmor du ^{29}Si . Lorsque l'expérience est effectuée à 4,2 K, un nouveau pic centré à 3,9 MHz est observé. Ce pic est attribué aux atomes ^{27}Al de la zéolithe. Le fait que les pics du ^{29}Si et du ^{27}Al se situent sur la diagonale et qu'il n'y ait aucune contribution transversale comme dans le cas du proton indique que les couplages entre les électrons non appariés et ces deux types d'atomes restent faibles. La contribution transversale des pics centrés à 14,5 MHz dans le quadrant (+,+) indique la présence d'un couplage de type hyperfin ($A_{\text{iso}} < 2\nu$ (^1H)). Ainsi les coordonnées des différents massifs sont observées pour des valeurs de $\nu \pm A/2$. Les principales valeurs du tenseur hyperfin (hf) A (A_{xx} , A_{yy} , A_{zz}) peuvent s'écrire sous la forme ($A_{\text{iso}} - T$, $A_{\text{iso}} - T$, $A_{\text{iso}} + 2T$) où A_{iso} est la constante de couplage hyperfin isotrope et T correspond au tenseur hyperfin anisotrope. La position des pics des différents massifs résultant du couplage avec les protons est principalement liée à la constante A_{iso} . L'étalement des pics provient principalement de la composante anisotrope T . Dans le cas de la Figure 20.2, le couplage résultant de l'interaction avec les protons de la zéolithe $\text{H}_{3,4}\text{ZSM-5}$ et le couplage résultant de l'interaction avec la molécule sont indiscernables et s'englobent mutuellement.

Pour séparer les deux contributions, nous avons préparé un échantillon à partir de $t\text{-Std}_{12}$ et de $\text{H}_{3,4}\text{ZSM-5}$ non deutérée. Il est à noter que nous n'avons observé aucun échange isotopique entre la molécule deutérée et la zéolithe protonée.

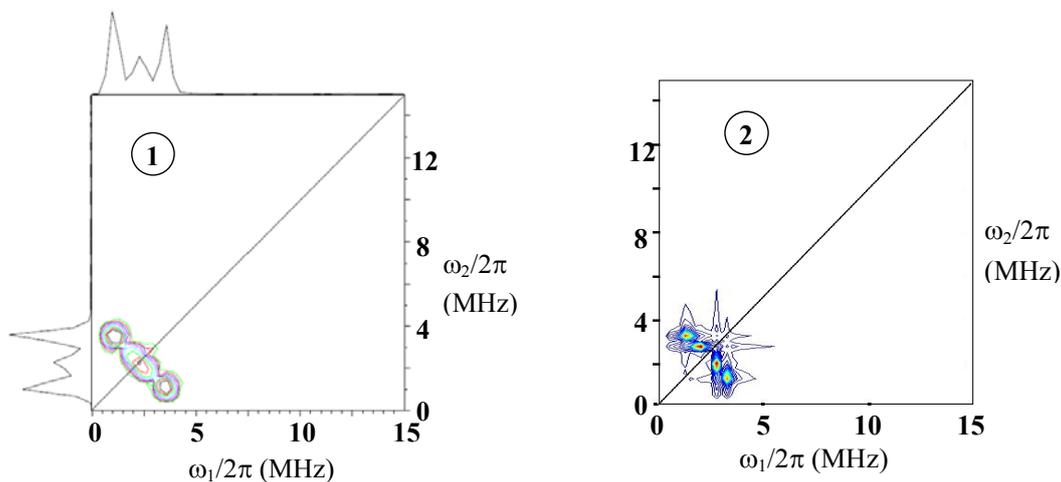


Figure 21 : (1) Spectre expérimental 2D-HYSCORE du $t\text{-Std}_{12}^{+*}@\text{HZSM-5}^*$ à $t = 1$ h enregistré avec la séquence $\pi/2 - \tau - \pi/2 - t_1 - \pi - t_2 - \pi/2$ - écho et (2) Spectre 2D-HYSCORE théorique du $t\text{-Std}_{12}^{+*}@\text{HZSM-5}^*$

La Figure 21.1 présente le spectre 2D-HYSCORE expérimental à température ambiante enregistré 1 heure après la mise en contact du $t\text{-Std}_{12}$ avec $\text{H}_{3,4}\text{ZSM-5}$. Le spectre montre une paire de massifs dont les coordonnées dans le quadrant (+,+) sont (0.65, 3.9 ; 3.9,

0.65 MHz). Ces massifs sont centrés sur la valeur $\nu = 2,2$ MHz qui correspond à la fréquence nucléaire de Larmor du ^2H . Ce signal attribué au radical cation $\text{t-Std}_{12}^{+\bullet}$ montre une valeur de 3,3 MHz pour la composante principale du tenseur de couplage hyperfin isotrope A. La large contribution des ^2H à 2,2 MHz masque une éventuelle contribution du ^{29}Si dont la fréquence nucléaire de résonance est de 2,9 MHz. Ceci est aussi dû à l'abondance naturelle des différents isotopes. La fréquence nucléaire du ^{27}Al n'est pas détectée à température ambiante et nécessiterait une mesure à 4,2K pour être mise en évidence. De plus, aucun couplage centré à $\nu = 14,5$ MHz n'est observé. Cette absence de couplage avec les ^1H s'explique par un très faible taux d'ionisation. En revanche, au bout de 24 heures lorsque le taux d'ionisation spontanée augmente, un couplage avec les protons apparaît (non montré ici). Ce spectre se retrouve légèrement modifié et notamment le couplage avec les ^2H qui est perturbé par l'apparition d'un double quantum dans le quadrant (+,+) qui provient de l'apparition de la paire électron-trou.

Avec la présence des ^2H dont le spin nucléaire $I = 1$, les spectres expérimentaux deviennent plus compliqués et nécessitent une modélisation pour être interprétés. Le calcul des spectres HYSCORE a été réalisé à l'aide du programme Gamma^[32]. La sous-routine a été écrite avec un pulse non sélectif idéal et quatre étapes de « phase cycling » ont été utilisées. Le spectre de poudre a été calculé sur une gamme d'angle θ de $50 \pm 25^\circ$ et l'interaction quadrupolaire pour les ^2H n'a pas été incluse. La simulation du spectre HYSCORE pour le radical cation $\text{t-St}^{+\bullet}$ est basé sur l'Hamiltonien de spin pour un système $S = \pm \frac{1}{2}$ en interaction avec deux noyaux ^2H du $\text{t-Std}_{12}^{+\bullet}$ avec respectivement $A_{\text{iso}} = 1,9$ MHz et 0,85 MHz et une valeur de couplage hyperfin anisotrope de 0,2 MHz. Le spectre résultant de ce calcul (Figure 21.2) comparé au spectre expérimental (Figure 21.1) montre des pics similaires dans le quadrant (+,+).

Le spectre 2D-HYSCORE du même échantillon a été enregistré toujours à température ambiante 2 mois après la mise en contact. Le spectre obtenu est représenté sur la Figure 22.1.

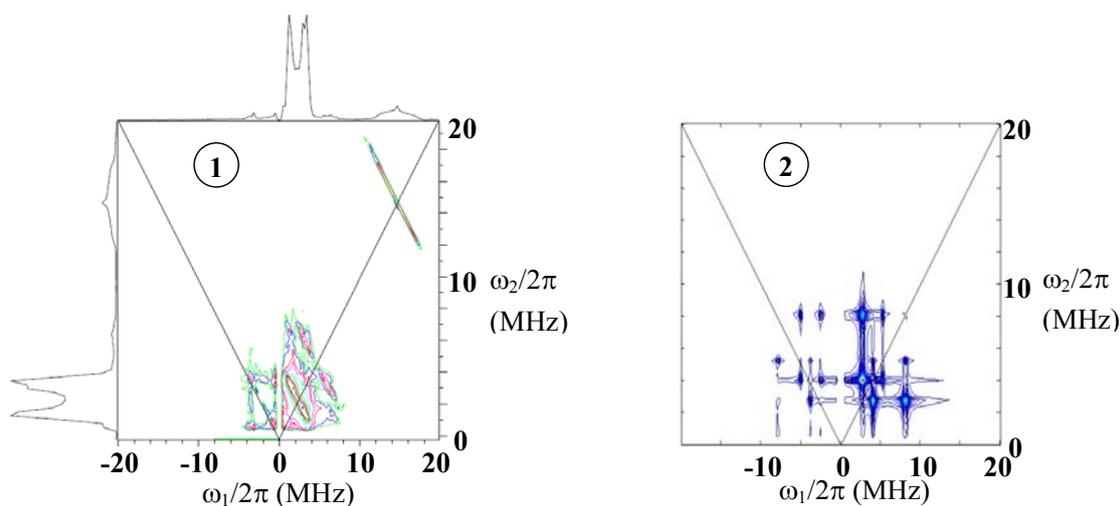


Figure 22 : (1) Spectre expérimental 2D-HYSCORE du $t\text{-Std}_{12}@HZSM\text{-}5^{+\bullet\bullet}$ à $t = 2$ mois enregistré avec la séquence $\pi/2 - \tau - \pi/2 - t_1 - \pi - t_2 - \pi/2 - \text{écho}$ et (2) Spectre 2D-HYSCORE théorique du $t\text{-Std}_{12}@HZSM\text{-}5^{+\bullet\bullet}$

Comme cela a été démontré précédemment par les études UV-visible, Raman et RPE continue, l'échantillon analysé après 2 mois de contact est sous forme d'une paire électron-trou ($t\text{-Std}_{12}@HZSM\text{-}5^{+\bullet\bullet}$). Le spectre 2D-HYSCORE (Figure 22.1) est très différent de celui enregistré après 1 heure (Figure 21.1). Ce spectre montre un massif de deux pics dans le quadrant (+,+) dont les coordonnées sont (12, 18 ; 18, 12 MHz), centré à $\nu = 14,5$ MHz caractéristique du ^1H . De même, le massif résultant du couplage avec les ^2H montre un signal dans les deux quadrants (-,+) et (+,+). De plus, à température ambiante aucun autre signal n'est observé. Contrairement aux travaux déjà réalisés ^[10], il n'y a aucune corrélation entre les deux électrons non appariés. La présence des deux massifs est expliquée par deux contributions différentes dans les interactions dipolaires hyperfines. Premièrement, les deux électrons non appariés à proximité de deux groupements $-\text{Al}(\text{OH})\text{-Si}-$ différents sont couplés avec les ^1H de la zéolithe. Deuxièmement, les deux électrons non appariés sont à proximité de la molécule de $t\text{-Std}_{12}$ adsorbé et interagissent avec les ^2H de la molécule.

Le spectre 2D-HYSCORE du $t\text{-Std}_{12}@HZSM\text{-}5^{+\bullet\bullet}$ a été simulé avec succès avec un tenseur dipolaire hyperfin $T = 1,5$ MHz. Une valeur de 0,5 MHz pour le A_{iso} a été introduite dans le calcul en supposant que la densité électronique est aussi délocalisée sur les noyaux ^2H du $t\text{-Std}_{12}$ (Figure 22.2). Par l'approximation dipolaire, le tenseur T peut s'écrire sous la forme $T = g_e g_n \beta_n \beta_e / r^3$ où r est la distance effective électron-noyau. Ainsi, nous trouvons une distance électron-deutérium de 0,2 nm, distance en accord avec un électron délocalisé sur le groupement $-\text{Al}(\text{OH})\text{-Si}-$ à proximité de la molécule adsorbée.

III.3 Adsorption de *t*-St dans les M-FER ($M = H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$)

Les différentes zéolithes utilisées M-FER ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$) ont été obtenues par échange cationique à partir de la zéolithe échangée par des ions NH_4^+ , tandis que la zéolithe de type acide (H-FER) a été obtenue par calcination à 773K sous O_2 de la Ferrierite échangée par des ions NH_4^+ présentant un rapport Si/Al = 40.

III.3.1 Modélisation des sites d'adsorption du *t*-St dans la H-FER

La modélisation moléculaire de l'adsorption de *t*-St dans le réseau poreux de la H-FER a été réalisée selon la même procédure que celle décrite pour HZSM-5.

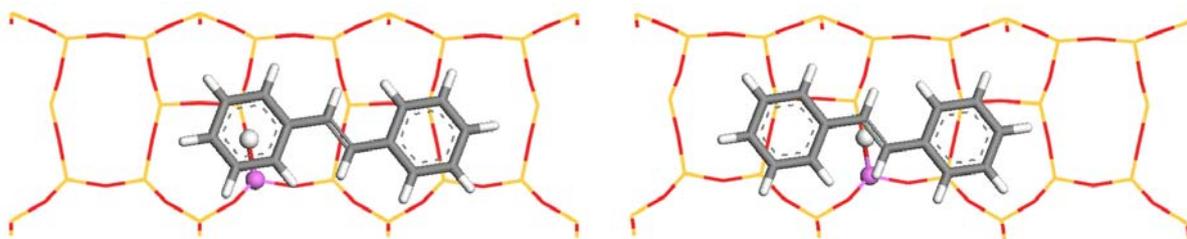


Figure 23 : Représentations des deux sites préférentiels d'adsorption du *t*-St dans la H-FER

La distribution d'énergie en fonction de la position du centre de masse de la molécule résultant de la simulation Monte Carlo indique que la molécule s'adsorbe dans le canal droit de la H-FER à proximité du proton et de l'aluminium. Cependant cette distribution d'énergie nous indique deux minima d'énergie. Le premier minimum correspond au *t*-St coordonné au proton par l'intermédiaire de l'un des deux cycles (Figure 23 gauche). Le deuxième minimum correspond au *t*-St coordonné au proton par l'intermédiaire de la double liaison centrale (Figure 23 droite).

III.3.2 Absorption UV-visible par Réflexion Diffuse

L'adsorption de *t*-St dans les zéolithes non acides M-FER ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$) a été étudiée par les mêmes moyens analytiques. Après le mélange, sous argon et à l'obscurité, de *t*-St solide avec la Rb-FER calcinée à 773 K sous Ar (1 *t*-St/UC), les spectres

UV-visible par Réflexion Diffuse sont enregistrés pendant 48 heures. Une augmentation importante de l'intensité de la bande centrée à 308 nm est observée. Ce comportement est relatif à l'adsorption dans le volume poreux. Après adsorption complète et mise en équilibre, le spectre UV-visible présente des bandes relatives aux transitions électroniques du t-St adsorbé (Figure 24.1).

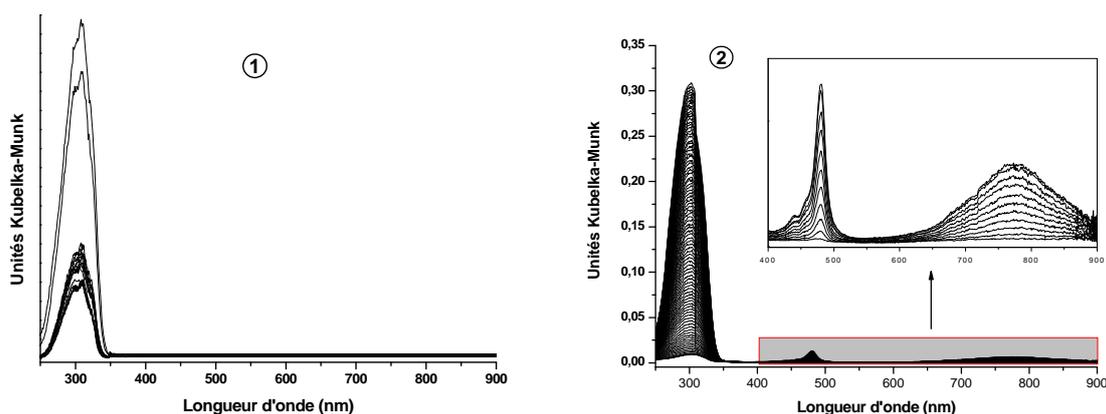


Figure 24 : Evolution des spectres UV-visible enregistrés pendant 48 h après le mélange du t-St avec les microcristaux de (1) Rb-FER et (2) Na-FER

Toutefois, le mélange sous argon et à l'obscurité de t-St solide avec des microcristaux de Li-FER et de Na-FER déshydratés à 773 K provoque l'apparition d'une faible coloration. Les spectres présentent l'apparition de deux bandes à 480 et 780 nm dans le domaine du visible relative à l'apparition du radical cation t-St^{•+} (Figure 24.2).

Ainsi pour M = Li⁺ et Na⁺, nous observons un phénomène supplémentaire d'ionisation spontanée :



Les études de l'adsorption de t-St dans les zéolithes non acides M-FER ont montré que le t-St présente une ionisation spontanée avec un rendement significatif pour certains types de cations extra réseau Li⁺ et Na⁺ (respectivement 10% et 5%). Les effets de confinement dus à la taille plus petite des pores de la FER par rapport à la ZSM-5 impliquent une ionisation spontanée plus facile dans le cas de la FER que dans le cas de la ZSM-5 avec les cations les plus polarisants (Li⁺ et Na⁺).

Le mélange à l'obscurité sous atmosphère inerte des cristaux de la zéolithe préalablement calcinée à 773 K sous Ar avec le t-St finement broyé engendre l'apparition d'une coloration vert pâle, qui s'intensifie avec le temps. La migration inter- et intra-cristalline du t-St a été suivie par spectroscopie UV-visible par réflexion diffuse.

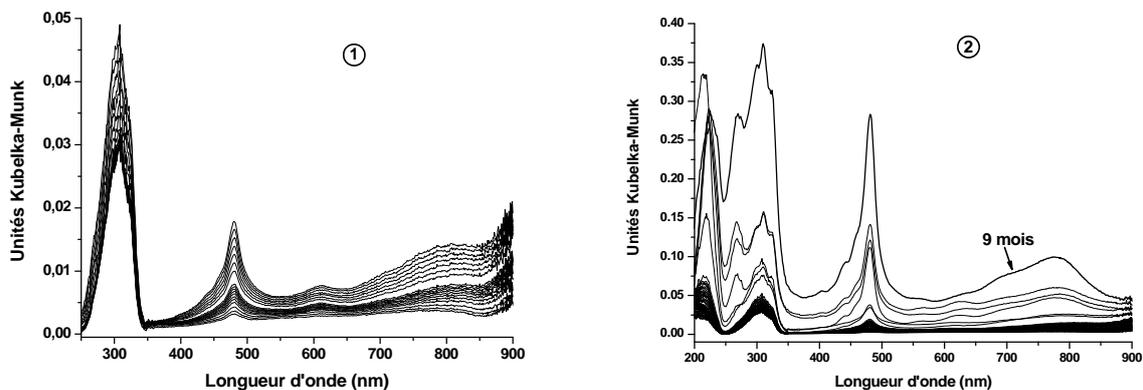


Figure 25 : Spectres UV-visible enregistrés sur 48 heures (1) et sur 9 mois (2) après le mélange du t-St et de H-FER (Si/Al = 40) préalablement calcinée à 773K sous Ar

La Figure 25 rassemble les spectres UV-visible enregistrés sur 48 heures dès la mise en contact du t-St avec la zéolithe H-FER (Si/Al = 40) (Figure 25.1), puis pendant 9 mois (Figure 25.2). Le spectre UV-visible du t-St solide présente une bande importante dans la région 250-350 nm. Après le mélange, de nouvelles bandes sont observées dans le domaine de l'UV à 308 nm et du visible à 480 nm et entre 700 et 850 nm. Avec le temps, un nouveau massif apparaît dans le domaine de l'UV (Figure 25.2). Ce massif centré à 269 nm n'a jamais été observé dans le cas de la ZSM-5. Nous remarquons que les spectres évoluent très lentement et qu'aucune bande supplémentaire n'apparaît avec le temps sur de longues durées.

L'ensemble des spectres a été analysé par une approche multivariée (MCR). Dans un premier temps, la détermination du rang de la matrice résultant de l'ensemble des spectres UV-visible enregistrés permet d'estimer le nombre d'espèces présentes à 3. Le traitement multivarié par une méthode de type MCR permet l'extraction des spectres purs de ces trois espèces. Ces spectres sont représentés sur la Figure 26.

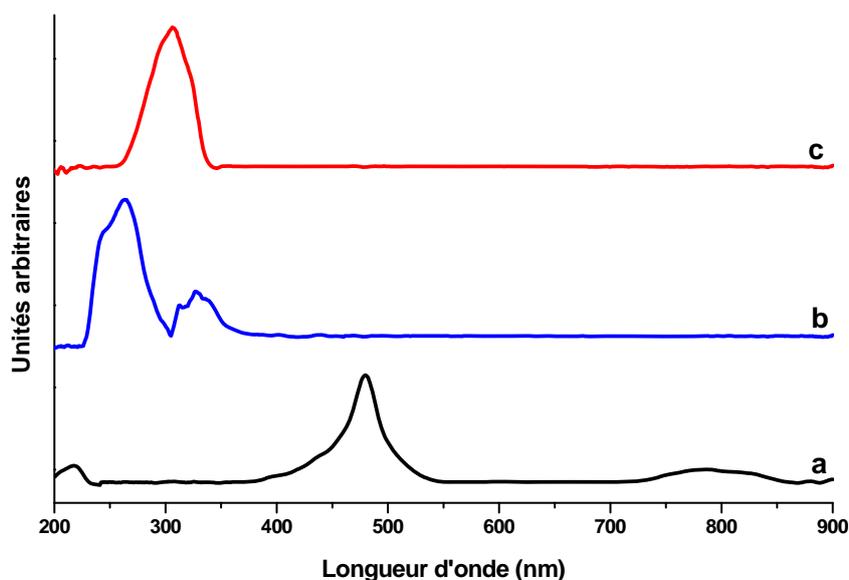


Figure 26 : Spectres d'absorption UV-visible extraits par le traitement multivarié lors de l'adsorption du *t*-St dans la zéolithe H-FER déshydratée sous Argon à 773 K : (a) *t*-St^{+•} adsorbé, (b) *t*-St adsorbé dans le site 1, (c) *t*-St adsorbé dans le site 2

Le spectre de la Figure 26.a est caractérisé par une bande intense centrée à 480 nm et une bande plus large centrée à 775 nm. Ces bandes sont attribuées aux transitions $D_2 \leftarrow D_0$ et $D_1 \leftarrow D_0$ du radical cation *t*-St^{+•} et sont légèrement déplacées par rapport à celles observées en solution^[4] ou dans HZSM-5.

Les deuxième et troisième spectres (Figure 26.b et c) résolus par le traitement multivarié se caractérisent par des bandes d'absorption à 265 et 324 nm pour le spectre b et à 308 nm pour le spectre c. Ces deux spectres sont attribués à l'espèce neutre adsorbée dans deux sites différents de la zéolithe. Ce résultat est en accord avec les calculs réalisés par modélisation Monte Carlo. Les spectres regroupés sur la Figure 25.2 tendent à montrer que l'espèce correspondant au spectre de la Figure 26.b apparaît principalement à la fin du phénomène d'adsorption. Il semble logique d'attribuer ce spectre à l'espèce adsorbée dans le site le plus stable dans lequel la molécule est coordonnée au proton par l'intermédiaire de l'un des cycles aromatiques.

Aucune autre contribution spectrale n'a pu être extraite, en particulier celle d'une possible paire électron-trou. De même, nous n'avons observé aucune preuve du radical anion *t*-St^{•-}, d'isomères, ni de dimères dans les canaux de la zéolithe^[3, 5, 33].

Le radical cation est stabilisé dans les canaux de la H-FER vraisemblablement sous la forme d'une paire radical cation – électron pour des durées très longues (> 9mois). Aucun processus de recombinaison du radical cation directe ou indirecte par formation de paire

électron-trou n'a jusqu'alors été mis en évidence, contrairement à la HZSM-5. Ainsi l'adsorption de t-St dans les canaux de la H-FER peut être résumée par les deux réactions suivantes qui traduisent le phénomène d'ionisation spontanée (Eq 7), l'adsorption et la diffusion du t-St dans les canaux (Eq 8).



III.3.3 Spectroscopie de Diffusion Raman

Les phénomènes d'adsorption et d'ionisation ont été étudiés en spectroscopie de diffusion Raman avec une longueur d'onde excitatrice de 1064 nm. Contrairement au cas précédent, nous n'avons pu étudier les deux phénomènes avec les longueurs d'onde excitatrices à 785 et 632 nm à cause de luminescences parasites trop importantes. Les spectres FT-Raman ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) ont été enregistrés dès la mise en contact du t-St avec la H-FER.

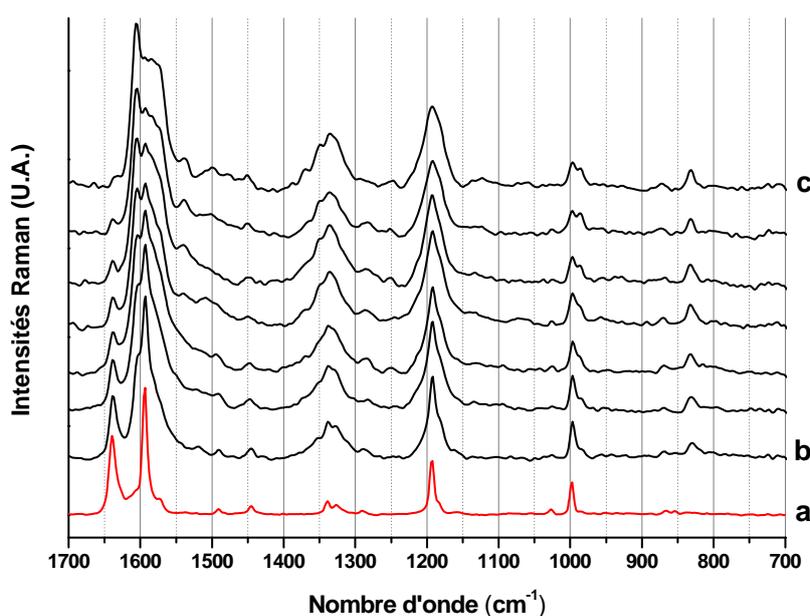


Figure 27 : Spectres Raman ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) enregistrés en fonction du temps après le mélange du t-St avec la zéolithe H-FER préalablement déshydratée sous Ar à 773K : (a) t-St solide, (b) 48h, (c) 9mois

La Figure 27 rassemble les spectres enregistrés pendant 9 mois après le mélange du t-St avec H-FER. Dans les premiers temps, nous observons les pics caractéristiques du t-St neutre dans son état fondamental à 1639, 1591, 1197 et 999 cm^{-1} . Avec le temps, les bandes du composé neutre disparaissent progressivement pour laisser la place à de nouveaux pics. La

disparition quasi complète du pic à 1639 cm^{-1} caractéristique du composé neutre nous indique que nous avons un rendement d'ionisation important.

Le traitement multivariée MCR nous permet d'extraire uniquement deux contributions différentes. Ces extractions ont été validées par la décomposition en valeur singulière de la matrice des spectres nous indiquant la présence de deux espèces seulement.

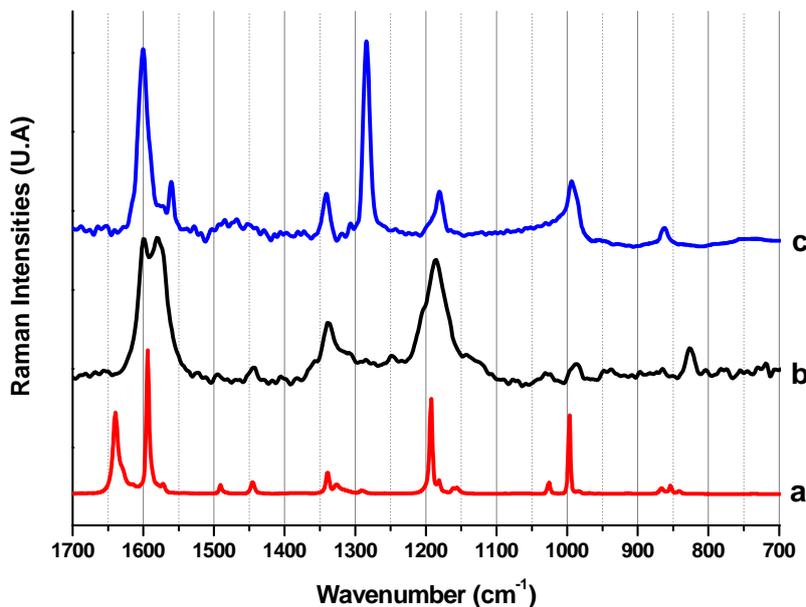


Figure 28 : Spectres extraits par MCR résultant de l'ensemble des spectres Raman ($\lambda = 1064\text{ nm}$) obtenus durant l'adsorption du t-St avec la H-FER : (a) t-St@H-FER , (b) t-St⁺• ($\lambda = 1064\text{ nm}$), (c) t-St⁺• ($\lambda = 488\text{ nm}$)

Le premier spectre (Figure 28.a) est identique au spectre du t-St et est attribué au t-St adsorbé dans son état fondamental. La différenciation des deux sites d'adsorption observés en UV-visible n'est pas possible par cette technique. Le second spectre (Figure 28.b) est attribué au radical cation t-St⁺•. Cette attribution est en accord avec les spectres UV-visible déjà observés et les spectres RPE présentés dans le paragraphe suivant.

Le troisième spectre présenté sur la Figure 28.c a été réalisé en utilisant l'effet Raman de Résonance avec une longueur d'onde excitatrice proche de la transition électronique $D_2 \leftarrow D_0$ du radical cation t-St⁺• ($\lambda = 488\text{ nm}$) par exaltation des vibrations mises en jeu dans la transition électronique choisie. Les spectres Raman de résonance et hors résonance présentent de grandes similitudes notamment à 1601 , 1341 , 1180 et 994 cm^{-1} . En revanche, nous observons de fortes différences en ce qui concerne les intensités relatives de certaines bandes. Ainsi les pics centrés à 1284 cm^{-1} et 1560 cm^{-1} sont très intenses dans le cas d'une excitatrice à 488 nm mais totalement absents pour $\lambda = 1064\text{ nm}$. Ce phénomène est dû à l'effet Raman de résonance.

Le traitement multivarié permet aussi l'extraction des contributions des différentes espèces au sein du milieu.

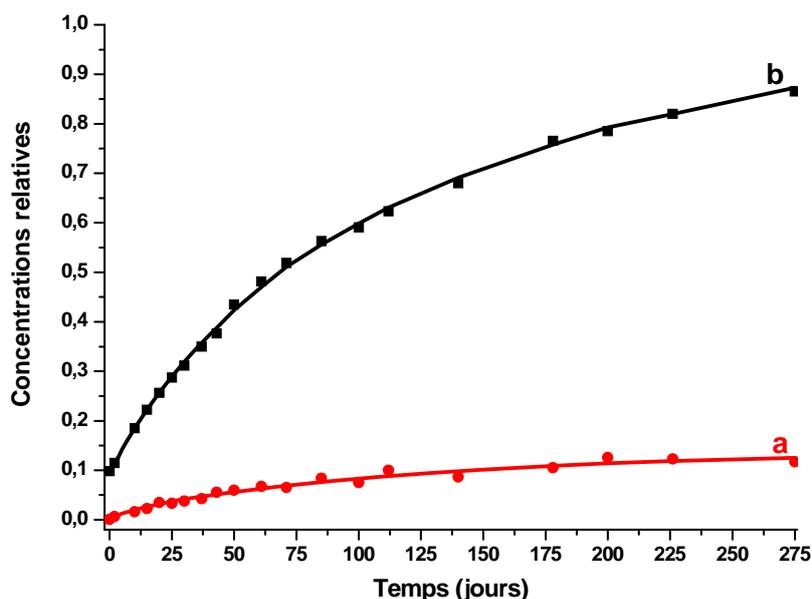


Figure 29 : Concentrations relatives au cours du temps obtenus par la méthode MCR appliqué aux spectres Raman : t-St@H-FER, (b) t-St⁺•@H-FER•

La Figure 29 montre les concentrations relatives en fonction du temps obtenues par MCR pour les deux spectres extraits présentés sur la Figure 28 correspondant au t-St@H-FER (courbe a) et au t-St⁺•@H-FER• (courbe b). Les deux courbes montrent que les phénomènes d'ionisation spontanée et d'adsorption sont deux phénomènes simultanés et compétitifs. Le processus d'ionisation spontanée se poursuit sur environ 9 mois. Pour des temps plus longs (1,5 an), le système semble stabilisé et n'évolue plus. Les courbes de concentrations relatives (Figure 29) et le fait que la bande à 1639 cm⁻¹ caractéristique de la molécule neutre ne soit plus observée au bout de 9 mois témoignent de la prévalence du radical cation et indiquent un taux d'ionisation très important.

III.3.4 Résonance Paramagnétique Electronique en onde continue

Le spectre de la zéolithe seule calcinée à 773 K sous argon ne met en évidence aucune espèce paramagnétique détectable dans les conditions expérimentales utilisées. Le spectre enregistré immédiatement après le mélange mécanique du t-St avec la H-FER préalablement déshydratée montre l'apparition d'un signal RPE (Figure 30).

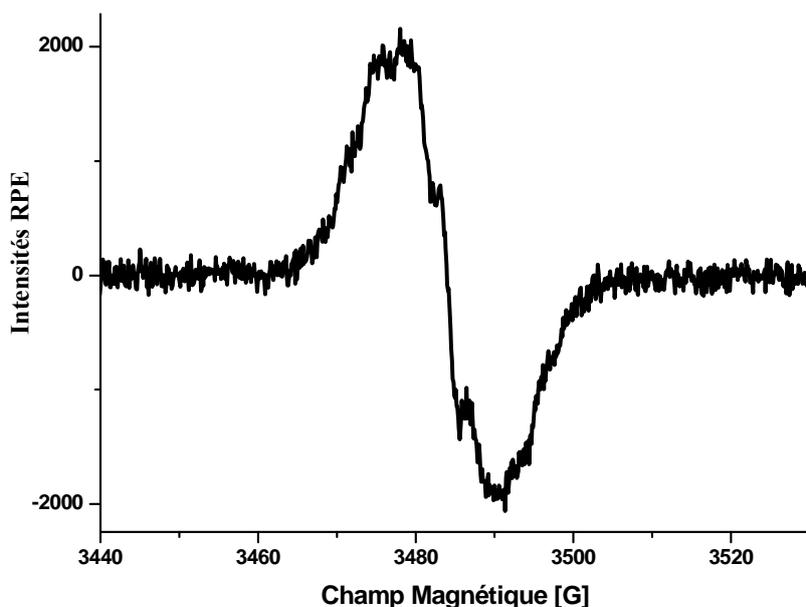


Figure 30 : Spectre RPE cw enregistré 2 mois après la mise en contact du t-St avec la H-FER (Si/Al = 40) préalablement calcinée à 773 K sous argon

Le spectre représenté sur la Figure 30 montre la superposition d'un signal hyperfin et d'un signal plus large dans la région $g = 2$. Le signal hyperfin est attribué à l'interaction hyperfine résultant du radical cation t-St⁺ [29-31] tandis que le signal large est attribué à l'électron éjecté en accord avec les travaux déjà réalisés sur le t-St dans les H_nZSM-5.

La double intégration du signal RPE permet de quantifier la quantité de spins présents au sein du milieu et ainsi de déterminer le rendement d'ionisation spontanée obtenu. Après un mois, le rendement d'ionisation spontanée est de 30% environ, et au bout de 9 mois, le rendement d'ionisation atteint 80%. Cette quantification est en accord avec les spectres UV-visible et Raman déjà observés. Nous avons donc au final au sein de notre milieu, 80% de t-St⁺@H-FER[•] et 20% de t-St@H-FER.

III.3.5 Résonance Paramagnétique Electronique pulsée

La stabilisation du radical cation dans la H-FER permet grâce à la RPE impulsionnelle une étude très précise de la paire radical cation – électron dans son environnement.

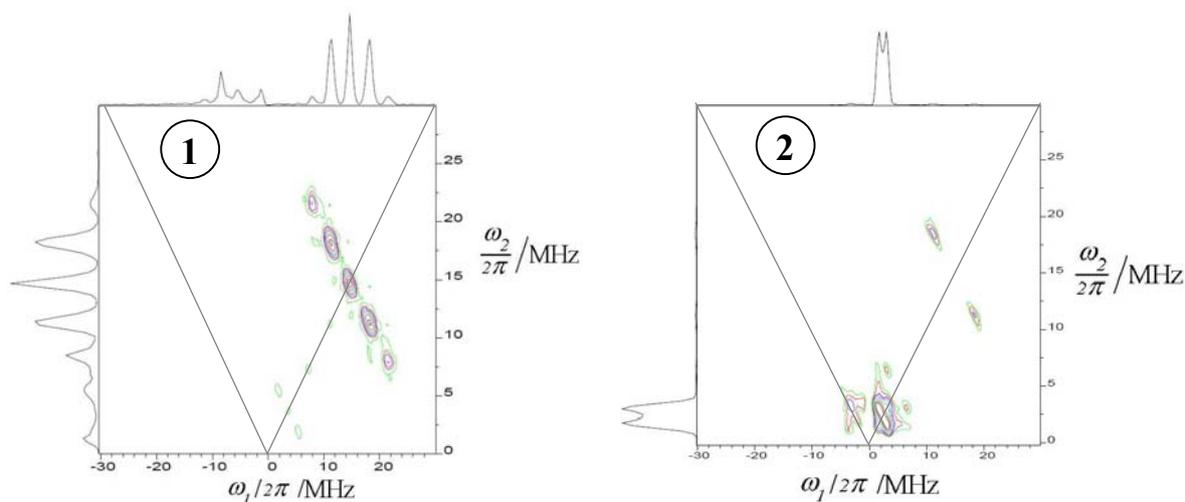


Figure 31 : (1) Spectre 2D-HYSCORE du $t\text{-St}^{\bullet+}@H\text{-FER}^{\bullet}$ à $t = 2$ mois, (2) Spectre 2D-HYSCORE du $t\text{-Std}_{12}^{\bullet+}@H\text{-FER}^{\bullet}$ à $t = 2$ mois

Le spectre 2D-HYSCORE représenté sur la Figure 31.1 montre un important massif transversal centré à $\nu = 14,5$ MHz, fréquence de Larmor caractéristique de ^1H . Ce massif est constitué de cinq pics distincts dont les coordonnées sont [8.5 , 22] ; [11.5 , 18] ; [14.5 , 14.5] ; [18 , 11.5] ; [22 , 8.5] MHz. De plus, nous pouvons observer un massif de pics centré sur $\nu = 3,9$ MHz, fréquence nucléaire de Larmor du ^{27}Al . Ce massif est composé de trois pics, nous indiquant une interaction différente de celle observée pour le radical cation dans le cas de la zéolithe $\text{H}_n\text{ZSM-5}$. L'apparition d'un massif transverse est une conséquence de la grande proximité des porteurs de charge avec les atomes d'aluminium du réseau. Enfin, on ne remarque aucune contribution dans le quadrant $(-,+)$ ce qui indique que les couplages restent des couplages faibles. En comparaison avec le spectre obtenu dans le cas de la $\text{H}_n\text{ZSM-5}$ (Figure 20.1), on peut remarquer que le couplage avec les ^1H est moins bien défini dans le cas de la $\text{H}_n\text{ZSM-5}$ que dans le cas de la H-FER. En revanche, les positions des deux pics sont très proches de celles observées pour la $\text{H}_n\text{ZSM-5}$. Ceci nous indique que nous sommes en présence d'un couplage très semblable. Comme précédemment, nous ne pouvons pas discriminer la contribution des protons du radical cation de la contribution des protons de la zéolithe avec des isotopes en abondance naturelle.

Nous avons utilisé le $t\text{-Std}_{12}$ pour tenter de séparer les deux contributions. Pendant la durée des expériences, nous n'avons observé aucun échange isotopique entre les deutériums de la molécule et les protons de la zéolithe. Le spectre obtenu est représenté sur la Figure 31.2. Nous observons sur ce spectre HYSCORE, deux types de couplages différents. Le premier massif observé est centré sur $\nu = 14,5$ MHz et correspond à un couplage avec les ^1H

de la zéolithe. Le deuxième massif est centré sur $\nu = 2,2$ MHz, qui correspond à la fréquence nucléaire de Larmor du ^2H . Ce couplage résulte de l'interaction de l'électron non apparié du radical cation $t\text{-St}^{\bullet}$ avec les ^2H de la molécule tandis que le couplage avec les ^1H résulte de l'interaction de l'électron éjecté avec les protons de la zéolithe. Nous pouvons observer que dans le cas de la H-FER, un couplage fort dans le quadrant $(-,+)$ est présent. Ce couplage fort résulte de l'effet de confinement de la molécule dans le réseau de la zéolithe et provient de l'interaction des électrons non appariés avec les ^2H de la molécule. Ce couplage n'était pas observé dans le cas de la $\text{H}_n\text{ZSM-5}$, ce qui montre bien l'importance de la taille des canaux zéolithiques sur les interactions entre les électrons non appariés et les différents éléments présents dans la zéolithe. Comme dans le cas de la $\text{H}_n\text{ZSM-5}$, nous n'observons pas les fréquences nucléaires de Larmor du ^{29}Si et du ^{27}Al . Ces deux pics sont probablement masqués par le massif résultant des interactions avec les ^2H .

III.4 Adsorption de t-St dans les M-MOR ($M = \text{H}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$)

Les différentes zéolithes utilisées M-MOR ($M = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) ont été obtenues par échange cationique à partir de la zéolithe échangée par des ions NH_4^+ , tandis que la zéolithe de type acide (H-MOR) a été obtenue par calcination à 773K sous O_2 de la Mordenite échangée par des ions NH_4^+ présentant un rapport $\text{Si}/\text{Al} = 40$.

III.4.1 Modélisation des sites d'adsorption du t-St dans la H-MOR

La modélisation moléculaire de l'adsorption de t-St dans le réseau poreux de la H-MOR a été réalisée selon la même procédure que celle décrite pour HZSM-5. La courbe représentant la distribution des centres de masse de la molécule dans la zéolithe en fonction de l'énergie du système (non représentée ici) indique qu'il n'existe qu'un seul site préférentiel d'adsorption au sein de la zéolithe.

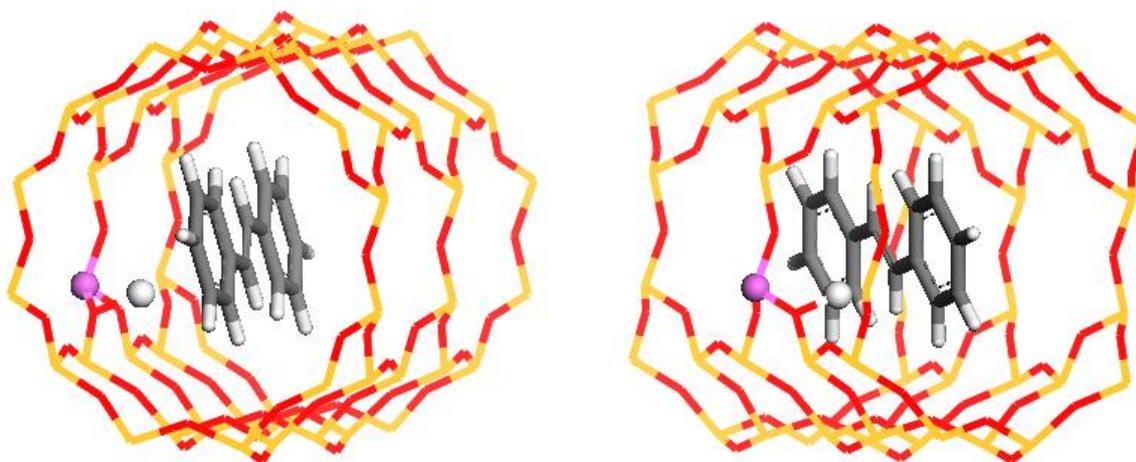


Figure 32 : Représentations du site préférentiel d'adsorption du t-St dans la H-MOR

La Figure 32 représente une vue du principal site d'adsorption du t-St dans la H-MOR. La molécule est en interaction avec le proton. La position ressemble fortement à celle obtenue dans le cas de la HZSM-5.

III.4.2 Absorption UV-visible par Réflexion Diffuse

L'adsorption de t-St a été étudiée dans un premier temps dans les zéolithes non acides M-MOR ($M = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$). Après le mélange, sous argon et à l'obscurité, de t-St solide avec la Cs-MOR calcinée à 773 K sous Ar (1t-St/UC), les spectres UV-visible par Réflexion Diffuse sont enregistrés pendant 48 heures. Une augmentation importante de l'intensité de la bande centrée à 308 nm est observée. Ce comportement est relatif à l'adsorption sur la surface interne du volume poreux. Après adsorption complète et mise en équilibre, le spectre UV-visible présente des bandes relatives aux transitions électroniques du t-St.

Le même phénomène est observé pour les autres zéolithes utilisées. L'adsorption de t-St dans les zéolithes M-MOR ($M = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) s'effectue sans modification chimique et avec une augmentation importante de l'absorption à 308 nm qui témoigne de la diffusion dans les pores.



Les différents échantillons ont aussi été suivis par spectroscopie Raman et résonance paramagnétique électronique (RPE). Les spectres Raman correspondent à t-St adsorbé sans modification notable en fonction du cation. Les spectres RPE enregistrés ne montrent l'apparition d'aucun signal caractéristique d'électrons non appariés.

Immédiatement après le mélange dans les conditions habituelles de t-St avec H-MOR, nous observons l'apparition d'une coloration bleue qui s'intensifie avec le temps. En accord avec cette observation, les spectres montrent l'apparition de bandes dans le domaine du visible.

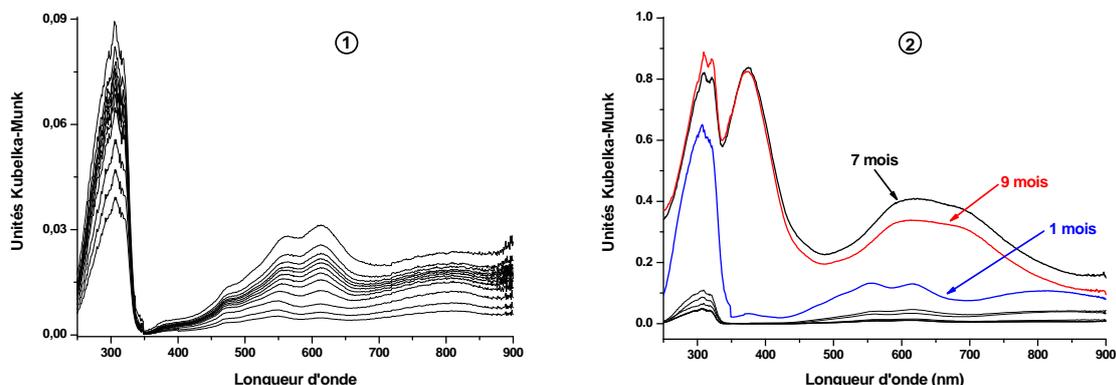


Figure 33 : Spectres UV-visible enregistrés sur 48 heures (1) et sur 9 mois (2) après le mélange du t-St et de H-MOR (Si/Al = 40) préalablement calcinée à 773K sous Ar

La Figure 33 rassemble l'ensemble des spectres UV-visible enregistrés sur 9 mois après la mise en contact du t-St avec H-MOR (Si/Al = 40). Nous observons dès la mise en contact (Figure 33.1) l'apparition de deux massifs distincts l'un dans l'UV et l'autre dans le domaine du visible avec principalement deux bandes centrées à 561 et 615 nm. Ces deux bandes sont probablement corrélées à l'apparition de la paire électron-trou déjà observée dans le cas de la HZSM-5. La présence du radical cation t-St⁺, dont la bande principale est à 475 nm n'est pas observée.

L'évolution des échantillons avec le temps, à l'obscurité et à température ambiante, (Figure 33.2) se traduit par l'intensification des bandes de la paire électron-trou avec un déplacement assez prononcé vers le rouge sur les temps très longs. De plus, au bout de 9 mois une nouvelle bande large apparaît à 380 nm. Cette bande analogue à celle déjà observée dans le cas de la HZSM-5, semble correspondre à un autre type de paire électron-trou (Figure 34.b).

L'application de la décomposition en valeur singulière de la matrice résultant de l'ensemble des spectres UV-visible enregistrés durant l'adsorption du t-St dans la H-MOR a permis de déterminer un rang de 2 pour l'ensemble des données, ce qui signifie qu'il n'y a

que deux espèces adsorbantes indépendantes. Le traitement multivarié par méthode de type MCR a permis d'extraire les spectres isolés de ces deux espèces.

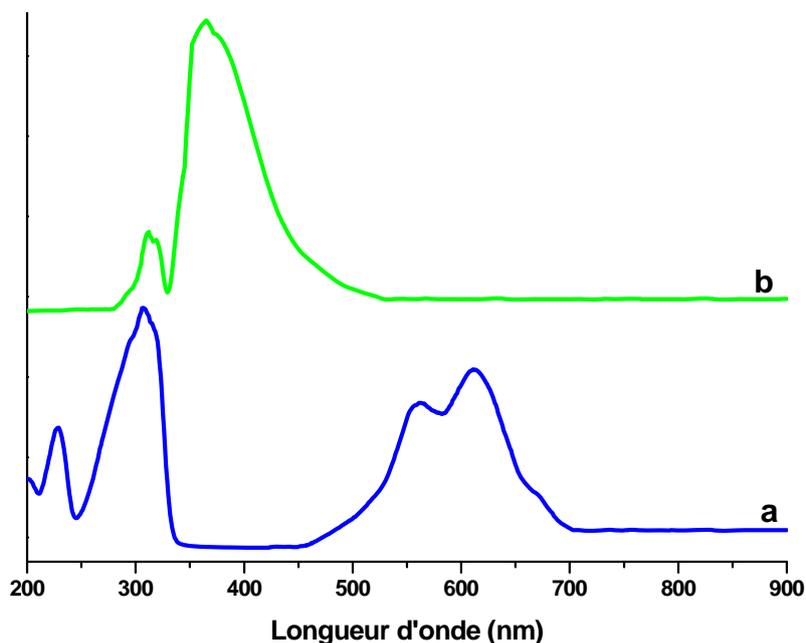


Figure 34 : Spectres d'absorption UV-visible extraits par le traitement multivarié après 9 mois de mise en contact du *t*-St avec la zéolithe H-MOR déshydratée sous Argon à 773 K
(a) paire électron-trou : $t\text{-St}@H\text{-MOR}^{+\bullet\bullet}$, (b) paire électron-trou de type II

La Figure 34 regroupe les spectres des deux espèces extraits par MCR. Le premier spectre (Figure 34.a) montre trois bandes principales centrées à 306, 561 et 615 nm. Ce spectre est très similaire à celui de la paire électron-trou observée dans le cas de la HZSM-5 et présente toujours une structure vibrationnelle dont l'écart entre les différentes bandes est de l'ordre de 1600 cm^{-1} . Toutefois, les intensités relatives des différents massifs sont légèrement différentes de celles observées dans le cas du *t*-St adsorbé dans la HZSM-5.

Le deuxième spectre (Figure 34.b) montre deux bandes centrées à 312 et 364 nm. Ce spectre très similaire à celui observé dans le cas de la HZSM-5 se distingue par des déplacements de bandes et des intensités relatives différentes. Ce spectre est attribué à une bande de transfert de charges correspondant à un autre type de paire électron-trou.

Nous pouvons remarquer que le traitement multivarié n'a pas permis l'extraction des spectres du *t*-St adsorbé ainsi que du radical cation. L'absence du composé neutre témoigne d'un rendement de séparation de charges très important proche de 100%. L'absence du radical cation est à rapprocher de l'apparition très rapide de la paire électron-trou.

III.4.3 Spectroscopie de diffusion Raman

L'adsorption du t-St dans la H-MOR a été suivie par spectroscopie diffusion Raman avec une longueur d'onde excitatrice de 1064 nm.

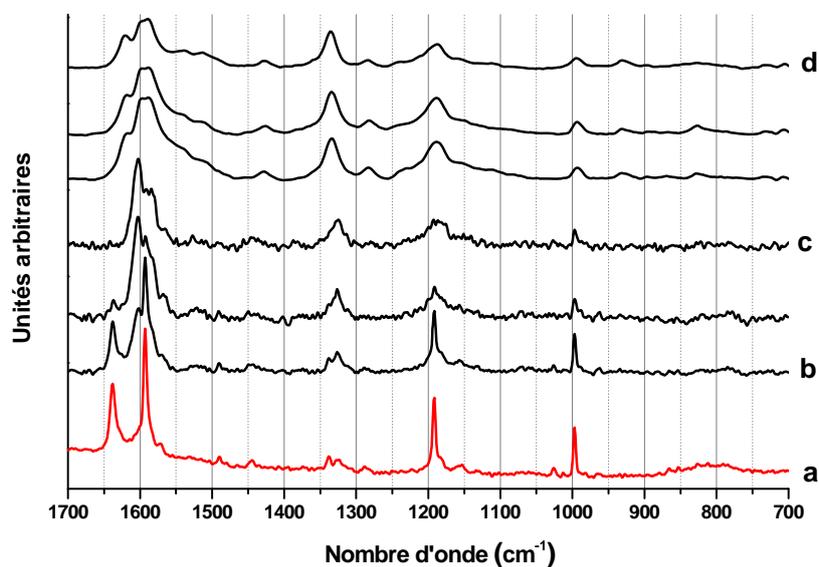


Figure 35 : Spectres Raman ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) enregistrés en fonction du temps après le mélange du t-St avec la zéolithe H-MOR préalablement déshydratée sous Ar à 773K : (a) t-St solide, (b) 48h, (c) 2mois, (d) 9 mois

Le spectre représenté sur la Figure 35.a correspond au spectre du solide t-St avant adsorption dont la raie la plus distinctive est observée à 1639 cm^{-1} . Dès la mise en contact (Figure 35.b), les bandes caractéristiques de t-St diminuent alors que d'autres apparaissent, notamment à 1604 cm^{-1} . Au bout de plusieurs semaines (Figure 35.c), l'extinction de la raie à 1639 cm^{-1} indique que t-St a totalement disparu. Après plusieurs mois (Figure 35.d), le spectre change encore, de nouveaux pics sont observés.

Dans le cadre du traitement de données, nous obtenons un rang de la matrice de l'ensemble des spectres Raman égal à 3. Ceci nous indique donc la présence de trois espèces distinctes au sein du milieu. Le traitement multivarié de type MCR permet l'extraction des trois différents spectres.

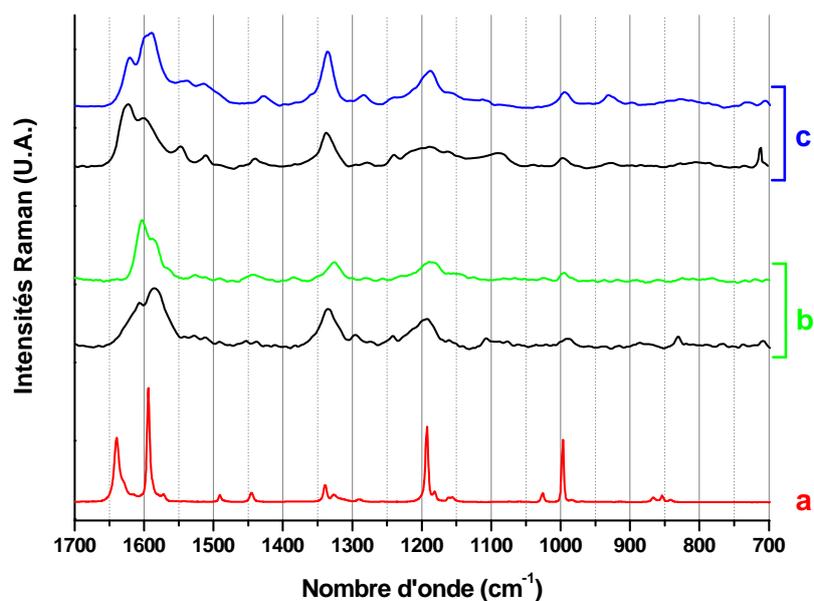


Figure 36 : Spectre extraits par MCR dans le cas du mélange du t-St avec la H-MOR (spectres en couleurs) comparés à ceux obtenus dans la HZSM-5 (spectres noirs) : (a) t-St solide, (b) noir : t-St@H₂ZSM-5^{••}, vert : t-St@H-MOR^{••}, (c) paire électron-trou de type II noir : HZSM-5 et bleu : H-MOR

La Figure 36 regroupe l'ensemble des spectres extraits (spectres en couleurs) ainsi qu'à titre de comparaison les spectres obtenus dans le cas de la HZSM-5 (spectres en noir). Une bonne concordance est observée entre les spectres en termes de nombres d'onde des bandes. En revanche, les bandes se situant dans la région 1600 cm⁻¹ sont caractérisées par des intensités relatives différentes.

L'adsorption du t-St dans la H-MOR engendre l'apparition immédiate et très rapide d'une paire électron-trou stabilisée au sein du réseau de la zéolithe. Le radical cation t-St^{•+} n'est pas observé avec les spectroscopies conventionnelles.

III.4.4 Résonance Paramagnétique Electronique en onde continue

Le spectre de la zéolithe H-MOR seule calcinée à 773 K sous argon ne met en évidence aucun signal RPE dans les conditions expérimentales utilisées.

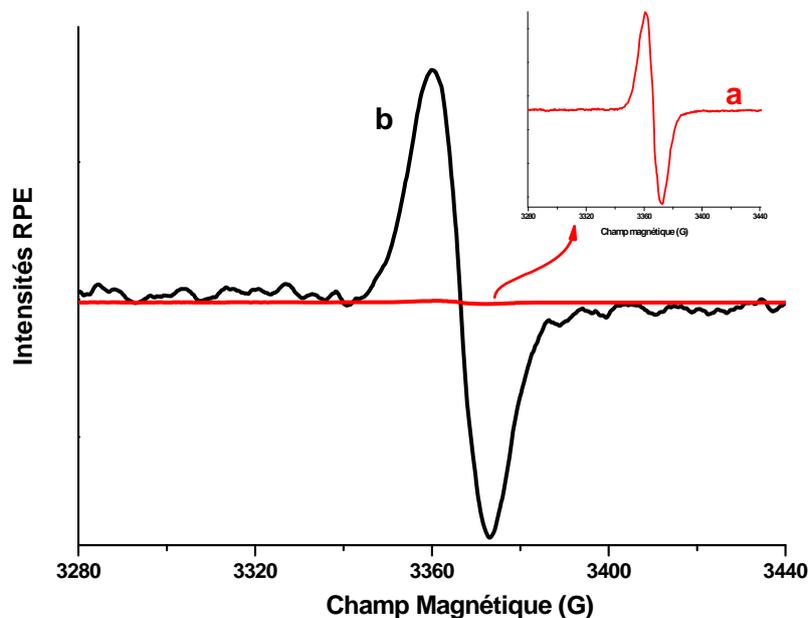


Figure 37 : Spectre RPE cw enregistré après la mise en contact du t-St avec la H-MOR (Si/Al = 40) préalablement calcinée à 773 K sous argon : (a) 1 heure, (b) 2 mois

Le spectre RPE en onde continue enregistré dès la mise en contact du t-St avec la H-MOR (Figure 37.a) montre un signal centré à $g = 2$ sans structure apparente, contrairement au cas de la HZSM-5 et de la H-FER. Avec le temps, le signal augmente rapidement en intensité sans apparition de structure (Figure 37.b). Ce spectre est attribué, d'après les études déjà réalisées avec HZSM-5, à la formation d'une paire électron-trou t-St@H-MOR^{+••}.

La quantification du signal RPE par double intégration du signal en prenant une référence de type nitroxyde permet de déterminer le rendement de séparation de charges. Les calculs d'intégration indiquent une teneur de deux spins par molécule introduite dans le milieu ce qui donne un rendement de séparation de charges proche de 100%. Cette observation est en parfait accord avec la quantification estimée à partir de la spectroscopie Raman.

III.4.5 Résonance Paramagnétique Electronique pulsée

La paire électron-trou créée spontanément durant l'adsorption du t-St dans la H-MOR a été étudiée par RPE impulsionnelle de type HYSCORE avec la séquence impulsionnelle suivante : $\pi/2 - \tau - \pi/2 - t_1 - \pi - t_2 - \pi/2 - \text{écho}$.

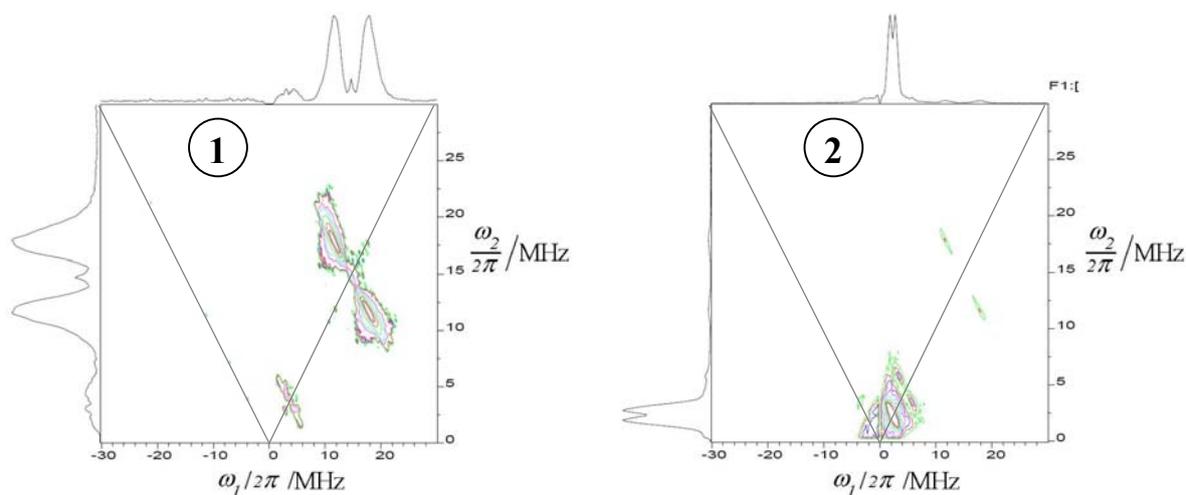


Figure 38 : (1) Spectre 2D-HYSCORE du $t\text{-St}@H\text{-MOR}^{+ \bullet \bullet}$ à $t = 2$ mois,
 (2) Spectre 2D-HYSCORE du $t\text{-Std}_{12}@H\text{-MOR}^{+ \bullet \bullet}$ à $t = 2$ mois

Le spectre 2D-HYSCORE représenté sur la Figure 38.1 montre la présence d'un massif important dans le quadrant (+,+). Ce massif centré à $\nu = 14,5$ MHz possède deux pics principaux dont les coordonnées sont ([12 , 18] ; [18 , 12] MHz). Il s'agit d'une interaction avec des ^1H , mais il est impossible de discerner la contribution des protons de la zéolithe de ceux de la molécule. De plus, nous observons deux autres pics centrés à $\nu = 3,9$ MHz correspondant à ^{27}Al et à $\nu = 2,9$ MHz caractéristique du ^{29}Si . Tout cela indique que les deux électrons non appariés sont en interaction avec les éléments de charpente du réseau (Si et Al). En ce qui concerne les protons, il faut utiliser la molécule totalement deutérée $t\text{-Std}_{12}$ de manière à différencier les deux contributions.

Le spectre résultant de l'adsorption du $t\text{-Std}_{12}$ dans la H-MOR après 2 mois (Figure 38.2) montre deux contributions différentes. La première contribution centrée à $\nu = 14,5$ MHz dont les coordonnées sont ([12 , 18] ; [18 , 12] MHz) témoigne de l'interaction des électrons non appariés avec les protons de la zéolithe. La deuxième contribution centrée à $\nu = 2,2$ MHz correspond à la fréquence nucléaire de Larmor des ^2H . Il est à noter que l'interaction avec les ^2H de la molécule est forte car un couplage attribué au deutérium est observé dans le quadrant (-,+). En revanche, les pics correspondant à ^{27}Al et ^{29}Si sont à présent masqués par la contribution des ^2H . Ce nouveau spectre est en parfait accord avec celui observé dans le cas de la HZSM-5.

III.5 Conclusions

Les résultats de l'étude de l'adsorption du t-St dans les zéolithes à canaux droits FER, ZSM-5 et MOR montrent que la molécule de t-St pénètre dans les canaux de toutes les zéolithes et s'adsorbe totalement sur les parois internes des pores pour des taux d'adsorption n'excédant pas 1 t-St / maille. Les simulations des sites d'adsorption par des calculs Monte Carlo montrent que la molécule s'adsorbe dans la conformation trans avec une interaction forte entre le proton accessible des zéolithes soit par l'intermédiaire de la double liaison centrale soit par un groupement phényl. Le t-St s'adsorbe tel quel dans les zéolithes non acides de type FER, ZSM-5 et MOR avec des vitesses qui augmentent avec l'ouverture des canaux. Dans le cas des zéolithes acides de Brönsted, l'ionisation du t-St ($PI = 7,8$ eV) est constatée dès la mise en contact avec les zéolithes simplement déshydratées sous argon. Cette ionisation spontanée est une propriété intrinsèque du volume poreux et non de la surface externe des cristallites. La force motrice de cette propriété apparaît comme étant le gradient de champ électrostatique apporté par le cation extra réseau. L'acidité de Brönsted vis à vis du t-St apparaît comme un effet secondaire.

Les paires radical cation – électron ont été caractérisées par les spectroscopies UV-visible, Raman avec ou sans effet de résonance et par RPE. L'électron de la paire radical cation – électron apparaît stabilisé par les oxygènes portés par les atomes d'aluminium du réseau de la zéolithe et en interaction également avec les protons de la zéolithe comme le prouvent les résultats de RPE pulsée.

La durée de vie de la paire $t\text{-St}^+ \cdot @ \text{H-FER} \cdot$ dépasse un an par contre elle est beaucoup plus courte dans les zéolithes à canaux plus larges comme HZSM-5 et H-MOR. Il est observé dans ces zéolithes un transfert électronique supplémentaire entre $t\text{-St}^+ \cdot$ et le réseau de la zéolithe qui engendre $t\text{-St} @ \text{HZSM-5}^{+\cdot\cdot}$ et $t\text{-St} @ \text{H-MOR}^{+\cdot\cdot}$ dont les durées de vie sont de l'ordre d'un an. Ces paires de radicaux sont caractérisés par RPE pulsée comme une molécule t-St à proximité d'un électron non apparié stabilisé par les oxygènes portés par un atome d'aluminium du réseau et d'un déficit électronique stabilisé par les oxygènes portés par un autre atome d'aluminium du réseau.

La diffusion du t-St dans les canaux des HZSM-5 et H-MOR est concertée avec la migration des électrons et des trous vers une très lente recombinaison de charges. C'est lors de ce lent processus que des paires électron-trou d'un autre type ont été mis en évidence. Le caractère accepteur d'électrons du radical cation peut s'exprimer par son potentiel

d'oxydoréduction $E_{1/2} = 1,52 \text{ V / ESC}$ qui est plus élevé que celui de l'anthracène ($E_{1/2} = 1,16 \text{ V / ESC}$). Par contre, le caractère accepteur des zéolithes qui peut s'exprimer par la hauteur du niveau de Fermi n'est pas accessible pour une évaluation moins grossière de l'exergonicité du système dans l'expression de la vitesse d'échange électronique de Marcus. De mieux, il n'est pas possible de donner une estimation du coefficient de réorganisation λ qui est un paramètre important de la vitesse d'échange électronique. Toutefois, il est évident que les vitesses d'échange électronique observées sont exceptionnellement lentes avant une recombinaison de charge encore plus lente.

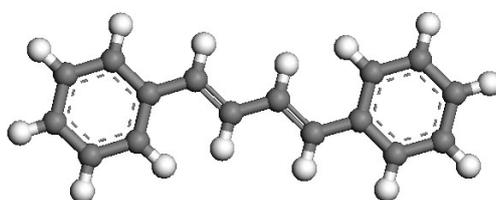
1. D.H. Olson, N. Khosrovani, A.W. Peters, and B.H. Toby, *Journal of Physical Chemistry B*, 2000. **104**(20): p. 4844-4848.
2. T. Majima, M. Fukui, A. Ishida, and S. Takamuku, *Journal of Physical Chemistry*, 1996. **100**(21): p. 8913-19.
3. S. Tojo, K. Morishima, A. Ishida, T. Majima, and S. Takamuku, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1995. **68**(3): p. 958-66.
4. T. Majima, S. Tojo, A. Ishida, and S. Takamuku, *Journal of Physical Chemistry*, 1996. **100**(32): p. 13615-13623.
5. M. Kojima, H. Takeya, Y. Kuriyama, and S. Oishi, *Chemistry Letters*, 1997(10): p. 997-998.
6. I. Gener, A. Moissette, and C. Bremard, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004. **6**(13): p. 3732-3738.
7. I. Gener, A. Moissette, H. Vezin, J. Patarin, and C. Bremard, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2001. **135**(Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century): p. 2272-2279.
8. S. Marquis, A. Moissette, H. Vezin, and C. Bremard, *Comptes Rendus Chimie*, 2005. **8**(3-4): p. 419-440.
9. S. Marquis, A. Moissette, H. Vezin, and C. Bremard, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005. **109**(9): p. 3723-3726.
10. A. Moissette, S. Marquis, D. Cornu, H. Vezin, and C. Bremard, *Journal of the American Chemical Society*, 2005. **127**(44): p. 15417-15428.
11. A. Moissette, H. Vezin, I. Gener, and C. Bremard, *Journal of Physical Chemistry B*, 2003. **107**(34): p. 8935-8945.
12. A. Moissette, H. Vezin, I. Gener, J. Patarin, and C. Bremard, *Angewandte Chemie, International Edition*, 2002. **41**(7): p. 1241-1244.
13. H. Vezin, A. Moissette, and C. Bremard, *Angewandte Chemie, International Edition*, 2003. **42**(45): p. 5587-5591.
14. H. Vezin, A. Moissette, M. Hureau, and C. Bremard, *ChemPhysChem*, 2006. **7**(12): p. 2474-2477.
15. O.V. Dolgova, N.Y. Vasil'eva, and I.V. Sokolova, *Optics and Spectroscopy (Translation of Optika i Spektroskopiya)*, 2002. **93**(1): p. 19-26.
16. P.H. Lakshminarasimhan, R.B. Sunoj, S. Karthikeyan, J. Chandrasekhar, L.J. Johnston, and V. Ramamurthy, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 2002. **153**(1-3): p. 41-53.

17. J.D. Leonard, Jr. and T.L. Gustafson, *Journal of Molecular Structure*, 1996. **379**: p. 109-120.
18. H. Takeya, Y. Kuriyama, and M. Kojima, *Tetrahedron Letters*, 1998. **39**(33): p. 5967-5970.
19. L.K. Stultz, R.A. Binstead, M.S. Reynolds, and T.J. Meyer, *Journal of the American Chemical Society*, 1995. **117**(9): p. 2520-32.
20. M. Selvaraj, K.S. Seshadri, A. Pandurangan, and T.G. Lee, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005. **79**(1-3): p. 261-268.
21. P. Lignier, F. Morfin, L. Piccolo, J.-L. Rousset, and V. Caps, *Catalysis Today*, 2007. **122**(3-4): p. 284-291.
22. C.-H. Tung, H. Wang, and Y.-M. Ying, *Journal of the American Chemical Society*, 1998. **120**(21): p. 5179-5186.
23. S.U. Pedersen, T. Bo Christensen, T. Thomasen, and K. Daasbjerg, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1998. **454**(1-2): p. 123-143.
24. G. Baranovic, Z. Meic, H. Guesten, J. Mink, and G. Keresztury, *Journal of Physical Chemistry*, 1990. **94**(7): p. 2833-43.
25. W. Hub, U. Klueter, S. Schneider, and F. Doerr, *Journal of Physical Chemistry*, 1984. **88**(11): p. 2308-15.
26. S. Schneider, C. Scharnagl, R. Bug, G. Baranovic, and Z. Meic, *Journal of Physical Chemistry*, 1992. **96**(24): p. 9748-59.
27. Y. Kuriyama and S. Oishi, *Chemistry Letters*, 1995(2): p. 149-50.
28. F. Negri and G. Orlandi, *Journal of Molecular Structure*, 2000. **521**: p. 197-209.
29. V. Ramamurthy, J.V. Caspar, and D.R. Corbin, *Journal of the American Chemical Society*, 1991. **113**(2): p. 594-600.
30. M. Bonora, M. Brustolon, L. Storaro, M. Casagrande, D. Biglino, Y. Itagaki, U. Segre, and M. Lenarda, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2000. **2**(20): p. 4823-4828.
31. J.L. Courtneidge, A.G. Davies, and P.S. Gregory, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2: Physical Organic Chemistry (1972-1999)*, 1987(10): p. 1527-32.
32. S.A. Smith, T.O. Levante, B.H. Meier, and R.R. Ernst, *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, 1994. **106**(1): p. 75-105.
33. J. Oberle, E. Abraham, A. Ivanov, G. Jonusauskas, and C. Rulliere, *Journal of Physical Chemistry*, 1996. **100**(24): p. 10179-10186.

Chapitre IV : Adsorption du 1,4-Diphényl-1,3-butadiène dans les zéolithes	152
<i>IV.1 Adsorption du DPB dans les zéolithes non acides de type M_nZSM-5 ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$; $n = 6,6 ; 3,4$)</i>	<i>152</i>
IV.1.1 Modélisation des sites d'adsorption	152
IV.1.2 Absorption UV-Visible par réflexion diffuse	153
IV.1.3 Spectroscopie de diffusion Raman	157
<i>IV.2 Adsorption du DPB dans les zéolithes acides de type H_nZSM-5 ($n = 6,6 ; 3,4$ et 2)</i>	<i>158</i>
IV.2.1 Modélisation des sites d'adsorption	158
IV.2.2 Absorption UV-Visible par réflexion diffuse	159
IV.2.3 Spectroscopie de diffusion Raman	162
IV.2.4 Résonance Paramagnétique Electronique	165
<i>IV.3 Adsorption du DPB dans la H-FER</i>	<i>172</i>
IV.3.1 Modélisation des sites d'adsorption	172
IV.3.2 Absorption UV-Visible par réflexion diffuse	172
IV.3.3 Spectroscopie de diffusion Raman	175
IV.3.4 Résonance Paramagnétique Electronique	176
<i>IV.4 Adsorption du DPB dans la H-MOR</i>	<i>178</i>
IV.4.1 Modélisation des sites d'adsorption	178
IV.4.2 Absorption UV-Visible par réflexion diffuse	179
IV.4.3 Spectroscopie de diffusion Raman	182
IV.4.4 Résonance Paramagnétique Electronique	183
<i>IV.5 Conclusions</i>	<i>185</i>

Chapitre IV : Adsorption du 1,4-Diphényl-1,3-butadiène dans les zéolithes

Nous présentons dans ce chapitre les résultats des mesures spectroscopiques après la mise en contact des mêmes zéolithes à canaux déshydratées avec des cristaux de diphényl-butadiène (DPB). Le DPB qui appartient comme le t-St à la famille des diphényl-polyènes (DPP) est constitué par deux cycles benzéniques reliés entre eux par une chaîne de deux doubles liaisons conjuguées.



trans,trans-1,4 Diphényl-1,3-butadiène

IV.1 Adsorption du DPB dans les zéolithes non acides de type M_n ZSM-5 ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$; $n = 6,6 ; 3,4$)

IV.1.1 Modélisation des sites d'adsorption

Les simulations par la méthode Monte Carlo, de l'adsorption du DPB dans M_n ZSM-5 ($M = Na^+, Cs^+$), au taux de 1 DPB pour 3 unités cellulaires sont représentatives des adsorptions de DPB dans les zéolithes M_n ZSM-5 ($n = 3,4 ; 6,6 ; M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$). Ces simulations ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment. A partir des dernières positions calculées pour la zéolithe $Na_{5,8}$ ZSM-5 par la méthode Monte Carlo, la procédure de minimalisation d'énergie, en laissant relaxer le cation extra réseau et la molécule DPB, aboutit à des représentations du site d'adsorption préférentiel illustrées par la Figure 1.

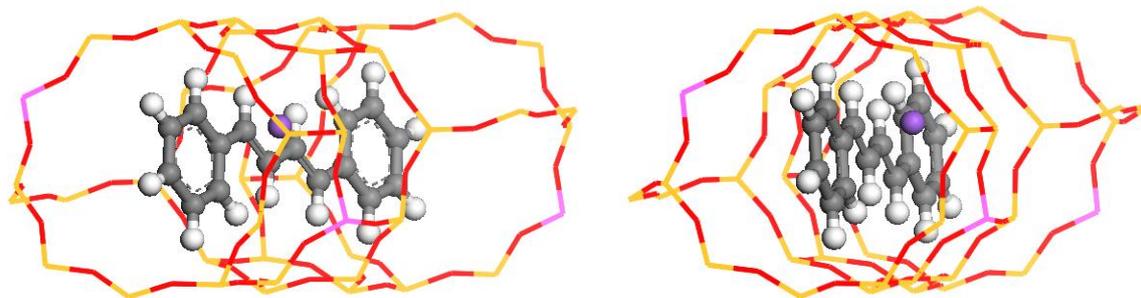
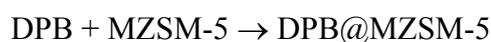


Figure 1 : Représentations du site d'adsorption préférentiel du DPB dans la $Na_{5,8}ZSM-5$

La molécule s'adsorbe dans le canal droit à proximité de l'intersection avec le canal sinusoïdal. Les résultats de la simulation indiquent que l'interaction entre le DPB et les cations extra réseau (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) a lieu par l'intermédiaire du cycle aromatique.

IV.1.2 Absorption UV-Visible par réflexion diffuse

Le mélange sous argon et à l'obscurité du DPB solide avec des microcristaux de M_nZSM-5 ($M = Na^+$, K^+ , Rb^+ , Cs^+ et $n = 3,4 ; 6,6$) déshydratée à 773 K suivi par spectroscopie UV-Visible montre l'apparition et la croissance intense de bandes entre 290 et 360 nm. Le spectre présenté sur la Figure 2 obtenu pour $K_{6,6}ZSM-5$ est représentatif des spectres enregistrés pour l'ensemble des échantillons M_nZSM-5 ($M = Na^+$, K^+ , Rb^+ , Cs^+ et $n = 3,4 ; 6,6$). Ces spectres mettent en évidence le processus d'adsorption et de diffusion du DPB dans le volume poreux de la zéolithe selon la réaction (Eq 1) :



Eq 1

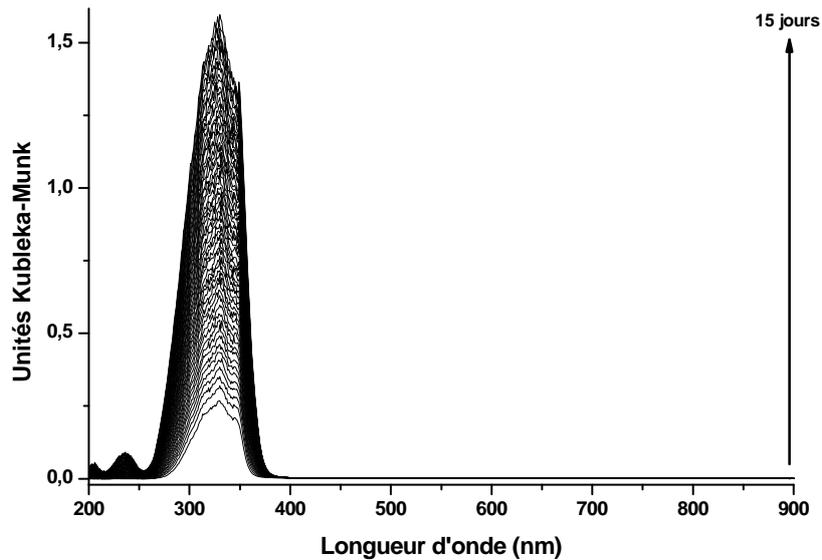


Figure 2 : Evolution des spectres UV-visible enregistrés sur 15 jours après le mélange du DPB et de $K_{6,6}ZSM-5$ préalablement calcinée à 773K sous Ar

En revanche, le mélange sous argon et à l'obscurité de DPB solide avec des microcristaux de Li_nZSM-5 ($n=3,4;6,6$) déshydratée à 773 K provoque l'apparition d'une faible coloration rose. Le processus d'adsorption suivi par absorption UV-Visible pendant 40 jours après la mise en contact montre l'apparition de nouvelles bandes entre 400 et 900 nm en complément de la bande centrée à 330 nm.

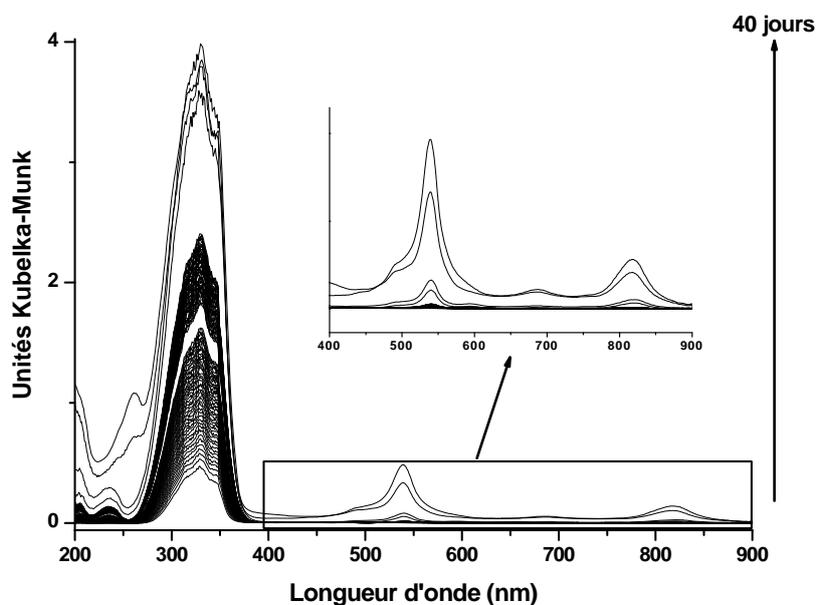


Figure 3: Evolution des spectres UV-visible enregistrés sur 40 jours après le mélange du DPB et de $Li_{6,6}ZSM-5$ préalablement calcinée à 773K sous Ar

Afin d'identifier les différentes espèces formées, l'ensemble des spectres a été analysé par un traitement multivarié (MCR). Le calcul préliminaire du rang par décomposition en valeur singulière de la matrice résultant de l'ensemble des spectres enregistrés indique la présence de deux espèces absorbantes au sein du mélange. Le traitement multivarié par une méthode de type MCR donne accès aux spectres des deux espèces.

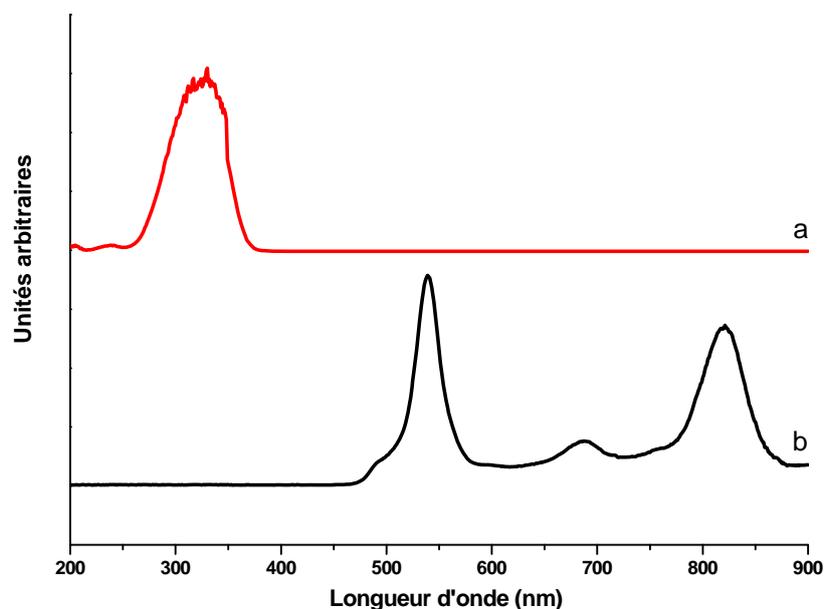


Figure 4 : Spectres d'absorption UV-visible extraits par le traitement multivarié lors de l'adsorption du DPB dans la zéolithe Li_nZSM-5 ($n=6,6$ et $3,4$) déshydratée sous Argon à 773 K, (a) DPB adsorbé, (b) $DPB^{+\bullet}$ adsorbé

Le premier spectre extrait (Figure 4.a) montre une bande intense d'absorption centrée à 330 nm. Ce spectre est attribué à la molécule de DPB adsorbée au sein du réseau de la zéolithe. Ce spectre ne présente pas de structure vibrationnelle, contrairement à ce qui est observée en solution .

Le deuxième spectre extrait attribué au radical cation $DPB^{+\bullet}$ (Figure 4.b) possède trois maxima distincts, centrés à 539, 688 et 821 nm. Ce spectre est en très bon accord avec le spectre du radical cation observé en solution ^[1, 2], dans des matrices de fréon ^[3], adsorbé sur de l'aluminium ^[4] et adsorbé dans des zéolithes de type ZSM-5 ^[5].

Le mélange sous argon et à l'obscurité du DPB solide (1 DPB/UC) avec des microcristaux de zéolithes $M_{3,4}ZSM-5$ échangées par des cations alcalino-terreux $M = Mg^{2+}$, Ca^{2+} et Ba^{2+} , conduit dans chaque cas à l'apparition d'une coloration rose pâle de

l'échantillon. Les évolutions des spectres d'absorption UV-visible enregistrés après la mise en contact sont exposées sur la Figure 5 pour $Mg_{3,3}ZSM-5$.

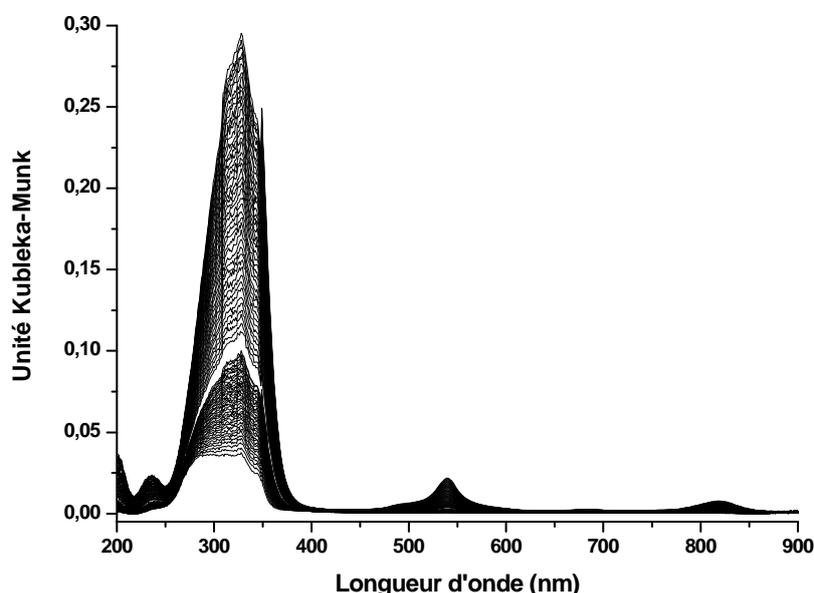


Figure 5 : Evolution des spectres UV-visible enregistrés sur 15 jours après le mélange du DPB et de $Mg_{3,4}ZSM-5$ préalablement calcinée à 773K sous Ar

Les caractéristiques spectrales de $DPB^{+\bullet}$ sont détectées pour toutes les zéolithes échangées avec les cations alcalino-terreux pendant l'adsorption du DPB à température ambiante et à l'obscurité.

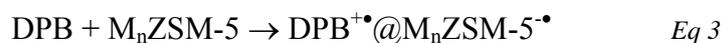
Afin d'évaluer l'effet de la nature du cation sur le processus d'ionisation spontanée, le taux d'ionisation a été estimé pour chacun des échantillons par l'intensité de la bande à 539 nm du radical cation $DPB^{+\bullet}$. A partir de ces mesures, il est établi que l'ionisation spontanée évolue selon $Li^+ \sim Mg^{2+} > Ca^{2+} > Ba^{2+}$.

En résumé, l'adsorption du DPB dans les zéolithes Li_nZSM-5 ($n= 3,4 ; 6,6$) et $M_{3,4}ZSM-5$ ($M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}$) s'effectue selon deux processus :

- diffusion et adsorption de la molécule au sein du réseau poreux de la zéolithe



- ionisation spontanée et formation du radical cation



IV.1.3 Spectroscopie de diffusion Raman

Les mélanges des zéolithes M_n ZSM-5 avec le DPB ont été analysés par spectrométrie FT-Raman ($\lambda = 1064$ nm) depuis la mise en contact jusqu'à la stabilisation de la molécule au sein du réseau poreux. Durant l'adsorption, il n'apparaît aucune différence notable entre le spectre du solide et la molécule adsorbée.

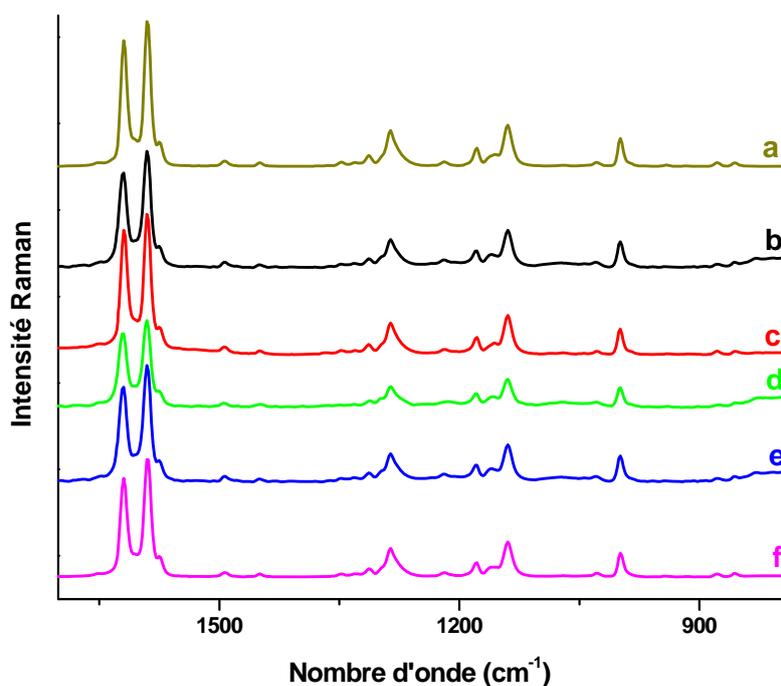


Figure 6 : Spectres FT-Raman ($\lambda = 1064$ nm) enregistrés après un long temps de contact entre le DPB solide et les zéolithes $M_{6,6}$ ZSM-5 : (a) DPB solide, (b) DPB@ $L i_{6,6}$ ZSM-5, (c) DPB@ $Na_{6,6}$ ZSM-5, (d) DPB@ $K_{6,6}$ ZSM-5, (e) DPB@ $Rb_{6,6}$ ZSM-5, (f) DPB@ $CS_{6,6}$ ZSM-5

La Figure 6 montre les spectres obtenus après l'adsorption du DPB dans les différentes zéolithes ZSM-5. Malgré l'apparition en spectroscopie UV-Visible des caractéristiques spectrales du radical cation DPB^{•+}, nous n'observons aucune modification des spectres Raman correspondants. La faible proportion de radical cation ne perturbe pas les spectres Raman des molécules de DPB adsorbées hors conditions de résonance.

Les propriétés spectroscopiques en diffusion Raman de DPB sont bien connues^[6]. La molécule isolée appartient au groupe de symétrie C_{2h} et 84 modes fondamentaux de vibration interne sont attendus, répartis selon : $\Gamma = 28A_g(R) + 13B_g(R) + 14A_u(IR) + 28B_u(IR)$. De ces modes de vibrations, les modes A_g et B_u sont dans le plan de la molécule tandis que les modes B_g et A_u sont hors du plan de symétrie de la molécule. Les raies observées sur la Figure 6 proviennent toutes des modes vibrations dans le plan de la molécule de type A_g ^[7]. Les

vibrations de type B_g sont, dans le cas du DPB, des vibrations présentant des raies dont le nombre d'onde est inférieur à 1000 cm^{-1} . Or les vibrations subissant les plus grandes modifications dues à la présence du cation extra réseau sont les vibrations hors plan. Ceci explique le peu de modifications des spectres Raman en présence des cations extra réseau.

IV.2 Adsorption du DPB dans les zéolithes acides de type $H_n\text{ZSM-5}$ ($n = 6,6 ; 3,4$ et 2)

L'adsorption du DPB dans la $H_n\text{ZSM-5}$ ($n = 6,6 ; 3,4$ et 2) a été suivie par différentes techniques spectroscopiques. Dans un première partie, sont présentés les résultats obtenus par modélisation moléculaire, permettant de mettre en évidence les sites d'adsorption préférentiels du DPB dans les canaux de la ZSM-5. Ensuite sont exposés les résultats obtenus par les spectroscopies d'absorption UV-Visible par réflexion diffuse et de diffusion Raman. Enfin, la dernière partie est consacrée aux études réalisées par RPE continue et pulsée.

IV.2.1 Modélisation des sites d'adsorption

La modélisation moléculaire de l'adsorption du DPB dans le réseau poreux de la $H\text{ZSM-5}$ a été réalisée selon la même procédure que celle décrite dans les chapitres précédents. Nous avons réalisé l'adsorption pour un taux de chargement de 1 molécule de DPB pour 3 mailles élémentaires de la zéolithe. La zéolithe utilisée est une zéolithe de type $H_{6,6}\text{ZSM-5}$ dérivée de la structure de la zéolithe $\text{Cs}_{6,6}\text{ZSM-5}$ Pnma déterminée par Mentzen et al. ^[8]. La simulation de l'adsorption par la méthode Monte Carlo est suivie d'une optimisation de géométrie par minimalisation d'énergie.

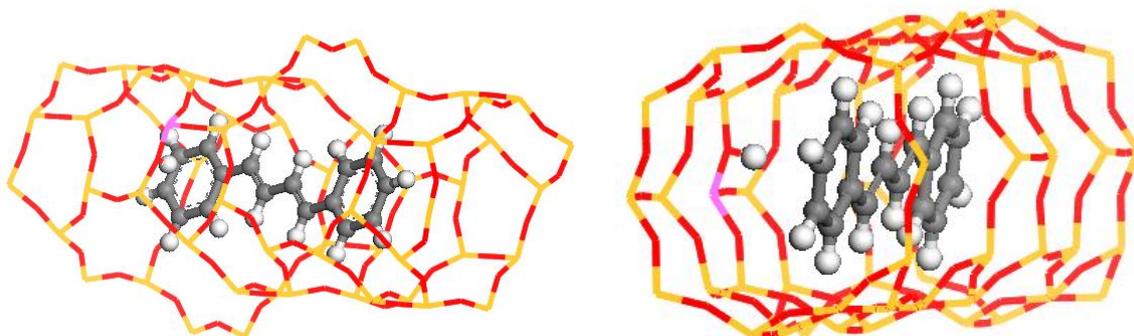


Figure 7 : Représentations du site d'adsorption du DPB dans la $H_{6,6}\text{ZSM-5}$

Le calcul indique qu'il n'existe qu'un seul site préférentiel dans lequel la molécule est stabilisée en interaction avec le proton de la zéolithe. La molécule est située dans le canal droit le long de l'axe b à l'intersection avec le canal sinusoïdal.

IV.2.2 Absorption UV-Visible par réflexion diffuse

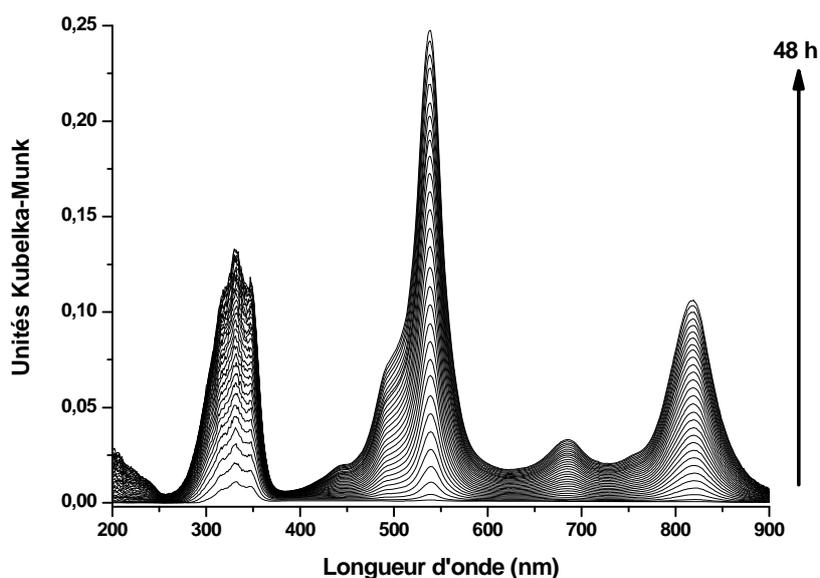


Figure 8 : Evolution des spectres UV-visible enregistrés sur 48 h après le mélange du DPB et de $H_{6,6}ZSM-5$ préalablement calcinée à 773K sous Ar

La Figure 8 montre l'évolution des spectres enregistrés à température ambiante sur 48 heures après le mélange du DPB avec la zéolithe $H_{6,6}ZSM-5$ préalablement calcinée à 773K sous Ar. Immédiatement après le mélange, il apparaît une coloration rose légère qui s'intensifie avec le temps. En accord avec ces observations les spectres UV-visible montrent l'apparition de nouvelles bandes d'absorption intenses dans le domaine du visible et de l'UV.

Le traitement de l'ensemble des spectres enregistrés pendant 15 jours par une approche multivariée de type MCR conduit à l'extraction de 2 spectres. Ce résultat est en accord avec le calcul du rang de la matrice. Les spectres extraits, identiques à ceux présentés dans la Figure 4, correspondent au radical cation $DPB^{+\bullet}$ et à DPB adsorbé.

A partir du 15^{ème} jour après le mélange de DPB et de H_{6,6}ZSM-5 (30^{ème} pour H_{3,4}ZSM-5), une modification de l'allure générale du spectre est observée comme le montre la Figure 9 qui présente l'évolution des spectres entre le 16^{ème} et le 122^{ème} jour.

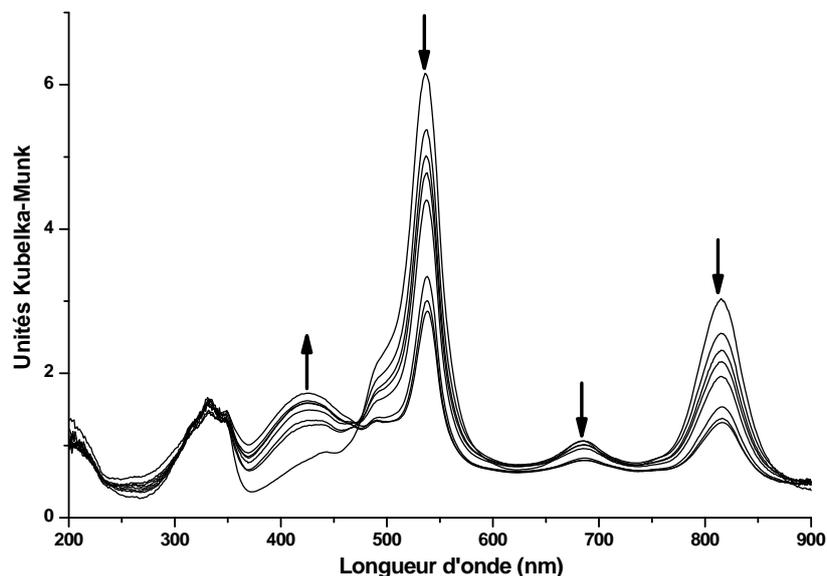


Figure 9 : Evolution des spectres UV-visible enregistrés entre le 16^{ème} et le 122^{ème} jour après le mélange du DPB et de H_{6,6}ZSM-5 préalablement calcinée à 773K sous Ar

La signature spectrale du radical cation entre 450 et 900 nm diminue au profit d'une nouvelle bande centrée à 425 nm alors que la bande observée entre 290 et 360 nm n'évolue plus. La présence d'un point isobestique à 470 nm semble indiquer que l'espèce relative à la bande à 425 nm est corrélée à la disparition du radical cation. Le maximum d'intensité de cette bande est atteint après 100 jours, tandis que le radical cation continue à décroître régulièrement.

L'évolution des échantillons a été suivie sur une période globale de 400 jours et les spectres enregistrés entre le 122^{ème} et le 400^{ème} jour sont présentés sur la Figure 10.

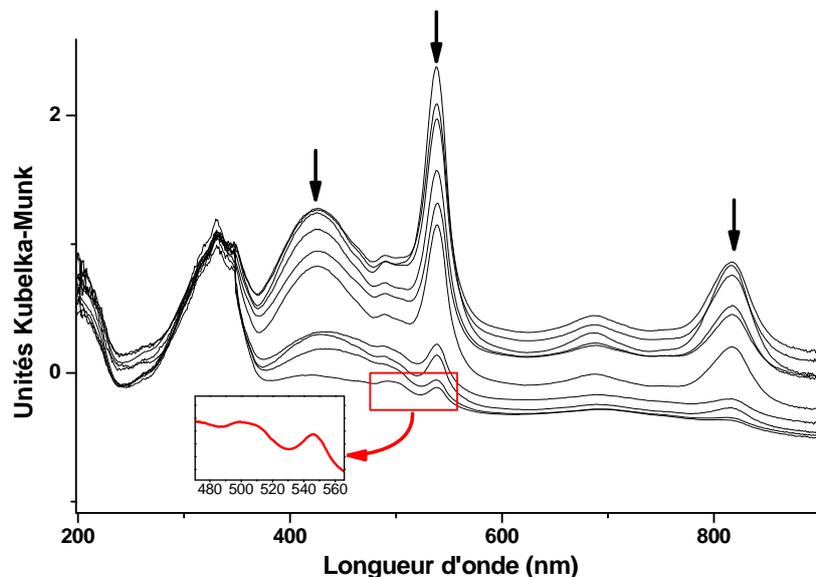


Figure 10 : Evolution des spectres UV-visible enregistrés entre le 122^{ème} et le 400^{ème} jour après le mélange du DPB et de H_{6,6}ZSM-5 préalablement calcinée à 773K sous Ar

La disparition des bandes caractéristiques du radical cation (539, 688, 821 nm) témoigne de la recombinaison directe avec l'électron mais aussi d'un transfert électronique vers une paire électron-trou caractérisée par une absorption. Cette absorption à 425 nm diminue également progressivement pour finalement disparaître dans un processus de recombinaison de charges.

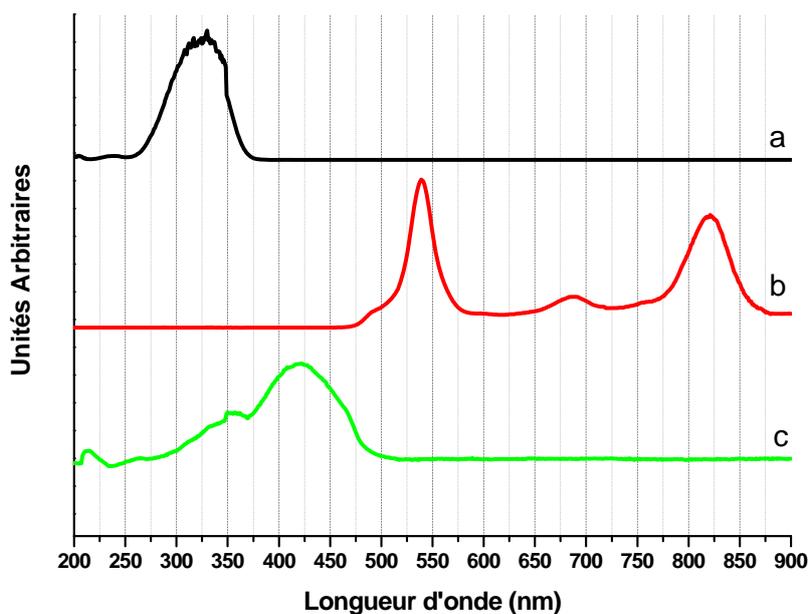


Figure 11 : Spectres d'absorption UV-visible extraits par traitement multivarié lors de l'adsorption du DPB dans la zéolithe H_nZSM-5 avec $n = 6,6 ; 3,4$ et 2 déshydratée sous Argon ou O_2 à 773 K, (a) DPB adsorbé, (b) $DPB^{+\bullet}$, (c) $DPB@H_nZSM-5^{+\bullet\bullet}$

Les spectres représentés sur la Figure 11 ont été obtenus par MCR appliquée à l'ensemble des spectres. Les spectres a et b ont déjà été attribués au DPB adsorbé et au radical cation respectivement. Le spectre c (Figure 11) montre une bande d'absorption centrée à 425 nm. Aucune donnée bibliographique ne fait état de l'apparition de cette nouvelle bande avec le DPB. La présence de l'espèce protonée $H-DPB^+$ est à exclure de par la valeur de son pK_a en solution. Comme le montre les spectres (Figure 9), l'apparition de cette espèce est corrélée à la disparition du radical cation et sa décroissance semble en outre liée à l'augmentation du massif du DPB adsorbé (Figure 10) comme le montre la faible augmentation de l'intensité de la bande à 330 nm. Son attribution à une paire électron-trou en faible proportion est une hypothèse raisonnable.

IV.2.3 Spectroscopie de diffusion Raman

L'adsorption et l'ionisation spontanée du DPB dans les zéolithes acides de type H_nZSM-5 avec $n = 6,6 ; 3,4$ et 2 ont été suivies par spectroscopie de diffusion Raman avec quatre longueurs d'onde excitatrice différentes dans le domaine du visible (514, 632 et 785

nm) et dans le proche infrarouge (1064 nm). Comme le montre la Figure 12, l'irradiation à 514, 785 et dans une moindre mesure à 632 nm va engendrer un phénomène de Raman de résonance en raison de la coïncidence avec les longueurs d'onde de chacune des bandes d'absorption du radical cation. Le spectre Raman obtenu sera alors représentatif du chromophore impliqué dans la transition électronique. L'utilisation d'une longueur d'onde à 1064 nm permet d'enregistrer le spectre dans des conditions hors résonance.

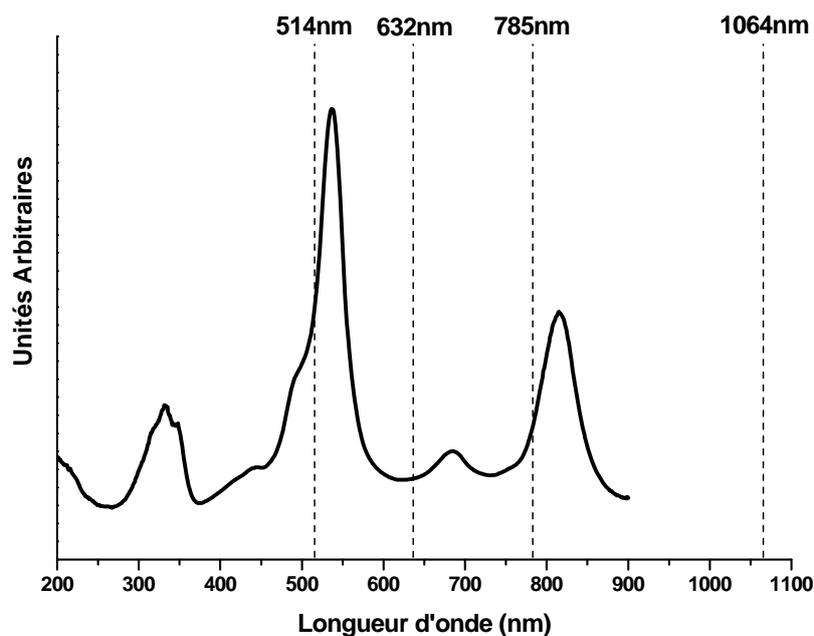


Figure 12 : Positionnement des différentes longueurs d'ondes excitatrices utilisées sur le spectre du mélange du DPB avec la H_{6,6}ZSM-5

L'ensemble des spectres Raman a été enregistré dans les 30 premiers jours suivant la mise en contact. Aucun spectre n'a pu être obtenu pour les durées plus longues, en raison d'une fluorescence trop importante qui masque entièrement tous les spectres quelle que soit la longueur d'onde excitatrice utilisée.

Dans un premier temps, les spectres ont été enregistrés par la technique FT-Raman en utilisant une longueur d'onde $\lambda = 1064$ nm. Dans ces conditions aucune exaltation particulière du signal par effet Raman de résonance n'est observée.

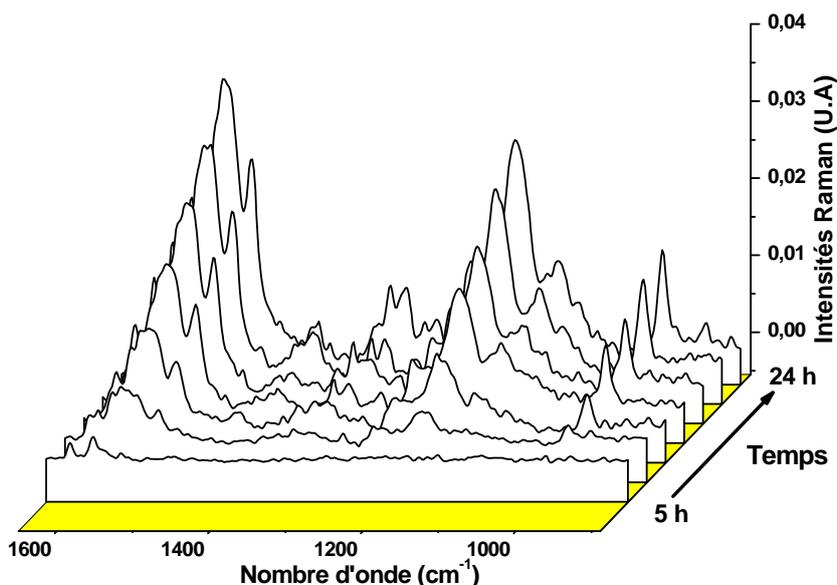


Figure 13 : Evolution des spectres Raman ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) enregistrés sur 24 h après le mélange du DPB avec la zéolithe $H_{3,4}ZSM-5$ préalablement calcinée à 773K sous Ar

Les spectres obtenus pendant 24 heures après le mélange du DPB avec $H_{3,4}ZSM-5$ sont présentés sur la Figure 13. Afin de mettre en évidence les différentes espèces présentes dans le système après la mise en contact, les spectres FT-Raman enregistrés pendant 30 jours ont été analysés par une approche multivariée.

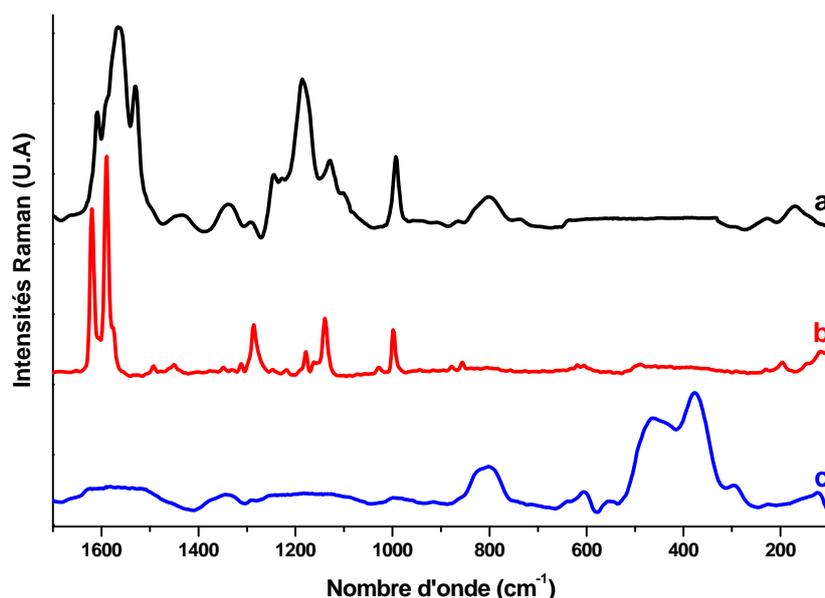


Figure 14 : Spectres Raman hors résonance ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) extraits par traitement multivarié lors de l'adsorption du DPB dans la zéolithe H_nZSM-5 avec $n = 6,6$ ou $3,4$ déshydratée sous Argon ou O_2 à 773 K, (a) DPB^{+*} , (b) DPB adsorbé, (c) H_nZSM-5

Comme l'indique la détermination du rang de la matrice, trois spectres correspondant à trois espèces pures sont extraits (Figure 14). Le premier spectre (Figure 14.a) est attribué au radical cation ^[9, 10]. Le deuxième spectre (Figure 14.b) est attribué au DPB neutre adsorbé dans la zéolithe ^[6]. Le dernier spectre (Figure 14.c) est caractéristique de la zéolithe ^[11].

D'autre part, la grande stabilité du radical cation au sein du réseau de la zéolithe permet son étude par spectroscopie Raman par exaltation de l'échantillon dans le domaine du visible pour tirer profit de l'effet de résonance.

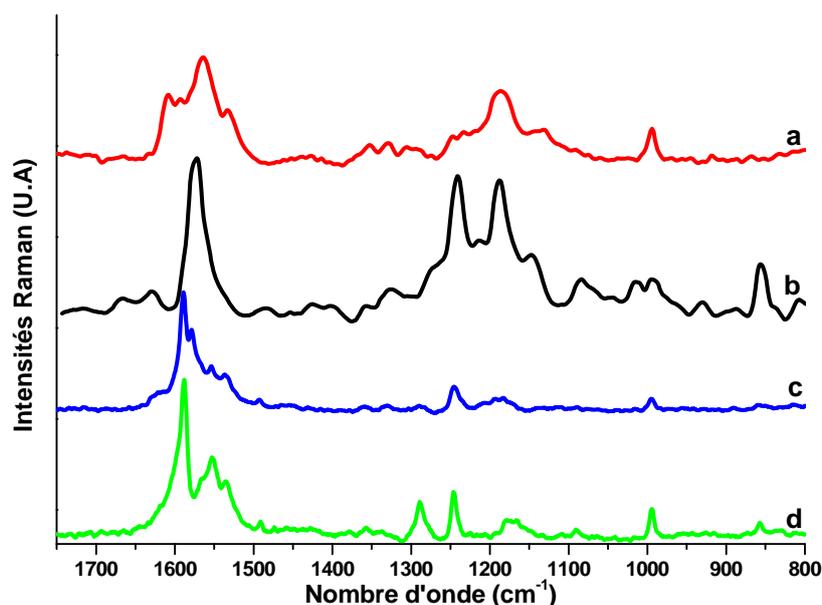


Figure 15 : Spectres Raman du radical cation $DPB^{+\bullet}$ obtenus pour diverses longueurs d'onde excitatrices (a) 1064 nm, (b) 785 nm, (c) 632 nm, (d) 514 nm

La Figure 15 présente l'ensemble des spectres Raman caractéristiques du radical cation obtenus par résonance (Figure 15.b, c et d) et hors résonance (Figure 15.a). L'examen de ces spectres montre qu'il existe un bon accord entre les raies en termes de nombres d'onde. En revanche, de grosses différences sont observées pour les intensités relatives ^[9, 10, 12, 13].

IV.2.4 Résonance Paramagnétique Electronique

L'adsorption du DPB a été suivie par spectroscopie RPE en onde continue. Les signaux RPE enregistrés dès la mise en contact sont présentés sur la Figure 16.

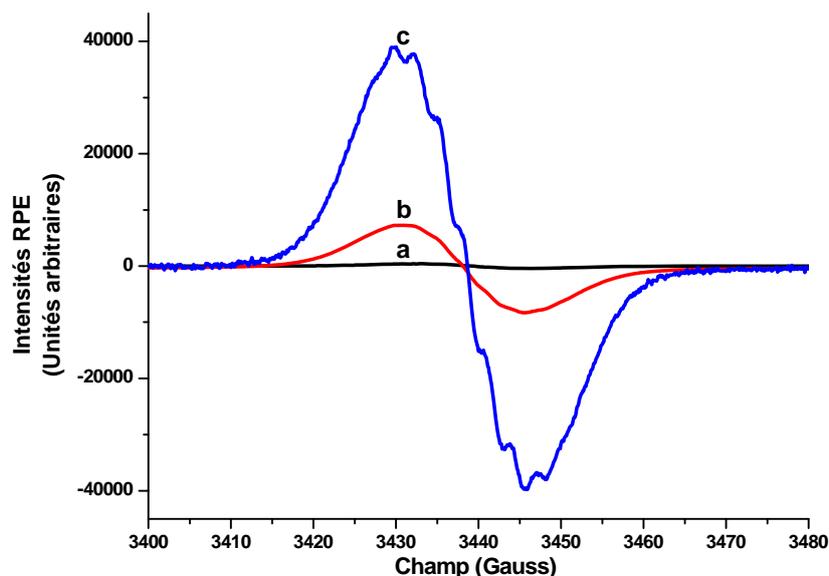


Figure 16 : Evolution des signaux RPE en onde continue enregistrés après la mise en contact (a) du DPB et d'une zéolithe de type H_nZSM-5 avec $n = 6,6$ ou $3,4$, après 1 semaine (b) et après 2 semaines (c)

L'intensité du signal observé vers $g = 2$ démontre un rendement d'ionisation très fort. L'analyse des spectres indique que ce signal est la superposition d'un signal structuré avec un signal large. La Figure 16 montre une évolution rapide du signal RPE ainsi que l'apparition d'une structure hyperfine. L'intégration du signal RPE dans le cas de la $H_{6,6}ZSM-5$ nous a permis de déterminer au bout de 2 semaines le rendement d'ionisation maximum observé de l'ordre de 85%. L'évolution cinétique observée en RPE est en parfait accord avec les spectres du radical cation dans les zéolithes ^[5] et avec l'évolution cinétique observée dans le cas de la spectroscopie UV-Visible.

L'application d'une détection en quadrature de phase permet de mettre en évidence spécifiquement les couplages hyperfins qui sont attribués au radical cation $DPB^{+\bullet}$.

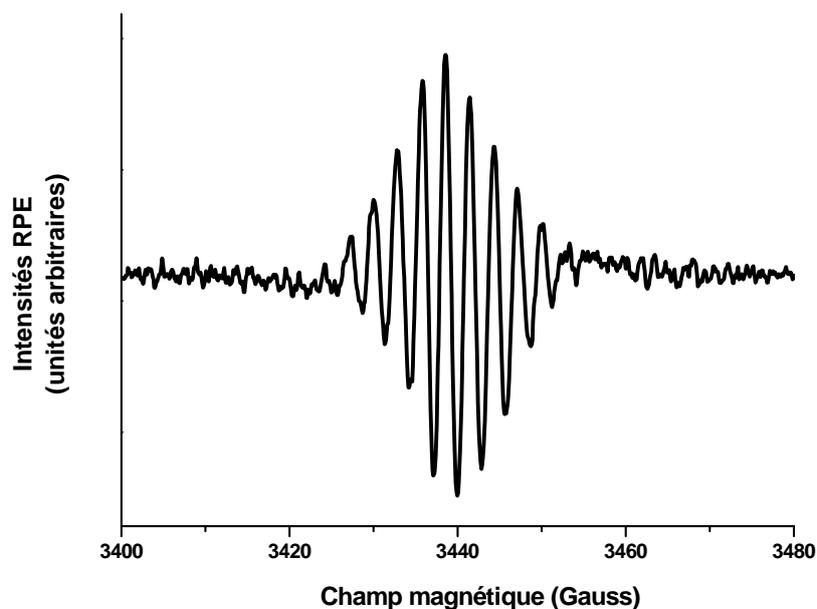


Figure 17 : Mise en évidence des couplages hyperfins de $DPB^{+•}$ dans $DPB^{+•}@HZSM-5^{•}$ par une détection en quadrature de phase

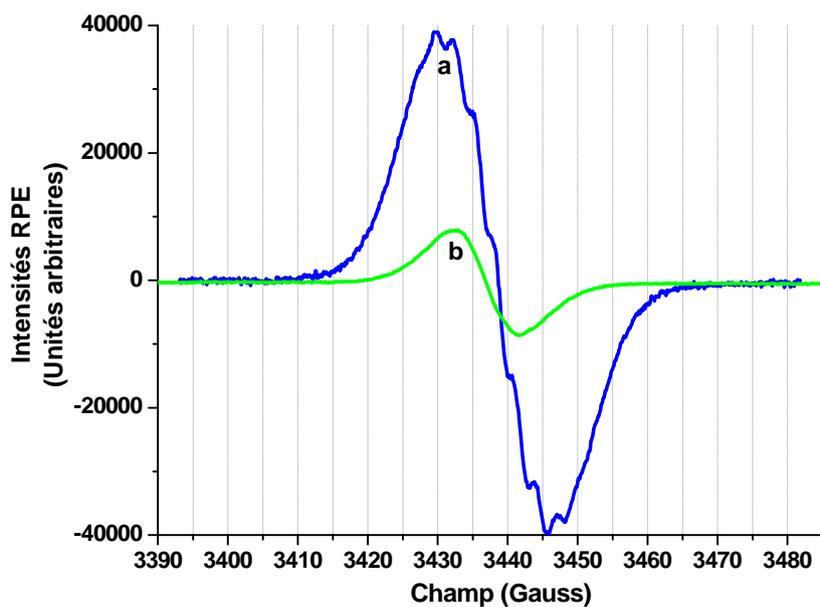


Figure 18 : Evolution des signaux RPE en onde continue enregistrés 15 jours (a) après la mise en contact du DPB avec H_6ZSM-5 , et après 300 jours (b)

La Figure 18 montre l'évolution des spectres RPE enregistrés entre le 15^{ème} jour (Figure 18.a) et le 300^{ème} jour (Figure 18.b). L'intensité du signal RPE diminue fortement comme en témoigne l'intégration du signal qui indique une diminution d'un facteur 7. De plus, la structure hyperfine a totalement disparu et le centre de la courbe est décalé ce qui

démontre que les deux signaux correspondent à deux espèces distinctes et ne possèdent pas le même facteur g . Ce résultat confirme la disparition du radical cation observée en UV-Visible et son évolution partielle vers une autre espèce, qui est probablement une paire électron-trou.

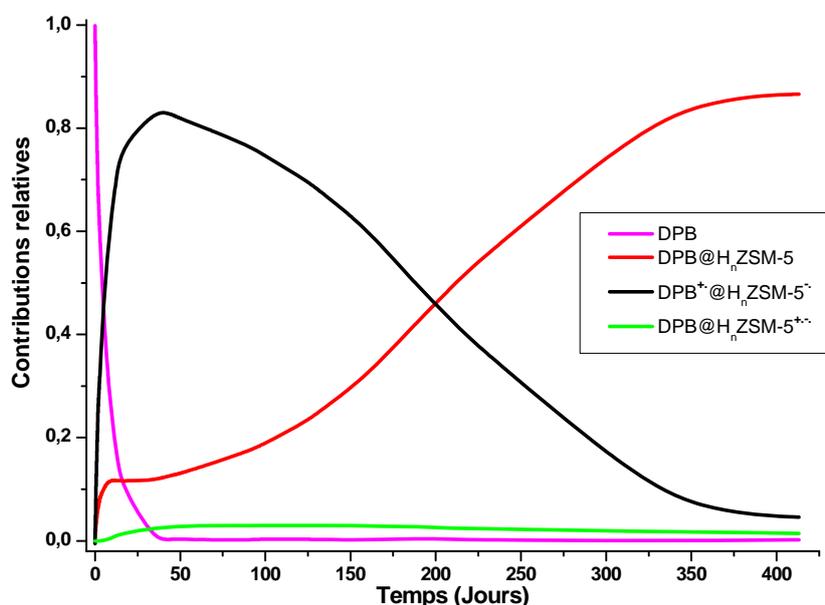


Figure 19 : Evolution temporelle des concentrations relatives des différentes espèces en fonction du temps dans le cas du mélange du DPB avec une zéolithe de type $H_{6,6}ZSM-5$

La Figure 19 montre les évolutions temporelles issues du traitement multivarié pour $H_{6,6}ZSM-5$. La quantification des espèces paramagnétiques (radical cation et paire électron-trou) est obtenue par intégration du signal RPE et comparaison à la référence de type nitroxyde. La concentration des espèces diamagnétiques est estimée à partir des spectres UV-Visible lorsque les coefficients d'extinction molaire sont connus^[3, 14] et des spectres Raman ($\lambda = 1064$ nm).

Le tracé magenta représente l'évolution de la concentration relative du DPB solide non adsorbé.

La courbe noire caractéristique du radical cation $DPB^{+\bullet}$ indique que le taux d'ionisation maximum de l'ordre de 80% est rapidement atteint (15-30 jours). La recombinaison du radical cation peut se produire suivant deux chemins réactionnels. La première voie consiste en la recombinaison directe du radical cation avec l'électron éjecté initialement. L'évolution du tracé rouge relatif à l'espèce adsorbée montre que la

recombinaison directe du radical cation avec passage par une étape intermédiaire correspond à la principale voie de recombinaison pour la molécule de DPB.

La deuxième possibilité de recombinaison est la création d'une paire électron-trou, par capture d'un autre électron de la zéolithe. Ce phénomène semble ultra minoritaire dans ce cas.

L'utilisation de zéolithes moins riches en Al ($H_{3,4}ZSM-5$ et H_2ZSM-5) conduit aux mêmes résultats. Seuls la cinétique et le taux d'ionisation qui diminuent avec n , sont légèrement affectés : le taux d'ionisation est de l'ordre de 85% pour $n = 6,6$; 80% pour $n = 3,4$ et 75% pour $n = 2$.

La RPE continue ne donne que peu d'informations sur l'environnement des électrons non appariés. Nous avons réalisé des expériences de RPE pulsée Electron Spin Echo Envelope Modulation (ESEEM) [15].

Nous avons appliqué cette technique au système $DPB^{+\bullet}@H_{6,6}ZSM-5^{\bullet}$ en enregistrant les séquences à 4 pulses ($\pi/2 - \tau - \pi/2 - t_1 - \pi - t_2 - \pi/2 - \text{écho}$) à 4 K. L'écho est mesuré en fonction de t_1 et t_2 . Les durées des pulses $\pi/2$ et π sont respectivement de 12 ns et 24 ns pour une inversion maximum de l'écho. 256 points sont enregistrés dans chaque dimension pour quatre valeurs de τ (respectivement 88, 128, 200 et 256 ns) alors que t_1 et t_2 sont incrémentés par pas de 16 ns à partir de la valeur initiale.

Cette technique permet d'accéder à une localisation partielle des porteurs de charges en étudiant les couplages résultant de l'interaction entre les spins non appariés et les noyaux possédant un spin nucléaire non nul.

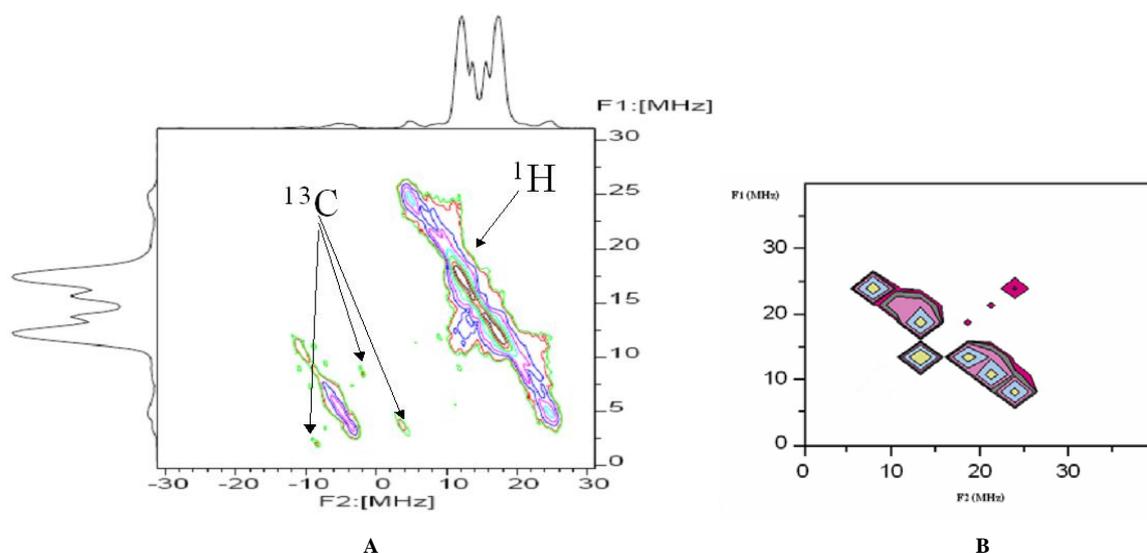


Figure 20 : Spectres 2D-HYSCORE expérimental (A) et simulé (B) obtenus au bout de 15 jours dans le cas de l'adsorption du DPB dans les pores de la $H_{6,6}ZSM-5$

Le spectre expérimental montre un très fort couplage dans le quadrant (+,+) centré à 14,3 MHz caractéristique d'une forte interaction avec les protons ^1H . De plus, nous observons les fréquences de Larmor caractéristiques du ^{13}C à $\nu = 3,75$ MHz. Une simulation a été réalisée pour déterminer s'il s'agit d'un couplage avec les protons de la molécule ou ceux de la zéolithe. La simulation effectuée par calcul DFT avec la base B3LYP/6-31G a permis de calculer les composantes principales du tenseur de couplage isotrope A et du tenseur de couplage anisotrope T. Ces constantes de couplage sont regroupées dans le Tableau 1.

A		T	
A_{xx}	-13,5 MHz	T_{xx}	3,6 MHz
A_{yy}	-7,05 MHz	T_{yy}	1,5 MHz
A_{zz}	-5 MHz	T_{zz}	1,6 MHz

Tableau 1 : Constantes de couplage avec le proton pour le calcul du spectre 2D-HYSCORE du radical cation $DPB^{+\bullet}$

La comparaison entre le spectre expérimental et le spectre simulé montre une très bonne adéquation entre l'expérimental et le théorique qui nous permet de nous assurer que nous avons principalement des couplages dus au radical cation.

Nous avons réalisé une série de mesures similaires pour un temps de contact plus long pour obtenir le spectre HYSCORE de la paire électron-trou. Ces mesures ont été réalisées au bout de 300 jours pour éviter une possible contribution du radical cation sur les spectres.

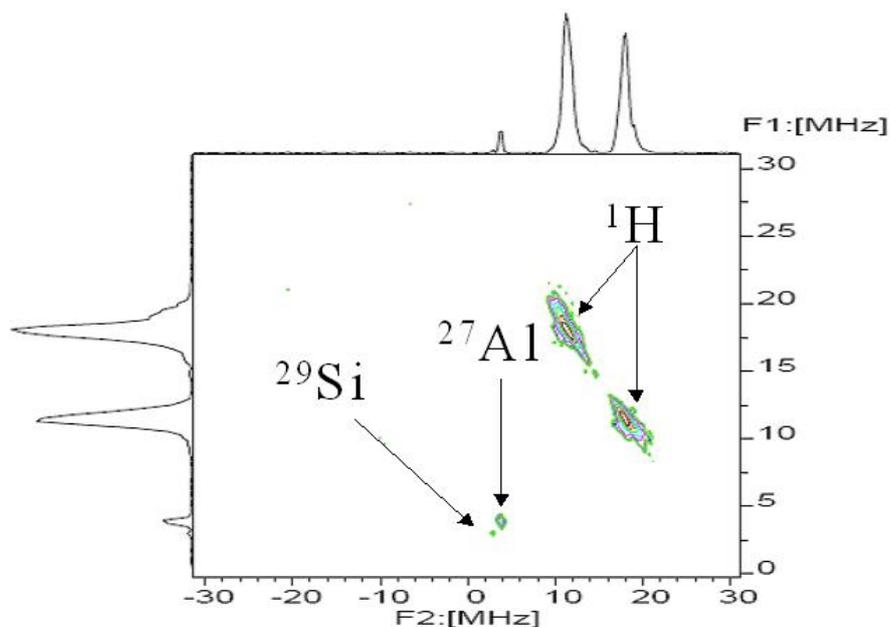


Figure 21 : Spectre 2D-HYSCORE expérimental obtenu au bout de 300 jours après l'adsorption du DPB dans les pores de la $H_{6,6}ZSM-5$

Le spectre montre un fort couplage centré à 14,5 MHz caractéristique des protons 1H dans le quadrant (+,+). Des contributions supplémentaires à la modulation nucléaire proviennent de ^{27}Al ($I=3/2$) et ^{29}Si ($I= 1/2$) observées par leur fréquence de Larmor à respectivement 3,9 et 2,9 MHz dans le quadrant (+, +). Le couplage avec les protons est très différent du couplage observé précédemment pour une durée de 15 jours. En réalité ce couplage ne correspond plus au couplage de l'électron éjecté avec les protons du radical cation mais plutôt à l'interaction des deux électrons célibataires de la paire électron-trou avec les protons de la zéolithe ou de la molécule adsorbée au sein du réseau poreux. Nous ne pouvons malheureusement pas différencier les protons de la zéolithe de ceux de la molécule. Pour résoudre cette ambiguïté, il serait intéressant de réaliser des mesures identiques avec la molécule totalement deutérée ou la zéolithe totalement deutérée. Pour tenter de différencier les deux types de protons il serait possible aussi de réaliser une expérience de type ENDOR qui permet de séparer les contributions des différents atomes d'hydrogène. Cette technique consiste au couplage de la RPE et de la RMM du proton dans notre cas.

IV.3 Adsorption du DPB dans la H-FER

IV.3.1 Modélisation des sites d'adsorption

La modélisation des sites d'adsorption du DPB dans la Ferrierite a été réalisée suivant la procédure décrite dans les chapitres précédents.

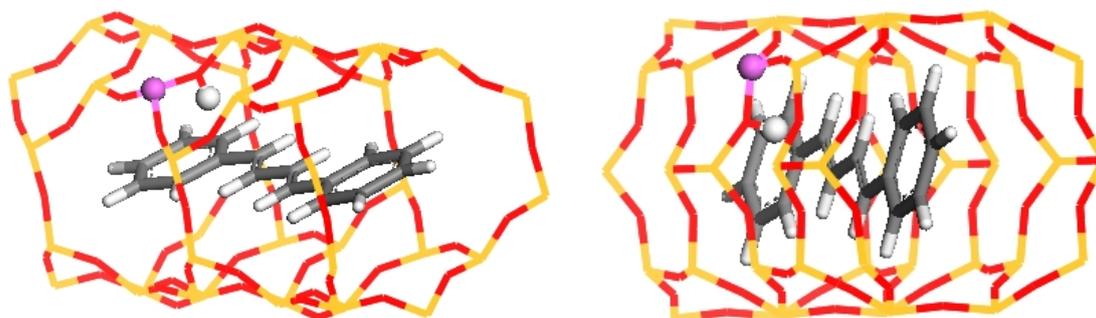


Figure 22 : Représentations du site d'adsorption du DPB dans la H-FER

Le résultat de la simulation montre l'adsorption du DPB dans le canal principal de la Ferrierite en interaction avec les protons de la zéolithe.

IV.3.2 Absorption UV-Visible par réflexion diffuse

L'adsorption du DPB a été étudiée par spectroscopie UV-Visible par réflexion diffuse immédiatement après la mise en contact. Le mélange mécanique du DPB avec la zéolithe préalablement calcinée à 773K sous Ar fait apparaître une coloration rose pâle, qui s'intensifie avec le temps.

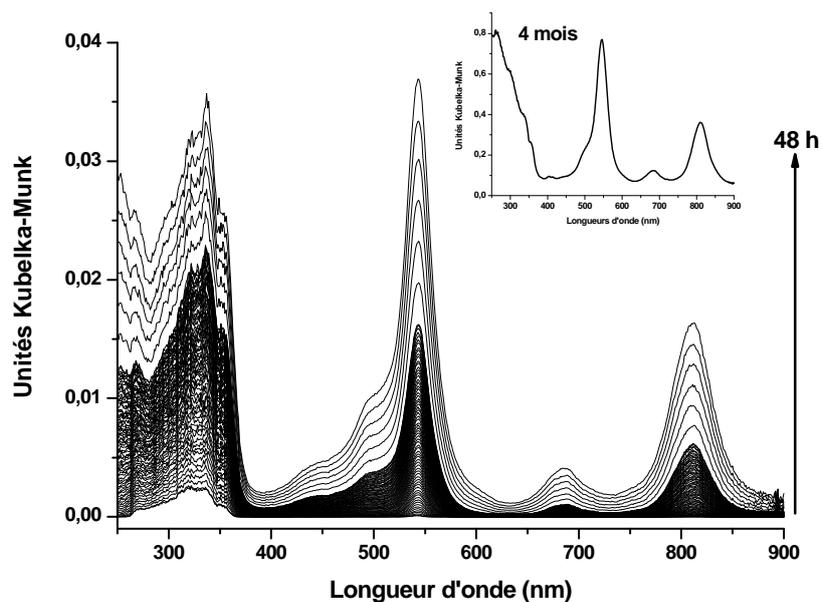


Figure 23 : Evolution des spectres UV-visible enregistrés sur 48 h et 4 mois en insert après le mélange du DPB avec les micro cristaux de H-FER préalablement calcinée à 773K sous Ar

Les spectres d'absorption enregistrés dès la mise en contact montrent l'apparition de nouvelles bandes sur toute la gamme spectrale (Figure 23). L'intensité des bandes augmente régulièrement pendant plusieurs mois. La résolution multivariée de type MCR nous permet l'extraction et la résolution de deux espèces. Le nombre d'espèces présentes au sein du milieu a été au préalable déterminé par la méthode du rang.

Les spectres extraits présentés sur la Figure 24 sont attribués au DPB adsorbé (Figure 24.a) et au radical cation (Figure 24.b). Aucune autre espèce n'a été mise en évidence par cette méthode.

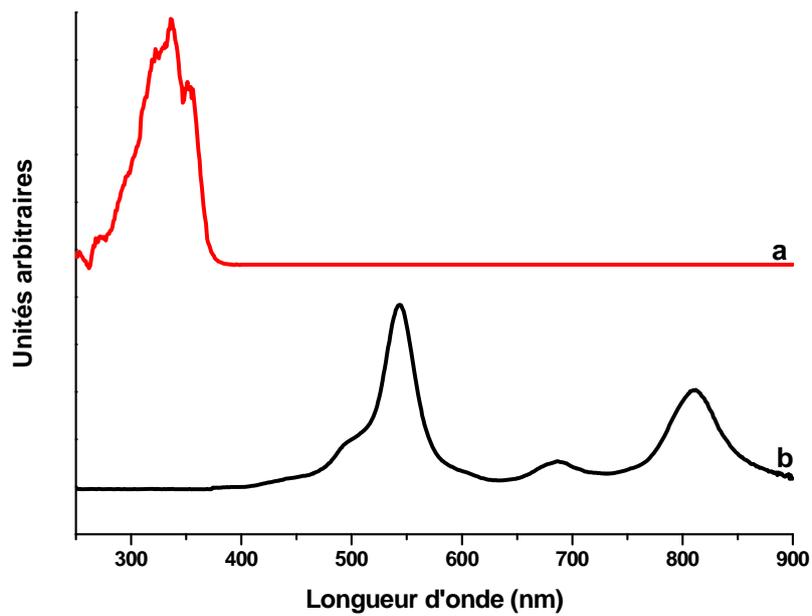


Figure 24 : Spectres d'absorption UV-visible extraits par le traitement multivarié lors de l'adsorption du DPB dans la zéolithe H-FER (Si/Al = 40) calcinée sous Argon à 773 K, (a) DPB adsorbé, (b) DPB^{+•} adsorbé

Le spectre du DPB adsorbé dans la H-FER (Figure 24.a) présente une structure vibrationnelle mal résolue. Ce phénomène est lié à un effet dynamique dans le volume poreux [16].

Le traitement multivarié permet aussi l'accès aux évolutions temporelles des différentes espèces présentes au sein du milieu (Figure 25).

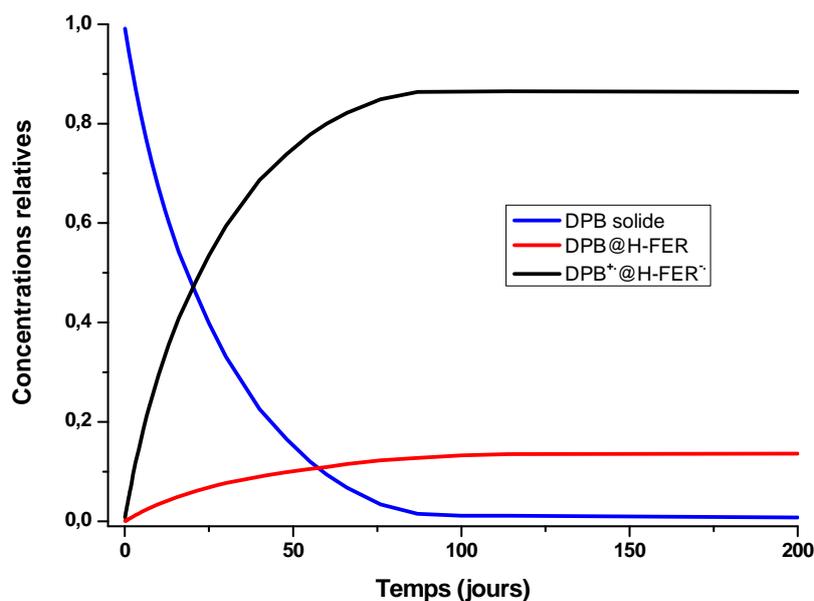


Figure 25 : Evolution des concentrations relatives des différentes espèces en fonction du temps du mélange du DPB avec une zéolithe de type H-FER

La présence uniquement de deux espèces dont les coefficients d'extinction molaire sont connus ^[3, 14] permet de calculer les différentes concentrations relatives. Le mélange du DPB avec la zéolithe H-FER (Si/Al = 40) est caractérisé par un taux d'ionisation qui atteint environ 86% au bout 200 jours. L'étude temporelle du radical cation montre qu'au bout d'un an et demi, le radical cation reste stable. Nous n'observons aucune formation de paire électron-trou ni de recombinaison directe.

L'adsorption et l'ionisation du DPB dans la H-FER sont décrits par les réactions suivantes :



IV.3.3 Spectroscopie de diffusion Raman

Après le mélange de DPB et H-FER, l'évolution du signal Raman enregistré avec $\lambda = 1064 \text{ nm}$ sur 25 jours montre une évolution identique à celle observée pour H_{6,6}ZSM-5 (Figure 13). Les spectres Raman confirment le taux d'ionisation important comme en témoigne la disparition des raies caractéristiques du DPB neutre adsorbé et plus

particulièrement la bande à 1620 cm^{-1} . L'extraction des spectres des différentes espèces réalisée par un traitement multivarié de type MCR permet d'identifier les spectres caractéristiques du radical cation (Figure 26.c) et de DPB adsorbé (Figure 26.a).

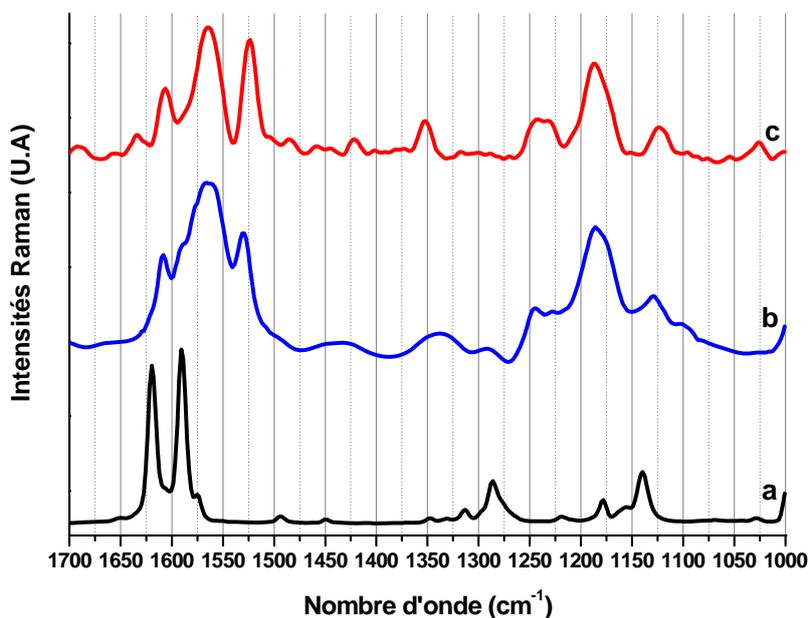


Figure 26 : Spectres Raman hors résonance ($\lambda = 1064\text{nm}$) extraits par le traitement multivarié : (a) DPB@H₂ZSM-5, (b) DPB⁺•@H₂ZSM-5, (c) DPB⁺•@H-FER

La Figure 26 montre également le spectre caractéristique du radical cation DPB⁺• adsorbé dans H₂ZSM-5 (spectre b) à titre de comparaison avec le spectre obtenu dans H-FER. Des différences relativement faibles en nombre d'onde sont observées entre les spectres de DPB⁺• dans H-FER et dans H₂ZSM-5. Ces déplacements de bande sont associés à l'effet de confinement et aux contraintes exercées sur le radical cation. Un décalage de 7 cm^{-1} est ainsi observé pour le mode de vibration à 1530 cm^{-1} .

IV.3.4 Résonance Paramagnétique Electronique

Le spectre de la zéolithe seule calcinée à 773 K sous argon ne met en évidence aucune espèce paramagnétique détectable dans les conditions expérimentales utilisées. Le spectre enregistré immédiatement après le mélange mécanique du DPB avec la H-FER préalablement déshydratée montre l'apparition d'un signal RPE (Figure 27).

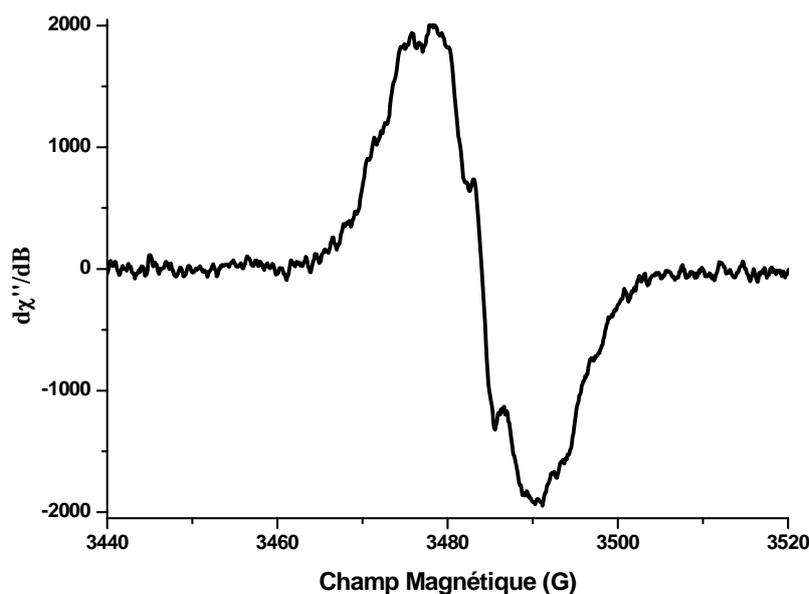


Figure 27 : Spectre RPE enregistré 4 mois après la mise en contact du DPB avec la H-FER (Si/Al = 40) préalablement calcinée à 773 K sous argon

Le spectre représenté sur la Figure 27 montre la superposition d'un signal hyperfin et d'un signal plus large dans la région $g = 2$. Le signal hyperfin est attribué à l'interaction hyperfine ^1H du radical cation $\text{DPB}^{+\bullet}$ tandis que le signal large est attribué à l'électron éjecté en accord avec les travaux déjà réalisés sur le DPB dans les $\text{H}_n\text{ZSM-5}$.

La double intégration du signal RPE permet de quantifier la quantité de spins présents au sein du milieu et ainsi de déterminer le rendement d'ionisation spontanée obtenu. Après 9 mois, le rendement d'ionisation atteint 80%. Cette quantification est en accord avec les spectres UV-Visible et Raman déjà observés. Nous avons donc au final dans les canaux de la H-FER, 80% de $\text{DPB}^{+\bullet}@\text{H-FER}^{-\bullet}$ et 20% de $\text{DPB}@\text{H-FER}$.

La stabilisation du radical cation dans la H-FER permet grâce à la RPE impulsionnelle une description de l'environnement des électrons non appariés.

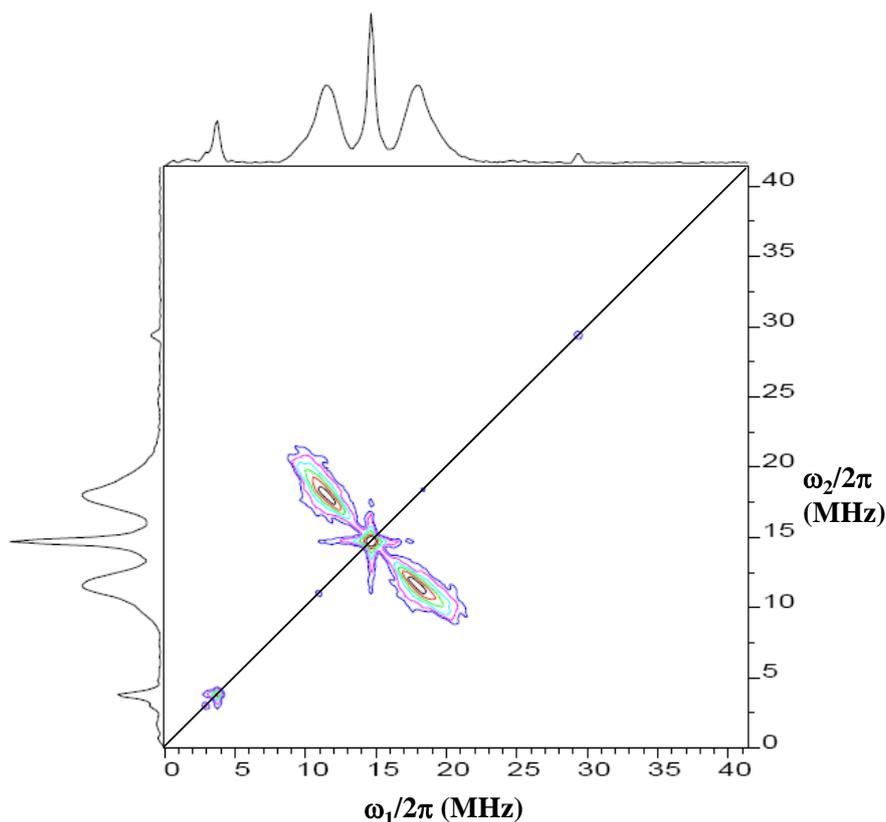


Figure 28 : Spectre 2D-HYSCORE expérimental obtenu après 300 jours de contact : $DPB^{+\bullet}@H-FER^{\bullet}$

Le diagramme montre un fort couplage centré à 14,5 MHz caractéristique des protons 1H dans le quadrant (+,+). Des contributions supplémentaires à la modulation nucléaire proviennent de ^{27}Al ($I=3/2$) et ^{29}Si ($I= 1/2$) observées par leur fréquence de Larmor à respectivement 3,9 et 2,9 MHz dans le quadrant (+, +). Le massif centré à 14,5 MHz est attribué principalement au radical cation $DPB^{+\bullet}$ comme déjà observé dans le cas de la H_nZSM-5 . Les pics à 3,9 et 2,9 MHz correspondent à l'électron éjecté en interaction avec les atomes de Si et Al.

IV.4 Adsorption du DPB dans la H-MOR

IV.4.1 Modélisation des sites d'adsorption

La modélisation des sites d'adsorption du DPB dans la Mordenite a été réalisée suivant la procédure décrite dans les chapitres précédents.

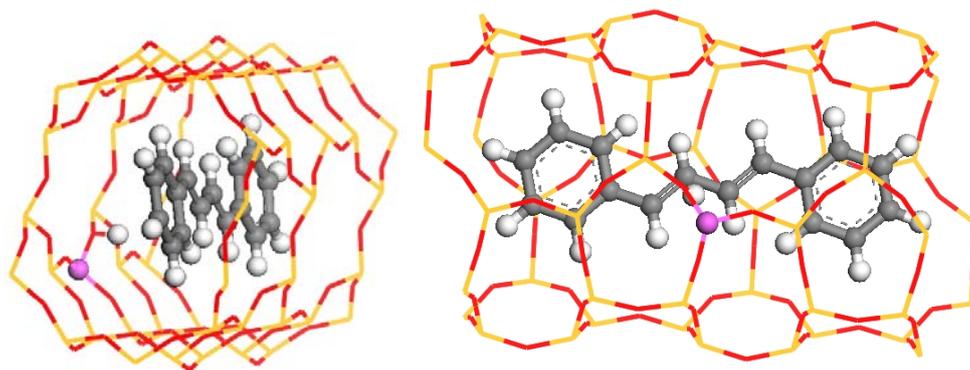


Figure 29 : Représentations du site d'adsorption du DPB dans la H-MOR

Le résultat de la simulation montre l'adsorption du DPB dans le canal principal de la Mordenite en interaction avec les protons de la zéolithe.

IV.4.2 Absorption UV-Visible par réflexion diffuse

Le mélange de la zéolithe finement broyée avec le DPB sous forme cristalline engendre une coloration rose pâle rapide de l'échantillon. L'adsorption du DPB dans la H-MOR a été suivie par spectroscopie UV-Visible par réflexion diffuse dès la mise en contact.

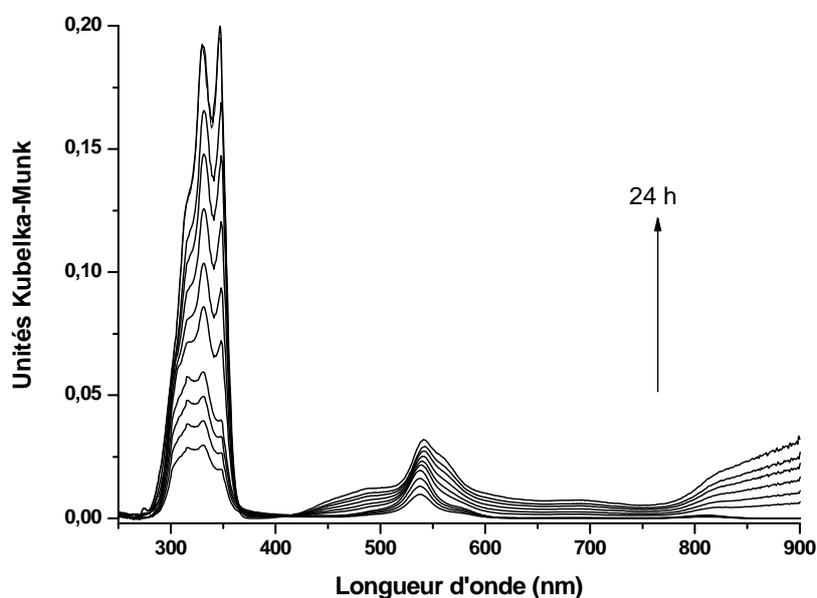


Figure 30 : Evolution des spectres UV-visible enregistrés sur 24 h après le mélange du DPB et de H-MOR préalablement calcinée à 773K sous Ar

La Figure 30 montre l'évolution des spectres UV-visible enregistrés pendant 24 h après le mélange du DPB avec la H-MOR. Deux massifs sont observés, l'un dans le domaine de l'UV entre 270 nm et 360 nm, l'autre dans le domaine du visible entre 500 nm et 600 nm.

Sur une durée plus longue, les bandes présentes dans l'UV diminuent rapidement pour disparaître en moins de 9 semaines. De plus, de nouvelles bandes centrées à 500 et 710 nm apparaissent et augmentent progressivement avec le temps (Figure 31).

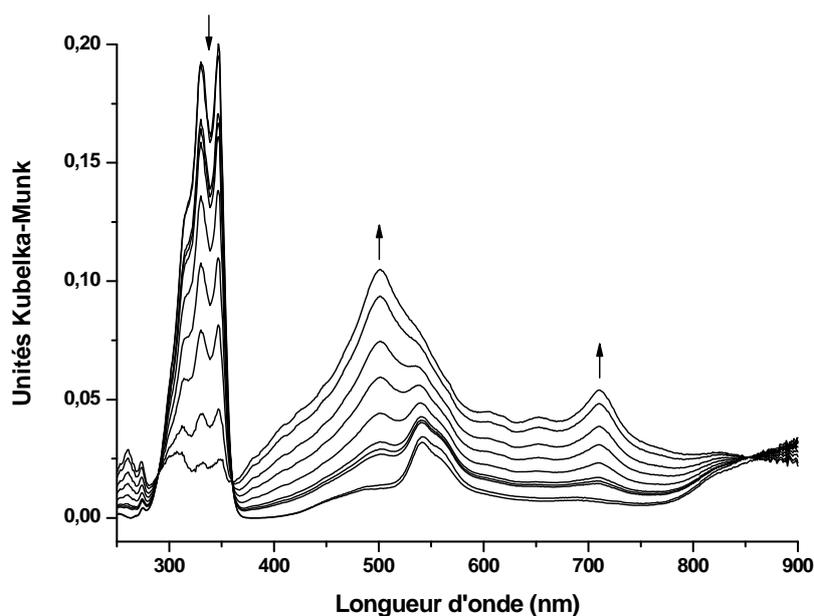


Figure 31 : Evolution des spectres UV-visible enregistrés entre le premier et le 16^{ème} jour après le mélange du DPB et de H-MOR

La méthode du rang démontre la présence de trois espèces dans le réseau zéolithique. Le traitement de l'ensemble des données par une méthode de type MCR permet d'extraire les spectres de ces trois espèces.

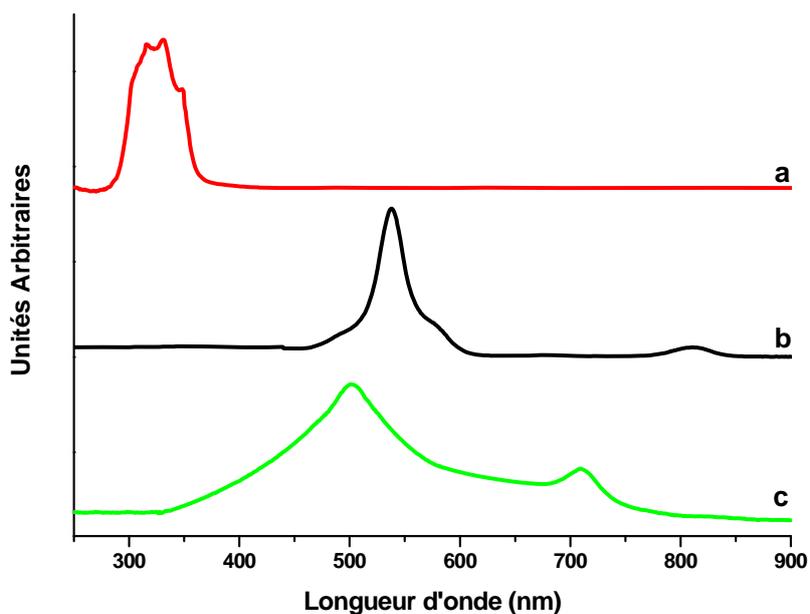


Figure 32 : Spectres d'absorption UV-visible extraits par traitement multivarié lors de l'adsorption du DPB dans la zéolithe H-MOR (Si/Al = 40) calcinée sous Argon à 773 K, (a) DPB adsorbé, (b) $DPB^{+\bullet}$ adsorbé, (c) $DPB@H-MOR^{+\bullet\bullet}$

La Figure 32 montre les spectres extraits par la résolution multivariée. Le spectre a est caractéristique du DPB adsorbé dans la zéolithe. Le spectre b correspond au radical cation. Le spectre c est attribué à la paire électron-trou. En effet, ce spectre est corrélé à un signal intense en RPE.

Les contributions spectrales des trois espèces extraites issues du traitement multivarié sont présentées sur la Figure 33. L'examen des courbes montre que la mise en contact entraîne une adsorption rapide de la molécule de DPB (courbe rouge). Après une dizaine de jours, la quantité de molécules de DPB adsorbées atteint un maximum pour décroître progressivement et disparaître totalement au bout de 80 jours. Simultanément à l'adsorption, un processus d'ionisation est observé avec la formation du radical cation $DPB^{+\bullet}$ (courbe noire) et de la paire électron-trou (courbe verte).

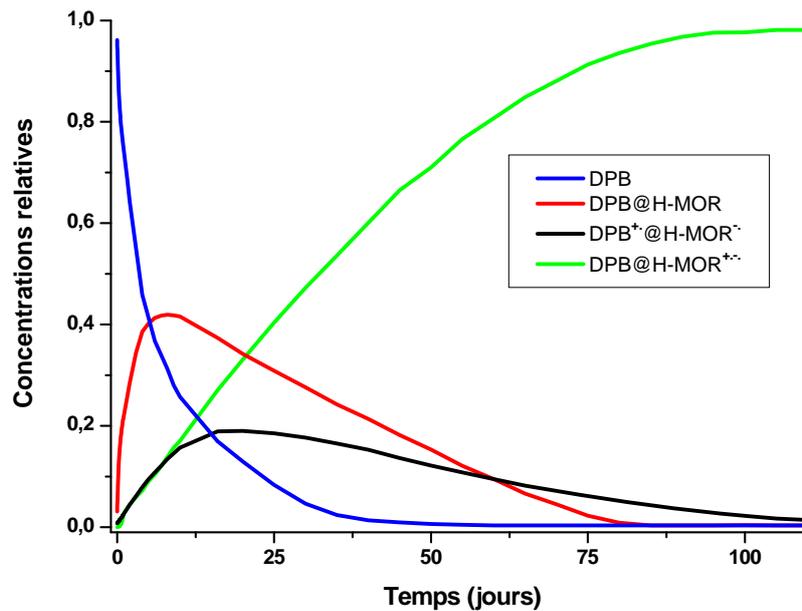


Figure 33 : Evolution temporelle des concentrations relatives des différentes espèces en fonction du temps lors du mélange du DPB avec une zéolithe de type H-MOR

L'observation de deux cinétiques différentes pour l'adsorption et l'ionisation spontanée est liée intrinsèquement à l'ouverture des canaux de la zéolithe.

L'adsorption du DPB dans la H-MOR et les réactions de séparations de charges sont décrites par la séquence d'équations:



IV.4.3 Spectroscopie de diffusion Raman

L'adsorption du DPB dans la H-MOR a été suivie par spectroscopie de diffusion Raman à différentes longueurs d'ondes. Malheureusement, des phénomènes de fluorescence observés avec les excitatrices visibles empêchent l'observation des spectres Raman. Il est possible d'obtenir un spectre Raman avec une longueur d'onde excitatrice proche IR (1064

nm) uniquement après l'organisation complète du système soit après une durée de 100 jours environ.

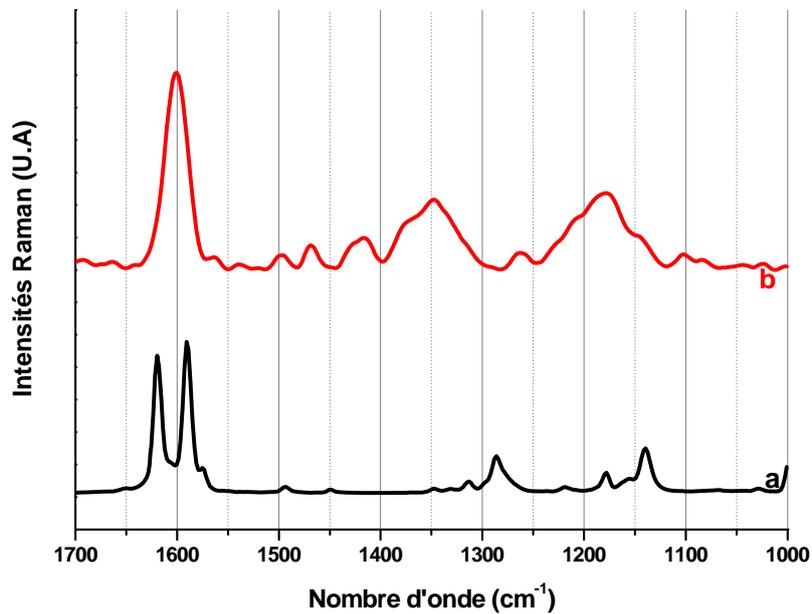


Figure 34 : Spectres Raman hors résonance ($\lambda = 1064\text{nm}$) caractéristiques (a) du DPB adsorbé et (b) de la paire électron-trou dans la H-MOR

La Figure 34b montre le spectre obtenu dans le cas du mélange du DPB avec la H-MOR. Ce spectre est attribué à la paire électron-trou. Ce spectre est caractérisé essentiellement par une bande intense à 1600 cm^{-1} .

IV.4.4 Résonance Paramagnétique Electronique

Le spectre de la zéolithe H-MOR seule calcinée à 773 K sous argon ne met en évidence aucun signal RPE dans les conditions expérimentales utilisées.

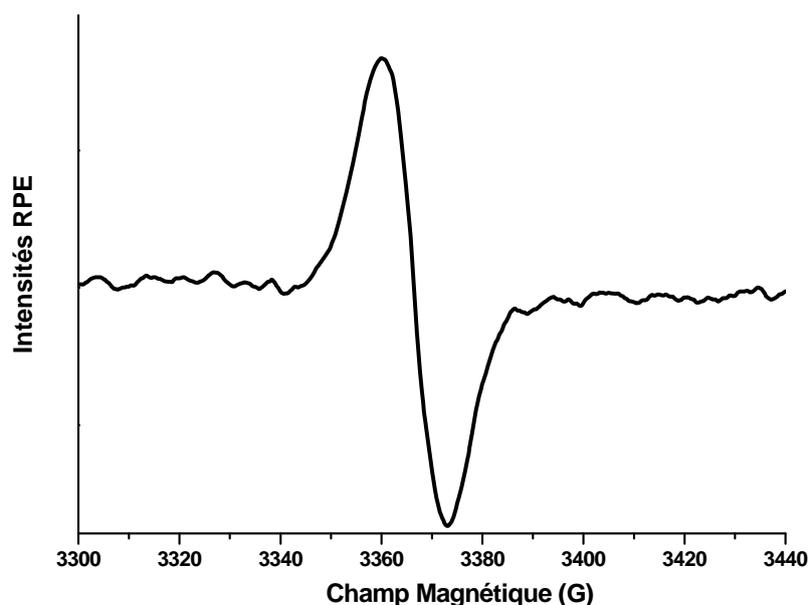


Figure 35 : Spectre RPE enregistré 3 mois après la mise en contact du DPB avec la H-MOR (Si/Al = 40) préalablement calcinée à 773 K sous argon

Le spectre RPE en onde continue enregistré dès la mise en contact du DPB avec la H-MOR montre un signal centré à $g = 2$ sans structure apparente, contrairement au cas de la HZSM-5 et de la H-FER. Avec le temps, le signal augmente rapidement en intensité sans apparition de structure (Figure 35). Ce spectre est attribué, d'après les études déjà réalisées avec HZSM-5, à la formation d'une paire électron-trou DPB@H-MOR^{+••}.

La quantification du signal RPE par double intégration du signal permet de déterminer le rendement de séparation de charges. L'intégration indique un rendement de séparation de charges proche de 100%.

La paire électron-trou créée spontanément durant l'adsorption du DPB dans la H-MOR a été étudiée par RPE impulsionnelle de type HYSCORE avec la séquence impulsionnelle suivante : $\pi/2 - \tau - \pi/2 - t_1 - \pi - t_2 - \pi/2 - \text{écho}$.

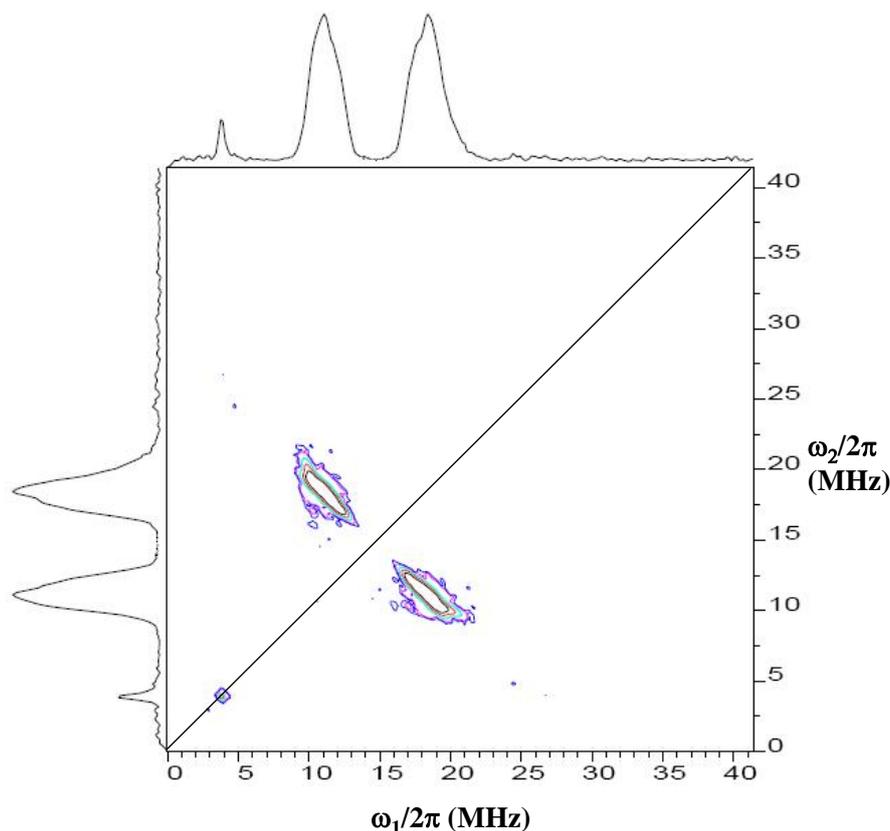


Figure 36 : Spectre 2D-HYSCORE de DPB@H-MOR^{++••}

Le spectre expérimental montre un très fort couplage dans le quadrant (+,+) centré à 14,5 MHz caractéristique d'une forte interaction avec les protons ¹H, mais il est impossible de discerner la contribution des protons de la zéolithe de ceux de la molécule. De plus, nous observons deux autres pics centrés à $\nu = 3,9$ MHz correspondant à ²⁷Al et à $\nu = 2,9$ MHz caractéristique du ²⁹Si. Tout cela indique que les deux électrons non appariés sont en interaction avec les éléments du réseau (Si et Al). La grande similitude entre les spectres de RPE pulsée obtenus pour la HZSM-5 et la H-MOR indique que l'espèce observée dans la cas de la ZSM-5 est bien la même espèce que celle obtenue pour la H-MOR. En revanche, la RPE continue montre bien que la formation d'une paire électron-trou lors de la recombinaison du radical cation reste un phénomène très minoritaire dans le cas de la ZSM-5.

IV.5 Conclusions

L'adsorption du DPB dans les zéolithes à canaux FER, ZSM-5 et MOR est effective et les sites d'adsorption privilégiés ont été simulés par des calculs de type Monte Carlo. La

molécule s'adsorbe dans la conformation trans-trans dans les canaux rectilignes avec le cation extra réseau en interaction avec les doubles liaisons ou le groupement phényl. Dans le cas de cations extra réseau Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ la molécule de DPB s'adsorbe telle quelle alors que pour H^+ et Li^+ une ionisation spontanée est caractérisée par les spectrométries UV-visible, Raman et RPE pour toutes les zéolithes à canaux.

Un confinement fort et un effet polarisant fort du cation provoquent une ionisation forte et durable. Dans le cas d'ouverture petite des pores (FER) la paire $\text{DPB}^{+\bullet}$ - électron est stabilisée durablement. L'électron éjecté est piégé dans des oxygène liés à l'aluminium du réseau. Dans le cas d'ouverture de pores plus large (ZSM-5 et MOR) la paire $\text{DPB}^{+\bullet}$ - électron se transforme progressivement vers une paire électron-trou par capture d'un électron du réseau de la zéolithe par le radical cation. Ce transfert électronique est minoritaire pour la zéolithe HZSM-5 et majoritaire pour la H-MOR avant une recombinaison de charge qui est l'ultime étape de l'adsorption.

Il est probable que la théorie des vitesses de transfert électronique conceptualisée par Marcus devrait permettre une interprétation de la durabilité des séparations de charges. Malheureusement beaucoup de paramètres, niveau de Fermi des zéolithes et coefficient de réorganisation restent inconnus et ne permettent pas une interprétation rationnelle des transferts d'électrons.

1. T. Nakabayashi, S. Kamo, K. Watanabe, H. Sakuragi, and N. Nishi, *Chemical Physics Letters*, 2002. **355**(3,4): p. 241-248.
2. E. Abraham, J. Oberle, G. Jonusauskas, R. Lapouyade, K. Minoshima, and C. Rulliere, *Chemical Physics*, 1997. **219**(1): p. 73-89.
3. S.J. Hug, W.A. Yee, and D.S. Kliger, *Chemical Physics Letters*, 1990. **168**(3-4): p. 385-90.
4. D. Oelkrug, G. Krabichler, W. Honnen, F. Wilkinson, and C.J. Willsher, *Journal of Physical Chemistry*, 1988. **92**(12): p. 3589-94.
5. V. Ramamurthy, J.V. Caspar, and D.R. Corbin, *Journal of the American Chemical Society*, 1991. **113**(2): p. 594-600.
6. B.M. Pierce and R.R. Birge, *Journal of Physical Chemistry*, 1982. **86**(14): p. 2651-6.
7. T. Kamisuki and C. Hirose, *Theochem*, 1998. **453**: p. 107-117.
8. B.F. Mentzen, M. Sacerdote-Peronnet, and J. Bouix, *C.R. Acad. Sci (Paris)*, 1992(315 (II)): p. 1073.
9. T. Dudev, T. Kamisuki, N. Akamatsu, and C. Hirose, *Journal of Physical Chemistry*, 1991. **95**(13): p. 4999-5002.
10. T. Kamisuki and C. Hirose, *Journal of Raman Spectroscopy*, 1994. **25**(5): p. 307-11.
11. H. Boulet, C. Bremard, and M. Le Maire, *Journal of Raman Spectroscopy*, 1992. **23**(7): p. 421-3.
12. R. Wilbrandt, N.H. Jensen, and F.W. Langkilde, *Chemical Physics Letters*, 1984. **111**(1-2): p. 123-7.
13. R. Wilbrandt, W.E.L. Grossman, P.M. Killough, J.E. Bennett, and R.E. Hester, *Journal of Physical Chemistry*, 1984. **88**(24): p. 5964-71.
14. K. Wakamatsu, Y. Takahashi, K. Kikuchi, and T. Miyashi, *Tetrahedron Letters*, 1994. **35**(31): p. 5681-4.
15. Y. Deligiannakis, M. Louloudi, and N. Hadjiliadis, *Coordination Chemistry Reviews*, 2000. **204**: p. 1-112.
16. X. Liu, K.-K. Iu, J.K. Thomas, H. He, and J. Klinowski, *Journal of the American Chemical Society*, 1994. **116**(26): p. 11811-18.

Chapitre V : Adsorption du 1,6-Diphényl-1,3,5-hexatriène dans les zéolithes acides..... 190

V.1 Adsorption du DPH dans les zéolithes non acides de type M_n ZSM-5 ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$; $n = 6,6$ et $3,4$)..... 190

V.1.1 Modélisation des sites d'adsorption..... 190

V.1.2 Absorption UV-visible par réflexion diffuse 191

V.2 Adsorption du DPH dans les H_n ZSM-5 ($n = 6,6$; $3,4$ et 2) 194

V.2.1 Modélisation des sites d'adsorption..... 194

V.2.2 Absorption UV-Visible par réflexion diffuse 195

V.2.3 Spectroscopie de diffusion Raman..... 198

V.3 Adsorption du DPH dans la H-FER..... 200

V.3.1 Modélisation des sites d'adsorption..... 201

V.3.2 Absorption UV-Visible par réflexion diffuse 201

V.3.3 Spectroscopie de diffusion Raman..... 204

V.4 Adsorption dans la H-MOR 205

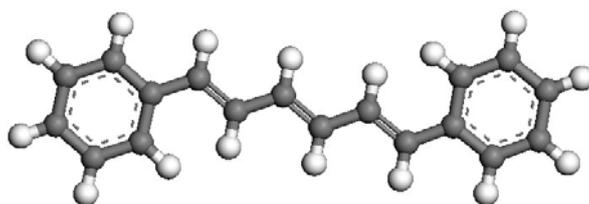
V.4.1 Modélisation des sites d'adsorption..... 205

V.4.2 Absorption UV-Visible par réflexion diffuse 206

V.5 Conclusions..... 207

Chapitre V : Adsorption du 1,6-Diphényl-1,3,5-hexatriène dans les zéolithes acides

Le 1,6-Diphényl-1,3,5-hexatriène (DPH) est le troisième représentant de la famille des diphényl-polyènes (DPP). Ce composé est caractérisé par un potentiel d'ionisation en phase gaz relativement bas (P.I = 7,4 eV). Le DPH utilisé est en conformation trans pour toutes les doubles liaisons.



trans,trans,trans-1,6-Diphényl-1,3,5-hexatriène

V.1 Adsorption du DPH dans les zéolithes non acides de type M_n ZSM-5 ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$; $n = 6,6$ et $3,4$)

V.1.1 Modélisation des sites d'adsorption

La modélisation des sites préférentiels d'adsorption du DPH dans les différentes zéolithes a été réalisée dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment.

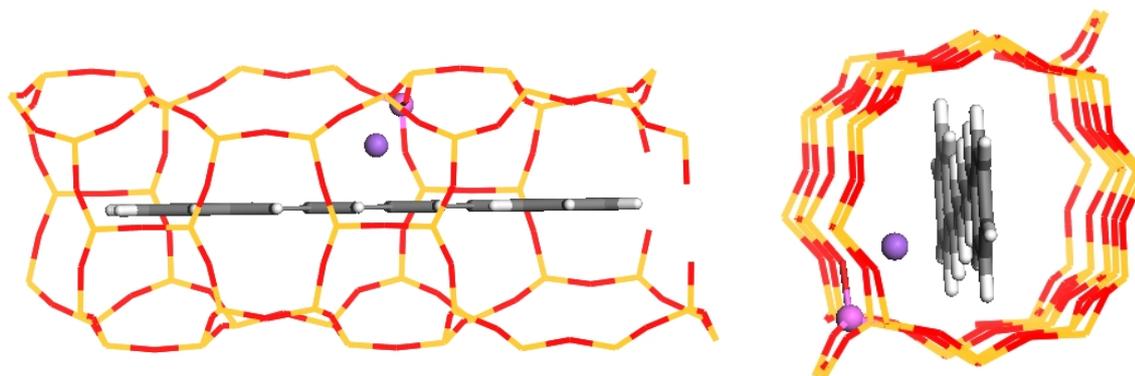


Figure 1 : Représentations du site préférentiel d'adsorption du DPH dans la $Na_{5,8}$ ZSM-5

Les résultats de la modélisation moléculaire indiquent que le DPH s'adsorbe dans le canal droit de la zéolithe ZSM-5 à l'intersection avec le canal sinusoïdal. La molécule est en interaction avec le cation compensateur de charge par l'intermédiaire des doubles liaisons centrales (Figure 1). Cependant, la distribution énergétique des centres de masse (non représentée) montre une bande large qui traduit l'existence de plusieurs sites d'adsorption préférentiels.

V.1.2 Absorption UV-visible par réflexion diffuse

Après le mélange, sous argon et à l'obscurité, du DPH avec les différentes zéolithes M_n ZSM-5 ($M = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ ; n = 6,6 \text{ et } 3,4$), les spectres UV-Visible par réflexion diffuse sont enregistrés sur 48 heures. Une augmentation importante de l'intensité de la bande centrée à 350 nm est observée. Le spectre présenté sur la Figure 2 obtenu pour $Na_{6,6}$ ZSM-5 est représentatif des spectres enregistrés pour l'ensemble des échantillons M_n ZSM-5 ($M = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ ; n = 6,6 \text{ et } 3,4$).

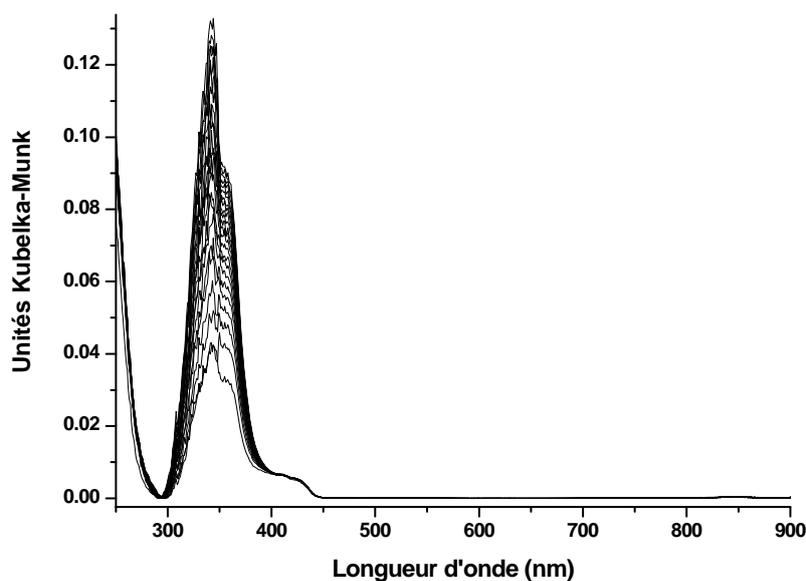


Figure 2 : Evolution des spectres UV-visible enregistrés sur 48h après le mélange du DPH avec la $Na_{6,6}$ ZSM-5

La Figure 2 montre les spectres résultant de l'adsorption du DPH dans la $Na_{6,6}$ ZSM-5. L'apparition et la croissance d'une bande intense centrée à 350 nm témoignent du processus d'adsorption et de diffusion au sein du réseau poreux. De plus, un épaulement caractéristique du DPH solide est observé à 425 nm.

L'adsorption du DPH dans les zéolithes $M_n\text{ZSM-5}$ ($M = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$; $n = 6,6$ et $3,4$) (Figure 3) s'effectue sans modification chimique selon la réaction :

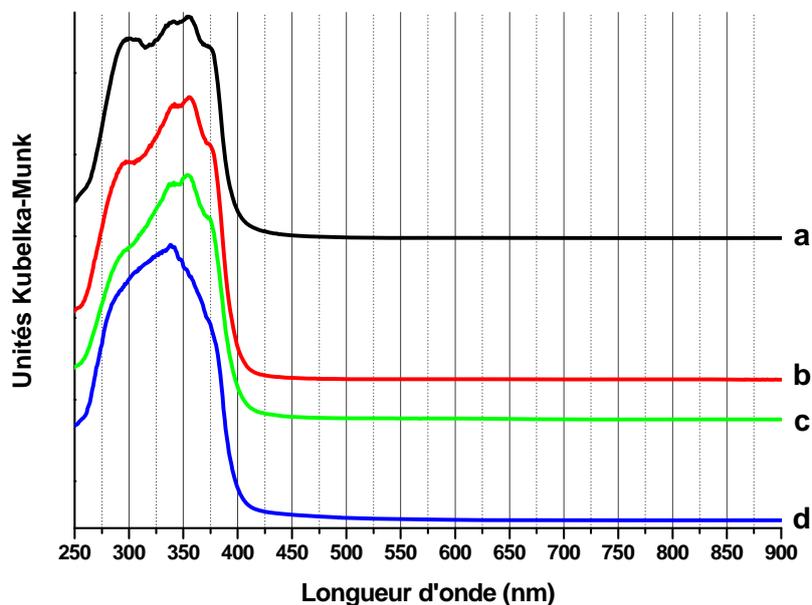


Figure 3 : Spectres UV-visible du DPH adsorbé dans les différentes $M_{6,6}\text{ZSM-5}$: (a) $\text{Na}_{6,6}\text{ZSM-5}$, (b) $\text{K}_{6,6}\text{ZSM-5}$, (c) $\text{Rb}_{6,6}\text{ZSM-5}$, (d) $\text{Cs}_{6,6}\text{ZSM-5}$

La Figure 3 montre les spectres du DPH adsorbé dans les différentes zéolithes $M_{6,6}\text{ZSM-5}$ ($M = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$). Les bandes caractéristiques du DPH sont similaires dans les quatre cas avec cependant une perte de structure quand la taille du cation compensateur de charge augmente. La perte de structure provient de l'interaction entre la molécule et le cation dont la taille influe sur l'effet de confinement ^[1].

Le mélange du DPH avec $\text{Li}_n\text{ZSM-5}$ ($n = 6,6$ et $3,4$) engendre l'apparition d'une coloration bleutée de l'échantillon. Les spectres enregistrés immédiatement après le mélange montrent l'apparition de nouvelles bandes d'absorption à 595, 801 et 873 nm. L'ensemble des bandes observées dans le domaine de l'UV entre 270 et 450 nm et dans le visible augmente en intensité pendant 48 heures (Figure 4).

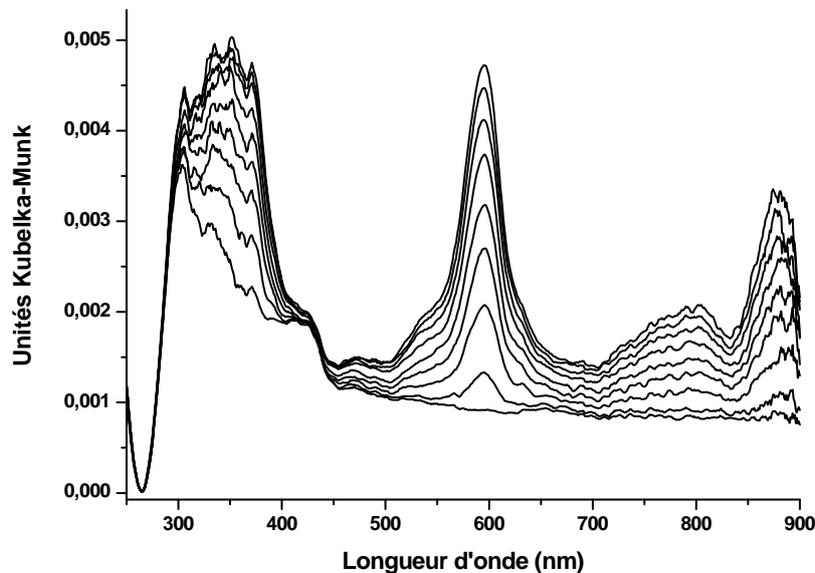


Figure 4 : Spectres UV-visible enregistrés pendant 48 heures après le mélange du DPH avec $Li_{6,6}ZSM-5$

Afin de résoudre les spectres des différentes espèces absorbantes, nous avons tout d'abord déterminé le rang de la matrice de tous les spectres enregistrés au cours du temps. La décomposition en valeur singulière nous indique la présence de trois espèces indépendantes. Le traitement multivarié par une méthode de type MCR a permis l'extraction des spectres des espèces pures (Figure 5).

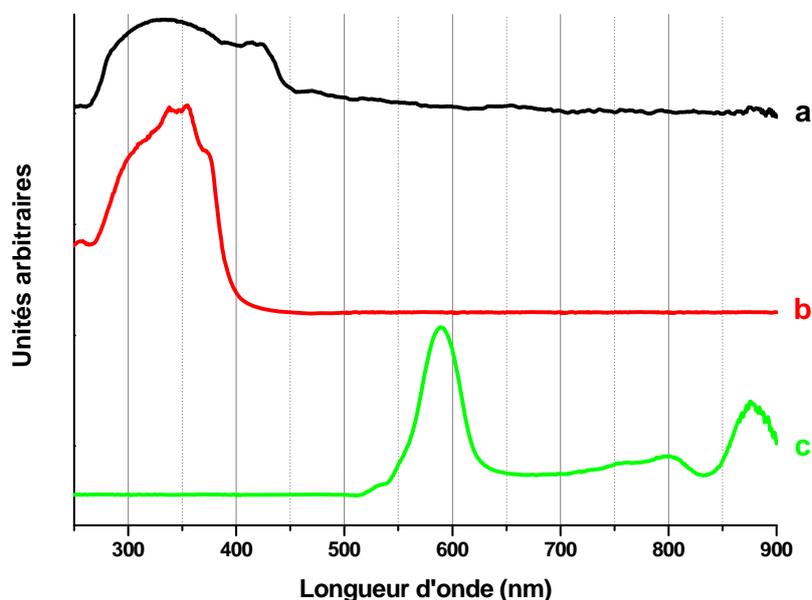


Figure 5 : Spectres d'absorption UV-visible extraits par le traitement multivarié lors de l'adsorption du DPH dans la zéolithe $Li_{6,6}ZSM-5$ déshydraté sous Argon à 773 K
(a) DPH solide, (b) $DPH@Li_{6,6}ZSM-5$, (c) $DPH^{+\bullet}@Li_{6,6}ZSM-5^{\bullet}$

Le premier spectre (Figure 5.a) est attribué au DPH sous sa forme cristalline. Le deuxième spectre (Figure 5.b) correspond au DPH adsorbé. Ces bandes sont en accord avec celles observées lors de l'adsorption du DPH dans différentes zéolites ^[1].

Le troisième spectre (Figure 5.c) montre des bandes d'adsorption dans le domaine du visible centrées à 532, 590, 755, 800 et 877 nm. Ce spectre est attribué au radical cation DPH^{+•} en accord avec les spectres du radical cation piégé dans des zéolites ^[1, 2] ou adsorbé à la surface d'alumine ^[3].

En résumé, l'adsorption du DPH dans les zéolites Li_nZSM-5 (n= 3,4 ; 6,6) s'effectue selon deux processus :

- diffusion et adsorption de la molécule au sein du réseau poreux de la zéolithe



- ionisation spontanée et formation du radical cation



V.2 Adsorption du DPH dans les H_nZSM-5 (n = 6,6 ; 3,4 et 2)

V.2.1 Modélisation des sites d'adsorption

Les sites préférentiels d'adsorption du DPH dans les zéolites de type HZSM-5 ont été obtenus par modélisation moléculaire de type Monte-Carlo selon la même procédure que celle décrite dans les chapitres précédents.

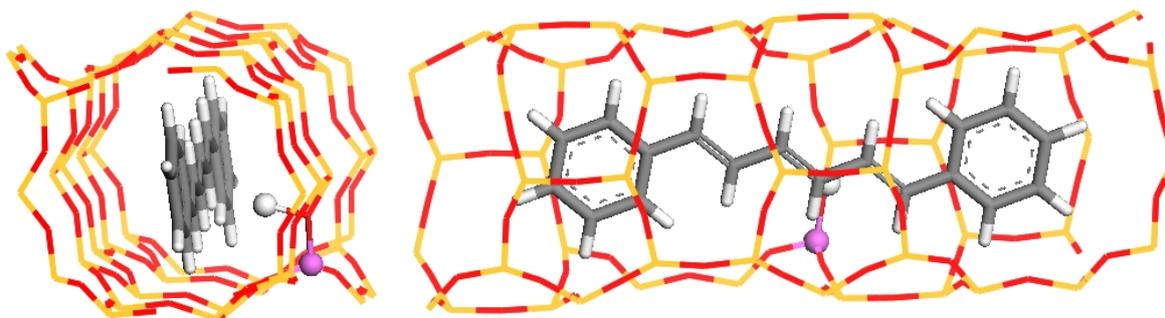


Figure 6 : Représentation schématique des sites d'adsorption du DPH dans la HZSM-5

La Figure 6 montre une représentation schématique des sites préférentiels d'adsorption du DPH dans les HZSM-5. La simulation montre que le proton est principalement situé en face de la double liaison centrale de la molécule.

V.2.2 Absorption UV-Visible par réflexion diffuse

Le DPH solide est mis en contact à température ambiante avec la zéolithe H_n ZSM-5 préalablement calcinée à 773K sous un flux d'Ar avec un chargement correspondant à 1 DPH par unité cellulaire.

Dès la mise en contact de la molécule avec la zéolithe, une coloration bleue apparaît.

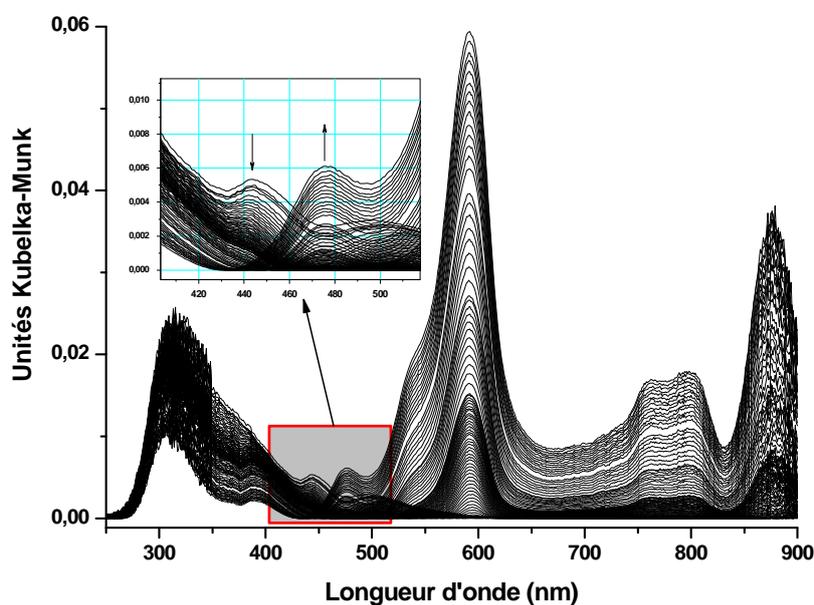


Figure 7 : Evolution des spectres UV-visible enregistrés sur 48 h après le mélange du DPH et de $H_{3,4}$ ZSM-5 préalablement calcinée à 773K sous Ar

La Figure 7 présente l'ensemble des spectres enregistrés à température ambiante sur 48 heures après le mélange du DPH avec $H_{3,4}$ ZSM-5. Afin d'étudier l'évolution du système sur une longue durée, les spectres ont été enregistrés régulièrement pendant un an.

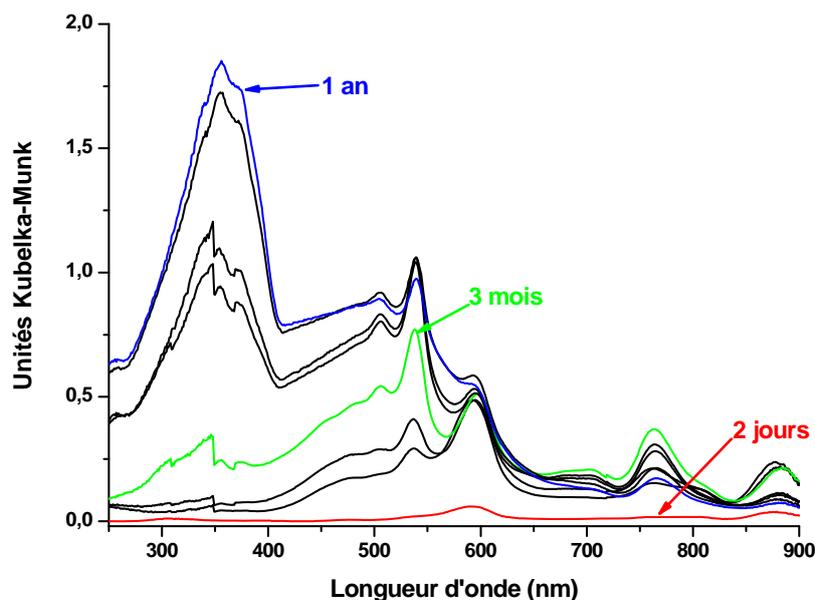


Figure 8 : Evolution des spectres UV-visible enregistrés sur 1 an après le mélange du DPH et de $H_{3,4}ZSM-5$ préalablement calciné à 773K sous Ar

La Figure 8 regroupe une partie des spectres enregistrés sur une période d'un an après le mélange du DPH avec la zéolithe $H_{3,4}ZSM-5$. L'examen de ces spectres montre que de nouvelles bandes apparaissent dans les domaines de l'UV et du visible, en plus de celles déjà observées précédemment. Les bandes centrées à 592, 762, 797 et 876 nm présentes dès la mise en contact augmentent pour atteindre un maximum après 2 mois. Les bandes apparues après quelques semaines à 505, 539 et 764 nm ont une intensité maximale après 7 mois. Le spectre obtenu après un an se caractérise par une bande très intense centrée à 350 nm.

Comme les mêmes phénomènes ont été observés avec les trois zéolithes étudiées H_nZSM-5 ($n = 2 ; 3,4$ et $6,6$) avec toutefois des cinétiques différentes, l'ensemble des données a été regroupé dans une seule et même matrice. La décomposition en valeur singulière de cette matrice engendre l'apparition de 5 valeurs propres nous indiquant qu'il existe cinq espèces différentes au sein du milieu. Le traitement par une méthode de type MCR permet l'extraction des différents spectres des espèces isolées.

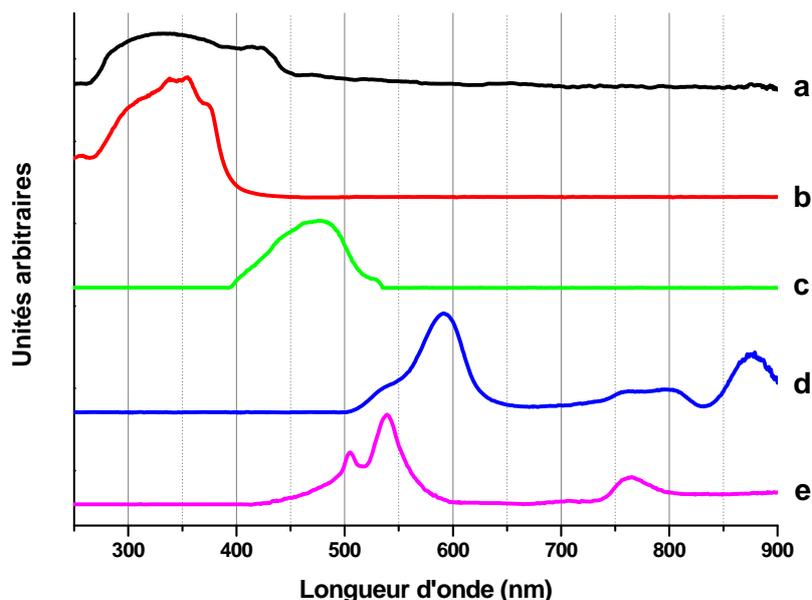


Figure 9 : Spectres d'absorption UV-visible extraits par le traitement multivarié lors de l'adsorption du DPH dans la zéolithe $H_{3,4}ZSM-5$ déshydratée sous Argon à 773 K
 (a) DPH solide, (b) $DPH@H_nZSM-5$, (c) $HDPH^+@H_nZSM-5$, (d) $DPH^{+*}@H_nZSM-5^*$, (e) $DPH@HZSM-5^{+*}$

La Figure 9 regroupe les spectres obtenus après l'extraction par une méthode de type MCR sur l'ensemble des spectres UV-Visible. Le premier spectre (Figure 9.a) montre une bande large dans le domaine de l'UV avec une bande supplémentaire dans le domaine du visible centrée à 424 nm. Par analogie et au regard de l'évolution de la contribution spectrale en fonction du temps, cette bande est attribuée à DPH solide [4, 5].

Le deuxième spectre (Figure 9.b) présente une large bande centrée à 350 nm. Des épaulements distincts sont observés à 310, 338, 355 et 375 nm. Ces bandes sont caractéristiques du DPH adsorbé dans la zéolithe, en très bon accord avec les travaux répertoriés dans la littérature [1, 3]. Le massif principal est attribué à une transition de type ${}^1B_u \leftarrow {}^1A_g$ [6], caractérisé par une structure vibrationnelle. L'épaulement à 310 nm est caractéristique d'une transition de type ${}^2A_g \leftarrow {}^1A_g$ [6].

Le troisième spectre (Figure 9.c) se caractérise par une bande d'adsorption large centrée à 475 nm. L'évolution temporelle (Figure 10) de cette bande montre une croissance très rapide immédiatement après la mise en contact. En revanche, au bout de quelques jours, cette espèce a totalement disparu. D'autre part, le DPH est connu pour son aptitude pour pouvoir se protoner et donner $H-DPH^+$ dont le spectre présente une bande large centrée à 480 nm [1]. La grande similitude entre le spectre c extrait et celui de l'espèce protonée observée dans la littérature [1] nous incite à l'attribution à $H-DPH^+$. L'espèce protonée $HDPH^+$ dans

notre cas provient probablement d'une protonation à la surface externe des cristaux de la zéolithe.

Le quatrième spectre (Figure 9.d) montre des bandes d'absorption à 535, 592, 760, 801 et 876 nm. Ce spectre est attribué au radical cation $\text{DPH}^{+\bullet}$ en accord avec les spectres du radical cation dans les zéolithes acides ^[1,2] ou adsorbé à la surface d'alumine ^[3].

Le dernier spectre (Figure 9.e) présente des bandes d'absorption centrées à 505, 539 et 765 nm. L'attribution de ce spectre est problématique mais représente un phénomène non majoritaire. Aucune investigation supplémentaire (RPE) n'a été pour le moment mise en œuvre mis à part la comparaison du spectre avec des spectres relatifs au radical anion, des isomères etc ^[7, 13-18]. Il est très probable que l'espèce « finale » soit du type paire électron-trou.

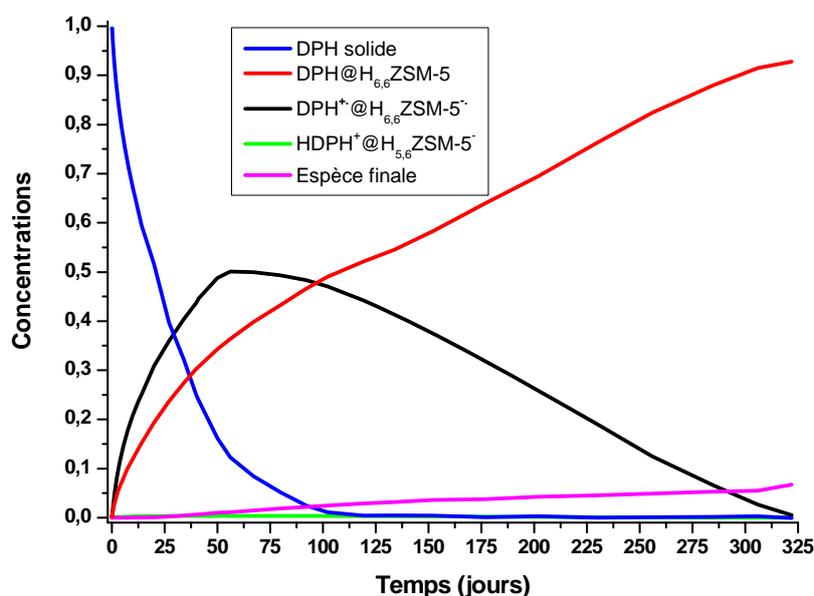


Figure 10 : Représentation des évolutions temporelles des concentrations des différentes espèces mises en jeu lors du mélange du DPH avec la $\text{H}_{6,6}\text{ZSM-5}$

V.2.3 Spectroscopie de diffusion Raman

L'adsorption du DPH dans les zéolithes acides de type ZSM-5 a été suivie par spectroscopie de diffusion Raman avec une longueur d'onde excitatrice $\lambda = 1064$ nm. Une seule longueur d'onde excitatrice a été utilisée à cause de phénomènes de luminescence parasite avec les radiations du visible (Figure 11).

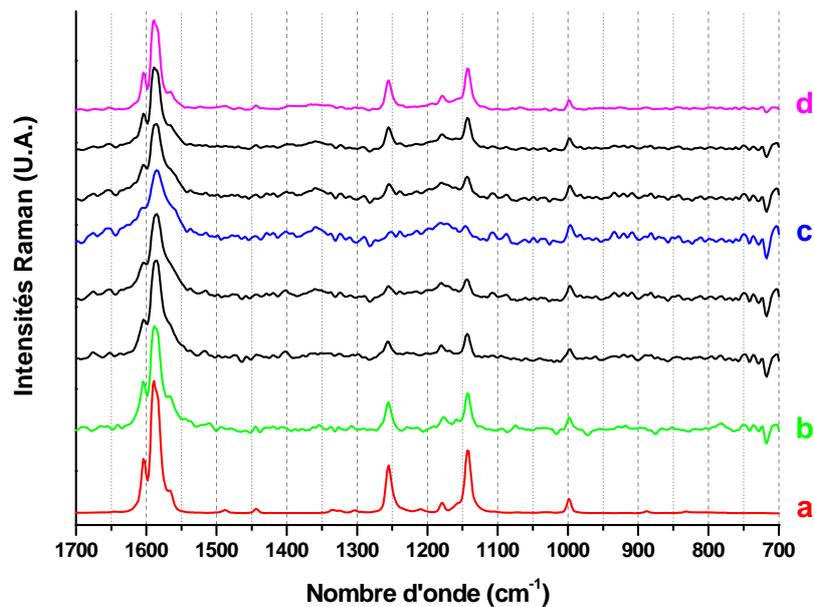


Figure 11 : Evolution des spectres Raman ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) enregistrés sur un an durant l'adsorption du DPH avec la zéolithe $\text{H}_{6,6}\text{ZSM-5}$: (a) DPH solide, (b) 24 heures, (c) 3 mois, (d) 1 an

La Figure 11 regroupe les spectres enregistrés pendant un an après le mélange de DPH et de $\text{H}_{6,6}\text{ZSM-5}$. Le spectre (a) pris comme référence correspond au DPH solide. Après un an, le spectre (d) présente les caractéristiques de la molécule adsorbée très semblable au spectre au solide massique.

Le traitement multivarié sur l'ensemble des spectres Raman obtenu pour les trois zéolithes $\text{H}_n\text{ZSM-5}$ ($n = 6,6 ; 3,4$ et 2) a été effectué de manière à faire ressortir les spectres des différentes espèces mises en jeu durant l'adsorption du DPH dans les zéolithes acides. La décomposition en valeur singulière ne fait apparaître que deux espèces.

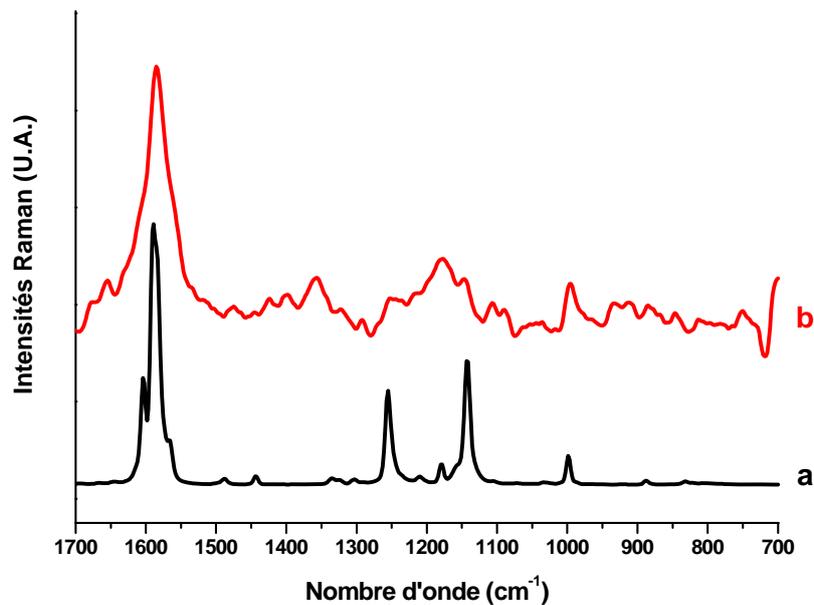


Figure 12 : Spectres Raman extraits par traitement multivarié lors de l'adsorption du DPH dans les zéolithes acides de type ZSM-5. (a) $\text{DPH}@H_n\text{ZSM-5}$, (b) $\text{DPH}^{\bullet+}@H_n\text{ZSM-5}$

La Figure 12 rassemble les deux spectres extraits par le traitement de type MCR sur la totalité des spectres Raman. Le premier spectre (Figure 12.a) montre des pics centrés à 1604, 1589, 1255, 1143 et 999 cm^{-1} . Ces bandes sont caractéristiques du DPH adsorbé. Nous ne pouvons pas différencier le DPH adsorbé du DPH solide non adsorbé.

Le deuxième spectre (Figure 12.b) montre un pic très intense à 1585 cm^{-1} ainsi que des pics secondaires à 1357, 1178, 1145 et 994 cm^{-1} . Ce spectre est attribué au radical cation $\text{DPH}^{\bullet+}$ adsorbé dans la zéolithe. Ces bandes sont en bon accord avec celles relevées dans la littérature ^[19-21].

V.3 Adsorption du DPH dans la H-FER

Le taux de chargement utilisé est de 1 molécule pour 2 atomes d'Al. La zéolithe H-FER a été obtenue par calcination à 773K sous O_2 de la Ferrierite échangée par des ions NH_4^+ présentant un rapport $\text{Si}/\text{Al} = 40$.

Les résultats obtenus avec H-FER sont directement comparables à ceux acquis pour la zéolithe $\text{H}_2\text{ZSM-5}$ de rapport $\text{Si}/\text{Al} = 46$, proche de celui de la Ferrierite.

V.3.1 Modélisation des sites d'adsorption

La modélisation moléculaire de l'adsorption du DPH dans le réseau poreux de la H-FER a été réalisée selon la même procédure que celle décrite pour HZSM-5. Nous avons réalisé l'adsorption pour un taux de chargement de 1 molécule de DPH pour 4 mailles élémentaires de la zéolithe.

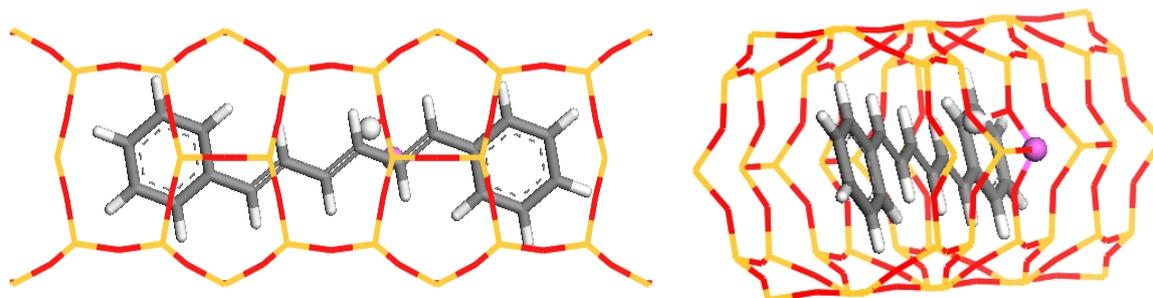


Figure 13 : Représentations du site d'adsorption du DPH dans les canaux de la H-FER

La Figure 13 montre les sites préférentiels d'adsorption du DPH dans la H-FER. La molécule se stabilise dans le canal droit de la H-FER à proximité directe du proton et de l'aluminium. Comme observé dans le cas de la ZSM-5, la molécule est en interaction avec le proton par la double liaison centrale de la molécule. Cependant l'élargissement de la distribution de l'énergie intramoléculaire dans le cas de la H-FER montre que le proton se situe aléatoirement en face de chaque double liaison de la molécule. Aucune interaction entre le proton et l'un des deux cycles de la molécule n'a été mise en évidence comme dans le cas du t-St dans la H-FER.

V.3.2 Absorption UV-Visible par réflexion diffuse

Le mélange à l'obscurité sous atmosphère inerte des cristaux de la zéolithe préalablement calcinée à 773 K sous Ar avec le DPH finement broyé engendre l'apparition d'une coloration bleue pâle, qui s'intensifie avec le temps. La migration inter- et intra-cristalline du DPH a été suivie par spectroscopie UV-visible par réflexion diffuse.

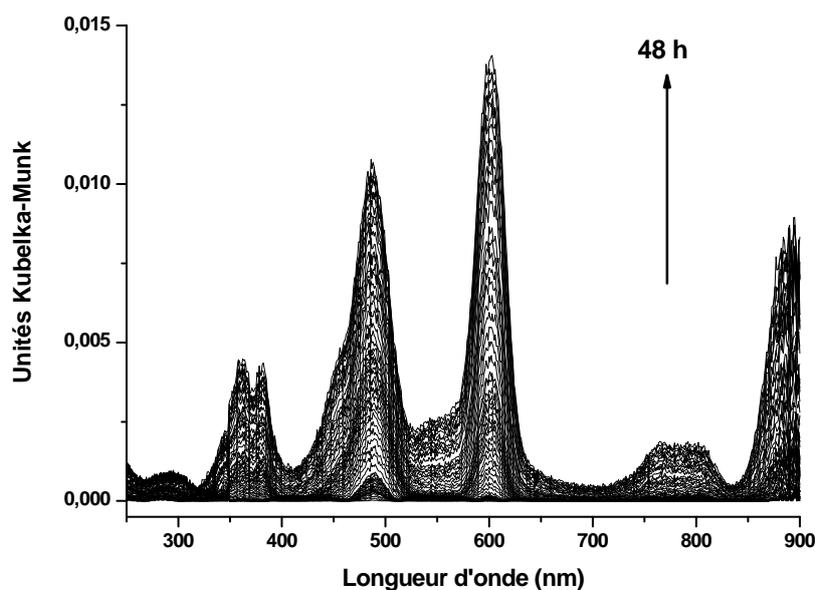


Figure 14 : Evolution des spectres UV-visible enregistrés sur 48 h après le mélange du DPH et de H-FER préalablement calcinée à 773K sous Ar

La Figure 14 montre l'évolution des spectres UV-visible enregistrés pendant 48 heures après la mise en contact. De nombreuses bandes sont observées dans le domaine de l'UV (362 et 382 nm) et dans le domaine du visible (486, 603, 768 et 802 nm) et même du proche infrarouge (887 nm). L'intensité de ces bandes augmente continûment avec le temps.

Sur une plus longue durée (300 jours), deux nouvelles bandes apparaissent à 487 et 537 nm et certaines intensités relatives sont modifiées (Figure 15).

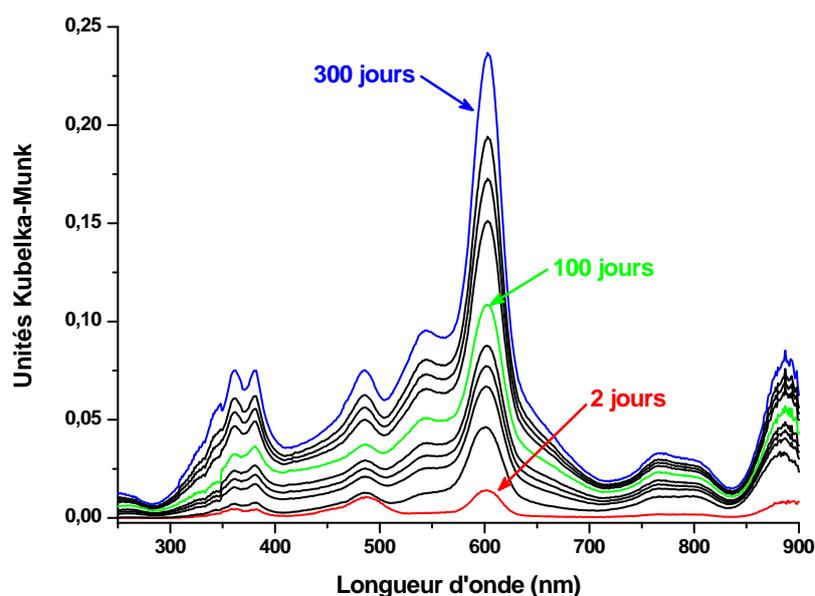


Figure 15 : Evolution des spectres UV-visible enregistrés sur 300 jours après le mélange du DPH et de H-FER préalablement calcinée à 773K sous Ar

Les spectres observés dans le cas de la H-FER sont relativement semblables à ceux observés dans le cas de la ZSM-5. La position des bandes est légèrement déplacée par rapport à la ZSM-5 avec des intensités relatives différentes.

La décomposition en valeur singulière de la matrice regroupant l'ensemble des spectres UV-Visible enregistrés permet d'obtenir quatre valeurs propres indiquant la présence de quatre espèces différentes observables par spectroscopie UV-Visible. Le traitement multivarié par une méthode de type MCR permet l'extraction des quatre spectres ainsi que l'évolution temporelle des concentrations respectives.

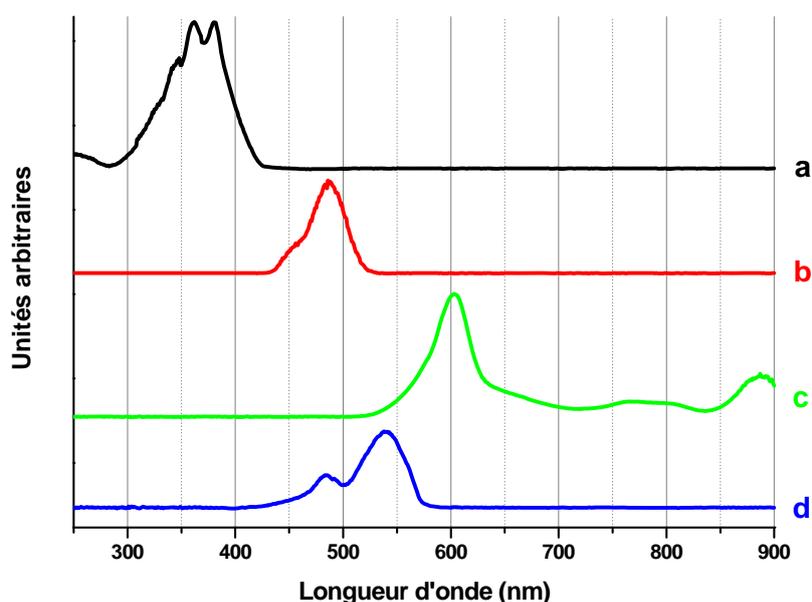


Figure 16 : Spectres d'absorption UV-visible caractéristiques des espèces mises en jeu dans l'adsorption du DPH dans la zéolithe H-FER déshydratée sous Argon à 773 K
(a) DPH adsorbé, (b) HDPH⁺, (c) DPH^{+•} adsorbé, (d) nouvelle espèce

La Figure 16 rassemble les spectres extraits à partir des spectres UV-visible lors de l'adsorption du DPH dans la H-FER. Le spectre (a) qui se caractérise par deux bandes à 361 et 380 nm est attribué à DPH adsorbé par analogie à ce qui a été observé dans ZSM-5.

Le deuxième spectre (Figure 16.b) montre une bande intense centrée à 486 nm présentant un léger épaulement à 456 nm environ. Ce spectre est attribué à l'espèce protonée (HDPH⁺). La formation de cette espèce comme dans le cas de la ZSM-5 s'effectue probablement à la surface externe des cristaux de la zéolithe.

Le troisième spectre (Figure 16.c) présente toutes les caractéristiques spectrales du radical cation DPH^{+•}. Il est caractérisé par une bande intense centrée à 603 nm ainsi que par trois autres bandes d'intensités moindres à 765, 799 et 887 nm. Il est à noter cependant qu'il

existe un déplacement non négligeable des différentes bandes vers le rouge dans le cas de la H-FER par rapport avec HZSM-5. Ce déplacement est probablement dû à l'effet de confinement plus important dans le cas de la H-FER.

Le dernier spectre (Figure 16.d) est caractérisé par deux bandes dans le domaine du visible centrées respectivement à 487 et 537 nm. Ce spectre ressemble fortement à celui correspondant à une paire électron-trou dans la ZSM-5 (Figure 9.e).

V.3.3 Spectroscopie de diffusion Raman

L'adsorption du DPH dans les zéolithes acides de type Ferrierite a été suivie par spectroscopie de diffusion Raman avec une longueur d'onde excitatrice $\lambda = 1064$ nm.

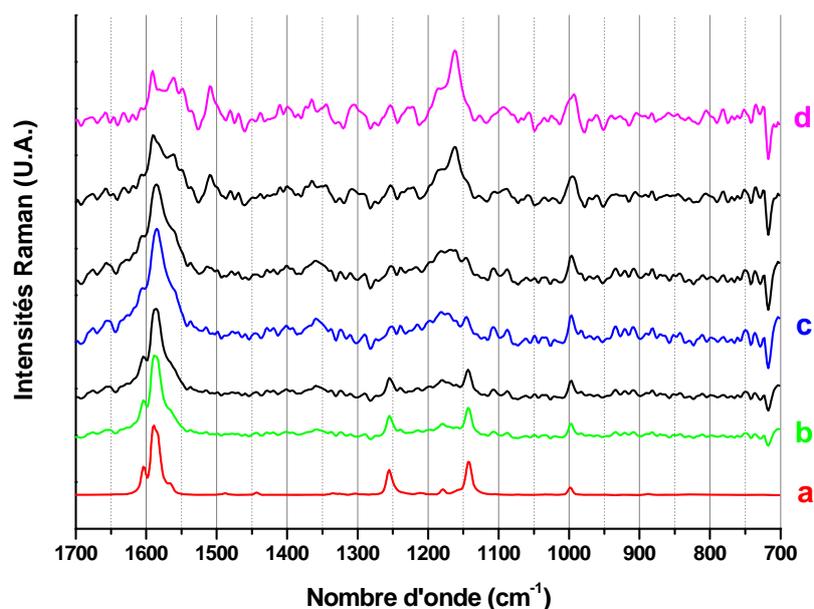


Figure 17 : Evolution des spectres Raman ($\lambda = 1064$ nm) enregistrés sur un an durant l'adsorption du DPH avec la zéolithe H-FER : (a) DPH solide, (b) 24 heures, (c) 100 jours, (d) 300 jours

La décomposition en valeur singulière de la matrice des spectres permet de faire ressortir la présence de trois espèces différentes. Le traitement multivarié permet l'extraction de ces trois espèces dont les spectres sont regroupés sur la Figure 18.

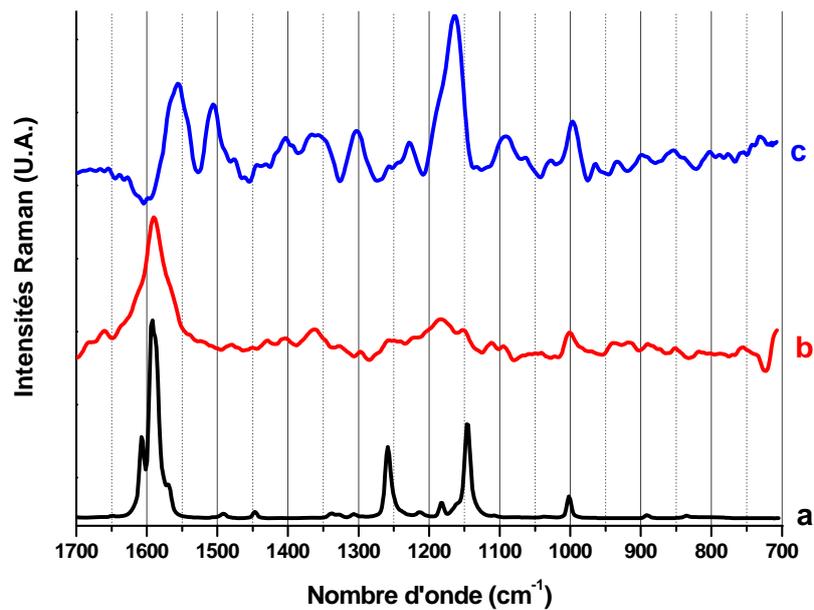


Figure 18 : Spectres isolés des espèces présentes lors de l'adsorption du DPH dans les zéolithes acides de type Ferrierite. (a) DPH@H-FER, (b) DPH⁺•@H-FER, (c) espèce finale

Le premier spectre (Figure 18.a) montre des pics d'adsorption observés à 1604, 1589, 1255, 1143 et 999 cm^{-1} . Ce spectre est en bon accord avec le spectre du DPH piégé. Il n'est malheureusement pas possible de différencier le spectre du DPH solide et du DPH adsorbé. Le spectre de la Figure 18.b montre un pic très intense à 1589 cm^{-1} ainsi que des pics secondaires à 1362, 1181, 1151 et 1000 cm^{-1} . Ce spectre est attribué au radical cation DPH⁺• adsorbé dans la zéolithe. Le léger déplacement des bandes caractéristiques du radical cation observé dans le cas de la H-FER provient d'un effet de confinement accru. Le dernier spectre (Figure 18.c) montre trois pics principaux centrés respectivement à 1556, 1506 et 1165 cm^{-1} . Ce spectre de mauvaise qualité pourrait être attribué à une paire électron-trou déjà mentionnée en spectroscopie UV-visible.

V.4 Adsorption dans la H-MOR

V.4.1 Modélisation des sites d'adsorption

La modélisation moléculaire de l'adsorption de DPH dans le réseau poreux de la H-MOR a été réalisée selon la même procédure que celle décrite pour HZSM-5. La courbe

représentant la distribution des centres de masse de la molécule dans la zéolithe en fonction de l'énergie du système (non représentée ici) indique qu'il n'existe qu'un seul site préférentiel d'adsorption au sein de la zéolithe.

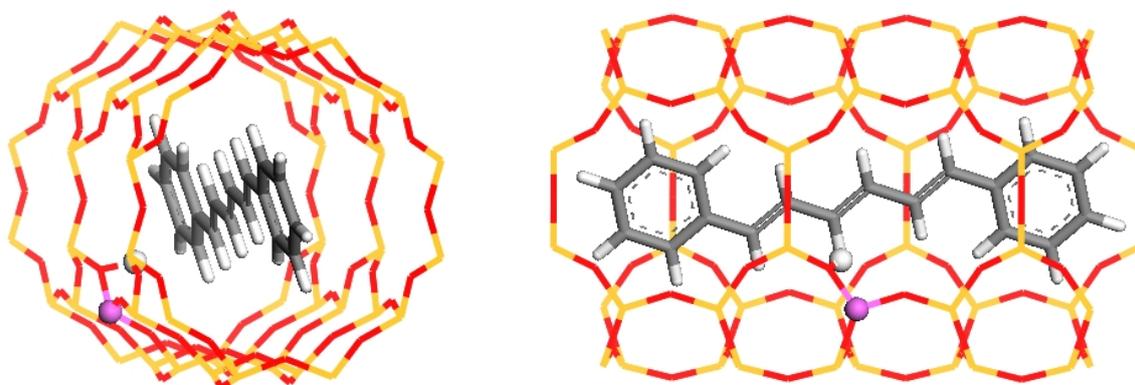


Figure 19 : Représentations du site d'adsorption du DPH dans les canaux de la H-MOR

La Figure 19 représente une vue schématique du principal site d'adsorption du DPH dans la H-MOR. La modélisation montre que les sites d'adsorption préférentiels du DPH dans le volume poreux de la Mordenite se situent non loin des Al du réseau. La molécule est en interaction avec les protons de la zéolithe.

V.4.2 Absorption UV-Visible par réflexion diffuse

L'adsorption du DPH avec la zéolithe H-MOR a été suivie par spectroscopie UV-Visible par réflexion diffuse. Les spectres UV-Visible correspondant à cette adsorption sont reportés sur la Figure 20.

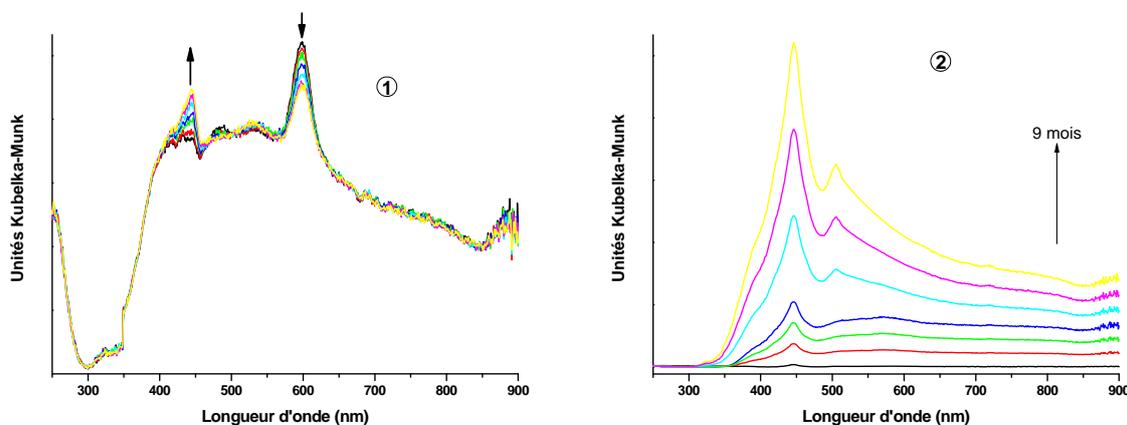


Figure 20 : Spectres UV-visible enregistrés pendant 12 heures (1) et pendant 9 mois (2) après le mélange du DPH et de H-MOR (Si/Al = 40) préalablement calciné à 773K sous Ar

Dès la mise en contact du DPH avec H-MOR, une bande centrée à 598 nm est observée et disparaît progressivement sur les 12 premières heures (Figure 20.1). Cette disparition semble être corrélée à l'apparition d'une nouvelle bande centrée à 444 nm. Contrairement à tout ce qui a déjà été observé, aucune bande dans le domaine de l'UV n'est observée.

L'évolution sur 9 mois des spectres (Figure 20.2) montre la complète disparition de la bande à 598 nm et l'intensification de la bande à 444 nm. Une nouvelle bande est observée à 505 nm.

Le traitement multivarié permet d'extraire deux contributions différentes. La première contribution est attribuée au radical cation déjà observé dans les autres zéolithes caractérisé par une bande intense à 598 nm. Il ressort des spectres que le radical cation apparaît rapidement mais disparaît tout aussi rapidement au profit d'une nouvelle espèce. Ce comportement est similaire de celui observé pour le DPB dans la H-MOR. Il apparaît donc que la H-MOR présente une très grande facilité pour ioniser les DPP mais le confinement du système est insuffisant pour stabiliser le radical cation formé.

Le deuxième spectre est identique au dernier spectre enregistré après 9 mois ce qui indique une transformation complète du DPH solide.

L'adsorption du DPH dans H-MOR n'a pas pu être suivie par spectroscopie Raman en raison d'une fluorescence parasite très importante.

V.5 Conclusions

L'adsorption du trans,trans,trans-1,6-Diphényl-1,3,5-hexatriène (DPH) s'effectue dans le volume poreux des zéolithes à canaux FER, ZSM-5 et MOR. La simulation des sites d'adsorption montre que la molécule pénètre et s'insère dans les canaux dans sa conformation trans,trans,trans avec une interaction entre le cation compensateur de charge et les doubles liaisons du DPH.

Dans le cas des cations Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ les molécules de DPH s'adsorbent sans altération de l'intégrité moléculaire. Par contre dans le cas des zéolithes acides H-FER, HZSM-5 et H-MOR et de la zéolithe LiZSM-5 une ionisation spontanée est mise en évidence

dès les premières étapes de l'adsorption. Un fort confinement et un effet polarisant du cation compensateur de charge provoquent une ionisation spontanée et durable. Pour toutes les zéolithes acides à canaux H-FER, HZSM-5 et H-MOR, la migration du radical cation $\text{DPH}^{+\bullet}$ et de l'électron s'effectue avec abstraction d'un électron du réseau par le $\text{DPH}^{+\bullet}$ dans des délais et des proportions qui augmentent avec l'ouverture des canaux des zéolithes.

1. X. Liu, K.-K. Iu, J.K. Thomas, H. He, and J. Klinowski, *Journal of the American Chemical Society*, 1994. **116**(26): p. 11811-18.
2. V. Ramamurthy, J.V. Caspar, and D.R. Corbin, *Journal of the American Chemical Society*, 1991. **113**(2): p. 594-600.
3. D. Oelkrug, G. Krabichler, W. Honnen, F. Wilkinson, and C.J. Willsher, *Journal of Physical Chemistry*, 1988. **92**(12): p. 3589-94.
4. A. Moissette, S. Marquis, I. Gener, and C. Bremard, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002. **4**(22): p. 5690-5696.
5. A. Moissette, H. Vezin, I. Gener, J. Patarin, and C. Bremard, *Angewandte Chemie, International Edition*, 2002. **41**(7): p. 1241-1244.
6. J. Catalan, *Journal of Chemical Physics*, 2003. **119**(3): p. 1373-1385.
7. Z. Wang and W.G. McGimpsey, *Journal of Physical Chemistry*, 1993. **97**(13): p. 3324-7.
8. J. Saltiel, S. Wang, L.P. Watkins, and D.-H. Ko, *Journal of Physical Chemistry A*, 2000. **104**(48): p. 11443-11450.
9. J. Saltiel, G. Krishnamoorthy, Z. Huang, D.-H. Ko, and S. Wang, *Journal of Physical Chemistry A*, 2003. **107**(18): p. 3178-3186.
10. S.J. Hug, W.A. Yee, and D.S. Kliger, *Chemical Physics Letters*, 1990. **168**(3-4): p. 385-90.
11. K. Wakamatsu, Y. Takahashi, K. Kikuchi, and T. Miyashi, *Tetrahedron Letters*, 1994. **35**(31): p. 5681-4.
12. M. Kojima, H. Takeya, Y. Kuriyama, and S. Oishi, *Chemistry Letters*, 1997(10): p. 997-998.
13. P.H. Lakshminarasimhan, R.B. Sunoj, S. Karthikeyan, J. Chandrasekhar, L.J. Johnston, and V. Ramamurthy, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 2002. **153**(1-3): p. 41-53.
14. Z. Wang and W.G. McGimpsey, *Journal of Physical Chemistry*, 1993. **97**(19): p. 5054-7.
15. V. Ramamurthy, J.V. Caspar, D.R. Corbin, B.D. Schlyer, and A.H. Maki, *Journal of Physical Chemistry*, 1990. **94**(9): p. 3391-3.
16. M. Almgren and J.K. Thomas, *Photochemistry and Photobiology*, 1980. **31**(4): p. 329-35.
17. T. Aoyama, Y. Yamamoto, and K. Hayashi, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1989. **85**(10): p. 3353-8.

18. J.C. Scaiano and H. Garcia, *Accounts of Chemical Research*, 1999. **32**(9): p. 783-793.
19. T. Kamisuki and C. Hirose, *Journal of Physical Chemistry*, 1991. **95**(13): p. 5003-7.
20. T. Kamisuki, T. Dudev, and C. Hirose, *Journal of Physical Chemistry*, 1991. **95**(15): p. 5845-9.
21. M. Watanabe, T. Kamisuki, N. Akamatsu, and C. Hirose, *Chemical Physics Letters*, 1990. **170**(5-6): p. 451-6.

Chapitre VI : Photoionisation de molécules de type Diphenyl-polyène insérées dans les zéolithes à canaux..... 212

VI.1 Photoionisation du *t*-Stilbène adsorbé dans Silicalite-1, M_n ZSM-5, M-FER et M-MOR ($M= Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ et $n= 3,4$ et $6,6$)..... 212

VI.1.1 Photoionisation du t-St@Silicalite-1..... 212

VI.1.2 Photoionisation de t-St@ M_n ZSM-5 ($M= H^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ et $n= 3,4$ et $6,6$) 214

VI.1.2.a Absorption UV-visible par réflexion diffuse..... 214

VI.1.2.b Bande de transfert de charges : t-St@ H_n ZSM-5^{••} 221

VI.1.2.c Résonance Paramagnétique Electronique..... 223

VI.1.3 Photoionisation de t-St@M-FER ($M= K^+, Rb^+, Cs^+$) 224

VI.1.4 Photoionisation de t-St@M-MOR ($M= Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$) 226

VI.2 Photoionisation du DPB@ M_n ZSM-5 ($M= H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ et $n = 3,4$ et $6,6$)..... 229

VI.2.1 Absorption UV-visible par réflexion diffuse..... 229

VI.2.1.a Photoionisation de DPB@ M_n ZSM-5 ($M= Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ et $n = 3,4$ et $6,6$) 229

VI.2.1.b Photoionisation de DPB@ H_n ZSM-5 ($n = 6,6 ; 3,4$ et 2) 234

VI.2.2 Résonance Paramagnétique Electronique..... 235

VI.3 Photoionisation de DPH@ M_n ZSM-5 ($M= Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ et $n= 3,4$ et $6,6$)..... 239

VI.4 Conclusions 243

Chapitre VI : Photoionisation de molécules de type Diphényl-polyène insérées dans les zéolithes à canaux

L'adsorption des molécules linéaires du type diphényl-polyènes dans les zéolithes à canaux FER, ZSM-5 et MOR conduit dans des échelles de temps plus ou moins longues à des molécules insérées et ordonnées dans les canaux rectilignes. Dans ce chapitre les résultats des études spectroscopiques des photoséparations de charges sont présentés. Les séparations de charges sont induites par photolyse laser dans l'UV à 266 et 355 nm.

VI.1 Photoionisation du t-Stilbène adsorbé dans Silicalite-1, M_n ZSM-5, M-FER et M-MOR ($M= Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ et $n= 3,4$ et 6,6)

VI.1.1 Photoionisation du t-St@Silicalite-1

L'adsorption du t-St dans la Silicalite-1 qui est de structure ZSM-5 de composition totalement silicique conduit à une insertion de t-St dans les canaux. Après excitation laser à 266nm du t-St adsorbé dans la silicalite-1 (1 t-St/UC), aucun signal n'a pu être détecté par l'utilisation des techniques spectroscopiques classiques.

La technique d'absorption transitoire par réflexion diffuse a permis de mettre en évidence des spectres d'absorption transitoire enregistrés entre 0,5 et 300 μ s après l'impulsion laser (Chapitre I). Les spectres sont présentés sur la Figure 1.

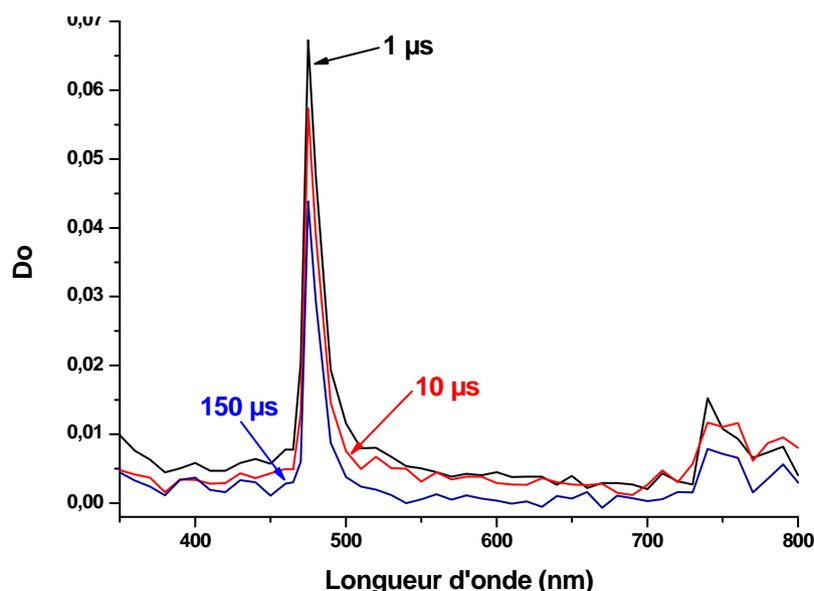


Figure 1 : Spectres d'absorption UV-visible transitoire obtenus après l'irradiation du t-St adsorbé dans la silicalite-1

Les spectres montrent l'apparition d'un signal intense à 475 nm et une bande plus faible à 750 nm. L'analyse multivariée de la série de spectres met en évidence la présence d'une seule espèce. Le spectre est attribué au radical cation t-St⁺. Il est à signaler que la durée de vie du t-St⁺ en solution dans l'acétonitrile est de l'ordre de 50 ps ^[1]. De même il n'est pas mis en évidence d'absorption correspondant à l'état triplet du t-St dont la durée de vie dans la zéolithe est certainement inférieure à 1 μs.

Sur la Figure 2 est représenté le déclin expérimental enregistré à 475 nm après excitation de t-St adsorbé dans la Silicalite-1.

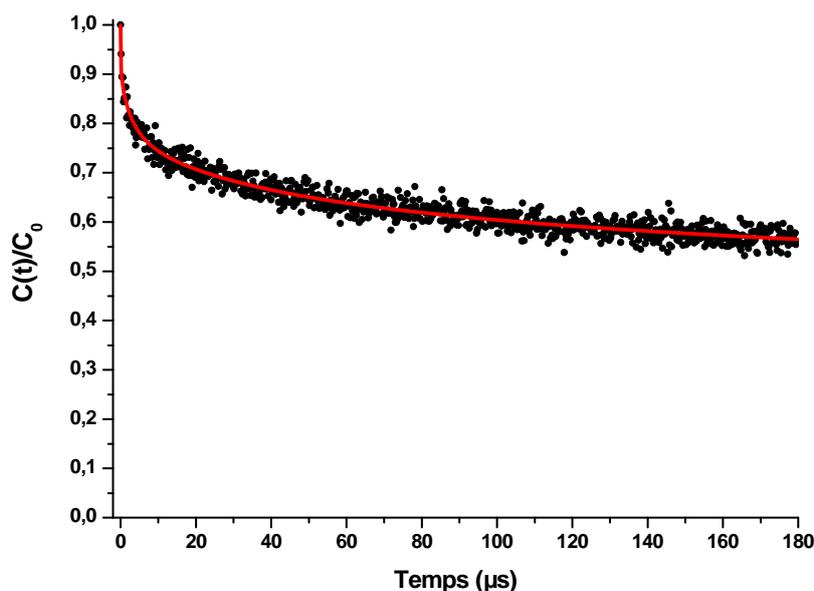


Figure 2 : Décroissance de la concentration en t-St⁺•@Silicalite-1 en fonction du temps (● = points expérimentaux ; — = modèle d'Albery)

Pour simuler la cinétique des espèces transitoires en milieu hétérogène, différents modèles existent (fractal ^[2, 3] ou dispersif ^[3, 4]). Dans le cadre de cette étude, le modèle dispersif développé par Albery ^[4] a été utilisé. Ce modèle utilise une distribution gaussienne des valeurs des constantes de vitesse avec g un coefficient lié à la distribution. Le modèle d'Albery reproduit le déclin expérimental enregistré à 475 nm. La courbe calculée par le modèle d'Albery est superposée au déclin expérimental sur la Figure 2. Une bonne adéquation est obtenue pour $k = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et γ proche de 2. La durée de vie ($\tau = 1/k$) apparente de $t\text{-St}^+$ est de 800 μs .

VI.1.2 Photoionisation de $t\text{-St}@M_n\text{ZSM-5}$ ($M = \text{H}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ et $n = 3,4$ et $6,6$)

L'adsorption du $t\text{-St}$ dans les zéolithes de type $M_n\text{ZSM-5}$ ($M = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ et $n = 3,4$ et $6,6$) s'effectue sans modification chimique de la molécule qui se stabilise dans le canal droit à proximité d'un cation compensateur de charge.

L'irradiation des échantillons à 266 nm entraîne une coloration bleue de l'échantillon. Cette coloration n'apparaît pas après excitation de la zéolithe déshydratée seule. La persistance de cette coloration pendant plusieurs minutes voire plusieurs heures démontre la stabilisation d'espèces transitoires sur une échelle de temps qui dépasse largement celle sondée par les techniques résolues en temps mais est compatible avec les techniques spectroscopiques conventionnelles.

VI.1.2.a Absorption UV-visible par réflexion diffuse

Les spectres obtenus après irradiation du $t\text{-St}$ adsorbé dans $M_{6,6}\text{ZSM-5}$ ($M = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) sont présentés sur les Figures 3 à 6.

La Figure 3 représente l'évolution des spectres d'absorption de $t\text{-St}$ adsorbé dans $\text{Na}_{6,6}\text{ZSM-5}$ (1 $t\text{-St}$ /UC) de 2 minutes à 7 jours.

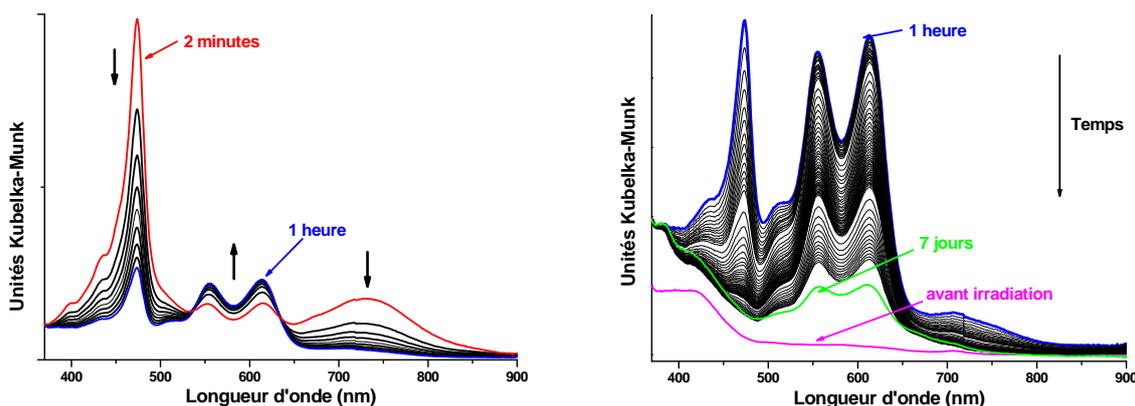


Figure 3 : Evolution sur 7 jours des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse de $t\text{-St}@Na_{6,6}ZSM-5$ après 15 secondes d'irradiation à 266 nm

Le premier spectre enregistré après l'irradiation (spectre rouge, + 2 minutes) se caractérise principalement par une bande intense à 475 nm. L'intensité de cette bande décroît progressivement avec le temps de manière concomitante à celle observée à 730 nm environ. De plus, les spectres enregistrés pendant la première heure suivant l'irradiation montrent une augmentation de l'intensité des deux bandes observées à 558 et 613 nm (Figure 3, gauche). La croissance de ces bandes est corrélée à la perte d'intensité des bandes à 475 et 730 nm. Pour des durées supérieures à une heure, l'intensité de l'ensemble des bandes décroît (Figure 3, droite).

Les spectres relatifs à $t\text{-St}$ adsorbé dans $M_{6,6}ZSM-5$ ($M = K^+, Rb^+, Cs^+$) présentés sur les Figures 4, 5 et 6 sont très semblables de ceux correspondant à $t\text{-St}@Na_{6,6}ZSM-5$

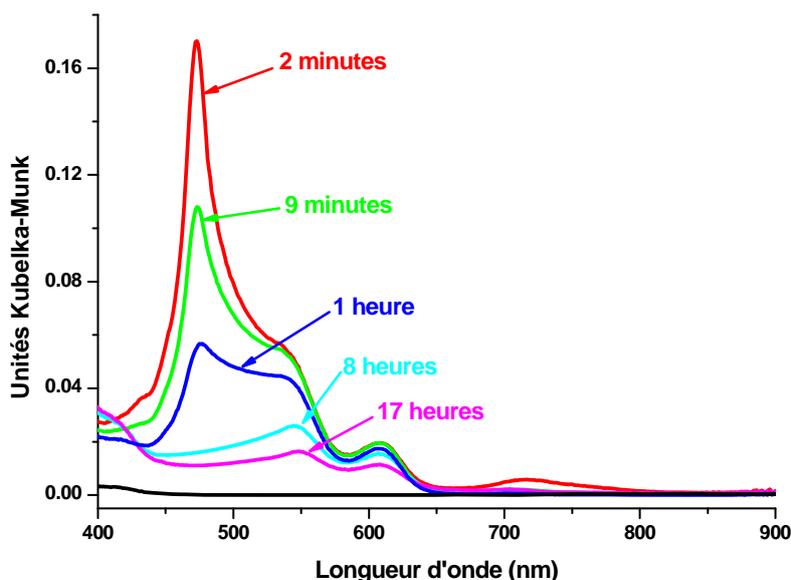


Figure 4 : Evolution sur 17 heures des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse de $t\text{-St}@K_{6,6}ZSM-5$ après 15 secondes d'irradiation à 266 nm

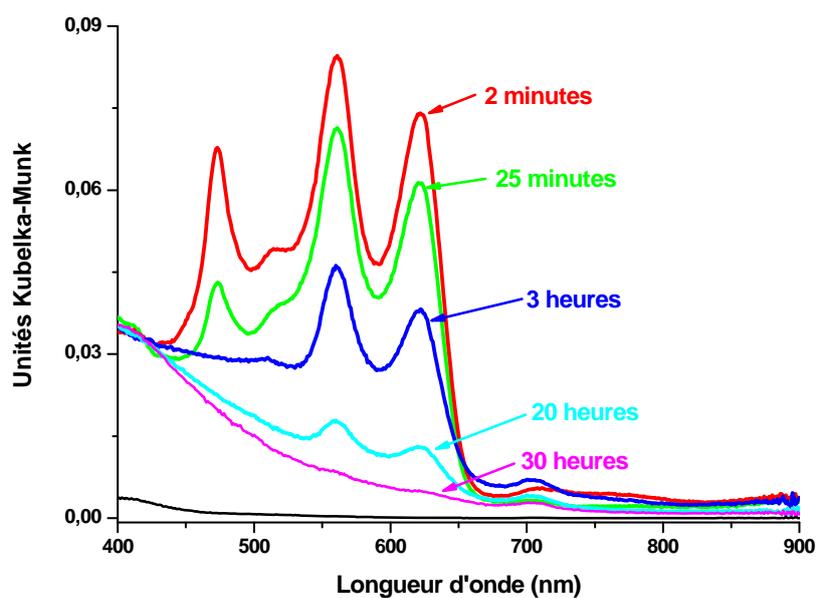


Figure 5 : Evolution sur 30 heures des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse de $t\text{-St@Rb}_{6,6}\text{ZSM-5}$ après 15 secondes d'irradiation à 266 nm

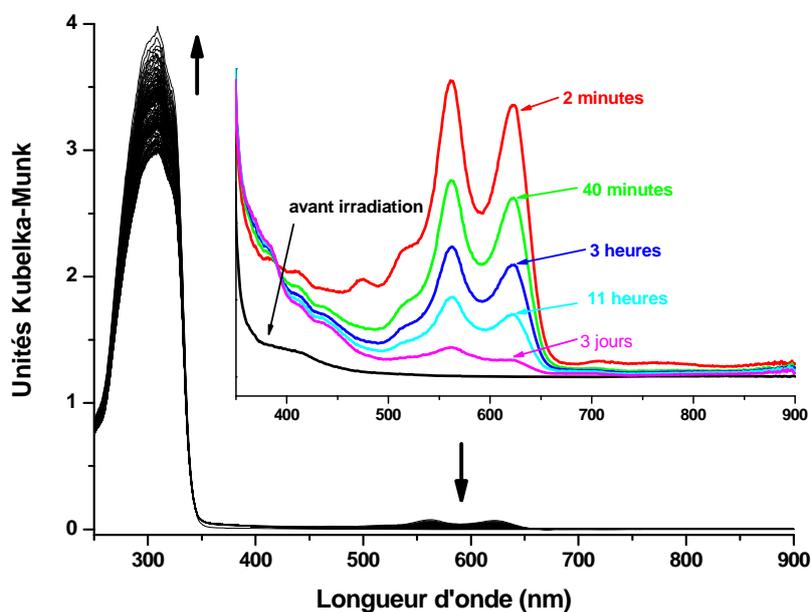


Figure 6 : Evolution sur 3 jours des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse de $t\text{-St@Cs}_{6,6}\text{ZSM-5}$ après 15 secondes d'irradiation à 266 nm

Le traitement multivarié (MCR) sur l'ensemble des spectres enregistrés pour les $M_n\text{ZSM-5}$ ($M = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ et $n = 3,4 ; 6,6$) permet d'extraire trois contributions

différentes. L'un des spectres extraits correspond au t-St adsorbé caractérisé par sa bande centrée à 308 nm (non représenté).

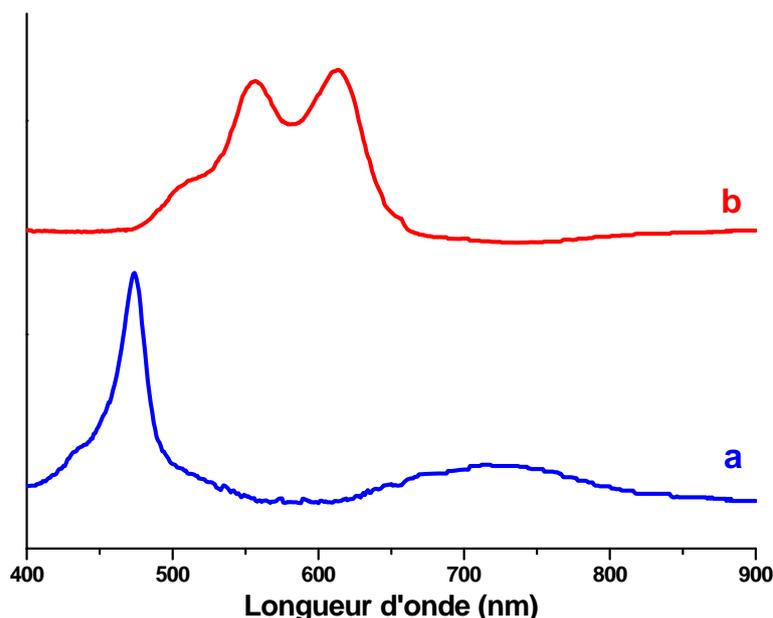


Figure 7 : Spectres d'absorption UV-visible extraits par traitement multivarié lors de la photoionisation du t-St dans les zéolithes M_n ZSM-5 avec $n = 6,6$ ou $3,4$ et $M = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$: (a) $t-St^{+\bullet}$, (b) $t-St@M_nZSM-5^{+\bullet}$

Le spectre (a) de la Figure 7 montre les bandes caractéristiques du radical cation $t-St^{+\bullet}$. Le deuxième spectre (b) présentant trois bandes à 512, 558 et 613 nm est caractéristique d'une paire électron-trou. Cette espèce a déjà été observée lors de l'ionisation spontanée du t-St dans les zéolithes de type HZSM-5. Aucune caractéristique spectrale de l'électron éjecté n'est observée. Le traitement (MCR) des spectres permet également d'accéder aux contributions spectrales des différentes espèces transitoires. La Figure 8 représente les cinétiques du radical cation et à la paire électron-trou dans le cas de $t-St@Na_{6,6}ZSM-5$. Celle-ci met clairement en évidence la corrélation entre la formation de la paire électron-trou et la disparition du $t-St^{+\bullet}$ pendant les 60 premières minutes (Figure 8, gauche). Sur des durées plus longues (10000 minutes), la Figure 8 droite montre la persistance de la paire électron-trou alors que le radical cation a quasi disparu.

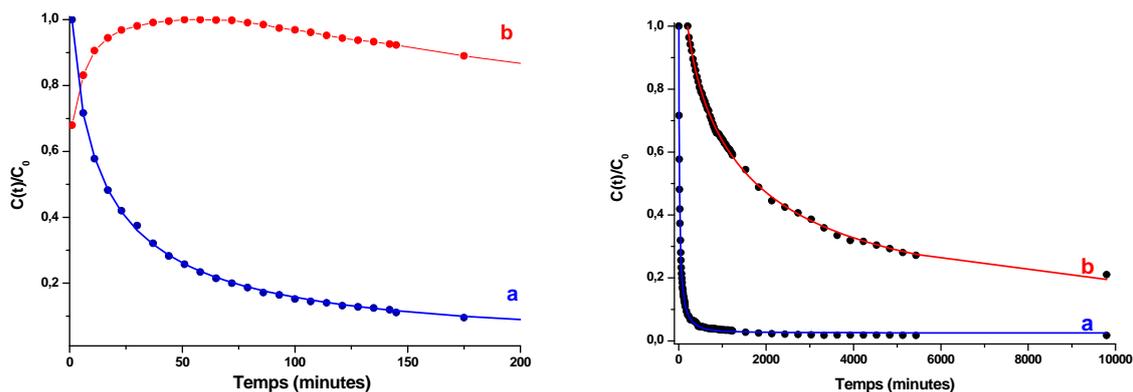


Figure 8 : Evolution de la concentration en $t\text{-St}^{+\bullet}$ @ $\text{Na}_{6,6}\text{ZSM-5}$ (a) et en $t\text{-St}$ @ $\text{Na}_{6,6}\text{ZSM-5}^{+\bullet}$ (b) en fonction du temps (● = points expérimentaux ; — = modèle d'Albery)

Les déclinés observés pour $t\text{-St}^{+\bullet}$ et la paire électron-trou pour $\text{Cs}_{6,6}\text{ZSM-5}$ sont représentatifs de ceux obtenus pour $\text{K}_{6,6}\text{ZSM-5}$ et $\text{Rb}_{6,6}\text{ZSM-5}$ et pour $\text{M}_{3,4}\text{ZSM-5}$ ($\text{M} = \text{Na}^+$, K^+ , Rb^+ , Cs^+) (Figure 9).

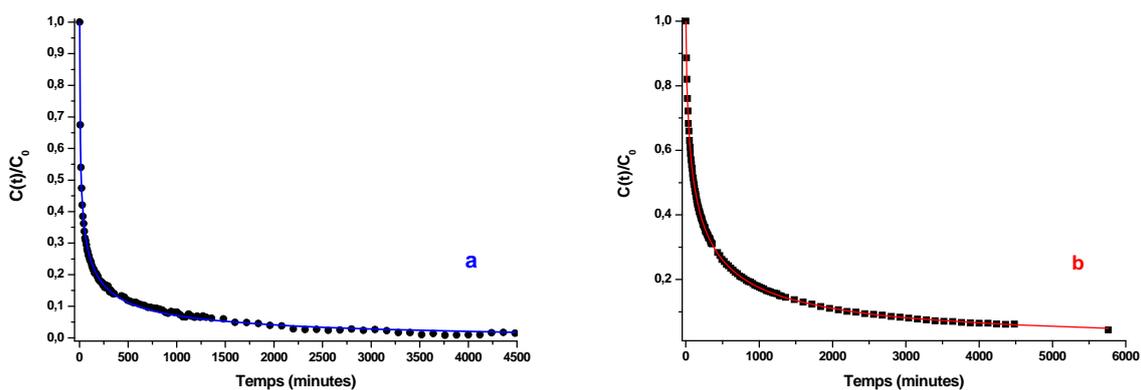


Figure 9 : Evolution de la concentration en $t\text{-St}^{+\bullet}$ @ $\text{Cs}_{6,6}\text{ZSM-5}$ (a) et en $t\text{-St}$ @ $\text{Cs}_{6,6}\text{ZSM-5}^{+\bullet}$ (b) en fonction du temps (● = points expérimentaux ; — = modèle d'Albery)

Les déclinés ont été simulés par le modèle d'Albery. Les valeurs de la constante de vitesse k correspondant à une bonne adéquation entre la courbe calculée et le déclin expérimental sont regroupées dans le Tableau 1.

Zeolithe	DPB ⁺ – Electron		Paire électron – Trou	
	(1/K, min)	(K,min ⁻¹)	(1/K, min)	(K,min ⁻¹)
Na _{6,6} ZSM-5	22	0,044	2000	0,0005
K _{6,6} ZSM-5	20	0,051	787	0,0013
Rb _{6,6} ZSM-5	17	0,059	280	0,0036
Cs _{6,6} ZSM-5	12	0,083	180	0,0055
Na _{3,4} ZSM-5	16	0,062	230	0,0043
K _{3,4} ZSM-5	11	0,091	175	0,0057
Rb _{3,4} ZSM-5			79	0,0126
Cs _{3,4} ZSM-5			51	0,0196
Silicalite-1	1,33.10 ⁻⁵	75000		

Tableau 1 : Durées de vie du radical cation et de la paire électron-trou observées après photoionisation du t-St adsorbé dans la Silicalite-1 et les zéolithes M_nZSM-5

Les durées de vie (Tableau 1) mettent en lumière le caractère durable du radical cation et de son évolution vers une paire électron-trou dans les canaux des zéolithes M_nZSM-5. Les durées de vie du radical cation 10-20 minutes sont bien supérieures à la durée de vie dans la Silicalite-1 (800 μs). La présence d'aluminium dans le réseau est un facteur stabilisant de la séparation de charges. La durée de vie des paires électron-trou, beaucoup plus longue, semble fortement dépendre du taux d'aluminium aussi que de la nature du cation compensateur de charge : un facteur 10 est observé entre Na_{6,6}ZSM-5 et Cs_{6,6}ZSM-5. La paire électron-trou est ainsi observé plusieurs jours dans Na_{6,6}ZSM-5. Le mécanisme suivant explique les phénomènes observés de transfert d'électrons induit par photolyse. Un processus probablement biphotonique induit l'ionisation (Eq 1) [5] qui est suivie par un transfert d'électron (Eq 2) avant la recombinaison de charge (Eq 3).



Une recombinaison directe du radical cation est possible :



Les vitesses des transferts d'électrons peuvent s'interpréter par la théorie de Marcus (Eq 5).

$$k_{el} = v_0 \cdot K \cdot \exp \left[\frac{-(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4 \cdot \lambda \cdot k_B \cdot T} \right] \quad Eq 5$$

Le terme ΔG^0 met en jeu les différents niveaux de Fermi de la zéolithe qui dépendent du cation extra réseau et du taux d'aluminium de la zéolithe et dont les valeurs ne sont pas disponibles dans la bibliographie. Les autres termes de l'équation de Marcus sont considérés comme identiques.

$$\Delta G^0 = E_F - E_{1/2} (t-St^{+\bullet}) \text{ avec } E_{1/2} (t-St^{+\bullet}) = 1,52 \text{ V/ECS}$$

Des études récentes sur les électrodes inorganiques dans la zéolithe ITQ-4 en présence de différents alcalins permettent d'accéder par analogie à une estimation relative des niveaux de Fermi des différentes zéolithes utilisées [6-10]. Ainsi il est possible par extrapolation des niveaux de Fermi de comparer les valeurs absolues de ΔG^0 correspondant aux différents cations. Il ressort que le $|\Delta G^0|$ correspondant au cation Na^+ est plus petit que celui du Cs^+ . Nous obtenons ainsi l'ordre suivant pour un taux d'aluminium identique:

$$|\Delta G^0(Na^+)| < |\Delta G^0(K^+)| < |\Delta G^0(Rb^+)| < |\Delta G^0(Cs^+)|$$

Les différentes observations montrent que la vitesse de recombinaison de la paire électron-trou est plus importante dans le cas du Cs^+ que du Na^+ . Ainsi nous obtenons l'ordre des vitesses de recombinaison suivant pour un taux d'aluminium identique:

$$v(Na^+) < v(K^+) < v(Rb^+) < v(Cs^+)$$

Il ressort de la comparaison entre l'évolution des vitesses de recombinaison du radical cation et l'évolution du ΔG^0_{298} en fonction du cation compensateur de charge que plus le $|\Delta G^0_{298}|$ augmente, plus la vitesse de recombinaison du radical cation augmente (Figure 10).

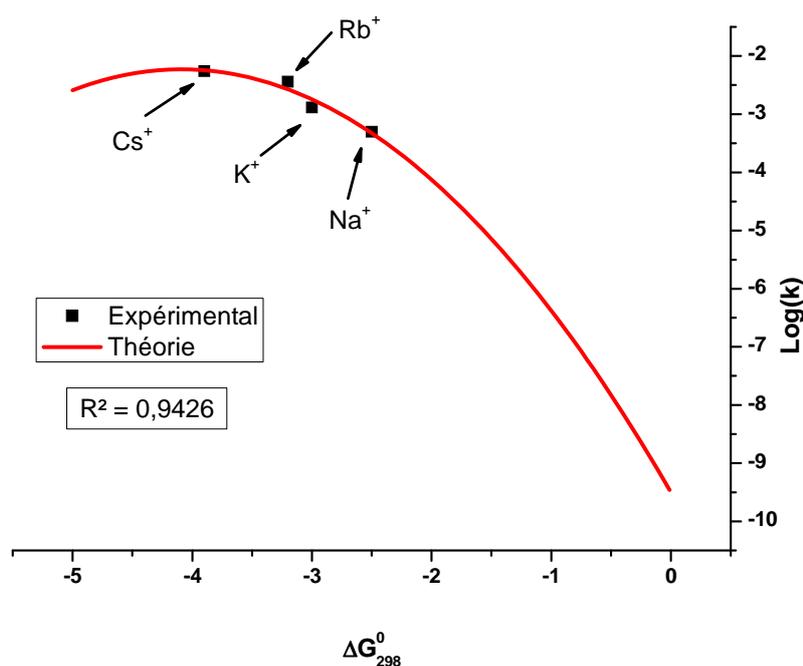


Figure 10 : Evolution de la vitesse de recombinaison de la paire électron-trou en fonction du cation compensateur de charge dans le cas de la photoionisation du *t*-St dans $M_{6,6}ZSM-5$ avec $M = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$

La Figure 10 montre l'évolution du Log de la vitesse de recombinaison de la paire électron-trou obtenue par le modèle d'Albery en fonction du ΔG_{298}^0 . Le tracé rouge correspond à la courbe de tendance déterminée avec une équation du type polynomial de degré 2. L'évolution de la vitesse en fonction du ΔG_{298}^0 indique que la recombinaison de la paire électron-trou se trouve dans la région normale de la théorie de Marcus, c'est à dire que la vitesse de transfert d'électrons augmente avec le pouvoir donneur du réseau de la zéolithe.

VI.1.2.b Bande de transfert de charges : $t\text{-St}@H_nZSM-5^{+••}$

L'attribution de la bande d'absorption correspondant à la paire électron-trou a été réalisé à partir d'une expérience utilisant deux lasers.

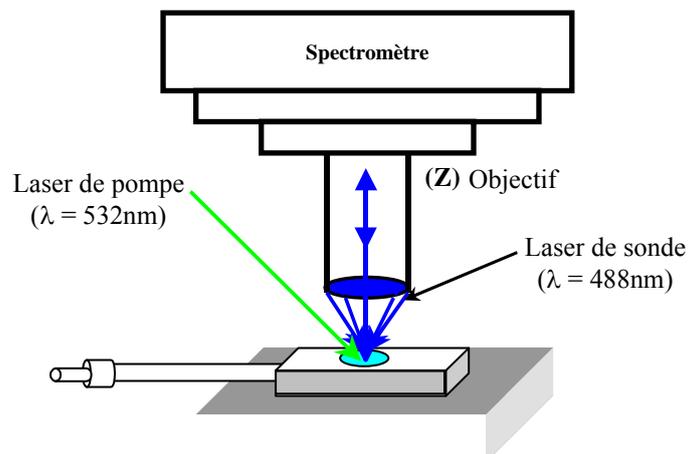


Figure 11 : Schéma expérimental de l'expérience à deux lasers

Un laser continu à 532 nm a été utilisé comme laser pompe. Cette longueur d'onde est dans le contour des bandes d'absorption entre 500 et 650 nm de la paire électron-trou. Le laser de sonde ($\lambda = 488$ nm) est résonnant avec la transition électronique ($D_2 \leftarrow D_0$) du radical cation t-St^{+•}.

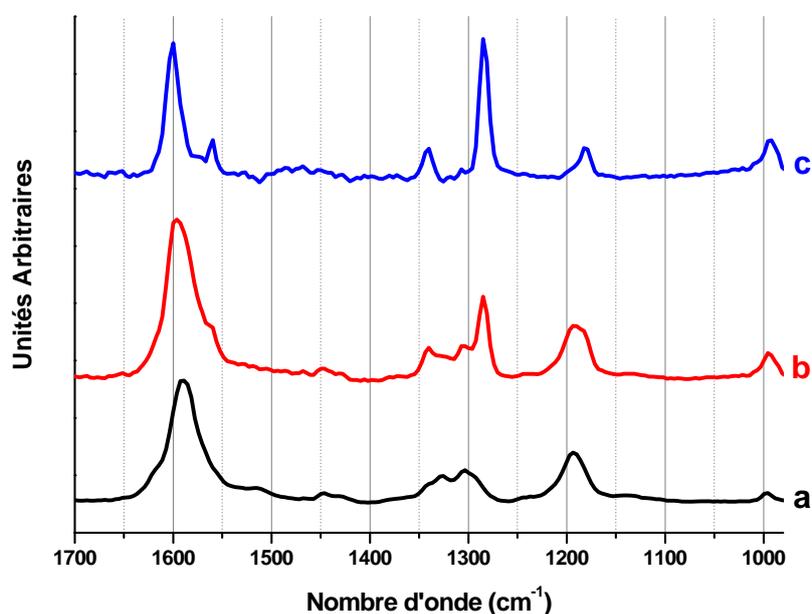


Figure 12 : Spectres Raman ($\lambda = 488$ nm) lors de l'excitation de t-St@HZSM-5^{+••} à 532 nm (a) avant excitation à 532 nm, (b) après excitation à 532 nm, (c) = b-a

Le spectre (a) enregistré avec l'excitatrice à 488 nm en l'absence d'irradiation présente les bandes caractéristiques du t-St engagé dans la paire t-St@H_nZSM-5^{+••} (cf. Chapitre III). Le spectre (b) enregistré dans les mêmes conditions mais avec une irradiation à 532 nm présente une modification des bandes. Cette modification est mieux mise en évidence avec la

soustraction du spectre obtenu sans laser de pompe et montre (c) les raies caractéristiques du radical cation à 1601, 1561, 1341, 1284, 1180 et 993 cm^{-1} . L'absorption d'énergie lumineuse par la paire électron-trou engendre donc un transfert de charge trou \rightarrow radical cation et la restauration de la paire radical cation – électron selon :



VI.1.2.c Résonance Paramagnétique Electronique

Le spectre RPE de $\text{Na}_{6,6}\text{ZSM-5}$ déshydratée ne montre aucun signal d'espèce paramagnétique même après irradiation laser.

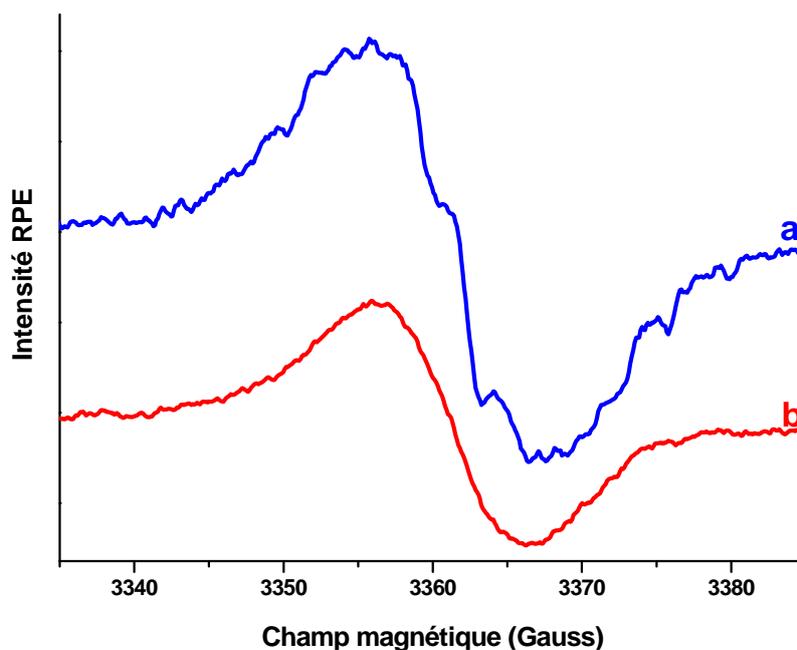


Figure 13 : Spectre RPE enregistré après l'irradiation à 266 nm de $t\text{-St}@Na_{6,6}\text{ZSM-5}$. (a) après 2 minutes, (b) après 2 heures

Le spectre RPE enregistré immédiatement après l'irradiation à 266 nm du $t\text{-St}$ adsorbé dans la $\text{Na}_{6,6}\text{ZSM-5}$ (Figure 13.a) présente une structure hyperfine caractéristique du radical cation $t\text{-St}^{+\bullet}$ superposée avec un signal RPE large caractéristique de l'électron éjecté.

Le signal structuré observé dès l'irradiation disparaît totalement au bout de deux heures. La mesure de la largeur du signal non structuré alors obtenu indique un rétrécissement

de la bande de 13 gauss à 10 gauss (Figure 13.b). Ce signal est attribué à la paire électron-trou d'après les études précédentes dans les HZSM-5.

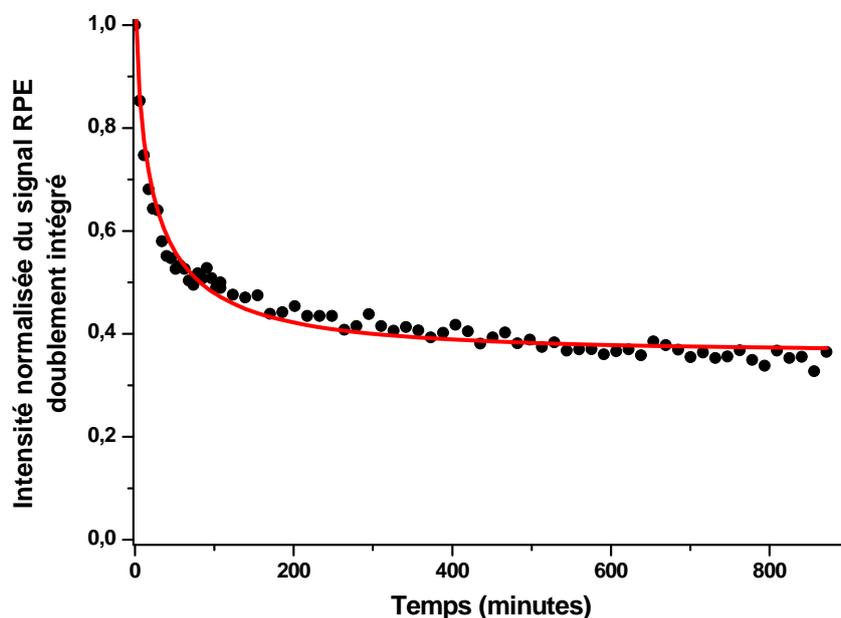


Figure 14 : Evolution de la concentration en espèces paramagnétiques en fonction du temps (● = points expérimentaux ; — = modèle d'Albery)

La Figure 14 montre l'intensité doublement intégrée du signal RPE en fonction du temps. Il est évident que après disparition du radical cation, une espèce paramagnétique est rémanente après 800 minutes. Elle correspond à la paire électron-trou.

VI.1.3 Photoionisation de t-St@M-FER (M= K⁺, Rb⁺, Cs⁺)

L'ionisation photoinduite du t-St inséré dans les différentes zéolithes M-FER non acides a été suivie uniquement par spectroscopie UV-visible par réflexion diffuse.

L'irradiation du t-St à 266 nm provoque l'apparition de bandes intenses dans la région 400-900 nm. Les spectres obtenus pour Rb-FER présentés sur la Figure 15 sont représentatifs des spectres enregistrés pour l'ensemble des échantillons M-FER (M = K⁺, Rb⁺, Cs⁺).

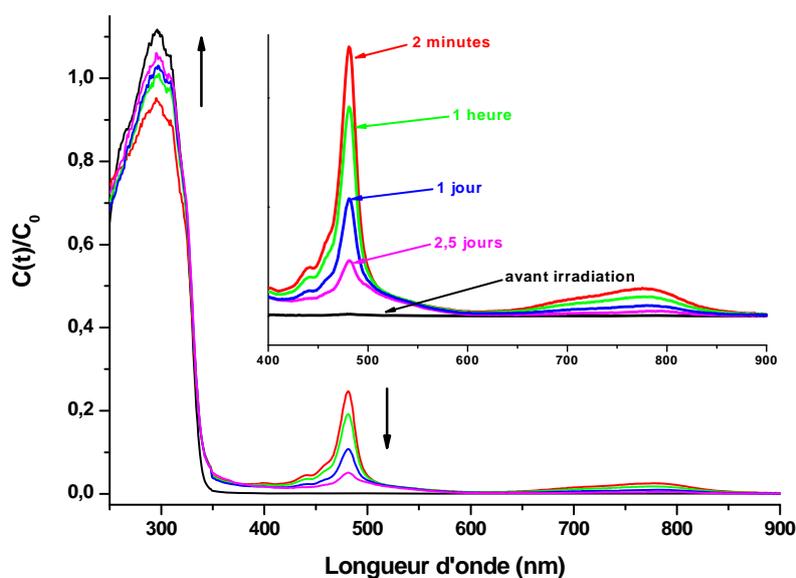


Figure 15 : Evolution sur 2,5 jours des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse de $t\text{-St@Rb-FER}$ après 15 secondes d'irradiation à 266 nm

La Figure 15 montre la décroissance des bandes centrées à 481 nm et 775 nm au profit de la bande centrée à 300 nm. Le traitement multivarié de l'ensemble des spectres enregistrés pour M-FER ($M = K^+, Rb^+, Cs^+$) a permis d'extraire deux espèces (non représentées). La première espèce qui présente une bande large à 300 nm correspond au t-St adsorbé dans la zéolithe et la deuxième espèce montre les caractéristiques spectrales du radical cation $t\text{-St}^{\bullet+}$ (481, 795 nm).

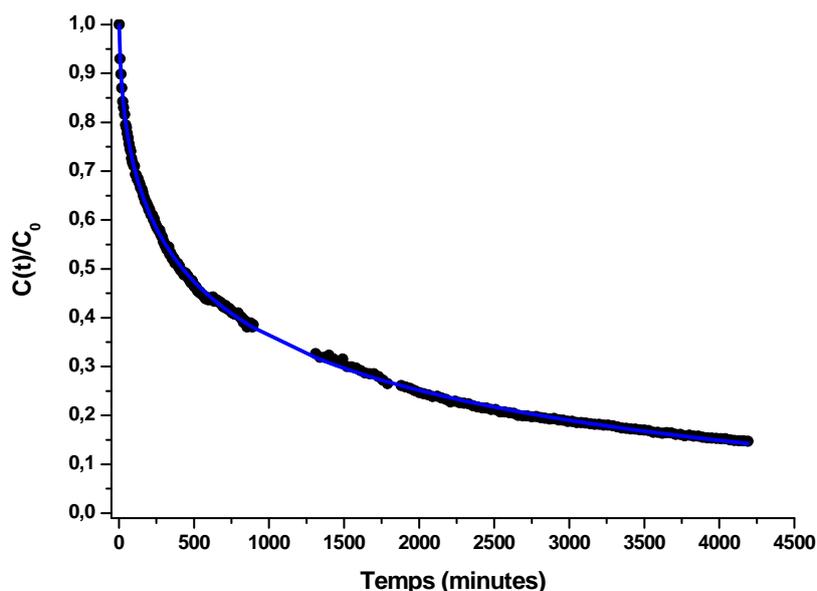


Figure 16 : Décroissance de la concentration en $t\text{-St}^{\bullet+}@Rb\text{-FER}^{\bullet}$ en fonction du temps (\bullet = points expérimentaux ; — = modèle d'Albery)

La simulation par la méthode d'Albery des cinétiques de décroissance du radical cation dans les différentes zéolithes M-FER (M = K⁺, Rb⁺, Cs⁺) (Figure 16) permet d'obtenir les durées de vie de t-St^{•+} (Tableau 2).

Zeolithe	t-St ^{•+} – Electron	
	(1/K, min)	(K, min ⁻¹)
Li-FER	Ionisation Spontanée	
Na-FER	Ionisation Spontanée	
K-FER	589	0,0017
Rb-FER	130	0.0077
Cs-FER	60	0,0167

Tableau 2 : Durées de vie du radical cation observées après photoionisation du t-St adsorbé dans les zéolithes M-FER

La photoréactivité du t-St dans M-FER peut donc être schématisée comme suit :



La photoionisation du t-St adsorbé dans les zéolithes M-FER (M = K⁺, Rb⁺, Cs⁺) entraîne uniquement la formation du radical cation. Aucune caractéristique spectrale d'une possible paire électron-trou n'a été observée. Ce résultat confirme les observations effectuées lors de l'ionisation spontanée de t-St dans H-FER, Li-FER et Na-FER, qui ont mis en évidence la seule stabilisation du radical cation. Comme le montre les résultats regroupés dans le Tableau 2, la vitesse de recombinaison du radical cation et de l'électron piégé augmente avec la capacité de donneur d'électrons du réseau.

VI.1.4 Photoionisation de t-St@M-MOR (M= Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺)

L'irradiation du t-St inséré dans M-MOR (M= Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺) à 266 nm provoque l'apparition de bandes intenses dans la région 500-800 nm. Les spectres présentés sur la

Figure 17 obtenus pour K-MOR sont représentatifs des spectres enregistrés pour l'ensemble des échantillons M-MOR (M = Na⁺ et K⁺). L'irradiation avec la même longueur d'onde du t-St adsorbé dans M-MOR (M = Rb⁺, Cs⁺) ne permet pas l'observation de bandes dans le domaine du visible.

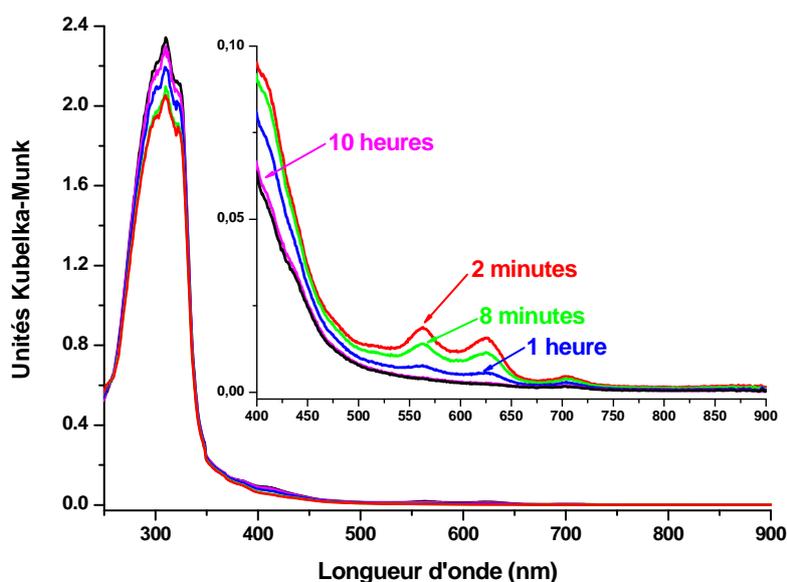
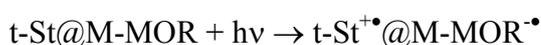


Figure 17 : Evolution sur 10 heures des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse de t-St@K-MOR après 15 secondes d'irradiation à 266 nm

La Figure 17 montre la décroissance des bandes centrées à 562 et 623 nm au profit de la bande centrée à 300 nm. Le traitement multivarié de l'ensemble des spectres enregistrés pour M-MOR (M = Na⁺ et K⁺) a permis d'extraire deux espèces pures (non représentées). La première espèce correspond au t-St adsorbé dans la zéolithe (bande large à 300 nm) et la deuxième espèce montre les caractéristiques spectrales de la paire électron-trou déjà observée t-St@M-MOR^{+••} (562 et 623 nm).

L'absence des caractéristiques spectrales du radical cation sur les spectres est probablement associée à une recombinaison rapide de t-St^{+•} non détecté par les techniques spectroscopiques conventionnelles.

Ainsi, la photoréactivité du t-St dans M-MOR peut donc être probablement schématisée de la manière suivante :



Eq 9



La réaction décrite par l'Eq 9 est rapide et la recombinaison de charges correspond à la paire électron-trou.

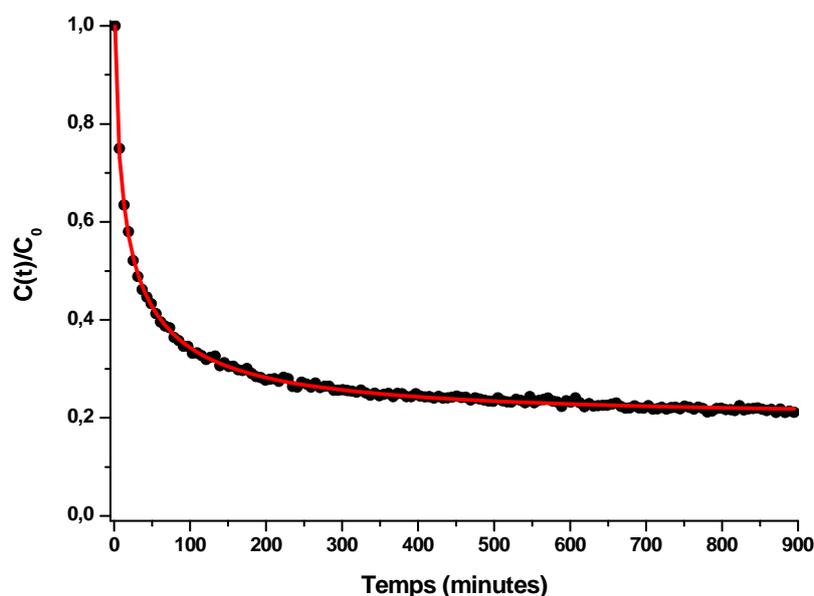


Figure 18 : Décroissance de la concentration en $t\text{-St}@\text{K-MOR}^{+\bullet\bullet-}$ en fonction du temps (\bullet = points expérimentaux ; — = modèle d'Albery)

La simulation par la méthode d'Albery des cinétiques de décroissance de la paire électron-trou dans les différentes zéolithes M-MOR ($M = \text{Na}^+, \text{K}^+$) (Figure 18) permet d'obtenir les durées de vie de $t\text{-St}@\text{M-MOR}^{+\bullet\bullet-}$ (Tableau 3).

Zeolithe	$t\text{-St}^{+\bullet} - \text{Electron}$		Paire électron – Trou	
	(1/K, min)	(K, min ⁻¹)	(1/K, min)	(K, min ⁻¹)
Na-MOR	/	/	41	0,0243
K-MOR	/	/	24	0,0425
Rb-MOR	/	/	/	/
Cs-MOR	/	/	/	/

Tableau 3 : Durée de vie de la paire électron-trou observée après photoionisation du $t\text{-St}$ adsorbé dans les zéolithes M-MOR

Les analyses des déclins montrent une évolution analogue à celle observée précédemment en fonction de la nature du cation.

VI.2 Photoionisation du DPB@M_nZSM-5 (M= H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ et n = 3,4 et 6,6)

La photoionisation du DPB a déjà fait l'objet de travaux notamment en solution ou à l'état adsorbé. La photoionisation du DPB en solution dans divers solvants polaires et apolaires initiée par des impulsions laser à 337 nm produit le radical cation DPB^{+•}. Les durées de vie obtenues varient de 500 ns ^[11] à 5 μs ^[12].

L'adsorption du DPB sur un gel de silice ou sur de l'aluminium permet d'augmenter la durée de vie de la paire DPB^{+•}/électron jusqu'à plusieurs secondes ^[13]. La disparition du radical cation DPB^{+•} est attribuée à une recombinaison de charge géminée :



VI.2.1 Absorption UV-visible par réflexion diffuse

VI.2.1.a Photoionisation de DPB@M_nZSM-5 (M= Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ et n = 3,4 et 6,6)

L'irradiation à 355 nm de DPB@M_nZSM-5 (M= Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ et n = 3,4 et 6,6) pendant 15 secondes entraîne une coloration rose de l'échantillon et l'apparition de nouvelles bandes d'absorption dans le domaine du visible sur les spectres enregistrés après la photolyse.

Quels que soient le cation extra réseau et la teneur en aluminium (3,4 et 6,6), les bandes de DPB^{+•} à 539, 688 et 821 nm sont clairement identifiées. Ces bandes disparaissent après 20 heures dans le cas de Cs_{6,6}ZSM-5 et après quelques jours pour Li_{6,6}ZSM-5.

Les spectres présentés sur la Figure 19 obtenus pour Li_{6,6}ZSM-5 et sur la Figure 20 obtenus pour Cs_{6,6}ZSM-5 sont représentatifs des spectres enregistrés pour l'ensemble des échantillons M_nZSM-5 (M = Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ et n= 3,4 ; 6,6).

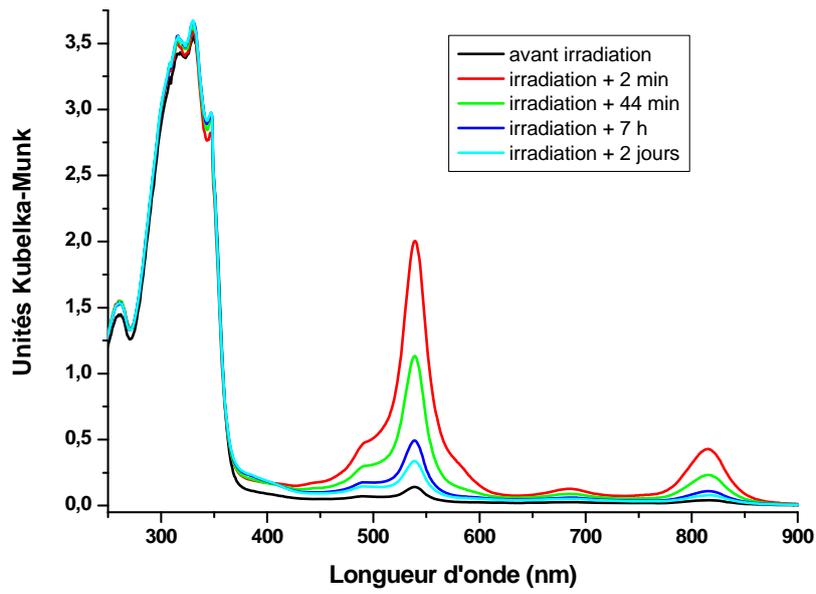


Figure 19 : Evolution sur 2 jours du spectre d'absorption UV-visible par réflexion diffuse de DPB@Li_{6,6}ZSM-5 (1DPB/UC) après 15 secondes d'irradiation à 355 nm

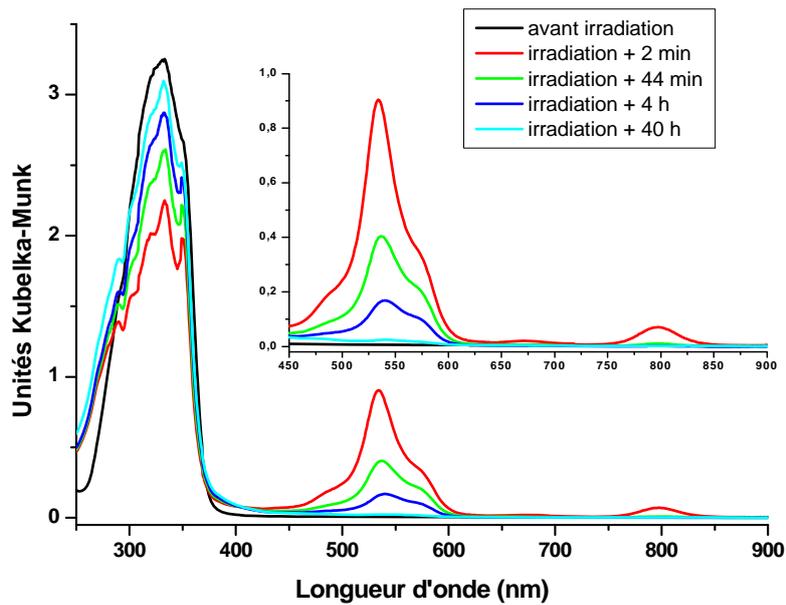


Figure 20 : Evolution sur 40 heures du spectre d'absorption UV-visible par réflexion diffuse de DPB@Cs_{6,6}ZSM-5 (1DPB/UC) après 15 secondes d'irradiation à 355 nm

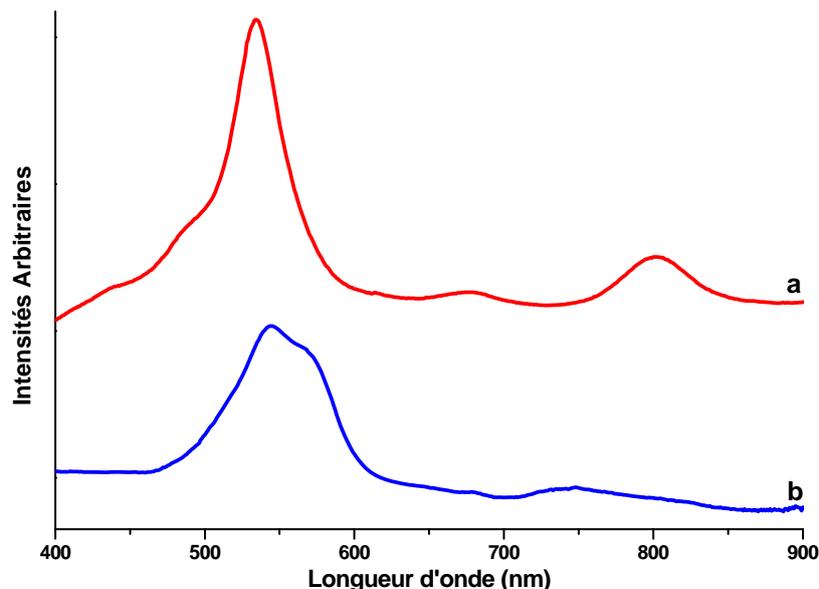


Figure 21 : Spectres d'absorption UV-visible extraits par traitement multivarié lors de la photoionisation du DPB dans les zéolithes M_n ZSM-5 avec $n = 6,6$ ou $3,4$ et $M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$: (a) $DPB^{+\bullet}$, (b) espèce transitoire

L'analyse multivariée par MCR appliquée à tous les spectres a permis d'isoler les contributions spectrales de deux espèces (Figure 21). En plus du spectre du radical cation (Figure 21.a), un autre spectre caractéristique d'une nouvelle espèce est obtenu (Figure 21.b). Cette espèce est mise en évidence pour l'ensemble des zéolithes $M_{6,6}$ ZSM-5 ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$) et $M_{3,4}$ ZSM-5 ($M = K^+, Rb^+, Cs^+$). En revanche elle n'est pas détectée dans la zéolithe $Li_{3,4}$ ZSM-5 et $Na_{3,4}$ ZSM-5. Il est raisonnable d'attribuer les bandes centrées à 550 nm à des paires électron-trou car ce spectre ne correspond à aucun spectre connu d'espèces issues du DPB ^[12, 14].

La résolution multivariée (MCR) donne accès également aux évolutions cinétiques des espèces. Le modèle d'Albery permet de reproduire de façon satisfaisante la cinétique de décroissance du $DPB^{+\bullet}$ en fonction du temps pour toutes les zéolithes ainsi que le déclin de la deuxième espèce observée, Figures 20 et 21.

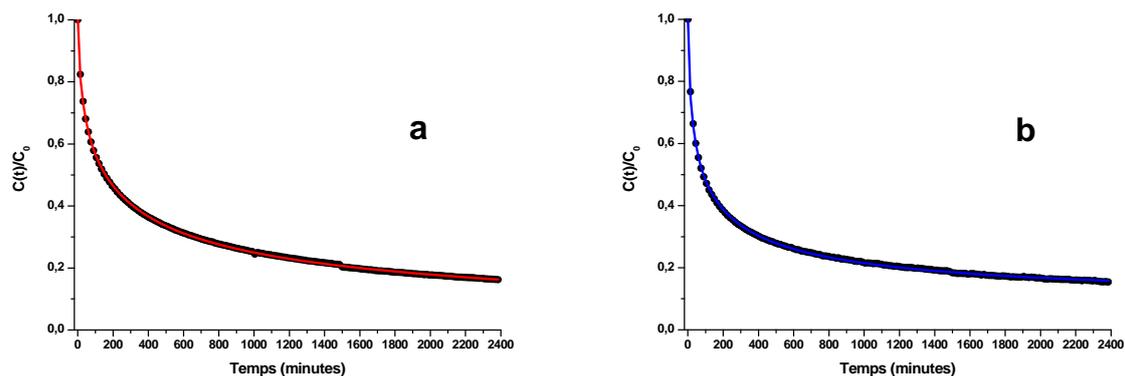


Figure 22 : Décroissance de la concentration en $DPB^{+}@Li_{6,6}ZSM-5$ (a) et en $DPB@Li_{6,6}ZSM-5$ (b) en fonction du temps (● = points expérimentaux ; — = modèle d'Albery)

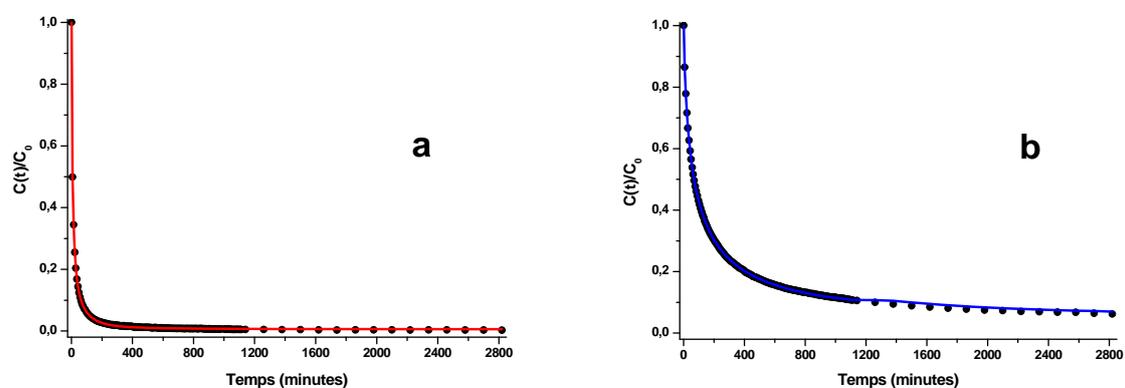


Figure 23 : Décroissance de la concentration en $DPB^{+}@Cs_{6,6}ZSM-5$ (a) et en $DPB@Cs_{6,6}ZSM-5$ (b) en fonction du temps (● = points expérimentaux ; — = modèle d'Albery)

Les constantes de vitesse et les durées de vie pour l'ensemble des expériences déduites des cinétiques par le modèle d'Albery sont regroupées dans le Tableau 4.

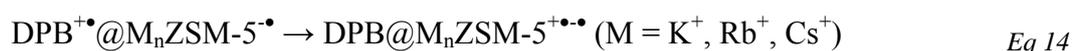
Zeolithe	DPB ⁺ – Electron		Paire Electron-Trou	
	(1/K, min)	(K,min ⁻¹)	(1/K, min)	(K,min ⁻¹)
Li _{6,6} ZSM-5	250	4.10 ⁻³	107	9,3.10 ⁻³
Na _{6,6} ZSM-5	180	5,5.10 ⁻³	117	8,5.10 ⁻³
K _{6,6} ZSM-5	60	1,6.10 ⁻²	1020	9,8.10 ⁻⁴
Rb _{6,6} ZSM-5	22	4,5.10 ⁻²	730	1,4.10 ⁻³
Cs _{6,6} ZSM-5	15	6.10 ⁻²	105	9,5.10 ⁻³
Li _{3,4} ZSM-5	145	6,9.10 ⁻³		
Na _{3,4} ZSM-5	62	1,6.10 ⁻²		
K _{3,4} ZSM-5	25	4.10 ⁻²	84	1,2.10 ⁻²
Rb _{3,4} ZSM-5	13	7,6.10 ⁻²	143	7.10 ⁻³
Cs _{3,4} ZSM-5	4,2	2,4.10 ⁻¹	12,5	8.10 ⁻²

Tableau 4 : Constantes de vitesse et durées de vie du radical cation et de la deuxième espèce observées après photoionisation du DPB adsorbé dans les zéolithes M_nZSM-5.

L'ensemble des valeurs rassemblées dans le Tableau 4 montre clairement la corrélation entre la durée de vie du radical cation, la teneur en aluminium du réseau et la nature du cation extra réseau. Comme pour le t-St, la durée de vie du radical cation est d'autant plus grande que le cation extra réseau est petit et polarisant.

La même évolution est observée pour la paire électron-trou pour les ions K⁺, Rb⁺ et Cs⁺.

Le mécanisme réactionnel est le suivant :



La recombinaison du radical cation DPB⁺ peut s'effectuer de deux manières différentes, soit par recombinaison directe de l'électron éjecté avec le radical cation (Eq 11), soit par capture d'un autre électron de la structure par le radical cation (Eq 13). La vitesse de

recombinaison du radical cation observée découle des deux recombinaisons. Malheureusement, il est très difficile pour ne pas dire impossible de déterminer quantitativement l'importance de ces deux phénomènes qui sont en permanente compétition et dont les vitesses réactionnelles sont toutes deux régies par la théorie de Marcus (Eq 5).

Le facteur le plus influent est le terme ΔG^0 de la fonction de Marcus avec $\Delta G^0 = E_F - E_{1/2}(\text{DPB}^{+\bullet})$ ($E_{1/2}(\text{DPB}^{+\bullet}) = 1,07\text{V/ECS}$). Il est évident que la concentration et la nature du cation compensateur de charge sont des facteurs influant sur les valeurs de E_F . En considérant des valeurs de réorganisation λ identiques pour un même type de zéolithe, nous avons obtenu une courbe des vitesses (Figure 24) en accord avec la zone directe de la théorie de Marcus.

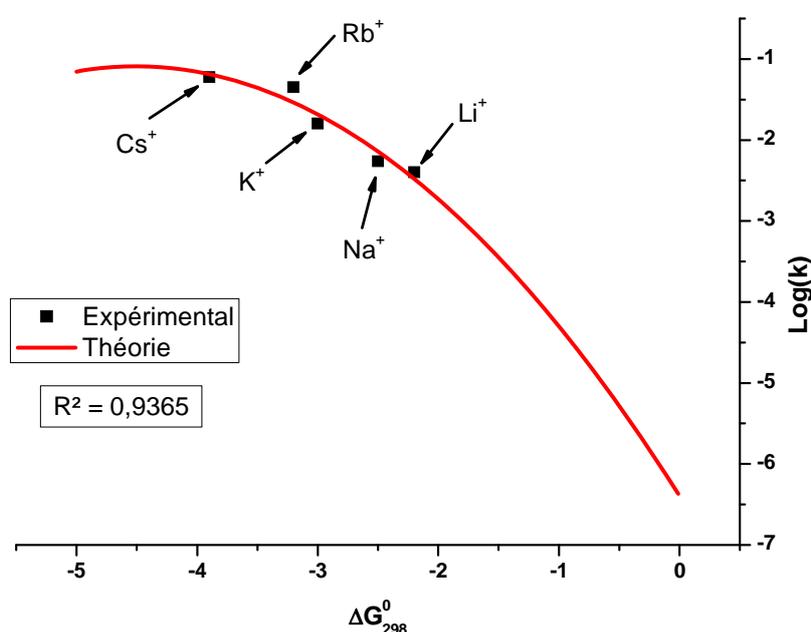


Figure 24 : Evolution de la vitesse de recombinaison en fonction du cation compensateur de charge dans le cas de la photoionisation du mélange du DPB avec $M_{6,6}\text{ZSM-5}$ avec $M = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$

Les hypothèses utilisées dans le cas du t-St ont été étendues au DPB. Les vitesses de recombinaison de $\text{DPB}^{+\bullet}$ sont dans l'ordre suivant

$$v(\text{Li}^+) < v(\text{Na}^+) < v(\text{K}^+) < v(\text{Rb}^+) < v(\text{Cs}^+)$$

Ces vitesses mettent en évidence la capacité de donner d'électrons qui croît de Li^+ à Cs^+ .

VI.2.1.b Photoionisation de $\text{DPB}@H_n\text{ZSM-5}$ ($n = 6,6 ; 3,4$ et 2)

L'adsorption du DPB dans les zéolithes $H_n\text{ZSM-5}$ ($n = 6,6 ; 3,4$ et 2) conduit au bout d'un an à environ 7% de séparation de charges résiduelle en utilisant la double intégration

RPE. Bien qu'aucune bande d'adsorption soit observée dans le domaine du visible, il faut constater un « fond » important. Une excitation photonique par laser avec les longueurs d'onde à 500 ; 514,5 ; 632 et 785 nm induit la création du spectre d'absorption du $DPB^{+\bullet}$ (Figure 25.2)

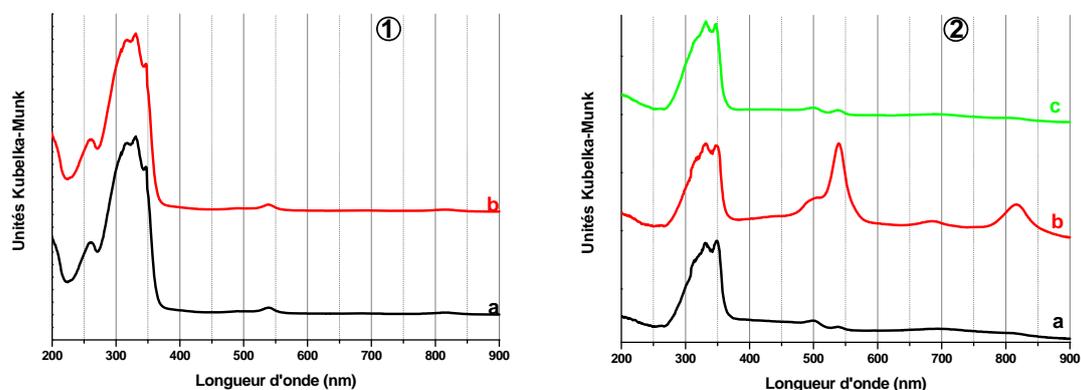
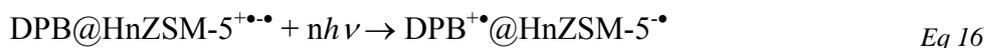


Figure 25 : Spectres UV-visible obtenus avant et après excitation laser des échantillons de DPB adsorbé dans (1) $Li_{6,6}ZSM-5$ et (2) H_nZSM-5 ($n = 6,6 ; 3,4$ et 2) : (a) avant irradiation, (b) après irradiation, (c) après 7 jours à l'obscurité

Une irradiation des échantillons correspondant à $DPB@M_nZSM-5$ ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$) dans les mêmes conditions ne produit aucune modification spectrale (Figure 25.1).



Il est à noter qu'une simple exposition à la lumière solaire engendre le même phénomène. Le retour à la paire électron-trou s'effectue à l'obscurité. Ceci montre que nous sommes en présence d'un phénomène réversible.

VI.2.2 Résonance Paramagnétique Electronique

La photoionisation du DPB dans les différentes zéolithes a aussi été étudiée par RPE. Le spectre RPE de M_nZSM-5 ($M = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ et $n = 6,6$ ou $3,4$) seule ne montre aucun signal d'espèce paramagnétique même après irradiation laser. En revanche, un signal RPE est détecté à température ambiante après l'irradiation à 355 nm de l'échantillon $DPB@M_nZSM-5$.

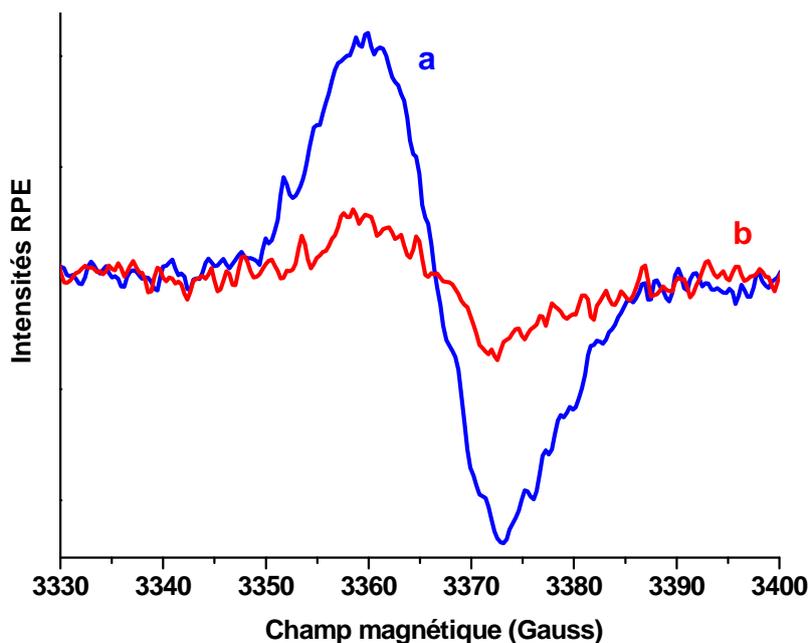


Figure 26 : Spectres RPE enregistrés après l'irradiation à 355 nm de DPB@K_{6,6}ZSM-5. (a) après 2 minutes, (b) après 4 heures

Le spectre RPE présenté sur la Figure 26a a été enregistré immédiatement après l'irradiation à 355 nm du DPB adsorbé dans K_{6,6}ZSM-5. Ce spectre est caractéristique du radical cation DPB^{•+} superposé avec un signal RPE large attribué à l'électron éjecté. Le signal obtenu dans MZSM-5 (M = Na⁺, Rb⁺, Cs⁺) est identique.

La Figure 27 représente l'évolution de l'intensité doublement intégrée du signal en fonction du temps après photoexcitation de DPB adsorbé dans M_nZSM-5 (M = Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺). La double intégration du signal permet de suivre l'évolution de la concentration en électrons non appariés. Il n'est pas possible de discriminer les contributions du radical cation et de la paire électron-trou.

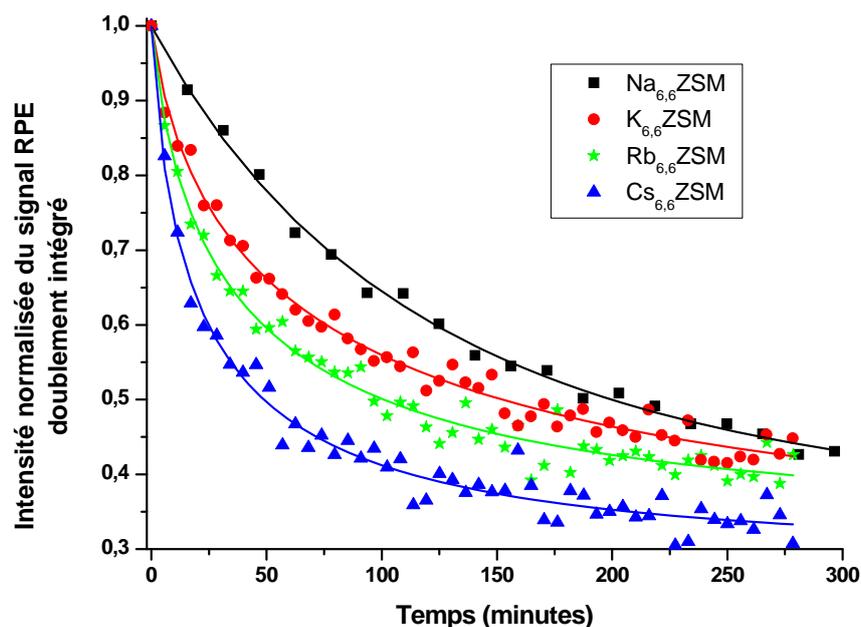


Figure 27 : Décroissance de la concentration en espèces paramagnétiques en fonction du temps (Symboles = points expérimentaux ; trait plein = modèle d'Albery)

L'évolution des cinétiques de recombinaison des espèces transitoires montre des évolutions similaires de celles observées en UV-visible en fonction du cation extra réseau.

La stabilisation d'états de charges séparées pendant des durées suffisamment longues permet grâce à la RPE impulsionnelle une étude très précise de l'environnement des porteurs de spins non appariés. L'étude par RPE pulsée a été réalisée à 4K dans le cas de DPB@Rb_{6,6}ZSM-5 (Figure 28). L'expérience a été mise en œuvre après photolyse de l'échantillon DPB@Rb_{6,6}ZSM-5. L'étude a été réalisée une heure après l'irradiation et le spectre de RPE en onde continue correspondant présente une bande large sans structure hyperfine caractéristique de DPB@Rb_{6,6}ZSM-5^{+••}.

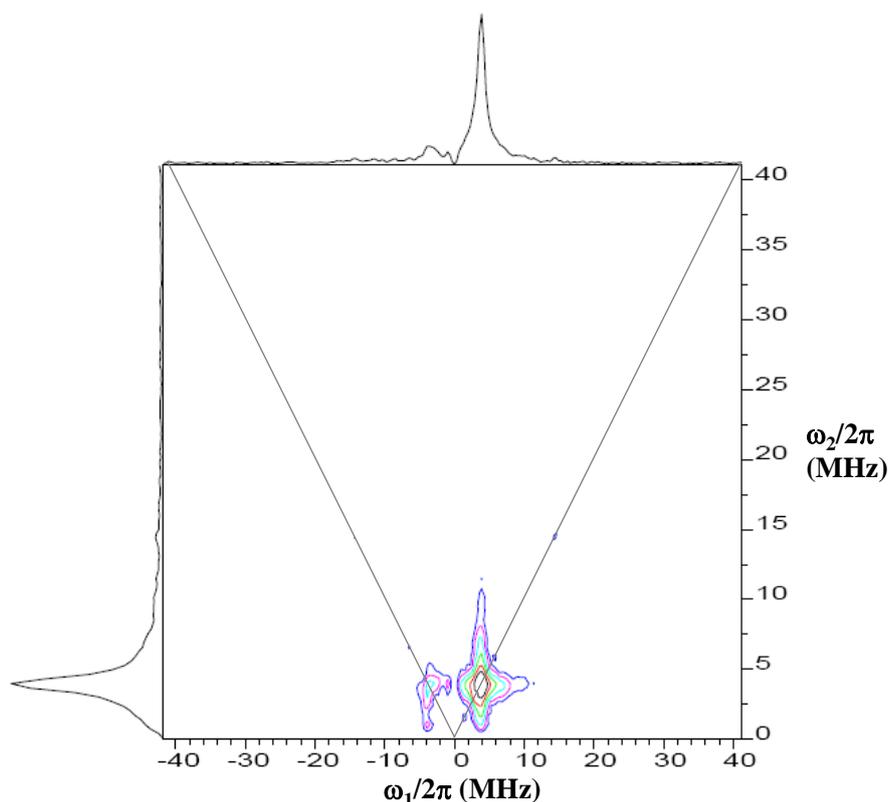


Figure 28 : Spectre 2D-HYSCORE obtenu 1 heure après l'irradiation à 355 nm de DPB@Rb_{6,6}ZSM-5

Le spectre 2D-HYSCORE enregistré à $g = 2$ est présenté sur la Figure 28. Ce spectre montre un massif intense dans le quadrant (+,+) centré à $\nu = 3,9$ MHz, correspond à ^{27}Al . Le couplage avec l'aluminium fait aussi apparaître une contribution dans le quadrant (-,+) indiquant que l'interaction entre les électrons non appariés et les atomes d'Al est forte. De plus, nous pouvons noter la présence d'un petit massif centré à $\nu = 14,5$ MHz caractéristique du ^1H . Ce couplage indique que les électrons non appariés sont en interaction avec la molécule de DPB mais de manière plus diffuse. Une contribution supplémentaire présentant des pics dont les coordonnées respectives sont $(-3.9, 0.9 ; -0.9, 3.9 \text{ MHz})$ est observée dans le quadrant (-,+). Cette contribution est attribuée à un couplage fort avec les atomes de Rb proches de l'Al. Ce phénomène met en évidence le rôle important du cation compensateur de charge sur les phénomènes observés. L'absence de couplage attribué à l'interaction avec Rb dans le quadrant (+,+) s'explique par l'importance du massif de ^{27}Al qui masque ainsi les autres contributions.

VI.3 Photoionisation de DPH@M_nZSM-5 (M= Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ et n= 3,4 et 6,6)

Le DPH absorbé dans toutes les zéolithes étudiées montre une absorption intense entre 250 et 400 nm. Une longueur d'onde de 355 nm a été utilisée pour l'excitation photolytique du DPH adsorbé.

L'ionisation photoinduite du DPH dans les différentes zéolithes a été suivie par spectroscopie UV-visible par réflexion diffuse.

L'irradiation des échantillons DPH@M_nZSM-5 (M= Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ ; n = 3,4 et 6,6) pendant 15 secondes entraîne une coloration bleue de l'échantillon et l'apparition de bandes d'absorption.

Les spectres présentés sur la Figure 29 obtenus pour K_{6,6}ZSM-5 sont représentatifs des spectres enregistrés pour l'ensemble des échantillons M_nZSM-5 (M = Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ et n= 3,4 ; 6,6). Tous les spectres montrent la décroissance du radical cation en fonction du temps. Les bandes du DPH^{•+} à 537, 594, 761, 800 et 875 nm sont clairement identifiées. Ces bandes disparaissent après seulement quelques minutes dans le cas de la zéolithe Cs_{3,4}ZSM-5 et après plusieurs jours dans le cas de la zéolithe Na_{6,6}ZSM-5.

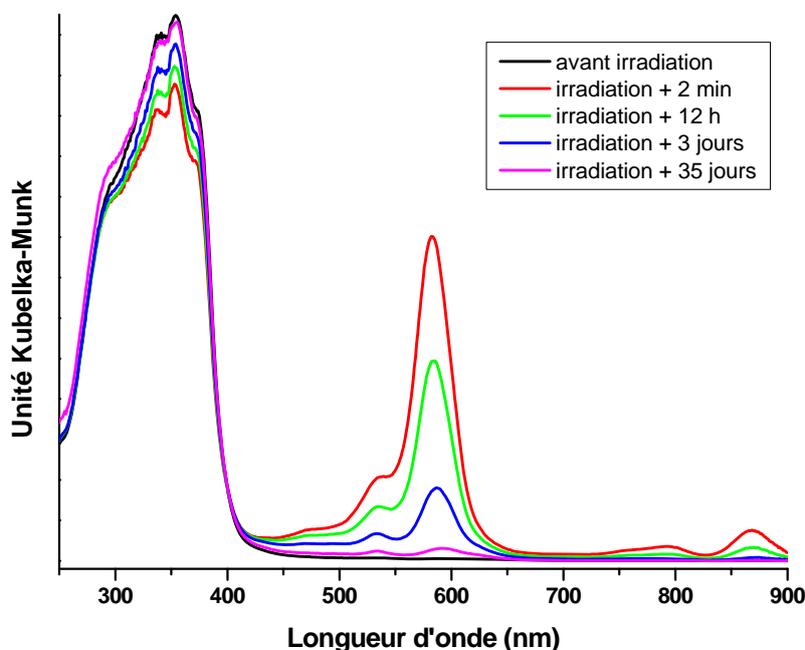


Figure 29 : Evolution sur 35 jours du spectre d'absorption UV-visible par réflexion diffuse de DPH@K_{6,6}ZSM-5 (1DPH/UC) après 15 secondes d'irradiation à 355 nm

Le traitement de l'ensemble des données par une méthode de type MCR permet d'extraire les spectres des espèces résultant de la photoionisation. Le pré-traitement de l'ensemble des matrices des spectres UV-visible par une méthode de détermination du rang démontre la présence de deux espèces pures.

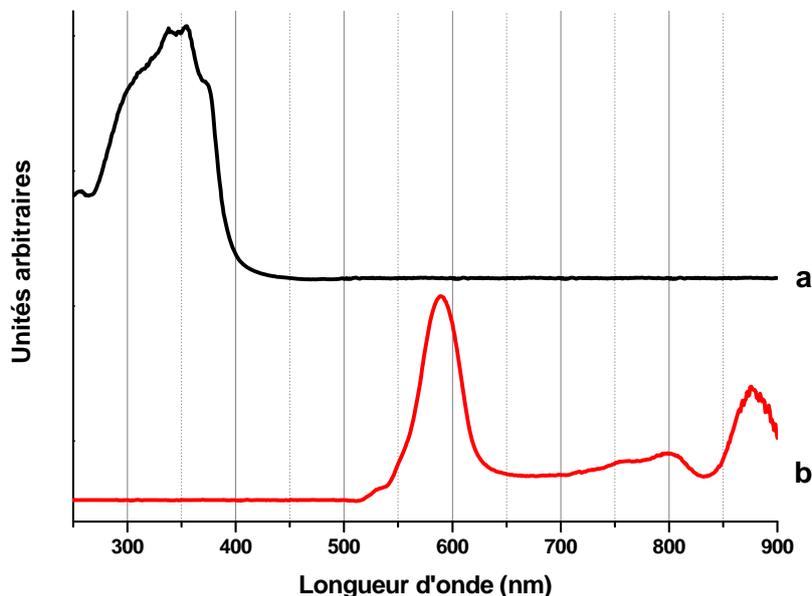


Figure 30 : Spectres d'absorption UV-visible extraits par traitement multivarié après la photoionisation du DPH dans les M_nZSM-5 ($M = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$; et $n = 6,6$ et $3,4$)
(a) $DPH@M_nZSM-5$, (b) $DPH^{+\bullet}@M_nZSM-5$

La Figure 30 présente les spectres des deux espèces extraites après la photoionisation du DPH dans les zéolithes de type M_nZSM-5 ($M = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$; $n = 6,6$ et $3,4$). Le premier spectre (Figure 30.a), attribué au DPH adsorbé, est caractérisé par une bande intense centrée sur 350 nm. Le deuxième spectre (Figure 30.b) montre des bandes centrées à 590, 755, 800 et 877 nm, caractéristiques du radical cation $DPH^{+\bullet}$.

Le traitement MCR permet l'extraction des évolutions des contributions spectrales des différentes espèces. La Figure 31 est représentative des déclinés observés pour l'ensemble des expériences.

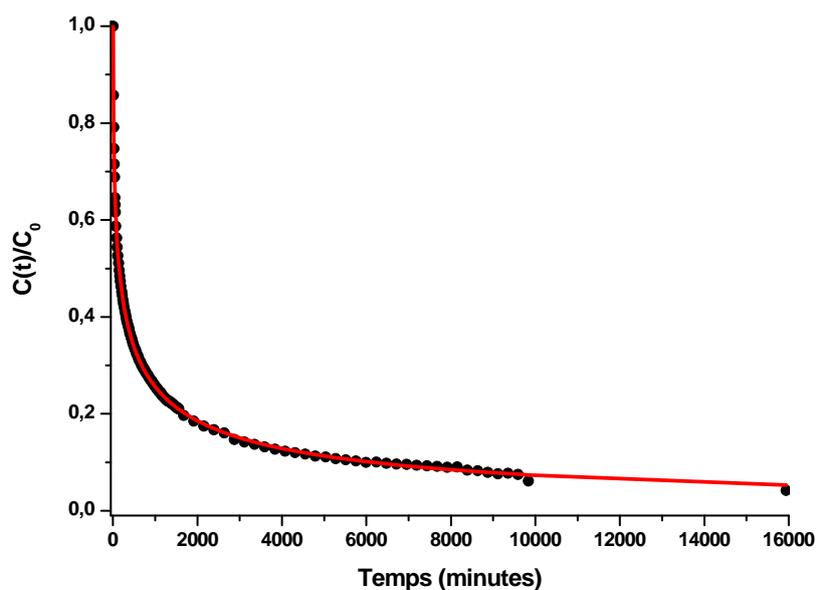


Figure 31 : Décroissance de la concentration en $DPH^{+\bullet}@K_{6,6}ZSM-5$ en fonction du temps (\bullet = points expérimentaux ; — = modèle d'Albery)

Les constantes de vitesse et durées de vie sont déduites des cinétiques par le modèle d'Albery. L'ensemble des résultats en fonction des cations et du taux d'aluminium est regroupé dans le Tableau 5.



Zeolithe	DPH ⁺ – Electron	
	(1/K, min)	(K,min ⁻¹)
Li _{6,6} ZSM-5	Ionisation spontanée	
Na _{6,6} ZSM-5	250	0,004
K _{6,6} ZSM-5	178	0,0056
Rb _{6,6} ZSM-5	131	0,0076
Cs _{6,6} ZSM-5	65	0,0154
Li _{3,4} ZSM-5	Ionisation spontanée	
Na _{3,4} ZSM-5	149	0,0067
K _{3,4} ZSM-5	37	0,0272
Rb _{3,4} ZSM-5	19	0,0526
Cs _{3,4} ZSM-5	9	0,1111

Tableau 5 : Durées de vie du radical cation DPH⁺ observées après photoionisation du DPH adsorbé dans les zéolithes M_nZSM-5

Le DPH adsorbé dans les zéolithes M_nZSM-5 a été irradié à une longueur d'onde de 355 nm pendant une durée de 15 secondes sur l'ensemble de l'échantillon. L'excitation laser entraîne l'apparition et la stabilisation du radical cation DPH⁺. L'étude cinétique du radical cation a permis de calculer les durées de vie du radical cation en fonction du cation extra-réseau mais aussi du taux d'aluminium de la zéolithe. La recombinaison du radical cation s'effectue uniquement suivant une voie directe (Eq 16) recréant ainsi l'espèce neutre adsorbée. La vitesse de recombinaison du radical cation avec l'électron éjecté est modélisée par la théorie de Marcus (Eq 5). Avec les mêmes hypothèses utilisées pour les niveaux de Fermi des zéolithes et le coefficient de réorganisation λ nous avons obtenu le diagramme de la Figure 32.

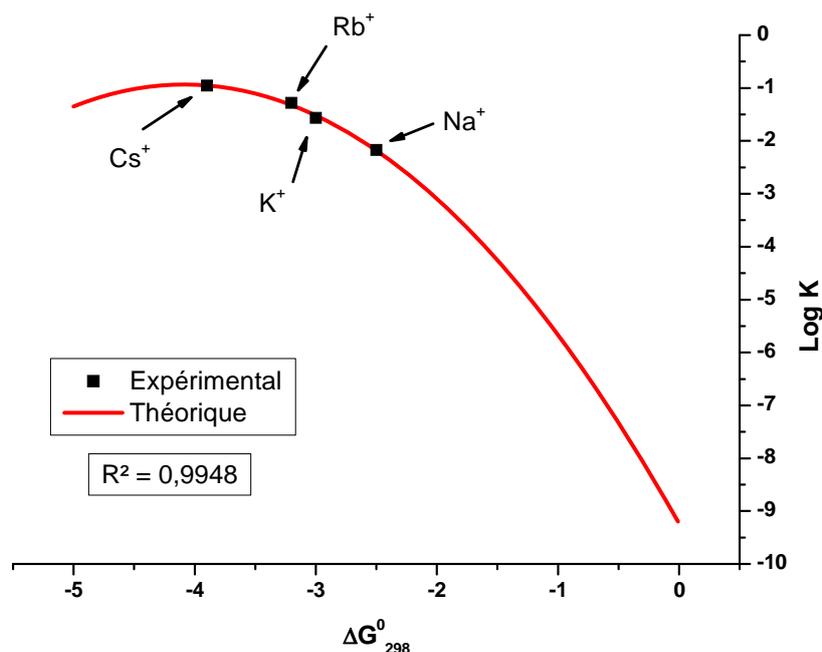


Figure 32 : Evolution de la vitesse de recombinaison en fonction du cation compensateur de charge dans le cas de la photoionisation du mélange du DPH avec $M_{3,4}ZSM-5$ avec $M = Na^+, K^+, Rb^+, Cs$

La courbe des vitesses en fonction de ΔG^0 suit une évolution de type polynomial de degré 2 comme le prédit la théorie de Marcus.

VI.4 Conclusions

Diphényl-polyènes : $C_6H_5-(CH=CH)_n-C_6H_5$

L'irradiation photonique en solution des molécules de Diphényl-polyènes (DPP) conduit à des transferts d'énergie et à des transferts d'électrons dans des échelles de temps inférieures à la microseconde. Les radicaux à courte durée de vie sont connus en solution pour induire des réactions d'isomérisation, de dimérisation et des additions nucléophiles. La photolyse par un rayonnement UV de ces molécules insérées dans les canaux de zéolithes du type Ferrierite (FER), ZSM-5 et Mordenite (MOR) conduit à une stabilisation spectaculaire des radicaux cations et des électrons photoéjectés dans le volume poreux des zéolithes. Les durées de vie des paires de radicaux du t-St ($n = 1$), DPB ($n = 2$) et du DPH ($n = 3$) mises en évidence dans ce travail dépendent du diamètre des canaux, de la teneur en aluminium ainsi que de la nature du cation compensateur de charge.

L'irradiation du t-St piégé dans les canaux de la M_nZSM-5 ($M = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$; $n = 6,6 ; 3,4$ et 0) produit une paire $t-St^{+\bullet}@M_nZSM-5^{-\bullet}$ dont la durée de vie est de $800\mu s$ dans

une ZSM-5 purement silicique ($n = 0$) et qui peut atteindre 20 minutes dans une zéolithe riche en aluminium ($n = 6,6$). La recombinaison de charge se double d'un échange d'électrons entre le radical cation et la paroi du canal qui produit une paire de radicaux du type paire électron-trou $t\text{-St}@M_n\text{ZSM-5}^{+\bullet}$. Les séparations de charges de ce type ont des durées de vie qui peuvent atteindre 30 heures dans $\text{Na}_{6,6}\text{ZSM-5}$.

L'insertion de $t\text{-St}$ dans une zéolithe M-FER à canaux plus étroits stabilise la paire $\text{St}^{+\bullet}@M\text{-FER}\bullet$ pendant presque 10 heures sans apparition de paire électron-trou avant la recombinaison de charges.

Dans les canaux plus larges de la Mordenite, l'ionisation induite par laser conduit rapidement à des paires électron-trou dont la durée de vie atteint 40 minutes dans Na-MOR .

Les paires électron-trou sont toutes caractérisées par une absorption intense dans le visible du type transfert de charge. Les différentes bandes d'absorption correspondent à une progression vibrationnelle d'un mode C-C dans l'état excité du $t\text{-St}$. Les techniques de RPE pulsée (HYSCORE) ont permis de mettre en évidence l'environnement structural des électrons non appariés. Celui-ci est constitué par les atomes d'oxygène lié à l'aluminium du réseau de la zéolithe dans le voisinage de la molécule de $t\text{-St}$ adsorbé.

Les vitesses de transfert d'électrons sont en accord avec la zone directe du diagramme de Marcus et révèlent le caractère donneur d'électrons des zéolithes qui augmente avec la teneur en aluminium et avec le rayon ionique des cations alcalins.

La photolyse UV des molécules de DPB et de DPH piégées dans les zéolithes $M_n\text{ZSM-5}$ ($M = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$; $n = 6,6$ et $3,4$) induit des séparations de charge radical cation – électron dont les durées de vie atteignent 250 minutes. Les transferts d'électron entre le radical cation et la paroi du canal de la zéolithe sont faibles pour le DPB et inexistantes pour le DPH. L'existence d'une absorption dans le domaine du visible associée à une paire électron-trou stabilisée dans les canaux des matériaux poreux permet d'induire des séparations de charge radical cation – électron en utilisant des radiations dans le domaine du visible.

1. J. Oberle, E. Abraham, A. Ivanov, G. Jonusauskas, C. Rulliere, *Journal of Physical Chemistry*, 1996. **100** (24): p. 10179-10186.
2. D. Pines, D. Huppert, and D. Avnir, *Journal of Chemical Physics*, 1988. **89**(2): p. 1177-80.
3. J.K. Thomas, *Chemical Reviews* (Washington, DC, United States), 1993. **93**(1): p. 301-20.
4. W.J. Albery, P.N. Bartlett, P.C. Wilde, J.R. Darwent, *Journal of the American Chemical Society*, 1985. **107**(7): p. 1854-8.
5. M. Hara, S. Samori, C. Xichen, M. Fujitsuka, T. Majima, *Journal of Organic Chemistry*, 2005. **70**(11): p. 4370-4374.
6. D.P. Wernette, A.S. Ichimura, S.A. Urbin, J.L. Dye, *Chemistry of Materials*, 2003. **15**(7): p. 1441-1448.
7. A.S. Ichimura, J.L. Dye, M.A. Cambor, L.A. Vilaescusa, *Journal of the American Chemical Society*, 2002. **124**(7): p. 1170-1171.
8. Z. Li, J. Yang, J.G. Hou, Q. Zhu, *Chemistry--A European Journal*, 2004. **10**(7): p. 1592-1596.
9. H. Li, S.D. Mahanti, *Physical Review Letters*, 2004. **93**(21): p. 216406/1-216406/4.
10. Z. Li, J. Yang, J.G. Hou, Q. Zhu, *Journal of Chemical Physics*, 2004. **120**(20): p. 9725-9728.
11. T. Dudev, T. Kamisuki, N. Akamatsu, C. Hirose, *Journal of Physical Chemistry*, 1991. **95**(13): p. 4999-5002.
12. S.J. Hug, W.A. Yee, D.S. Kliger, *Chemical Physics Letters*, 1990. **168**(3-4): p. 385-90.
13. D. Oelkrug, G. Krabichler, W. Honnen, F. Wilkinson, C.J. Willsher, *Journal of Physical Chemistry*, 1988. **92**(12): p. 3589-94.
14. K. Wakamatsu, Y. Takahashi, K. Kikuchi, T. Miyashi, *Tetrahedron Letters*, 1994. **35**(31): p. 5681-4.

Conclusions et perspectives

Les résultats de l'étude de l'adsorption de molécules linéaires ; anthracène (ANT) et Diphényl polyènes (DPP) dans des zéolithes à canaux par les techniques de réflexion diffuse UV visible et de diffusion Raman montrent que les molécules s'insèrent dans les canaux des différentes zéolithes dans des temps qui peuvent atteindre un an. Les simulations de Monte Carlo donnent un modèle structural des sites d'adsorption des molécules dans les zéolithes de type Ferrierite, ZSM-5 et Mordenite. Les molécules (DPP) s'insèrent dans les canaux et se localisent au voisinage des cations extra réseau sans modification chimique dans la majorité des zéolithes M-FER, M_n ZSM-5 et M-MOR quelle que soit la teneur en aluminium du réseau. Par contre, dans le cas de cations compensateurs de charge très polarisants comme H^+ , Li^+ et parfois Na^+ , des ionisations spontanées ont été observées et étudiées. La simple exposition de l'anthracène, du trans-Stilbène, du diphénylbutadiène et du diphénylhexatriène à des zéolithes H-FER, H_n ZSM-5 et H-MOR déshydratées conduit à l'apparition de paires radical cation – électron dans les canaux des zéolithes. Le suivi de l'évolution des mélanges de solides par réflexion diffuse UV-visible associée à l'analyse multivariée de type MCR a montré que l'acidité de Brønsted ne se manifestait que par un faible taux de protonation des substrats à la surface externe des micro cristaux de zéolithes. La création de sites acides de Lewis par un traitement thermique de déshydroxylation des zéolithes n'a pas d'effet supplémentaire sur le rendement d'ionisation pour les molécules étudiées qui ont toutes une bonne aptitude de donneur d'électrons (Potentiel d'ionisation $< 7,8$ eV). Le suivi de l'évolution des paires radical cation – électron sur des échelles de temps de l'ordre d'un an montre que les paires radical cation – électron évoluent vers des paires de type électron-trou avant une recombinaison de charges définitive au delà d'un an.

L'utilisation des techniques RPE pulsées a permis de caractériser les paires radicaux cations – électrons qui sont bien stabilisées dans la H-FER. L'électron éjecté est localisé sur les oxygène reliés à l'atome d'aluminium au voisinage du radical cation. La capacité d'accepteur d'électrons des radicaux cations se manifeste plus dans les zéolithes à ouverture plus large. Les paires électron-trou ainsi formées se caractérisent toutes par des larges absorptions dans le domaine du visible. Les spectrométries RPE HYSCORE à deux dimensions montrent que « l'électron » et le « trou » sont piégés par des atomes d'oxygène liés aux atomes d'aluminium du réseau à proximité de la molécule insérée. Dans le cas des

DPP possédant des bonnes capacités de donneur d'électrons, le pouvoir polarisant des ions alcalins de petite taille Li^+ et Na^+ se manifeste par des rendements d'ionisation notables dans toutes les zéolithes échangées avec Li^+ et dans Na-FER.

Tous ces résultats démontrent que le pouvoir « oxydant » des zéolithes vis à vis de substrats organiques est en fait un pouvoir de séparation de charges de longue durée. Ce phénomène est établi pour les substrats ayant un potentiel d'ionisation relativement bas.

L'ionisation spontanée d'hydrocarbures insaturés dans des zéolithes acides peut déclencher un processus catalytique d'oxydation par l'oxygène moléculaire.

La photolyse UV des molécules de DPP insérées dans les zéolithes M-FER, $\text{M}_n\text{ZSM-5}$ et M-MOR produit des séparations de charges de longues durées. Les caractérisations spectrales, structurales et les durées de vie des paires de radicaux ont été mises en évidence par les mesures d'absorption UV-Visible par réflexion diffuse, par diffusion Raman et par Résonance Paramagnétique Electronique.

Les caractéristiques spectrales et structurales des paires radical cation - électron et électron-trou sont très semblables à celles mises en évidence dans le cas des ionisations spontanées. Il est important de noter que le confinement des molécules gêne fortement les réactions de dimérisation et d'isomérisation qui se produisent en solution. La cinétique de recombinaison de charges suit une loi de cinétique hétérogène du premier ordre qui propose une distribution gaussienne des constantes de vitesse. La caractéristique principale des paires radical cation - électron est une augmentation spectaculaire des durées de vie. Par exemple, le radical cation du t-St créé par une impulsion UV ultracourte a une durée de vie de 50 ps dans l'acétonitrile alors qu'une durée de vie de 10 heures est constatée quand la molécule t-St est insérée dans une zéolithe K-FER. Le pouvoir oxydant des radicaux cations se manifeste dans certaines zéolithes qui permettent une certaine mobilité dans les canaux. Le t-St dans $\text{M}_n\text{ZSM-5}$ et M-MOR présente ainsi des paires électron-trou pendant la recombinaison de charges dont la durée de vie peut atteindre 30 heures dans $\text{Na}_{6,6}\text{ZSM-5}$.

La théorie de Marcus qui utilise deux principaux paramètres $\Delta G_0 = E_F - E_{1/2}$ et le coefficient λ de réorganisation moléculaire permet une interprétation des phénomènes en fonction de la taille des ouvertures de pores, de la teneur en aluminium et de la nature du cation compensateur de charge (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+). Un fort confinement, qui correspond à un λ petit, induit une faible valeur de la vitesse de recombinaison de charge : c'est le cas de la Ferrierite. Pour un même coefficient λ , une augmentation de la teneur en aluminium produit un ralentissement important des vitesses de recombinaison. Ce ralentissement qui

correspond à un pouvoir donneur d'électrons plus grand de la zéolithe implique la zone inverse du diagramme de Marcus en tenant compte de niveaux de Fermi hypothétiques mais raisonnables : c'est le cas des DPP dans M_n ZSM-5. De plus, pour une même zéolithe, avec un taux d'aluminium identique, la nature du cation extra réseau induit un ralentissement de la vitesse de recombinaison de Cs^+ vers Li^+ : c'est le cas de toutes les zéolithes utilisées. L'estimation des différents niveaux de Fermi implique la zone directe du diagramme de Marcus. Un fort confinement, une teneur en aluminium élevée et un cation alcalin de petite taille sont des facteurs favorisant la séparation de charges.

En utilisant des techniques pulsées de RPE, du type ELDOR double électron-électron résonance (DEER), il est envisageable de déterminer des distances inter-radical et de donner des informations sur le couplage électron – électron qui est un facteur important des vitesses de recombinaison.

Dans le cas d'une paire électron-trou particulièrement stable dans une zéolithe H_n ZSM-5, il a été possible d'utiliser des radiations du visible pour provoquer une séparation de charges radical cation – électron en excitant dans la bande de transfert de charges.

Nos résultats peuvent expliquer les mécanismes de photodégradation des hydrocarbures aromatiques. Ces mécanismes, ralentis par adsorption sur des supports poreux, impliquent des réactions par l'intermédiaire d'un radical cation. De même, des structures nanoporeuses organisées peuvent être une alternative aux systèmes moléculaires utilisant un colorant pour effectuer un effet photovoltaïque. Toutefois, une séparation de charges durable n'est efficace pour l'effet photovoltaïque qui si il y a récupération efficace des électrons photoéjectés. La fabrication de nouveaux systèmes nanoporeux utilisant TiO_2 et des zéolithes à canaux peut être une alternative peu coûteuse aux systèmes actuels utilisant l'effet photovoltaïque pour la valorisation de l'énergie solaire.

SEPARATION DE CHARGES DE MOLECULES LINEAIRES INSEREES DANS DES ZEOLITHES A CANAUX

L'adsorption de l'anthracène et de molécules de type Diphényl-polyènes (trans-Stilbene, 1,4-Diphényl-1,3-butadiène, 1,6-Diphényl-1,3,5-hexatriène) a été étudiée par simulations Monte Carlo, absorption UV-visible par réflexion diffuse, diffusion Raman multi-excitation et Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) dans des zéolithes (aluminosilicates) à canaux de type Ferrierite (M-FER), ZSM-5 (M_n ZSM-5) et Mordenite (M-MOR). Les résultats mettent en évidence l'insertion des molécules dans les canaux. Dans le cas de cations polarisants ($M = H^+$ et Li^+) une ionisation spontanée produit la formation de paires radical cation – électron de longue durée. Au cours de la recombinaison de charges, des paires électron-trou sont mises en évidence par des techniques impulsives de RPE. Dans le cas des molécules insérées sans modification chimique ($M = Na^+$, K^+ , Rb^+ , Cs^+), la photolyse UV induit des paires de radicaux dont la lente recombinaison implique des phénomènes de transferts d'électrons régis par la théorie de Marcus. L'exceptionnelle stabilité des paires de radicaux est attribuée au confinement des molécules dans les canaux, à la teneur en aluminium et à la nature des cations de la zéolithe. Ces paires de radicaux sont des intermédiaires réactionnels mis en jeu dans les processus catalytiques et de photodégradation d'hydrocarbures. Ils sont aussi impliqués dans le processus primordial de l'effet photovoltaïque.

Mots clés : Adsorption, Diphényl-polyène, zéolithe, ZSM-5, Ferrierite, Mordenite, charges séparées, ionisation spontanée, UV-visible, Raman, Résonance Paramagnétique Electronique

SEPARATED CHARGE OF LINEAR MOLECULES INSERTED IN CHANNEL ZEOLITE

Sorption of anthracene and Diphenyl-polyene (trans-Stilbene, 1,4-Diphenyl-1,3-butadiene, 1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatriene) in channel type zeolite such as Ferrierite (M-FER), ZSM-5 (M_n ZSM-5) and Mordenite (M-MOR) was studied by Monte Carlo simulations, diffuse reflectance UV-visible spectroscopy, Raman scattering and Electron Spin Resonance (ESR). Theoretical and experimental results provide evidence of the adsorption of molecules into the channel of the zeolite. For polarizing cation ($M = H^+$ et Li^+) spontaneous ionization induces the formation of a long-lived radical cation – electron pair. During the charge recombination electron-hole pairs are identified by pulsed ESR techniques. In case of molecules adsorbed without any chemical modification ($M = Na^+$, K^+ , Rb^+ , Cs^+) laser UV flash photolysis give rise to radical pairs for which slow recombination induces electron transfer phenomena described by Marcus theory. The spectacular long-lived radical pairs are attributed to the tight fit of the molecule in the channel, to the rate of aluminum and to the nature of the cation of the zeolite. These radical pairs are transient species in catalytic processes and photodegradation of hydrocarbon. They also take place in primordial reaction involved in photovoltaic effect.