

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DE LILLE 1 – SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Ecole doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR

Mention : Optique et Lasers – Physico-Chimie – Atmosphère

Par

Perrine COL

**SYSTEMES ARTIFICIELS DE TYPE DONNEUR-
ACCEPTEUR D'ELECTRONS : LES ZEOLITHES POUR LA
CONVERSION DE L'ENERGIE LUMINEUSE**

Soutenue le 15 décembre 2015 devant la commission d'examen :

Président : **Thierry LOISEAU**, *Directeur de Recherche CNRS*, Université de Lille 1

Rapporteurs : **Cédric CARTERET**, *Professeur*, Université de Lorraine
Jean-Louis PAILLAUD, *Directeur de Recherche CNRS*,
Université de Haute-Alsace

Examineurs : **Isabelle BATONNEAU-GENER**, *Maître de Conférences*,
Université de Poitiers

Matthieu HUREAU, *Maître de Conférences*, Université de Lille 1

Directeur : **Alain MOISSETTE**, *Professeur*, Université de Lille 1

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DE LILLE 1 – SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Ecole doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR

Mention : Optique et Lasers – Physico-Chimie – Atmosphère

Par

Perrine COL

**SYSTEMES ARTIFICIELS DE TYPE DONNEUR-
ACCEPTEUR D'ELECTRONS : LES ZEOLITHES POUR LA
CONVERSION DE L'ENERGIE LUMINEUSE**

Soutenue le 15 décembre 2015 devant la commission d'examen :

Président : **Thierry LOISEAU**, *Directeur de Recherche CNRS*, Université de Lille 1

Rapporteurs : **Cédric CARTERET**, *Professeur*, Université de Lorraine
Jean-Louis PAILLAUD, *Directeur de Recherche CNRS*,
Université de Haute-Alsace

Examineurs : **Isabelle BATONNEAU-GENER**, *Maître de Conférences*,
Université de Poitiers

Matthieu HUREAU, *Maître de Conférences*, Université de Lille 1

Directeur : **Alain MOISSETTE**, *Professeur*, Université de Lille 1

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au sein du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR, UMR 8516). Je souhaite donc, dans un premier temps, exprimer mes remerciements aux deux directeurs successifs du laboratoire, Monsieur Guy BUNTINX et Monsieur Hervé VEZIN, pour m'avoir accueillie au sein de leur unité.

Je remercie mon directeur de thèse, Monsieur Alain MOISSETTE pour ses précieux conseils tout au long de ce travail, et tout particulièrement pour son soutien et sa disponibilité durant la rédaction de ce manuscrit. Je remercie également Monsieur Matthieu HUREAU pour sa participation à l'encadrement de cette thèse.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Thierry LOISEAU, Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Lille 1, qui m'a fait l'honneur de présider le jury.

Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur Cédric CARTERET, Professeur à l'Université de Lorraine, et Monsieur Jean-Louis PAILLAUD, Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Haute-Alsace, pour avoir manifesté de l'intérêt pour ce travail en acceptant avec bienveillance d'officier en tant que rapporteurs.

Je suis également reconnaissante à Madame Isabelle BATONNEAU-GENER, Maître de Conférences à l'Université de Poitiers, d'avoir accepté de participer à ce jury en examinant mon travail.

Je souhaite remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce travail et/ou qui ont permis à celui-ci de se dérouler dans un cadre agréable. Je remercie ainsi toute l'équipe du LASIR, et en particulier Emilie (Mimie !), Viviane, Jean-Pierre, Olivier, Pascal, Jean-Paul, Kostia, Michel, Myriam, Isabelle, Gwendoline, Cyrille, les doctorants (ou désormais docteurs) Vincent, Maya, Mattéo, Silvère, Thomas, Siewert, Romain, Ismail, Yevheniia, Sonia, Cécilia, Samantha, Josselin, les post-docs Pierre-Jean, Marie, Thomas, les stagiaires Valérie, Anaëlle et tout ceux que j'oublie de citer...

Je remercie également les formidables techniciennes de TP : Catherine, Myriam, Malika et Tracy pour leurs gentillesse et bonne humeur, ainsi que l'équipe de Polytech' : Thierry, Nicolas, JPP et Yohann, dont la présence amicale chaque midi rendait les repas du R.U. bien plus digestes.

Je tiens à remercier plus spécialement Julien, qui au cours de ces trois années de thèse a su à la fois m'épauler durant les instants difficiles, m'éclairer régulièrement de sa science "lasérienne", et surtout m'apporter beaucoup d'humour et un brin de folie qui ont participé à une multitude de moments distrayants. Je remercie de la même façon Aurélien, devenu au fil des années un ami très précieux et un soutien sans faille. Nos longues conversations sur à peu près tout et n'importe quoi, mais avec toujours la particularité de faire défiler les heures plus vite que les minutes, sont pour moi de très bons souvenirs.

Je remercie également mes amis présents tout au long de ce travail, et tout particulièrement Alexandre, qui me supporte depuis quelques années maintenant (ou serait-ce l'inverse ?) et avec qui je ne compte plus les heures de fous rire ; ainsi que mes deux amies de toujours, Aurélie et Fanny, avec lesquelles je forme un indéfectible trio de choc, qui résiste encore et toujours (à l'envahisseur ?) après plus de 20 années d'amitié.

Enfin, ces remerciements ne peuvent s'achever sans une pensée pour celle qui est présente depuis toujours à mes côtés : ma maman. Son amour et son soutien dans tous les instants représentent pour moi un bien très précieux, qui m'a aidée à devenir celle que je suis aujourd'hui.

*« Le commencement de toutes les sciences,
c'est l'étonnement de ce que les choses sont ce qu'elles sont. »*

Aristote, Métaphysique

*« On fait la science avec des faits, comme on fait une maison avec des pierres :
mais une accumulation de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierres n'est une
maison. »*

Henri Poincaré, La valeur de la science

A ma mère, qui est aussi mon amie et ma confidente et à qui je dois beaucoup

A la mémoire de mon père, qui j'espère serait fier de moi

SYSTEMES ARTIFICIELS DE TYPE DONNEUR- ACCEPTEUR D'ELECTRONS : LES ZEOLITHES POUR LA CONVERSION DE L'ENERGIE LUMINEUSE

Une propriété remarquable des zéolithes est d'initier, spontanément ou après photo-excitation de molécules adsorbées, des états de charges séparées de très longues durées de vie potentiellement valorisables. C'est dans cet objectif que s'inscrit ce travail de thèse avec, dans un premier temps, l'étude de l'adsorption et ionisation du para-quaterphényl dans les canaux d'une ZSM-5. Ceci conduit à la formation d'un radical cation, puis d'une paire électron-trou très stable, par recombinaison indirecte du radical. Dans le but de récupérer les électrons éjectés durablement, nous avons ensuite couplé une autre molécule donneuse d'électrons (para-terphényl) à deux molécules acceptrices : le dicyanoéthylène et le dicyanobenzène. Les échantillons, notamment caractérisés par spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse, spectroscopie de diffusion Raman et résonance paramagnétique électronique, ont montré que la structure du dicyanobenzène permettait une stabilisation accrue des états de charges séparées, avec une localisation des électrons éjectés à proximité de la molécule. Afin de valoriser ces résultats, un transfert des électrons vers des nanoparticules de TiO_2 représente une voie intéressante. Dans cette optique, nous avons utilisé une molécule acceptrice d'électrons de structure similaire au dicyanobenzène, mais capable de former une liaison chimique avec le TiO_2 par le biais d'un groupe carboxyle : l'acide cyanobenzoïque. Une partie de l'étude est ainsi consacrée au greffage de l'accepteur sur le TiO_2 . Dans le même temps, nous avons également étudié l'adsorption du para-terphényl dans des nanofeuillets de ZSM-5, nouveau matériau zéolithique à fort potentiel.

Mots clés : zéolithe, ZSM-5, adsorption, ionisation spontanée, photo-ionisation, para-quaterphényl, para-terphényl, dicyanoéthylène, dicyanobenzène, acide cyanobenzoïque, couple donneur/accepteur d'électrons, séparations de charges, transfert d'électrons, greffage, TiO_2 , nanofeuillets.

ELECTRON DONOR-ACCEPTOR ARTIFICIAL SYSTEMS: ZEOLITES FOR CONVERSION OF LIGHT

An interesting property of zeolites is to generate long-lived charge separated states after spontaneous or photoinduced ionization of adsorbed molecules. The objective of this PhD work is to valorize this phenomenon. At first, we study the adsorption and the ionization of para-quaterphenyl adsorbed in the channels of ZSM-5. This one induces the formation of a radical cation, and a very stable electron-hole pair by indirect recombination of the radical. Then, in order to recover the ejected electrons, we use another electron donor molecule (para-terphenyl) with two electron acceptor molecules: dicyanoethylene and dicyanobenzene. The samples, in particular characterized by diffuse reflectance UV-visible absorption spectroscopy, Raman scattering spectroscopy, and electron paramagnetic resonance showed that the structure of dicyanobenzene allows increasing stabilization of charge separated states, with a location of the ejected electron near molecule. In order to enhance these results, it's very interesting to transfer electrons to nanoparticles of TiO_2 plugged at the pore entry. Thus, we used an electron acceptor molecule with similar structure of dicyanobenzene but able to form a chemical bond with TiO_2 through a carboxyl group: the cyanobenzoic acid. One part of the study is thus the acceptor grafting on the TiO_2 nanoparticles. We also studied the adsorption of para-terphenyl in nanosheets ZSM-5, a new zeolitic material with great potential.

Keywords: *zéolite, ZSM-5, adsorption, spontaneous ionization, photo-induced ionization, para-quaterphenyl, para-terphenyl, dicyanoethylene, dicyanobenzene, cyanobenzoïc acid, electron donor/acceptor couple, charges separation, electrons transfert, grafting, TiO_2 , nanosheets.*

Sommaire général

INTRODUCTION GENERALE31

CHAPITRE I : MATERIAUX ET TECHNIQUES EMPLOYEES.41

- 1) Zéolithe..... 41
- 2) Produits d'insertion..... 53
- 3) Préparation des échantillons..... 55
- 4) Techniques d'analyse..... 57
- 5) Traitement des données spectrales..... 72

CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE83

- 1) Energie solaire 83
- 2) Cellules photovoltaïques existantes..... 87
- 3) Transferts de charges dans les zéolithes..... 97
- 4) Valorisation des états de charges séparées 102

CHAPITRE III : PHENOMENES DE TRANSFERTS DE CHARGES DANS LES ZEOLITHES ; CAS PARTICULIER DU PARA-QUATERPHENYL117

- 1) Adsorption et ionisation spontanée du PQP dans une zéolithe acide
HZSM-5..... 118
- 2) Adsorption et photo-ionisation de PQP dans une zéolithe NaZSM-5 130
- 3) Conclusion générale 137

CHAPITRE IV : ETUDE DE COUPLES DONNEUR-ACCEPTEUR D'ELECTRONS DANS LES ZEOLITHES ; CAS DU DICYANOETHYLENE ET DU DICYANOBENZENE145

I. ETUDE DE LA MOLECULE DONNEUSE D'ELECTRONS PTP ADSORBEE DANS LA ZSM-5 ET LA SILICALITE-1	146
1) Modélisation des sites d'absorption	147
2) Absorption UV-visible par réflexion diffuse	148
3) Spectroscopie de diffusion Raman	154
4) Discussion.....	155
II. ETUDE DU SYSTEME DONNEUR/ACCEPTEUR PTP/DCE.....	157
1) Etude de la molécule de DCE	157
2) Etude du couple PTP-DCE.....	159
III. ETUDE DU SYSTEME DONNEUR/ACCEPTEUR PTP/DCB	165
1) Etude de la molécule de DCB	165
2) Etude du couple PTP-DCB.....	168
IV. DISCUSSION	194
1) Mécanismes réactionnels de recombinaison	194
2) Cinétique de recombinaison	197
3) Théorie de Marcus : terme pré-exponentiel.....	199
4) Théorie de Marcus : énergie d'activation	201
V. CONCLUSION	203
 CHAPITRE V : NANOFEUILLETS DE ZSM-5 / GREFFAGE TIO₂-CBC.....	213
1) Nanofeuillets de ZSM-5	213
2) Etude du couple PTP-CBC	228
3) Greffage de la molécule de CBC sur le TiO ₂	240
4) Conclusion	249
 CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	255

Liste des figures

CHAPITRE I : MATERIAUX ET TECHNIQUES EMPLOYEES.....	41
<i>Figure 1 : Photographie d'une Stilbite trouvée dans la Vallée d'Aure dans les Hautes-Pyrénées.....</i>	<i>42</i>
<i>Figure 2 : (a) Représentation des tétraèdres formant la structure poreuse des zéolithes, (b) Exemple d'une structure poreuse formée par ces tétraèdres.....</i>	<i>42</i>
<i>Figure 3 : Protocole expérimental de la synthèse hydrothermale utilisant comme agent structurant TPABr, en milieu alcalin, et traitement thermique pour l'obtention de zéolithe H_nZSM-5.</i>	<i>44</i>
<i>Figure 4 : Protocole expérimental de la synthèse hydrothermale, utilisant TPABr comme agent structurant, en milieu fluoré, et traitement thermique pour l'obtention de HZSM-5.</i>	<i>45</i>
<i>Figure 5 : Photographie de cristaux de NaZSM-5 obtenue par microscopie électronique à balayage.....</i>	<i>45</i>
<i>Figure 6 : Cycle à 10 tétraèdres selon l'axe [010] (canal droit).</i>	<i>46</i>
<i>Figure 7 : Cycle à 10 tétraèdres selon l'axe [100] (canal sinusoïdal).....</i>	<i>46</i>
<i>Figure 8 : Représentation schématique du volume poreux des zéolithes ZSM-5 avec a : canal sinusoïdal et b : canal droit.</i>	<i>47</i>
<i>Figure 9: Représentation de la porosité du réseau de la ZSM-5 selon les directions (a) [010] et (b) [100].</i>	<i>47</i>
<i>Figure 10 : Spectre d'absorption UV-visible par réflexion diffuse de zéolithes $M_{6,6}(AlO_2)_{6,6}(SiO_2)_{89,4}$ ($M = H^+, Na^+$) après calcination à 773K et placées dans des cellules de silice suprasil.</i>	<i>50</i>
<i>Figure 11 : Spectres d'absorption IR de la zéolithe $H_{6,6}ZSM-5$ après : (a) déshydratation sous vide à 773K, (b) adsorption et évacuation de la pyridine à 400K.</i>	<i>51</i>
<i>Figure 12 : Spectre d'absorption IR de $H_{6,6}ZSM-5$ après adsorption de la pyridine et évacuation à 400K.....</i>	<i>51</i>
<i>Figure 13 : Spectre FT Raman ($\lambda = 1064$ nm) de la zéolithe $Na_{6,6}ZSM-5$ calcinée à 773K contenue dans une cellule suprasil.</i>	<i>52</i>

Figure 14 : Programme de montée en température du traitement thermique des zéolithes MZSM-5.....	56
Figure 15 : Schéma du réacteur utilisé dans la préparation de l'adsorption de la (des) molécule(s) organique(s) dans la zéolithe déshydratée.....	56
Figure 16 : Schéma du principe de réflexion spéculaire et diffuse de la sphère d'intégration.	57
Figure 17 : Montage expérimental de l'absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse.....	60
Figure 18 : Interactions entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle.	62
Figure 19 : Effet Zeeman.....	65
Figure 20 : Direction des spins.	65
Figure 21 : La résonance est entretenue par le champ radiofréquence H_1	66
Figure 22 : (a) Courbe d'absorption et (b) spectre RPE observé.	67
Figure 23 : Schéma d'une expérience d'écho de spin.	69
Figure 24 : Séquence de pulses utilisée lors de l'enregistrement des spectres HYSCORE.	70
Figure 25 : Couplages observés par HYSCORE.	71
Figure 26 : Evaluation des couplages faibles observés par HYSCORE.	71
Figure 27 : Représentation de la non-adiabacité d'une réaction de transfert d'électron, à l'aide de surfaces de potentiels d'un réactif R et d'un produit P.....	76

CHAPITRE II : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE 83

Figure 1 : (a) Schéma de fonctionnement d'un chauffe-eau solaire ; (b) Photographie du Grand Four Solaire d'Odeillo, situé dans le Parc Naturel Régional des Pyrénées Catalanes en France.....	85
Figure 2 : Photographie de la centrale solaire thermodynamique Thémis située en France, dans les Pyrénées-Orientales.	85
Figure 3 : Evolution du rendement de différents prototypes de cellules solaires.....	86
Figure 4 : Schéma de principe d'une cellule photovoltaïque monogap : (a) dans l'obscurité ; (b) sous lumière.	88
Figure 5 : Schéma d'une cellule à pigments photosensibles.....	93

Figure 6 : Schéma d'une molécule de fermeture d'un canal de zéolithe.....	96
Figure 7 : Schéma de trois différentes manières de fixer une molécule « stopcock » avec les canaux d'une zéolithe.	96
Figure 8 : Représentation schématique du système idéal comportant une molécule chromophore adsorbée dans les canaux d'une zéolithe et à proximité de nanoparticules de TiO ₂ présentes dans le volume poreux.	103
Figure 9 : Diffractogrammes de rayons X de la MOR, du TiO ₂ (phase anatase) et des nouveaux systèmes TiO ₂ -MOR.	104
Figure 10 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K sur HMOR, TiO ₂ -HMOR _{Cl} et TiO ₂ -HMOR _{ox} . P représente la pression à l'équilibre et P ₀ la pression de vapeur saturante.	105
Figure 11 : (A) micrographie MET d'une coupe microtomique de TiO ₂ -HMOR _{Cl} ; (B) zoom sur une zone comprenant des nanoparticules de TiO ₂ déposés (points sombres dans les cercles en pointillés) ; images typiques de MET-Haute Résolution montrant : (C) la conservation des canaux microporeux dans les grains de zéolithe et (D) la structure cristalline des nanoparticules de TiO ₂ déposés ; (E) transformée de Fourier d'une image haute résolution révélant la d ₁₀₁ (3,5 Å) et d ₁₀₃ (2,3 Å) des plans typiques de la phase anatase.....	106
Figure 12 : Représentation schématique du système idéal comportant une molécule chromophore et une molécule relais toutes deux adsorbées dans les canaux d'une zéolithe, et des nanoparticules de TiO ₂ situées en bouche de pores.	108

CHAPITRE III : PHENOMENES DE TRANSFERTS DE CHARGES DANS LES ZEOLITHES ; CAS PARTICULIER DU PARA-QUATERPHENYL 117

Figure 1 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés en fonction du temps après le mélange du PQP solide et de la H-ZSM-5 déshydratée à 450°C sous argon : a) 48 heures ; b) 14 jours ; c) 30 jours ; d) 40 jours ; e) 49 jours ; f) 104 jours ; g) 166 jours ; h) 208 jours ; i) 340 jours ; j) 2 ans.	119
Figure 2 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse extraits par traitement multivarié MCR après mélange du PQP solide avec la zéolithe HZSM-5 (a) PQP ^{•+} @HZSM-5 ^{•-} ; (b) PQP@HZSM-5 ^{•+•-}	120

Figure 3 : Schéma de formation du radical cation issu du PQP : le $PQP^{\bullet+}$. Les sphères roses correspondent à des atomes d'aluminium.	121
Figure 4 : Schéma de formation de la paire électron-trou issue du radical cation du PQP. Les sphères roses correspondent à des atomes d'aluminium.....	122
Figure 5 : Evolution des concentrations relatives $C(t)/C_0$ des espèces (a) $PQP^{\bullet+}@HZSM-5^{\bullet-}$ et (b) $PQP@HZSM-5^{\bullet+}\bullet^{-}$	123
Figure 6 : Spectres FT-Raman ($\lambda = 1064$ nm) enregistrés en fonction du temps après le mélange de PQP et de la H-ZSM-5 déshydratée à 723 K sous argon : a) PQP solide ; b) 8 jours ; c) 58 jours ; d) 78 jours ; e) 90 jours ; f) 104 jours ; g) 139 jours ; h) 183 jours ; i) 335 jours ; j) 2 ans.	124
Figure 7 : Spectres Raman de résonance enregistré 1,5 ans après le mélange du PQP et de la HZSM-5 déshydratée à 723 K sous argon sous différentes raies excitatrices : a) PQP solide ; b) $\lambda = 473$ nm ; c) $\lambda = 532$ nm. Les spectres enregistrés 335 jours (spectre d) et 2 ans (spectre e) après le mélange à la longueur d'onde excitatrice $\lambda = 1064$ nm sont donnés comme références.	126
Figure 8 : Spectres RPE-CW enregistrés à température ambiante a) 1 heure et b) 1 semaine après le mélange du PQP et de la HZSM-5 déshydratée.	128
Figure 9 : Spectre 2D-HYSCORE enregistré à température ambiante, 6 mois après le mélange du PQP avec la HZSM-5 déshydratée.	129
Figure 10 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après photo-excitation laser du $PQP@NaZSM-5$ (300 nm, 15 s, 30 mJ.cm^{-2}), en fonction du temps ; a) avant irradiation, b) 5 minutes après irradiation, c) 10 minutes, d) 15 minutes, e) 8 heures, f) 25 heures.....	131
Figure 11 : Evolution temporelle des concentrations spectrales relatives du radical cation (a) $PQP^{\bullet+}@NaZSM-5^{\bullet-}$ (■) et de la paire électron/trou (b) $PQP@NaZSM-5^{\bullet+}\bullet^{-}$ (▲) après photo-excitation à 300 nm du $PQP@NaZSM-5$. La ligne pleine représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■, ▲), simulé par le modèle d'Albery.	132
Figure 12 : Spectres d'absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse collectés à différents temps, de 10 μs à 400 μs après photo-excitation laser à 300 nm du $PQP@NaZSM-5$	134

Figure 13 : Suivi cinétique normalisé du déclin du $PQP^{\bullet+}@Na-ZSM-5^{\bullet-}$ enregistré à 505 nm après excitation laser à 300 nm. La ligne pleine représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d'Albery..... 135

Figure 14 : Spectres RPE-CW enregistrés à température ambiante a) 10 min; b) 24 h; et c) 36 h après l'irradiation du $PQP@NaZSM-5$ à 300 nm..... 136

CHAPITRE IV : ETUDE DE COUPLES DONNEUR-ACCEPTEUR D'ELECTRONS DANS LES ZEOLITHES ; CAS DU DICYANOETHYLENE ET DU DICYANOBENZENE 145

Figure 1 : Représentation schématique du système idéal comportant une molécule chromophore et une molécule relais toutes deux adsorbées dans les canaux d'une zéolithe, et des nanoparticules de TiO_2 situées en bouche de pores. 145

Figure 2 : Représentation schématique du para-terphényl. 146

Figure 3 : Représentation schématique (a) du dicyanoéthylène ; (b) du dicyanobenzène. 146

Figure 4 : Représentation du site d'absorption du PTP dans une zéolithe NaZSM-5. 147

Figure 5 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après mise en contact du PTP et de la zéolithe NaZSM-5. 148

Figure 6 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après photo-excitation du $PTP@NaZSM-5$ ($Si/Al = 13,5$) à 300 nm à l'aide d'une lampe à irradiation : (vert) avant photo-excitation ; (rouge) 1 min après photo-excitation ; (bleu) 4 jours après..... 149

Figure 7 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après photo-excitation du $PTP@CsZSM-5$ ($Si/Al = 13,5$) à 300 nm à l'aide d'une lampe à irradiation : (rouge) 1 min après photo-excitation ; (bleu) 5 jours après. 150

Figure 8 : Evolution temporelle des concentrations spectrales relatives du radical cation (a) $PTP^{\bullet+}@NaZSM-5^{\bullet-}$ et de la paire électron/trou (b) $PTP@NaZSM-5^{\bullet+}$ après photo-excitation à 300 nm du $PTP@NaZSM-5$ ($Si/Al = 13,5$). La ligne pleine (—) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d'Albery. 151

Figure 9 : Evolution temporelle de la concentration spectrale relative du complexe de transfert de charge (paire électron-trou) PTP@CsZSM-5 ^{•+•-} après photo-excitation à 300 nm du PTP@CsZSM-5 (Si/Al = 13,5). La ligne pleine (–) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d’Albery.....	152
Figure 10 : Evolution des constantes de vitesse de recombinaison en fonction de 1/T en vue du calcul de l’énergie d’activation pour : (a) PTP ^{•+} @NaZSM-5 ^{•-} et (b) PTP@NaZSM-5 ^{•+•-}	153
Figure 11 : Spectres FT-Raman ($\lambda = 1064$ nm) enregistrés avant et après photo-excitation de PTP@NaZSM-5 à 300 nm à l’aide d’une lampe à irradiation : (a) avant photo-excitation ; (b) 5 minutes après photo-excitation ; (c) 15 minutes ; (d) 1 heure ; (e) 4 heures ; (f) 1 jour ; (g) 2 jours ; (h) 6 jours.....	155
Figure 12 : Spectre d’absorption UV-visible par réflexion diffuse du DCE@NaZSM-5 (Si/Al = 13,5) après adsorption.....	158
Figure 13 : Spectre FT-Raman du DCE@NaZSM-5 après adsorption.....	158
Figure 14 : Spectres d’absorption UV-visible par réflexion diffuse de (a) DCE@NaZSM-5 ; (b) PTP-DCE@NaZSM-5 ; (c) PTP@NaZSM-5 (Si/Al = 13,5).....	159
Figure 15 : Spectres FT-Raman ($\lambda = 1064$ nm) du (a) DCE@NaZSM-5 ; (b) PTP-DCE@NaZSM-5 ; (c) PTP-DCE@silicalite-1 ; (d) PTP@NaZSM-5 (Si/Al = 13,5).	160
Figure 16 : Spectres d’absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse collectés à différents temps, de 3 μ s à 490 μ s après photo-excitation laser à 300 nm du PTP-DCE@silicalite-1.....	161
Figure 17 : Evolution temporelle de la concentration spectrale relative du radical cation PTP ^{•+} -DCE@silicalite ^{•-} ($\lambda = 460$ nm) après photo-excitation à 300 nm du PTP-DCE@silicalite-1. La ligne pleine (–) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d’Albery.....	162
Figure 18 : Spectres d’absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après photo-excitation du PTP-DCE@NaZSM-5 (Si/Al = 13,5) à 300 nm à l’aide d’une lampe à irradiation : (vert) avant photo-excitation ; (rouge) 1 min après photo-excitation ; (bleu) 3 jours après.....	163

Figure 19 : Evolution temporelle des concentrations spectrales relatives des radicaux cations (a) $PTP^{\bullet+}@NaZSM-5^{\bullet-}$ et (b) $PTP^{\bullet+}-DCE@NaZSM-5^{\bullet-}$ après photo-excitation à 300 nm respectivement des échantillons $PTP@NaZSM-5$ et $PTP-DCE@NaZSM-5$ (Si/Al = 13,5). La ligne pleine (–) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d’Albery.	163
Figure 20 : Evolution temporelle des concentrations spectrales relatives des paires électron-trou (a) $PTP@NaZSM-5^{\bullet+•-}$ et (b) $PTP-DCE@NaZSM-5^{\bullet+•-}$ après photo-excitation à 300 nm respectivement des échantillons $PTP@NaZSM-5$ et $PTP-DCE@NaZSM-5$ (Si/Al = 13,5). La ligne pleine (–) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d’Albery.....	164
Figure 21 : Spectre d’absorption UV-visible par réflexion diffuse du $DCB@NaZSM-5$ (Si/Al = 13,5) après adsorption.	165
Figure 22 : Spectre FT- Raman du $DCB@NaZSM-5$ après adsorption.	166
Figure 23 : Spectres d’absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse collectés à différents temps, de 3 μ s à 195 μ s après photo-excitation laser à 290 nm du $DCB@NaZSM-5$ (Si/Al = 13,5).....	167
Figure 24 : Evolution temporelle de la concentration spectrale relative du radical anion $DCB^{\bullet-}@silicalite-1$ ($\lambda = 340$ nm) après photo-excitation à 290 nm du $DCB@NaZSM-5$ (Si/Al = 13,5). La ligne pleine (–) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d’Albery.	167
Figure 25 : Spectres d’absorption UV-visible par réflexion diffuse de (a) $DCB@NaZSM-5$; (b) $PTP-DCB@NaZSM-5$; (c) $PTP@NaZSM-5$ (Si/Al = 13,5).	169
Figure 26 : Spectres FT-Raman ($\lambda = 1064$ nm) de (a) $DCB@NaZSM-5$; (b) $PTP-DCB@NaZSM-5$; (c) $PTP-DCB@CsZSM-5$; (d) $PTP-DCB@silicalite-1$; (e) $PTP@NaZSM-5$	170
Figure 27 : Spectres DRIFT de (a) $DCB@NaZSM-5$; (b) $PTP-DCB@NaZSM-5$; (c) $PTP-DCB@CsZSM-5$; (d) $PTP@NaZSM-5$ et (e) $NaZSM-5$ (Si/Al = 13,5).	171
Figure 28 : Spectres d’absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse collectés à différents temps, de 3 μ s à 490 μ s après photo-excitation laser à 295 nm du $PTP-DCB@silicalite-1$	172

- Figure 29** : Evolution temporelle de la concentration spectrale relative du radical cation $PTP^{\bullet+}$ -DCB@silicalite-1 $^{\bullet-}$ ($\lambda = 460$ nm) après photo-excitation à 295 nm du PTP -DCB@silicalite-1. La ligne pleine (–) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d’Albery..... 172
- Figure 30** : Spectres d’absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après photo-excitation du PTP -DCB@NaZSM-5 (Si/Al = 13,5) à 300 nm à l’aide d’une lampe à irradiation : (vert) avant photo-excitation ; (rouge) 1 min après photo-excitation ; (bleu) 4 jours après. Le spectre orange correspond au spectre enregistré lorsque la paire électron-trou PTP -DCB@NaZSM-5 $^{\bullet+}$ $^{\bullet-}$ a atteint son intensité maximale (339 min)..... 173
- Figure 31** : Point isobestique formé à $\lambda = 467$ nm durant les 339 minutes suivant la photo-excitation du PTP -DCB@NaZSM-5 (Si/Al = 13,5), entre les bandes d’absorption du radical cation et celles du complexe de transfert de charge. 174
- Figure 32** : Agrandissement partiel de la figure 30 pour mise en évidence de l’évolution spectrale de la zone 340-370 nm après photo-excitation: (rouge) 1 min après photo-excitation ; (orange) 339 minutes ; (bleu) 4 jours après. 175
- Figure 33** : Evolution temporelle des concentrations spectrales relatives des radicaux cations (a) $PTP^{\bullet+}$ @NaZSM-5 $^{\bullet-}$ et (b) $PTP^{\bullet+}$ -DCB@NaZSM-5 $^{\bullet-}$ après photo-excitation à 300 nm respectivement des échantillons PTP @NaZSM-5 et PTP -DCB@NaZSM-5 (Si/Al = 13,5). La ligne pleine (–) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d’Albery..... 176
- Figure 34** : Evolution temporelle des concentrations spectrales relatives des paires électron-trou (a) PTP @NaZSM-5 $^{\bullet+}$ $^{\bullet-}$ et (b) PTP -DCB@NaZSM-5 $^{\bullet+}$ $^{\bullet-}$ après photo-excitation à 300 nm respectivement des échantillons PTP @NaZSM-5 et PTP -DCB@NaZSM-5 (Si/Al = 13,5). La ligne pleine (–) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d’Albery..... 176
- Figure 35** : Spectres FT-Raman ($\lambda = 1064$ nm) enregistrés avant et après photo-excitation du PTP -DCB@NaZSM-5 à 300 nm à l’aide d’une lampe à irradiation : (a) avant photo-excitation ; (b) 15 minutes après photo-excitation ; (c) 1 heure ; (d) 2 heures ; (e) 3 heures ; (f) 4 heures ; (g) 5 heures ; (h) 10 heures ; (i) 1 jour ; (j) 5 minutes après photo-excitation du PTP @NaZSM-5. 178

Figure 36 : Spectres DRIFTS de (a) DCB@NaZSM-5 ; (b) PTP-DCB@NaZSM-5 avant photo-excitation ; (c) PTP-DCB@NaZSM-5 après photo-excitation ; (d) PTP@NaZSM-5 et (e) NaZSM-5 (Si/Al = 13,5).	179
Figure 37 : Spectres DRIFTS de (a) DCB@NaZSM-5 ; (b) PTP-DCB@NaZSM-5 avant photo-excitation ; (c) PTP-DCB@CsZSM-5 après photo-excitation et (d) PTP@NaZSM-5 (Si/Al = 13,5).	180
Figure 38 : (A) Spectre RPE CW enregistré à 4,2 K 5 min après photo-excitation du PTP-DCB@NaZSM-5 (Si/Al = 13,5). (B) Evolution en fonction du temps du spectre CW après photo-excitation du PTP-DCB@NaZSM-5: a) 5min ; b) 10 jours après photo-excitation.	181
Figure 39 : Evolution du signal RPE doublement intégré en fonction du temps après photo-excitation du PTP-DCB@NaZSM-5.	182
Figure 40 : Spectre expérimental 2D-HYSCORE (200 ns) enregistré à 4,2K après photo-excitation du PTP-DCB@NaZSM-5 (Si/Al = 13,5).	182
Figure 41 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après photo-excitation du PTP-DCB@CsZSM-5 (Si/Al = 13,5) après photo-excitation à 300 nm à l'aide d'une lampe à irradiation : (vert) avant photo-excitation ; (rouge) 1 min après photo-excitation ; (bleu) 2 jours après.	185
Figure 42 : Evolution temporelle de la concentration spectrale relative du radical cation $PTP^{\bullet+}$ -DCB@CsZSM-5 $^{\bullet-}$ après photo-excitation à 300 nm du PTP-DCB@CsZSM-5 (Si/Al = 13,5). La ligne pleine (–) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d'Albery.	186
Figure 43 : Evolution temporelle des concentrations spectrales relatives des paires électron-trou (a) $PTP@CsZSM-5^{\bullet+}$ et (b) $PTP-DCB@CsZSM-5^{\bullet+}$ après photo-excitation à 300 nm respectivement des échantillons PTP@CsZSM-5 et PTP-DCB@CsZSM-5 (Si/Al = 13,5). La ligne pleine (–) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d'Albery.	187
Figure 44 : Spectres DRIFTS du PTP-DCB@CsZSM-5 (a) avant photo-excitation ; (c) après photo-excitation.	188
Figure 45 : Spectre expérimental 2D-HYSCORE enregistré après photo-excitation à 300 nm du PTP-DCB@CsZSM-5 (Si/Al = 13,5).	188

Figure 46 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse en fonction du temps après mise en contact de PTP avec la zéolithe HZSM-5..... 190

Figure 47: Evolution des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse en fonction du temps après mise en contact de PTP et DCB avec la zéolithe HZSM-5..... 190

Figure 48 : Spectres FT-Raman ($\lambda = 1064\text{nm}$) de (a) PTP@H₃ZSM-5 ; (b) PTP-DCB@H₆ZSM-5 ; (c) PTP-DCB@Na₆ZSM-5 après photo-excitation ; (d) PTP-DCB@Cs₆ZSM-5 ; (e) PTP-DCB@Na₆ZSM-5 ; (f) PTP-DCB@silicalite-1 ; (g) PTP@Na₆ZSM-5 ; (h) DCB@Na₆ZSM-5 191

Figure 49 : Spectres DRIFTS de(a) PTP-DCB@H₆ZSM-5 ; (b) PTP-DCB@Na₆ZSM-5 avant photo-excitation ; (c) PTP-DCB@Na₆ZSM-5 après photo-excitation ; (d) H₆ZSM-5 ; (e) NaZSM-5 ; (f) PTP@Na₆ZSM-5 et (g) DCB@Na₆ZSM-5. 192

Figure 50 : Spectre expérimental 2D-HYSCORE enregistré à 4,2K du PTP-DCB@HZSM-5^{•+•-} (Si/Al = 13,5). 193

Figure 51 : Evolution des constantes de vitesse de recombinaison en fonction de 1/T en vue du calcul de l'énergie d'activation pour (a) PTP^{•+}-DCB@NaZSM-5^{•-} et (b) PTP-DCB@NaZSM-5^{•+•-}. 198

CHAPITRE V : NANOFEUILLETS DE ZSM-5 / GREFFAGE TiO₂-CBC 213

Figure 1 : Schéma d'une zéolithe de type ZSM-5 avec : (a) canal sinusoïdal et (b) canal droit. Représentation schématisée du volume poreux d'une zéolithe de type ZSM-5 avec (a) canal sinusoïdal et (b) canal droit..... 214

Figure 2 : Schéma simplifié d'un nanofeuillet de ZSM-5, contenant deux molécules de PTP adsorbées dans ses canaux droits..... 214

Figure 3 : Mécanisme de transformation de phases proposé par l'équipe de Ryoo dans le cas de la synthèse de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5. 215

Figure 4 : Diffractogrammes DRX des nanofeuillets de ZSM-5 multilamellaires (a) avant calcination ; (b) après calcination. 216

Figure 5 : Images MEB de nanofeuillets de ZSM-5. 217

Figure 6 : Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote dans les nanofeuillets de ZSM-5, à 77 K..... 218

Figure 7 : Analyse thermogravimétrique des nanofeuillets de ZSM-5..... 219

Figure 8 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés en fonction du temps après la mise en contact du PTP avec les nanofeuillets.....	220
Figure 9 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés en fonction du temps après la mise en contact du PTP avec les nanofeuillets (a) 7 jours ; (b) 15 jours ; (c) 30 jours. La figure 9 correspond au zoom de la gamme spectrale 400 nm – 600 nm de la figure 8.	220
Figure 10 : Spectre d'absorption UV-visible par réflexion diffuse obtenu 3 mois après le mélange de PTP avec les nanofeuillets de ZSM-5 préalablement déshydratés.....	221
Figure 11 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après photo-excitation à 300 nm du PTP@nanofeuillets (Si/Al = 48) à 300 nm à l'aide d'une lampe à irradiation : (vert) avant photo-excitation ; (rouge) 1 min après photo-excitation ; (bleu) 6 jours après.....	222
Figure 12 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après photo-excitation à 300 nm du PTP@nanofeuillets (Si/Al = 48) à 300 nm à l'aide d'une lampe à irradiation : (vert) avant photo-excitation ; (rouge) 1 min après photo-excitation ; (bleu) 6 jours après.....	223
Figure 13 : Evolution temporelle des concentrations spectrales relatives du radical cation (a) $PTP^{\bullet+}@nanofeuillets^{\bullet-}$ et de la paire électron/trou (b) $PTP@nanofeuillets^{\bullet+}$ après photo-excitation à 300 nm du PTP@nanofeuillets. La ligne pleine (–) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d'Albery.	224
Figure 14 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après photo-excitation à 300 nm du TiO_2 -PTP@nanofeuillets (Si/Al = 48) à 300 nm à l'aide d'une lampe à irradiation : (vert) avant photo-excitation ; (rouge) 1 min après photo-excitation ; (bleu) 6 jours après.....	226
Figure 15 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après photo-excitation à 300 nm du PTP- TiO_2 @nanofeuillets (Si/Al = 2) à 300 nm à l'aide d'une lampe à irradiation : (vert) avant photo-excitation ; (rouge) 1 min après photo-excitation ; (bleu) 6 jours après.....	226
Figure 16 : Evolution temporelle de la concentration spectrale relative du radical cation TiO_2 -PTP $^{\bullet+}@nanofeuillets^{\bullet-}$ après photo-excitation à 300 nm du TiO_2 -PTP@nanofeuillets. La ligne pleine (–) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d'Albery.	227

Figure 17 : Représentation schématique de l'acide cyanobenzoïque (CBC).....	229
Figure 18 : Spectre d'absorption UV-visible par réflexion diffuse du CBC@NaZSM-5 (Si/Al = 13,5) après adsorption.	229
Figure 19 : Spectre FT- Raman du CBC@NaZSM-5 après adsorption.....	230
Figure 20 : Spectre d'absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse du CBC@NaZSM-5 après photo-excitation à 295 nm (Si/Al = 13,5).	230
Figure 21 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse de (a) CBC@NaZSM-5 ; (b) PTP-CBC@NaZSM-5 ; (c) PTP@NaZSM-5 (Si/Al = 13,5).....	231
Figure 22 : Spectres FT-Raman de (a) CBC@NaZSM-5 ; (b) PTP-CBC@NaZSM-5 ; (c) PTP-CBC@silicalite-1 ; (d) PTP@NaZSM-5.	232
Figure 23 : Spectre d'absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse du PTP-CBC@silicalite-1 après photo-excitation à 295 nm.....	233
Figure 24 : Evolution temporelle de la concentration spectrale relative du radical cation $PTP^{\bullet+}$ -CBC@silicalite $^{\bullet-}$ ($\lambda = 445$ nm) après photo-excitation à 295 nm du PTP-CBC@silicalite-1. La ligne pleine (–) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d'Albery.....	234
Figure 25 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après photo-excitation du PTP-CBC@NaZSM-5 à 300 nm à l'aide d'une lampe à irradiation : (vert) avant photo-excitation ; (rouge) 1 min après ; (bleu) 3 jours après.	234
Figure 26 : Evolution temporelle des concentrations spectrales relatives du radical cation (a) $PTP^{\bullet+}$ -CBC@NaZSM-5 $^{\bullet-}$ et de la paire électron/trou (b) PTP -CBC@NaZSM-5 $^{\bullet+}$ $^{\bullet-}$ après photo-excitation à 300 nm du PTP-CBC@NaZSM-5 (Si/Al = 13,5). La ligne pleine (–) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d'Albery.	235
Figure 27 : Evolution temporelle des concentrations spectrales relatives après photo-excitation à 300 nm A : du radical cation (a) $PTP^{\bullet+}$ @NaZSM-5 $^{\bullet-}$; (b) $PTP^{\bullet+}$ -DCB@NaZSM-5 et (c) $PTP^{\bullet+}$ -CBC@NaZSM-5 ; B : de la paire électron/trou (a) PTP @NaZSM-5 $^{\bullet+}$ $^{\bullet-}$; (b) PTP -DCB@NaZSM-5 $^{\bullet+}$ $^{\bullet-}$ et (c) PTP -CBC@NaZSM-5 $^{\bullet+}$ $^{\bullet-}$. La ligne pleine (–) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d'Albery.	236
Figure 28 : Evolution des constantes de vitesse de recombinaison en fonction de $1/T$ en vue du calcul de l'énergie d'activation pour (a) $PTP^{\bullet+}$ -CBC@NaZSM-5 $^{\bullet-}$ et (b) PTP -CBC@NaZSM-5 $^{\bullet+}$ $^{\bullet-}$	237

Figure 29 : Spectre expérimental 2D-HYSCORE enregistré à 4,2K du PTP-CBC@NaZSM-5 ^{•+•-} (Si/Al = 13,5).	239
Figure 30 : Représentation schématique de molécules de CBC greffées sur une nanoparticule de TiO ₂	240
Figure 31 : Spectres d'absorption infrarouge (a) du CBC ; (b) de l'échantillon étudié ; (c) du TiO ₂	242
Figure 32 : Spectres d'absorption infrarouge (a) du CBC ; (b) de l'échantillon étudié (grossi 100 fois).	243
Figure 33 : Spectres FT Raman (a) du CBC ; (b) de l'échantillon étudié ; (c) du TiO ₂	244
Figure 34 : Spectres FT Raman (a) du CBC ; (b) de l'échantillon étudié (grossi 100 fois).	245
Figure 35 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après photo-excitation du CBC/TiO ₂ -PTP@nanofeuillets à 300 nm à l'aide d'une lampe à irradiation : (noir) avant photo-excitation ; (rouge) 1 min après ; (violet) 2 jours après.	247
Figure 36 : Evolution temporelle des concentrations spectrales relatives du radical cation CBC/TiO ₂ -PTP ^{•+} -@nanofeuillets ^{•-} après photo-excitation à 300 nm du CBC/TiO ₂ -PTP@nanofeuillets. La ligne pleine (–) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d'Albery.....	248

Liste des tableaux

CHAPITRE I : MATERIAUX ET TECHNIQUES EMPLOYEES 41

Tableau 1 : Caractéristiques structurales de la zéolithe ZSM-5. 48

Tableau 2 : Représentations schématiques et caractéristiques des différentes molécules donneuses d'électrons..... 54

Tableau 3 : Représentations schématiques et caractéristiques des différentes molécules acceptrices d'électrons..... 55

CHAPITRE IV : ETUDE DE COUPLES DONNEUR-ACCEPTEUR D'ELECTRONS DANS LES ZEOLITHES ; CAS DU DICYANOETHYLENE ET DU DICYANOBENZENE 145

Tableau 1 : Constantes de vitesses et durées de vie associées du radical cation et de la paire électron-trou observés après photo-ionisation du PTP adsorbé dans les zéolithes NaZSM-5 et CsZSM-5 (Si/Al = 13,5)..... 152

Tableau 2 : Energies d'activation et facteurs pré-exponentiels de la recombinaison de $PTP^{\bullet+}@NaZSM-5^{\bullet-}$ et $PTP@NaZSM-5^{\bullet+}$ 153

Tableau 3 : Constantes de vitesses et durées de vie associées du radical cation et de la paire électron-trou observés après photo-ionisation du PTP et du couple PTP-DCE adsorbés dans la zéolithe NaZSM-5 (Si/Al = 13,5). 165

Tableau 4 : Constantes de vitesses et durées de vie associées du radical cation et de la paire électron-trou observés après photo-ionisation du PTP et du couple PTP-DCB adsorbés dans la zéolithe NaZSM-5 (Si/Al = 13,5). 177

Tableau 5 : Constantes de vitesses et durées de vie associées du radical cation et de la paire électron-trou observés après photo-ionisation du PTP et du couple PTP-DCB adsorbés dans la zéolithe CsZSM-5 (Si/Al = 13,5). 187

Tableau 6 : Energies d'activation et facteurs pré-exponentiels de la recombinaison de $PTP^{\bullet+}(-DCB)@NaZSM-5^{\bullet-}$ et $PTP(-DCB)@NaZSM-5^{\bullet+}$ 199

CHAPITRE V : NANOFEUILLETS DE ZSM-5 / GREFFAGE TiO₂-CBC 213

Tableau 1 : Constantes de vitesses et durées de vie associées du radical cation et de la paire électron-trou observées après photo-ionisation du PTP adsorbé dans les nanofeuillets de ZSM-5.	224
Tableau 2 : Constantes de vitesses et durées de vie associées du radical cation observées après photo-ionisation du PTP adsorbé dans les nanofeuillets de ZSM-5.	228
Tableau 3 : Constantes de vitesses et durées de vie associées du radical cation et de la paire électron-trou observés après photo-ionisation du PTP et des couples PTP-DCB et PTP-CBC adsorbés dans la zéolithe NaZSM-5 (Si/Al = 13,5).	236
Tableau 4 : Energies d'activation et facteurs pré-exponentiels de la recombinaison de PTP ^{•+} (-DCB/CBC)@NaZSM-5 ^{•-} et PTP(-DCB/CBC)@NaZSM-5 ^{•+•-}	238
Tableau 5 : Paramètres optimaux du protocole du produit de greffage CBC-TiO ₂	241
Tableau 6 : Constantes de vitesses et durées de vie associées du radical cation observées après photo-ionisation du PTP, du PTP avec TiO ₂ et du PTP avec l'ensemble greffé CBC/TiO ₂ adsorbés dans les nanofeuillets de ZSM-5.	248

INTRODUCTION

Introduction générale

Le monde actuel est confronté au double problème de la raréfaction des ressources fossiles et de la demande toujours plus importante en énergie, en raison notamment de l'accroissement de la population et du développement industriel de nouvelles puissances comme la Chine, l'Inde ou encore le Brésil. Dans ce contexte, les retombées sur l'environnement sont très importantes puisque ces activités industrielles sont intimement liées à l'augmentation des gaz à effet de serre, au réchauffement climatique et à la pollution.

C'est pourquoi, il apparaît nécessaire de renforcer l'effort pour développer des solutions alternatives plus écologiques et basées sur les énergies renouvelables comme les énergies éolienne, hydraulique, géothermique et bien sûr solaire. Cette dernière source d'énergie est d'autant plus intéressante qu'elle est à l'origine, directement ou indirectement, des autres énergies renouvelables. Or, cette ressource naturelle reste encore largement sous-exploitée au regard du potentiel qu'elle peut offrir, en considérant la quantité d'énergie lumineuse phénoménale émise par le soleil et reçue chaque année par la planète.

Ainsi depuis les années 1950 et la mise au point du premier panneau photovoltaïque, le défi permanent des scientifiques est de développer des systèmes permettant de convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique en optimisant le rendement et en minimisant le coût de fabrication. Cependant, la majorité des panneaux solaires fabriqués aujourd'hui utilisent des matériaux dits polluants. Depuis ces premières cellules solaires à base de silicium, nombre d'études ont été entreprises dans lesquelles des supports variés ont été investigués pour reproduire au mieux l'effet photovoltaïque [1, 2]. Parmi ces alternatives, citons par exemple les cellules à pigments photosensibles dont le principe repose sur l'association de molécules organiques jouant le rôle de chromophores, adsorbées sur des nanoparticules de TiO_2 . Dans ces cellules, dites de Grätzel, l'excitation photonique du chromophore induit l'éjection d'un électron, qui est ensuite transféré vers la bande de conduction du semi-conducteur TiO_2 [3]. Un électrolyte permet alors de régénérer le chromophore oxydé [4, 5]. Le couplage de ce système avec des électrodes permet d'afficher une différence de potentiel et donc de produire de l'électricité. Néanmoins, outre le fait que le chromophore (ruthénium tris-bipyridine) est un complexe contenant du ruthénium, métal polluant et toxique et que le taux de conversion est

relativement bas, de l'ordre de 11%, le principal frein à une plus large utilisation reste la trop rapide vitesse de recombinaison des charges qui est de l'ordre de la microseconde [6].

Maintenir un état de charges séparées pendant un temps suffisamment long constitue, en effet, un véritable défi qu'il est nécessaire de relever pour développer de nouveaux systèmes destinés à valoriser l'énergie lumineuse. Diverses stratégies ont été mises en œuvre et ont été reportées dans la littérature. Certaines équipes travaillent par exemple sur la synthèse d'assemblages moléculaires complexes qui comportent des groupements chromophores donneurs et accepteurs d'électrons. De nombreuses variantes de ces assemblages en solution ou impliquant des systèmes interfaciaux ont été publiées [7-20]. Leurs performances en termes de séparation de charges photo-induite ne dépassent cependant pas 1 microseconde.

Une autre approche consiste à utiliser le volume interne de matériaux poreux. Parmi ces matériaux, les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés dont la structure, basée sur un réseau tridimensionnel de tétraèdres AlO_4 et SiO_4 , comporte des réseaux de cavités et de canaux de tailles et de formes bien définies, propices à l'insertion de molécules. A ce jour, il est en effet bien connu que l'ionisation de molécules aromatiques adsorbées au sein du réseau poreux peut générer des états de charges séparées de très longues durées de vie [21-24]. La zéolithe se comporte comme un solvant solide, et les canaux ou cavités sont assimilés à des microréacteurs dans lesquels les intermédiaires réactionnels sont stabilisés en raison du ralentissement des réactions de recombinaison. C'est ainsi que des états de charges séparées ayant une durée de vie pouvant excéder plusieurs jours, semaines et même mois ont été observés après ionisation de chromophores incorporés dans le réseau poreux [25-27]. Les études réalisées, en particulier au LASIR, pour étudier les processus de transferts d'électrons ont démontré que le confinement des espèces piégées et la présence de sites de capture de l'électron éjecté sur la surface interne du volume poreux sont deux facteurs essentiels pour une séparation de charge durable.

Dans ce contexte, même si la formation d'états de charges séparées persistants n'est pas un gage suffisant pour une utilisation efficace des charges, des études récentes ont montré que cette piste, via l'utilisation de microélectrodes, pouvait effectivement représenter une alternative intéressante et non polluante aux systèmes actuels pour la conversion de l'énergie solaire [28]. A cette fin, différentes études réalisées au LASIR ont porté sur l'élaboration de systèmes dans lesquels le rendement d'ionisation et la stabilité de l'état de charges séparées

sont maximisés. Nous avons ainsi pu définir et comprendre l'influence de paramètres tels que le diamètre des pores, le type de molécules adsorbées ou encore les cations extra-réseau. Au travers de ces expériences, il apparaît clairement que la stabilisation puis la recombinaison de ces états de charges séparées dépendent des propriétés intrinsèques de la surface interne de la zéolithe.

Afin de franchir une étape supplémentaire vers l'exploitation de ces états de charges persistants, nous souhaitons désormais nous intéresser à des systèmes dans lesquels des matériaux aux propriétés semi-conductrices sont associés avec les zéolithes. L'objectif est de pouvoir transférer les électrons éjectés durant le processus d'ionisation vers la bande de conduction des semi-conducteurs présents à proximité. Dans une première approche, des nanoclusters de TiO_2 ont été synthétisés directement au sein du réseau poreux, et les mécanismes de transferts d'électrons ont été étudiés après photo-ionisation de la molécule adsorbée [29, 30]. Les résultats ont montré que la présence du semi-conducteur ralentissait considérablement les transferts d'électrons après ionisation, en accord avec un possible transfert d'électrons vers la bande de conduction du TiO_2 . Cependant, le rendement de cette réaction reste limité en raison de la diffusion des nanoclusters de TiO_2 vers l'extérieur et la formation d'agrégats en bouches de pores.

Une autre approche destinée à capturer les électrons éjectés après ionisation de la molécule donneuse consiste à maintenir le semi-conducteur en bouche de pores et stimuler les transferts d'électrons en co-adsorbant une molécule acceptrice d'électrons dans le réseau poreux. La molécule acceptrice représente alors un relais entre le donneur et le TiO_2 . Ce travail constitue la finalité de ce mémoire de thèse.

Le présent manuscrit, développé en cinq chapitres, s'ouvre sur une présentation des matériaux et de leurs caractéristiques structurales ainsi que des molécules employées comme donneur et accepteur d'électrons. L'ensemble des techniques expérimentales utilisées ainsi que les principes fondamentaux sur lesquels elles reposent sont également décrits.

Le second chapitre établit le contexte bibliographique de cette étude. L'intérêt de l'énergie solaire est d'abord rappelé puis les principaux types de cellules photovoltaïques utilisées, ou en développement à ce jour, sont décrits. Un état des connaissances sur les processus de transferts de charges dans les zéolithes est ensuite présenté.

L'objectif du troisième chapitre est d'étudier, puis comparer les phénomènes de séparation de charges qui s'opèrent dans le réseau hôte d'une zéolithe lors de l'adsorption et l'ionisation spontanée ou photo-induite d'une molécule sonde, le para-quaterphényl.

Le chapitre IV détaille le comportement de deux couples donneur/accepteur d'électrons adsorbés dans des zéolithes de type ZSM-5. Les processus de transferts de charges ayant lieu après ionisation sont successivement étudiés en présence ou non de la molécule acceptrice d'électrons. Les mécanismes réactionnels sont décrits grâce à l'utilisation de techniques spectroscopiques complémentaires.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous présentons les résultats obtenus après la mise en contact des systèmes donneur/accepteur avec du TiO_2 . Dans un premier temps, nous décrivons les mécanismes réactionnels se produisant lorsque des nanofeuillets de ZSM-5 sont utilisés en remplacement de microcristaux. La deuxième partie est consacrée à l'étude d'une molécule acceptrice d'électron capable d'effectuer une liaison covalente avec le TiO_2 : l'acide cyanobenzoïque (CBC). Enfin, la troisième partie traite du greffage de cette molécule sur le TiO_2 puis de l'adsorption de l'ensemble dans les nanofeuillets de ZSM-5.

Références

- [1] N. Nakayama, H. Matsumoto, A. Nakano, S. Ikegami, H. Uda, T. Yamashita, *Jpn. J. Appl. Phys.* 19 (1980) 703-712.
- [2] F. Kessler, D. Rudmann, *Solar Energy* 77 (2004) 685-695.
- [3] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* 353 (1991) 737-740.
- [4] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* 164 (2004) 3-14.
- [5] N. Hirata, J. J. Lagref, E. J. Palomares, J. R. Durrant, M. K. Nazeeruddin, M. Gratzel, D. Di Censo, *Chem. Eur. J.* 10 (2004) 595-602.
- [6] J. R. Durrant, S. A. Haque, E. Palomares, *Chem. Commun.* (2006) 3279-3289.
- [7] P. K. Dutta, M. Severance, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011) 467-476.
- [8] P. G. Hoertz, T. E. Mallouk, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 6828-6840.
- [9] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummeln, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* 270 (1995) 1789-1791.
- [10] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 948-949.
- [11] A. De La Escosura, M. V. Martinez-Diaz, D. M. Guldi, T. Torres, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 4112-4118.
- [12] Y. Araki, O. Ito, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 9 (2008) 93-110.
- [13] M. E. El-Khouly, K.-J. Han, K.-Y. Kay, S. Fukuzumi, *ChemPhysChem* 11 (2010) 1726-1734.
- [14] M. E. El-Khouly, A. M. Gutierrez, A. Sastre-Santos, F. Fernandez-Lazaro, S. Fukuzumi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 3612-3621.
- [15] K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 12 (2008) 993-1004.
- [16] K. E. Brown, B. S. Veldkamp, D. T. Co, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. Letters* 3 (2012) 2362-2366.
- [17] L. Kobr, D. M. Gardner, A. L. Smeigh, M. S. Dyar, S. D. Karlen, R. Carmieli, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 12430-12433.
- [18] M. T. Colvin, A. B. Ricks, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 2184-2191.
- [19] J. Hankache, M. Niemi, H. Lemmetyinen, O. S. Wenger, *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 8159-8168.
- [20] A. B. Ricks, K. E. Brown, M. Wenninger, S. D. Karlen, Y. A. Berlin, D. T. Co, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 4581-4588.
- [21] R. Erickson, A. Lund, M. Lindgren, *Chem. Phys.* 193 (1995) 89-99.

- [22] S. Hashimoto, T. Mutoh, H. Fukumura, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 3653-3660.
- [23] V. Ramamurthy, P. Lakshminarasimhan, C. P. Grey, L. J. Johnston, *Chem. Commun.* (1998) 2411-2424.
- [24] M. Alvaro, H. Garcia, S. Garcia, F. Marquez, J. C. Scaiano, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 3043-3051.
- [25] A. Moissette, H. Vezin, I. Gener, J. Patarin, C. Brémard, *Angew. Chem.* 114 (2002) 1289-1292.
- [26] S. Marquis, A. Moissette, H. Vezin, C. Brémard, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3723-3726.
- [27] A. Legrand, A. Moissette, M. Hureau, H. Vezin, *Topics in Chemistry and Material Science* 6 (2011) 87 – 97.
- [28] P. K. Dutta, M. Severance, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011) 467-476.
- [29] A. Legrand, Thèse de Doctorat, Université Lille 1, 2012: « Assemblages nanoporeux de type semi-conducteur/zéolithe/chromophore : étude de la (photo)réactivité ».
- [30] A. Legrand, A. Moissette, M. Hureau, S. Casale, P. Massiani, H. Vezin, A. S. Mamede, I. Batonneau-Gener, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 13145-13155.

CHAPITRE I

CHAPITRE I : MATERIAUX ET TECHNIQUES EMPLOYEES

.....41

1) ZEOLITHE..... 41

a. Généralités 41

b. MFI (ZSM-5)..... 43

i. Synthèse..... 44

ii. Morphologie des cristaux 45

iii. Structure et porosité..... 46

iv. Origine des ZSM-5 utilisées..... 48

c. Cations extra réseau et échange cationique 49

d. Caractérisation de la ZSM-5 anhydre..... 49

i. Absorption électronique UV-visible par réflexion diffuse..... 49

ii. Absorption infrarouge 50

iii. Diffusion Raman..... 52

2) PRODUITS D'INSERTION..... 53

a. Molécules donneuses d'électrons..... 53

b. Molécules acceptrices d'électrons..... 54

3) PREPARATION DES ECHANTILLONS 55

a. Déshydratation des zéolithes 55

b. Adsorption des molécules aromatiques 56

c. Cellule d'analyse 57

4) TECHNIQUES D'ANALYSE 57

a. Absorption électronique UV-visible par réflexion diffuse..... 57

i. Régime stationnaire..... 57

ii. Régime transitoire 59

<i>b. Spectroscopie de diffusion Raman</i>	61
<i>c. Résonance paramagnétique électronique</i>	63
i. En onde continue	63
ii. RPE impulsionnelle.....	68
5) TRAITEMENT DES DONNEES SPECTRALES	72
<i>a. Résolution multivariée de courbes (MCR)</i>	72
<i>b. Analyse cinétique des espèces transitoires</i>	74
<i>c. Théorie de Marcus</i>	75

Chapitre I : Matériaux et techniques employées

Ce premier chapitre a pour objectif de présenter les différents éléments exploités au cours de ce travail, à savoir les matériaux utilisés mais aussi les techniques employées pour les caractériser. Dans un premier temps, est donc défini l'ensemble des matériaux dont nous nous sommes servis au cours de cette étude avec une première partie consacrée aux zéolithes, une deuxième partie décrivant les produits d'insertion, et une troisième partie présentant le mode opératoire de préparation d'un échantillon. Dans un second temps, nous présentons l'ensemble des techniques spectroscopiques mises en œuvre au cours de cette thèse pour caractériser les systèmes étudiés.

1) Zéolithe

a. Généralités

La zéolithe est un minéral microporeux appartenant à la famille des aluminosilicates hydratés. Il existe deux types de zéolithes : les zéolithes d'origine naturelle, au nombre de 48, formées dans des eaux alcalines ou des sédiments, et les zéolithes synthétiques, plus de 220 différentes synthétisées à ce jour.

Issu du grec ζέω (zeô) ou ζεῖν (zein) : "bouillir" et λίθος (lithos) : "la pierre", son nom signifie littéralement "pierre qui bout". Minéral dont l'origine volcanique remonte à plusieurs milliers d'années, son histoire parmi les Hommes débute en Suède, en 1756. Cette année-là, le minéralogiste Axel-Frédéric Crönstedt étudie le comportement, plutôt insolite, d'un minéral naturel soumis à la chaleur : la Stilbite (Figure 1). En effet, lorsque celle-ci est chauffée par une flamme de chalumeau, elle se couvre de bulles, donnant ainsi l'impression de bouillir. Ce phénomène reproductible intrigue alors Crönstedt, qui identifie cette famille étonnante de roches comme une nouvelle classe de minéraux. Il lui donne alors le nom de zéolithe, dont l'étymologie décrit tout simplement l'observation qu'il en a fait lors de son expérience [1].

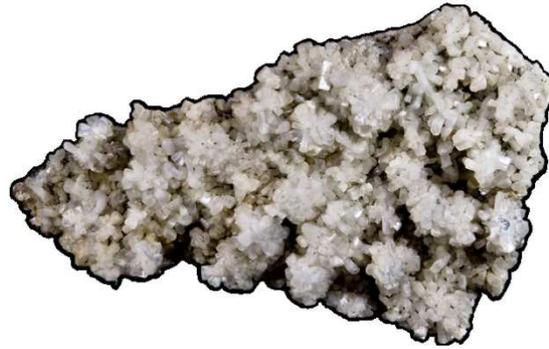


Figure 1 : Photographie d'une Stilbite trouvée dans la Vallée d'Aure dans les Hautes-Pyrénées.

Il faudra attendre plus d'un siècle, en 1862, avant qu'une première voie de synthèse ne soit mise au point par Sainte Claire Deville [2]. Et c'est encore une soixantaine d'années plus tard, vers 1930, que le phénomène de "pierre qui bout" sera expliqué par la structure cristalline, observée par Pauling grâce à la technique de diffraction des rayons X [3]. En effet, celle-ci dévoile que les assemblages d'atomes des zéolithes permettent l'existence de "trous" de quelques Å de diamètre, disposés de façon régulière dans le minéral, ce qui forme une surface interne sur laquelle des molécules peuvent venir se fixer (de l'eau dans l'expérience de Crönstedt).

Plus précisément, les zéolithes sont constituées d'un enchaînement de tétraèdres SiO_4^{4-} et AlO_4^{5-} reliés entre eux par des ponts oxo (Figure 2a). L'ensemble de ces tétraèdres forme une structure particulière très aérée, constituée d'un réseau régulier de canaux ou de cages de plus ou moins grandes tailles (Figure 2b), dont les caractéristiques spécifient chaque zéolithe.

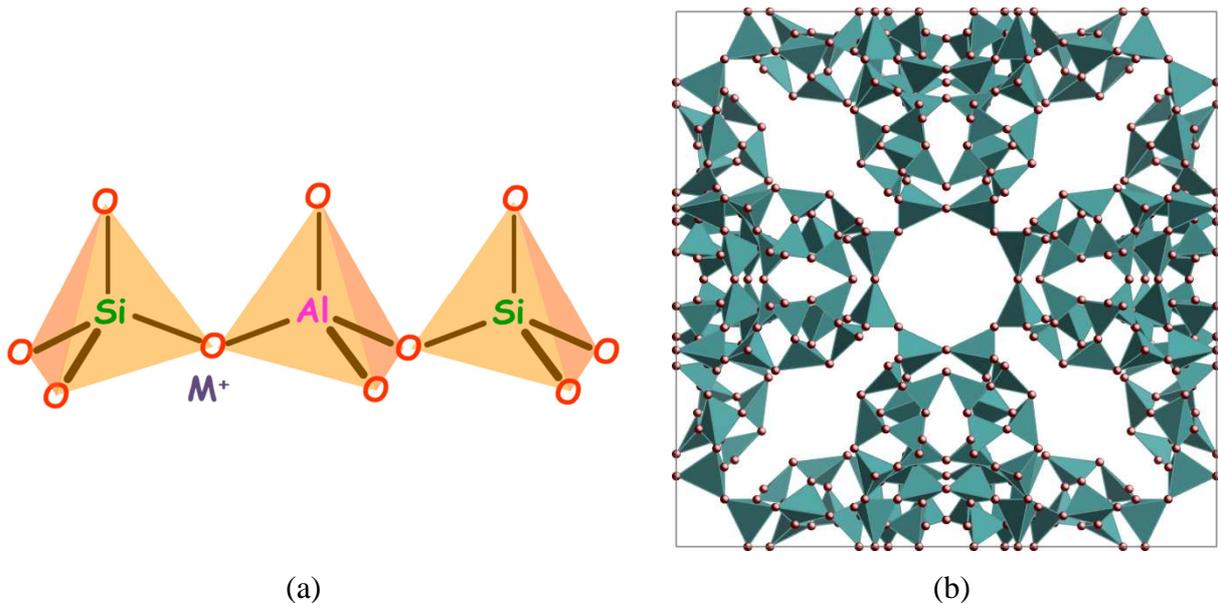


Figure 2 : (a) Représentation des tétraèdres formant la structure poreuse des zéolithes, (b) Exemple d'une structure poreuse formée par ces tétraèdres.

Ponctuellement, la substitution isomorphe (possible du fait des rayons ioniques quasi similaires des deux éléments) de Si(IV) par Al(III) induit un excédent de charges négatives au sein du réseau. Cet excédent est alors contrebalancé par la présence d'ions compensateurs de charges tels que les ions alcalins ou alcalino-terreux (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), les ions ammonium NH_4^+ , ou encore les protons H^+ .

Le rapport Si/Al influence fortement la structure et les propriétés des zéolithes. D'après la règle de Loewenstein [4], qui implique que deux tétraèdres AlO_4 adjacents ne peuvent former de liaison, ce rapport est forcément supérieur ou égal à 1. Il peut néanmoins s'élever jusqu'à l'infini dans les matériaux purement siliciques tels que la silicalite-1.

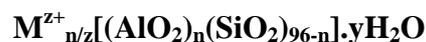
Ainsi, la formule générale d'une zéolithe est $\text{M}_{x/n}(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y \cdot m\text{H}_2\text{O}$; où (n) représente la valence du cation M, (x+y) le nombre total de tétraèdres présents par maille élémentaire, (y/x) le rapport Si/Al, et (m) le nombre de molécules d'eau par maille.

Les zéolithes sont utilisées dans de nombreuses applications industrielles et notamment en chimie en tant que catalyseur, échangeur d'ions, tamis moléculaire...

Durant ce travail, j'ai travaillé avec un seul type de zéolithe : la ZSM-5, présentée dans le paragraphe suivant.

b. MFI (ZSM-5)

La zéolithe ZSM-5 est une zéolithe de synthèse appartenant à la famille des MFI (Mobil Five). Elle a été élaborée en 1975 par la société Mobil, qui lui a donné son nom : Zeolite Sacony Mobil n°5. Elle est très employée dans le domaine de la pétrochimie pour ses canaux étroits à forte sélectivité stérique. Les zéolithes ZSM-5 ont pour formule générale :



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

M^{z+} : cation de charge z

y : nombre de molécules d'eau adsorbées par la zéolithe

Cette zéolithe, souvent utilisée au sein du laboratoire, a été à la base de cette étude, avec pour caractéristiques un rapport Si/Al de 13,5, et les cations $\text{M} = \text{H}^+$, Na^+ et Cs^+ .

i. Synthèse

La synthèse de la zéolithe de type ZSM-5 s'opère par voie hydrothermale, le plus souvent en présence d'un agent structurant organique ou template. La synthèse sans template n'a pas la réputation de conduire à des zéolithes bien cristallisées [5]. 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 avec une solution d'ions ammonium provoque un échange cationique avec les ions sodium, ce qui conduit à la formation de la zéolithe $(\text{NH}_4)_n\text{ZSM-5}$. Après calcination sous air, on obtient alors une zéolithe acide $\text{H}_n\text{ZSM-5}$.

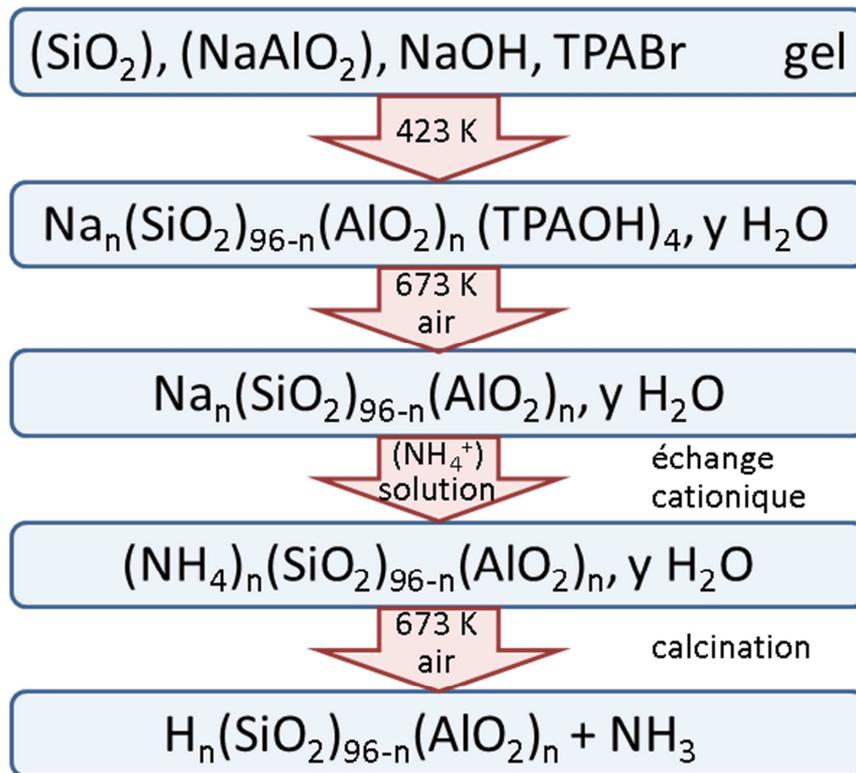


Figure 3 : Protocole expérimental de la synthèse hydrothermale utilisant comme agent structurant TPABr, en milieu alcalin, et traitement thermique pour l'obtention de zéolithe $\text{H}_n\text{ZSM-5}$.

Un autre type de synthèse, réalisée en milieu fluoré cette fois, permet également d'obtenir une zéolithe très bien cristallisée dans le domaine de composition Si/Al compris entre 30 et 1000. 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 extra réseau de type Al^{3+} (AlO^+ , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlO}(\text{OH})$, $\text{Al}_2\text{O}_3, \dots$).

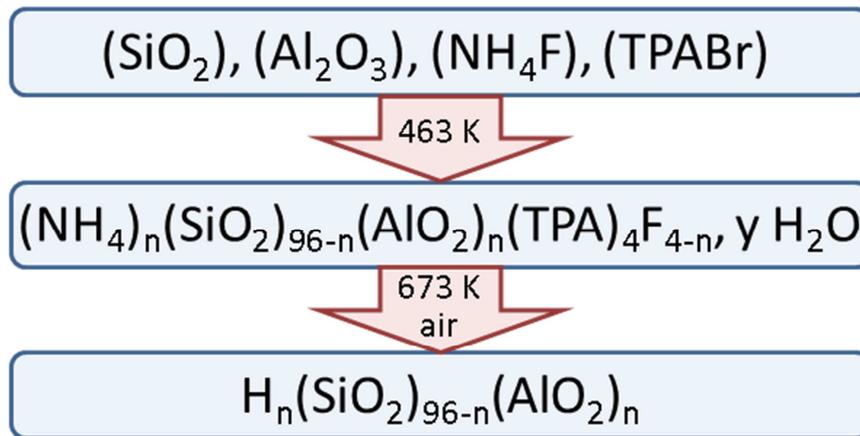


Figure 4 : Protocole expérimental de la synthèse hydrothermale, utilisant TPABr comme agent structurant, en milieu fluoré, et traitement thermique pour l'obtention de HZSM-5.

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. [5-7].

ii. Morphologie des cristaux

Les zéolithes ZSM-5 brutes de synthèse avec template $(\text{NH}_4)_n(\text{SiO}_2)_{96-n}(\text{AlO}_2)_n\text{F}_{4-n}$ se présentent sous la forme de cristaux de quelques micromètres mais différentes morphologies peuvent être obtenues selon les conditions de synthèse [8].

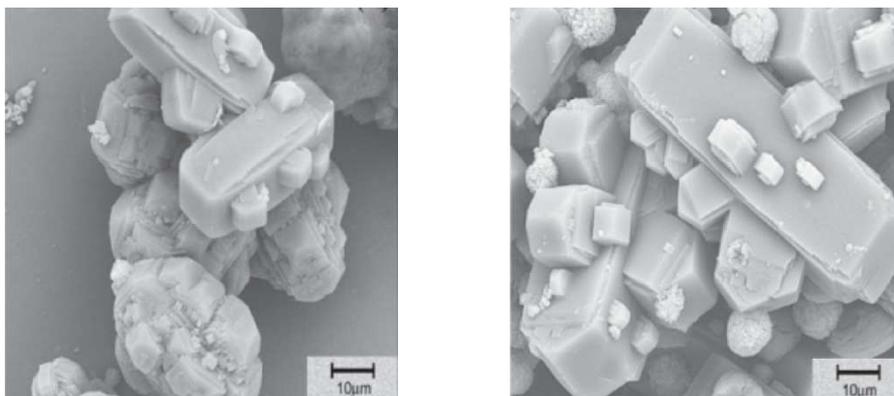
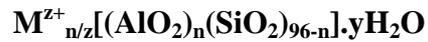


Figure 5 : Photographie de cristaux de NaZSM-5 obtenue par microscopie électronique à balayage.

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 [7].

iii. Structure et porosité

Comme explicité précédemment, les zéolithes ZSM-5 ont pour formule générale :



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

M^{z+} : cation de charge z

y : nombre de molécules d'eau adsorbées par la zéolithe

La structure poreuse d'une 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 cristallographique [010] dont l'ouverture est quasi circulaire. Ses dimensions sont de 0,53 * 0,56 nm², en considérant que le rayon de Van der Waals de l'atome d'oxygène est de 0,135 nm.

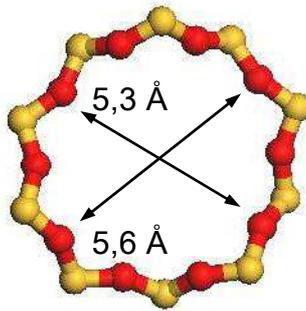


Figure 6 : Cycle à 10 tétraèdres selon l'axe [010] (canal droit).

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

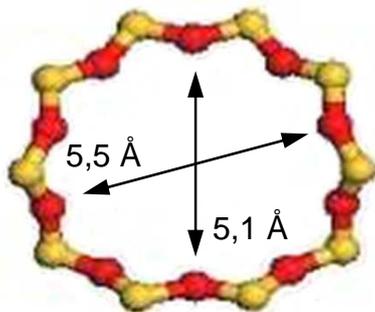


Figure 7 : Cycle à 10 tétraèdres selon l'axe [100] (canal sinusoidal).

L'arrangement de ces deux types de canaux est représenté sur la figure 8.

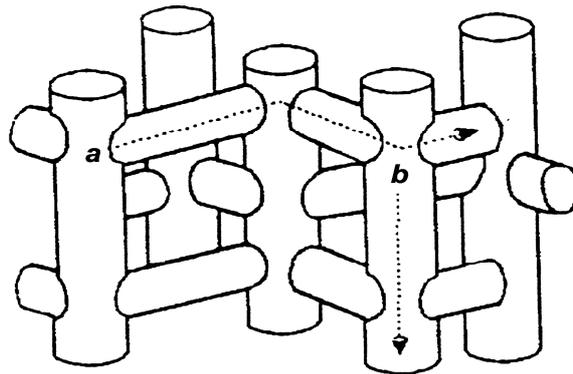


Figure 8 : Représentation schématique du volume poreux des zéolithes ZSM-5 avec a : canal sinusoïdal et b : canal droit.

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.

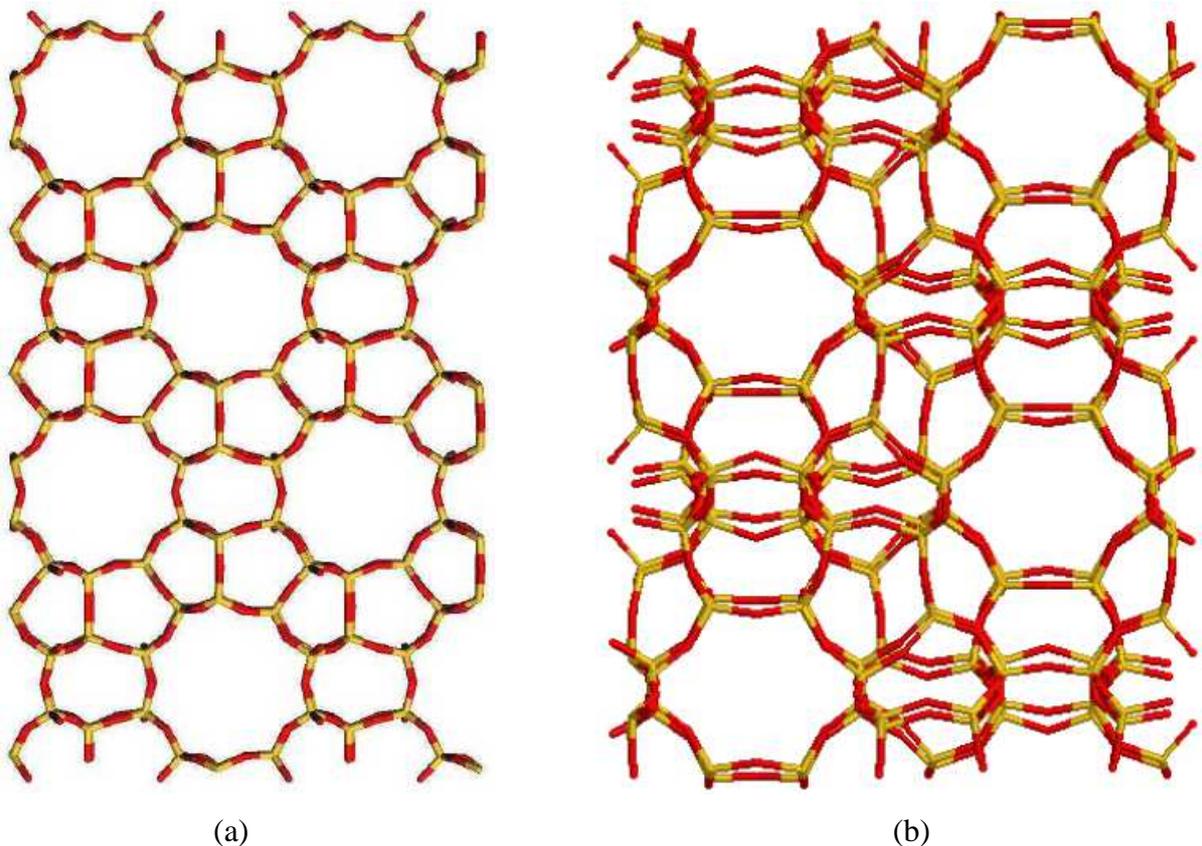


Figure 9: Représentation de la porosité du réseau de la ZSM-5 selon les directions (a) [010] et (b) [100].

La maille cristallographique élémentaire de la zéolithe purement silicique, nommée silicalite-1, peut être décrite dans un système orthorhombique [9] ou monoclinique [10]. 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 $Pnma$ [10]. 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}	$a = 20,107$ $b = 19,879$ $c = 13,369$ $\alpha = 90,67^\circ$	299	[10]
ZSM-5	Orthorhombique	$Pnma$ D_{2h}	$a = 20,078$ $b = 19,894$ $c = 13,372$	299	[9]

Tableau 1 : Caractéristiques structurales de la zéolithe ZSM-5.

iv. Origine des ZSM-5 utilisées

Des zéolithes de fabrication industrielle (AlSipenta Zeolithe GmbH Schwandorf, Allemagne) ont été obtenues par synthèse template en milieu alcalin et après calcination, avec le rapport Si/Al = 13,5 et les compositions $M_n(SiO_2)_{96-n}(AlO_2)_n$, avec $n = 6,6$ et $m = H^+, Na^+$. La cristallinité du matériau a été contrôlée par diffraction des rayons X. La composition chimique a été déterminée par analyses élémentaires. Les caractéristiques physico-chimiques et les analyses élémentaires sont bien en accord avec les formules annoncées pour tous les échantillons, avec toutefois une faible teneur en aluminium extra-réseau (déterminée par RMN ^{27}Al) n'excédant pas 7% de la teneur totale en aluminium.

La silicalite-1 a été synthétisée en milieu fluoré en utilisant le bromure de tétrapropylammonium $(C_3H_7)_4NBr$ comme agent structurant par l'équipe des matériaux à porosité contrôlée de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M).

c. Cations extra réseau et échange cationique

La substitution d'atomes de silicium (IV) par des atomes d'aluminium (III) entraîne la présence de cations compensateurs de charges. A l'issue de la synthèse hydrothermale des zéolithes ZSM-5 et après destruction des agents structurants organiques par calcination, les cations extra réseau présents sont soit des cations sodium Na^+ , soit des protons H^+ . Afin d'étudier également les différents couples donneur/accepteur dans la zéolithe $\text{Cs}_{6,6}\text{ZSM-5}$, et ainsi voir l'incidence du cation compensateur de charge sur les différentes réactions mises en jeu lors de l'adsorption et la photo-excitation des molécules organiques, nous avons effectué des échanges cationiques sur la zéolithe $\text{Na}_{6,6}\text{ZSM-5}$.

Pour cela, nous avons utilisé la procédure expérimentale suivante : environ 5g de zéolithe broyée sont mélangés dans une solution aqueuse 1M du sel de cation à échanger, ici du chlorure de césium CsCl . L'ensemble est mis sous agitation constante pendant 24 heures, à température ambiante. La zéolithe est ensuite récupérée par passage de la solution sur plaque filtrante, puis lavée trois fois avec de l'eau millipore dans le but d'éliminer les ions chlorure en excès, avant d'être finalement séchée dans une étuve à 50°C pendant environ 12 heures. La procédure complète est réitérée deux fois, avec toujours une solution nouvelle de CsCl , afin de s'assurer d'un échange total des cations extra réseaux.

d. Caractérisation de la ZSM-5 anhydre

i. Absorption électronique UV-visible par réflexion diffuse

Les zéolithes $\text{M}_n\text{ZSM-5}$ ($n = 6,6$ et $\text{M} = \text{H}^+, \text{Na}^+$) 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 dépendent du type de zéolithe, du rapport Si/Al mais également de la nature du cation extra réseau, comme il est possible de le voir sur la figure 10.

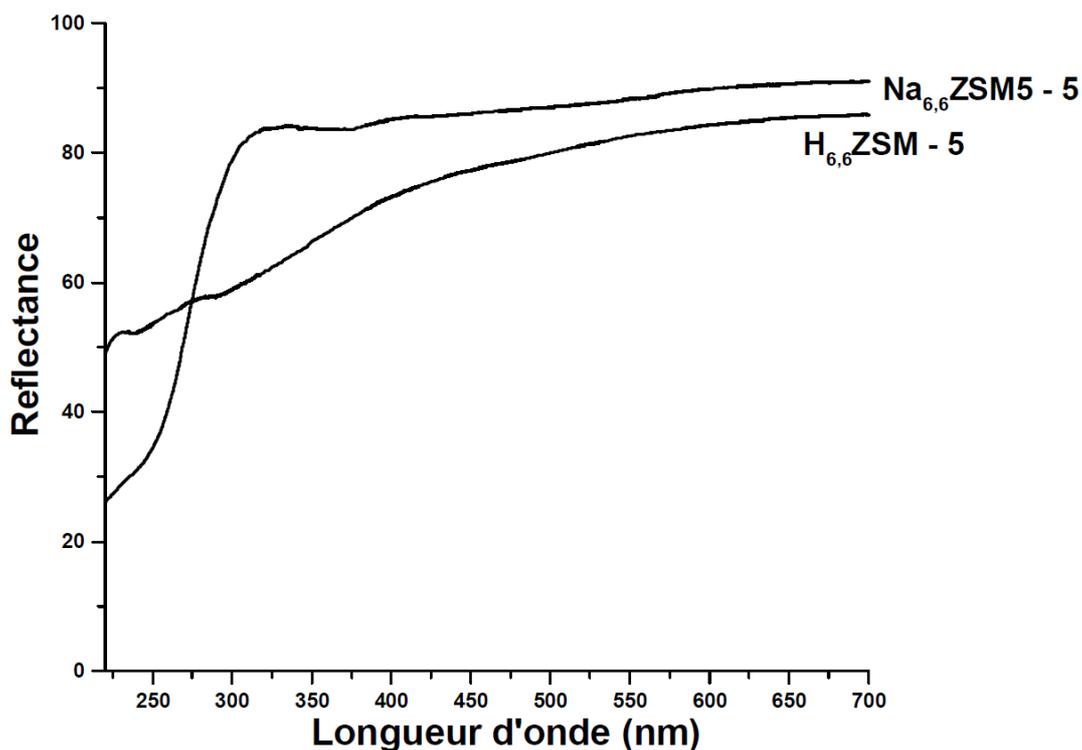


Figure 10 : Spectre d'absorption UV-visible par réflexion diffuse de zéolithes $M_{6,6}(AlO_2)_{6,6}(SiO_2)_{89,4}$ ($M = H^+, Na^+$) après calcination à 773K et placées dans des cellules de silice suprasil.

Par conséquent, les spectres d'absorption électronique UV-visible seront enregistrés en utilisant comme référence la zéolithe calcinée et déshydratée de même nature que celle utilisée pour préparer l'échantillon. Dans ces conditions, les spectres UV-visible enregistrés rendent compte uniquement des transitions électroniques des molécules adsorbées.

ii. Absorption infrarouge

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 d'absorption IR peut permettre de caractériser les acidités de Brønsted et de Lewis des zéolithes étudiées. En effet, la déshydratation de pastilles de zéolithe $H_{6,6}ZSM-5$ à 773K sous vide conduit à l'obtention de spectres caractérisant les différents types de groupements -OH de la structure (Figure 11).

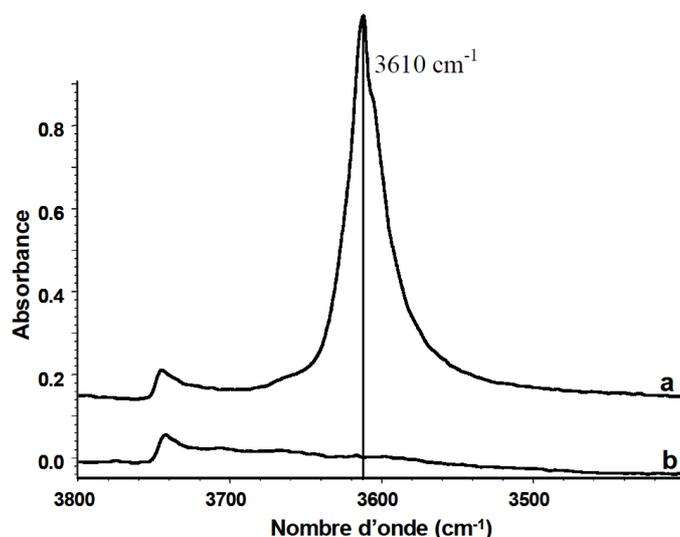


Figure 11 : Spectres d'absorption IR de la zéolithe $H_{6,6}ZSM-5$ après : (a) déshydratation sous vide à 773K, (b) adsorption et évacuation de la pyridine à 400K.

Ainsi, le mode à 3737 cm^{-1} est attribué au mode d'élongation $\nu(\text{OH})$ des groupements silanols des défauts de structure et des silanols terminaux alors que le mode à 3610 cm^{-1} est attribué au mode $\nu(\text{OH})$ de l'entité Si-OH-Al dans la zéolithe $H_{6,6}ZSM-5$ (Figure 11, spectre a). Aucune bande caractéristique des espèces aluminium extra réseau (3525 cm^{-1}) n'est observée.

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} (Figure 11, spectre b). Il est à noter que le mode de vibration relatif à cet ion pyridinium est observé à 1550 cm^{-1} (Figure 12).

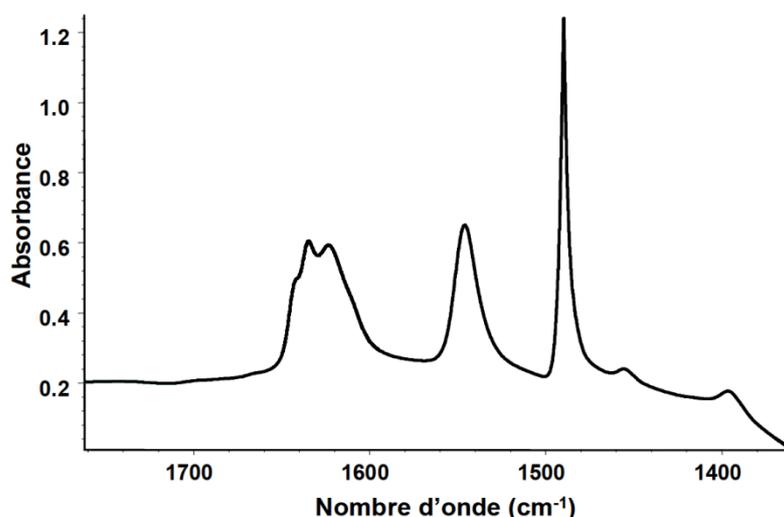


Figure 12 : Spectre d'absorption IR de $H_{6,6}ZSM-5$ après adsorption de la pyridine et évacuation à 400K.

La formation d'un adduit avec les sites de Lewis est caractérisée par une bande à 1450 cm^{-1} dont l'intensité est proportionnelle au nombre de sites de Lewis [11]. L'intensité de ces bandes est très faible (Figure 12) pour la $\text{H}_{6,6}\text{ZSM-5}$ et révèle la présence d'une très faible proportion de sites acides de Lewis par rapport au nombre de sites acides de Brønsted.

iii. Diffusion Raman

Les premiers spectres Raman significatifs de zéolithes déshydratées ont été publiés en 1992 [12]. En effet, des émissions de fluorescence parasites 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 sont très peu intenses et présentent des sections efficaces en diffusion Raman bien inférieures à celles des molécules organiques susceptibles de s'adsorber dans les pores. 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.

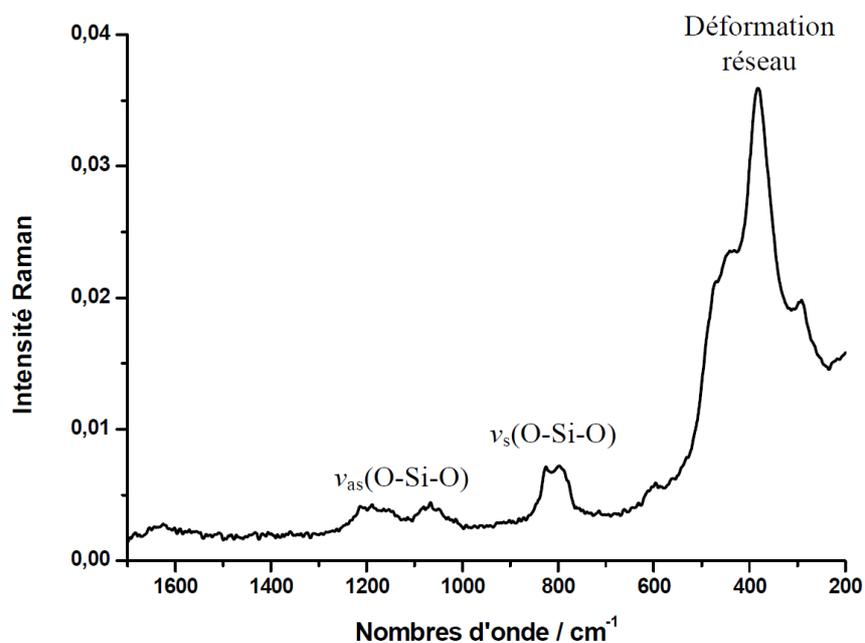


Figure 13 : Spectre FT Raman ($\lambda = 1064\text{ nm}$) de la zéolithe $\text{Na}_{6,6}\text{ZSM-5}$ calcinée à 773 K contenue dans une cellule suprasil.

2) Produits d'insertion

Les différents produits utilisés dans cette étude sont des molécules organiques choisies pour leurs caractéristiques structurales et leurs propriétés électroniques. En effet, leur taille et leur forme doivent être adaptées à celles des pores de la zéolithe, afin de permettre leur insertion et leur migration au sein des canaux et cavités zéolithiques. Les molécules expérimentées sont de type aromatique, avec une forme de tige.

Dans le but d'observer un transfert d'électrons au sein de la zéolithe, deux catégories de molécules ont été utilisées : les molécules donneuses d'électrons et les molécules acceptrices d'électrons.

a. Molécules donneuses d'électrons

Deux molécules donneuses d'électrons ont été sélectionnées dans le cadre du travail de thèse : le para-quaterphényl et le para-terphényl. Ces deux molécules font partie de la famille des oligomères poly(p-phénylène), et possèdent des potentiels d'ionisation (respectivement 8,08 eV et 7,8 eV) relativement bas qui leur confèrent une bonne aptitude à donner des électrons. L'adsorption, la caractérisation et l'ionisation du para-quaterphényl font l'objet du chapitre III. Concernant le para-terphényl, une première approche a déjà été effectuée au sein du laboratoire [13, 14]. Les résultats obtenus, ajoutés à ceux collectés durant la thèse nous ont amenés à choisir cette molécule comme molécule donneuse d'électron au sein des divers couples donneur/accepteur étudiés.

Les représentations et caractéristiques de ces molécules sont regroupées dans le tableau 2 ci-dessous.

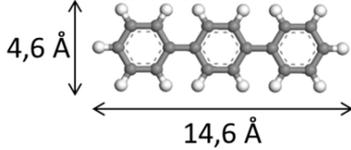
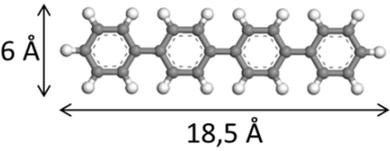
Nom	Symbole	Formule Brute	Représentation schématique	Fournisseur et pureté
para-terphényl	PTP	C ₁₈ H ₁₄		Sigma-Aldrich > 99,5 %
para-quaterphényl	PQP	C ₂₄ H ₁₈		Sigma-Aldrich > 99,5 %

Tableau 2 : Représentations schématiques et caractéristiques des différentes molécules donneuses d'électrons.

b. Molécules acceptrices d'électrons

Lors de ce travail, l'un des objectifs était d'étudier différents couples donneurs/accepteurs d'électrons adsorbés dans une zéolithe ZSM-5. Pour cela, nous avons effectué deux sélections de molécules capables d'attirer des électrons non appariés.

Dans un premier temps, nous avons choisi deux molécules organiques : le dicyanobenzène et le dicyanoéthylène, connues dans la littérature comme étant de bons accepteurs d'électrons [15, 16]. En effet, ces deux molécules possèdent chacune deux groupes cyano (fonction nitrile), qui leur permettent de capter les électrons grâce à un effet mésomère attracteur (-M).

Dans un second temps, nous avons choisi une autre molécule organique, possédant un groupe cyano, mais également une fonction acide carboxylique, cette dernière permettant un greffage avec du TiO₂ : l'acide cyanobenzoïque.

Les représentations et caractéristiques de ces molécules sont regroupées dans le tableau 3 ci-dessous.

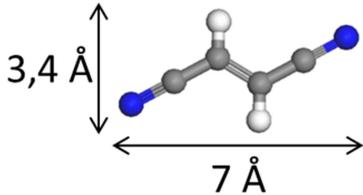
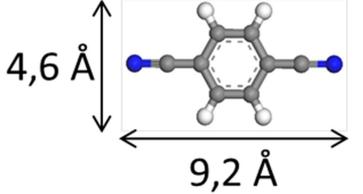
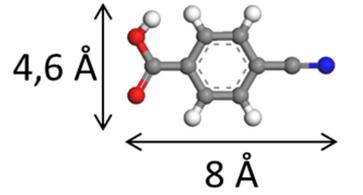
Nom	Symbole	Formule Brute	Représentation Schématique	Fournisseur et pureté
Dicyanoéthylène	DCE	$C_4H_2N_2$		Sigma-Aldrich 98 %
Dicyanobenzène	DCB	$C_8H_4N_2$		Sigma-Aldrich 98 %
Acide cyanobenzoïque	CBC	$C_8H_5O_2N$		Sigma-Aldrich 99 %

Tableau 3 : Représentations schématiques et caractéristiques des différentes molécules acceptées d'électrons.

3) Préparation des échantillons

Dans un premier temps, les zéolithes sont finement broyées dans un mortier en agate de façon à augmenter leur surface de contact. Cela permet en effet d'optimiser l'insertion et la diffusion au sein du réseau poreux des molécules organiques lors de la mise en contact avec la zéolithe.

a. Déshydratation des zéolithes

Les zéolithes ont la capacité naturelle d'absorber de grandes quantités d'eau. Il est donc essentiel pour nous de correctement déshydrater celles-ci avant toute utilisation comme matériaux poreux. Pour cela, une masse calculée de zéolithe hydratée est prélevée afin d'obtenir 1 gramme sec après déshydratation. Cette quantité est ensuite introduite au centre d'un réacteur cylindrique en silice lui-même placé dans un four tubulaire en position verticale. La température du four est progressivement montée jusqu'à 450°C, après un pallier à 200°C, puis stabilisée à cette température sous argon sec pendant environ 15 heures.

Ainsi, ce traitement permet non seulement de déshydrater la zéolithe, mais également d'éliminer toutes impuretés organiques résiduelles qui pourraient interagir par la suite avec les différentes molécules introduites.

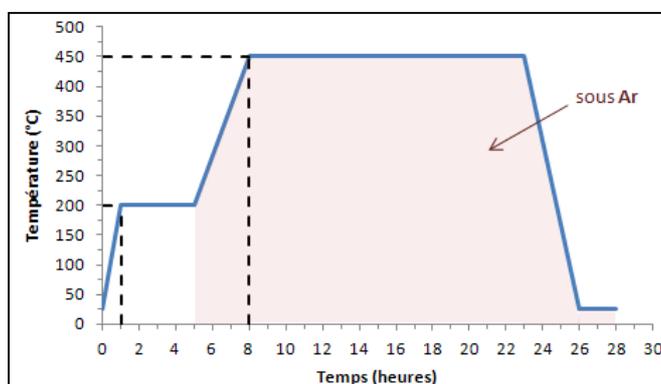


Figure 14 : Programme de montée en température du traitement thermique des zéolithes MZSM-5.

Une fois déshydratée, la zéolithe est refroidie jusqu'à température ambiante, toujours sous argon sec.

b. Adsorption des molécules aromatiques

Après refroidissement, la zéolithe déshydratée est introduite dans le compartiment supérieur du réacteur. Des quantités calculées d'adsorbat (0,5 unités de molécules à insérer par maille de zéolithe) sont alors introduites dans ce même compartiment puis le mélange est homogénéisé par agitation énergétique. De brefs échanges vide-argon permettent ensuite une agitation et homogénéisation de l'ensemble sans avoir à ouvrir le réacteur, ainsi que l'assurance de ne pas avoir de contamination par des molécules présentes dans l'air.

Dès la mise en contact des molécules organiques avec la zéolithe, celles-ci vont progressivement s'adsorber par sublimation, ceci durant plusieurs semaines ou mois.

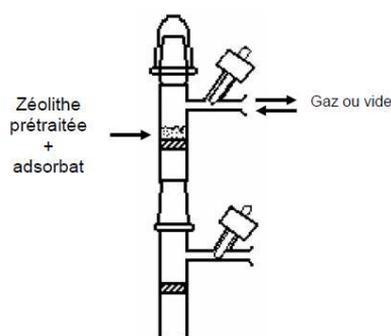


Figure 15 : Schéma du réacteur utilisé dans la préparation de l'adsorption de la (des) molécule(s) organique(s) dans la zéolithe déshydratée.

c. Cellule d'analyse

Enfin, l'échantillon réalisé dans le sublimateur est transféré dans une cellule de quartz "suprasil", hermétiquement fermée et sous atmosphère d'argon. Par la suite, l'échantillon est stocké à 50°C, à l'abri de la lumière. Les analyses spectroscopiques réalisées ultérieurement le seront directement depuis cette cellule. Seule la technique RPE nécessite le transfert d'une fraction de l'échantillon dans un tube en silice spécialement conçu à cet effet.

4) Techniques d'analyse

a. Absorption électronique UV-visible par réflexion diffuse

i. Régime stationnaire

La spectroscopie d'absorption électronique est caractéristique des transitions électroniques de type $S_n \leftarrow S_0$ 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. Celle-ci 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.

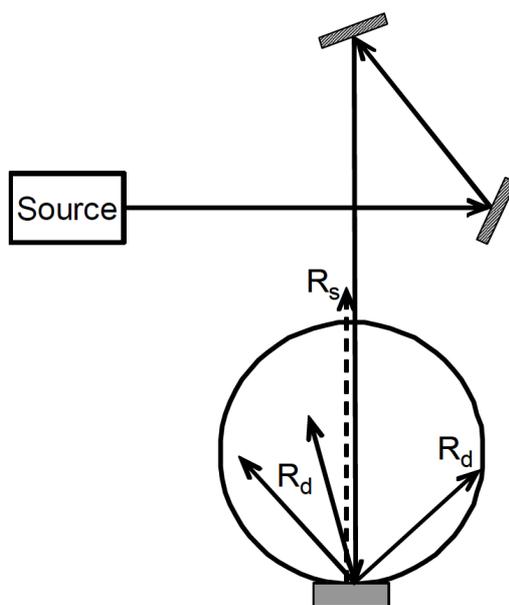


Figure 16 : Schéma du principe de réflexion spéculaire et diffuse de la sphère d'intégration.

Dans le cas d'échantillons pulvérulents comme les zéolithes (taille des grains n'excédant pas 2 μm), 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 :

- dans un 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 double faisceaux Varian Cary 6000i 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 1800 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.

ii. Régime transitoire

Le principe de l'absorption transitoire appliquée à des échantillons pulvérulents est identique à celui utilisé 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 perturbation de l'échantillon par une impulsion laser.

Le dispositif expérimental utilisé lors de cette étude est représenté sur la figure 17. Celui-ci est constitué d'un laser accordable doublé en fréquence ($\lambda_{\text{exc}} = 300 \text{ nm}$) dont l'énergie est fixée à 3 mJ. Le faisceau laser pulsé (durée d'impulsion $\sim 5 \text{ ns}$) fait un angle d'environ 27° avec la normale à l'échantillon afin que la réflexion spéculaire ne soit pas collectée par le système de détection.

La mesure de l'absorption est réalisée grâce à une lampe 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 μs , durée pendant laquelle les mesures sont effectuées. Cette valeur de 400 μs représente la durée maximale d'analyse possible sur cette installation.

La surbrillance permet d'augmenter notablement la sensibilité du dispositif expérimental. L'émission de la lampe xénon passe au travers d'un filtre passe-haut dans le but d'éviter la ré-excitation de l'échantillon par cette dernière. 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.

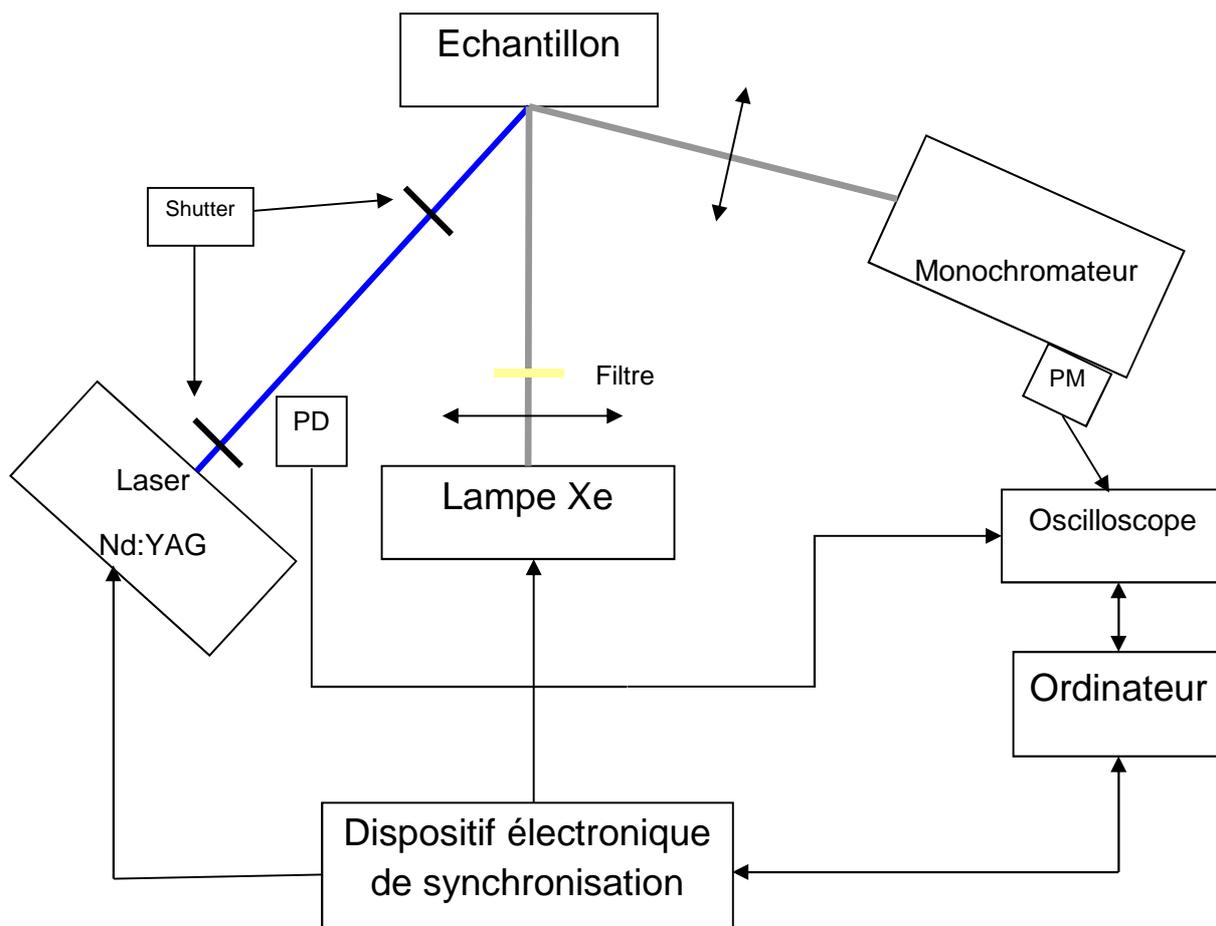


Figure 17 : Montage expérimental de l'absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse.

Le rayonnement monochromatique issu du spectromètre est détecté au moyen d'un photomultiplicateur. Le signal électrique issu de celui-ci est envoyé sur l'une des voies d'un oscilloscope numérique à travers une charge de 560Ω , 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 micro-ordinateur permet de synchroniser l'ensemble des éléments actifs de cette expérience (laser, surbrillance de la lampe, obturateur). L'acquisition des traces cinétiques, dépendantes de la base de temps et de la longueur d'onde, se commande à l'aide du logiciel LabView et permet d'observer une variation de densité optique de l'échantillon. Ces variations au cours du temps sont calculées grâce à la mesure des deux signaux :

$$\Delta DO(\lambda, t) = \left(1 - \frac{I_{signal}(t)}{I_{ref}(t)} \right)_{\lambda} \quad \text{Eq. 2}$$

avec ΔDO : la variation de densité optique

$I_{signal}(t)$: l'intensité réfléchie par l'échantillon après excitation laser

$I_{ref}(t)$: l'intensité réfléchie par l'échantillon sans excitation laser

A cause de la très longue durée de vie des espèces transitoires, une procédure coup par coup est appliquée.

b. Spectroscopie de diffusion Raman

Le principe de la diffusion Raman consiste à envoyer une lumière monochromatique sur un échantillon et à analyser la lumière diffusée. Une fraction importante des photons a la même énergie que le rayonnement excitateur, c'est la diffusion Rayleigh. Pour une fraction bien plus faible, un changement de fréquence est observé, c'est l'effet Raman. Deux cas de figures se présentent :

- si la fréquence des photons diffusés ν_d est inférieure à la fréquence de l'excitatrice ν_0 de $-\nu_v$ (fréquence vibrationnelle de la molécule sondée), on parle de diffusion Raman Stokes.
- si la fréquence ν_d est supérieure à la fréquence ν_0 de $+\nu_v$, on parle de diffusion Raman anti-Stokes.

Sur un spectre de diffusion Raman, pratiquement autant de raies sont observées de part et d'autre de ν_0 qui est pris comme référence à 0 cm^{-1} . La partie Stokes ($\nu_d = \nu_0 - \nu_v$) du spectre est plus intense que la partie anti-Stokes du fait de la population plus grande du niveau $v = 0$ que du niveau $v = 1$.

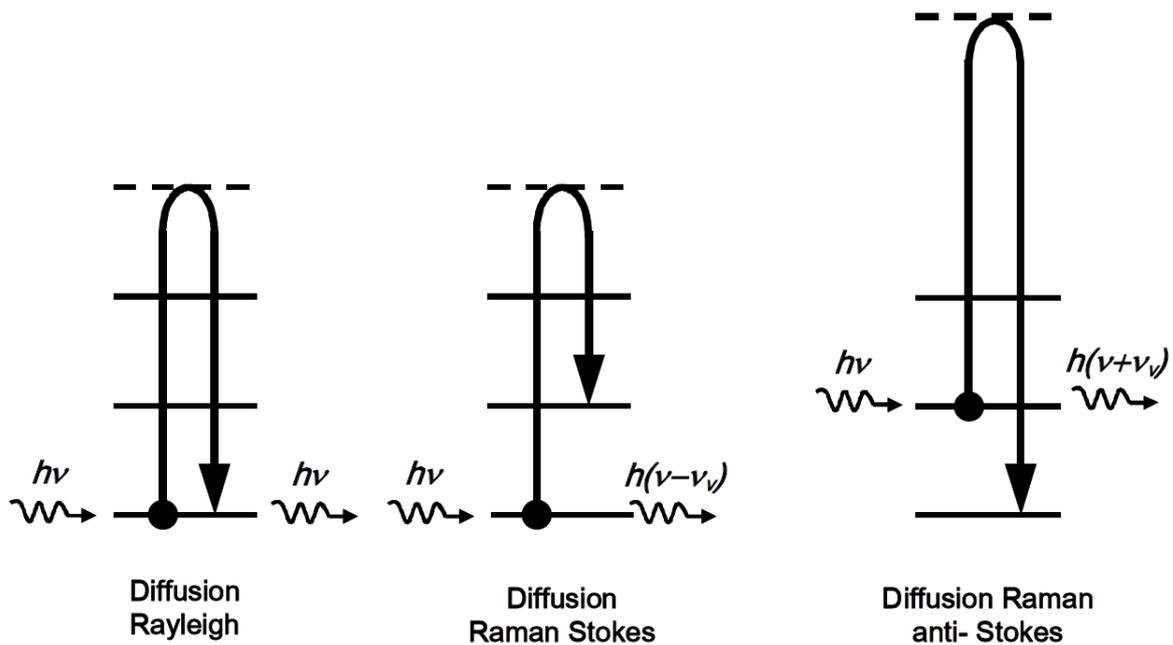


Figure 18 : Interactions entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle.

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.

Dans le cadre de ce travail, les spectres Raman ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier ($\lambda = 1064 \text{ nm}$). Le principal avantage de cette technique réside dans l'emploi d'une longueur d'onde excitatrice dans le proche infrarouge permettant d'exciter la diffusion Raman hors des transitions électroniques, mais aussi de ne pas exciter les luminescences parasites. Les spectres Raman à transformée de Fourier ont été obtenus 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 comprise entre 2 et 100 mW . L'enregistrement des spectres est réalisé sur le domaine spectral $4000\text{-}100 \text{ cm}^{-1}$ avec une résolution de 2 cm^{-1} . Le rapport signal sur bruit est acceptable pour un nombre d'accumulation de l'ordre de 400 scans.

c. Résonance paramagnétique électronique

i. En onde continue

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 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 étudiées dans ce travail :

- les ions métalliques porteurs de spins comme certains ions de métaux de transition compensateurs de charges dans les zéolithes. Ces dernières 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 des réactions de radiolyse, de photolyse ou d'oxydoréduction. 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.

→ 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 :

$$\vec{\mu}_e = -g_e \beta_e \vec{S} \quad \text{Eq. 3}$$

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

β_e le magnéton de Bohr égal à $9,274 \times 10^{-24}$ A.m²

\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 qui est assimilé à un dipôle magnétique tournant sur lui-même.

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i = 0 \quad \text{Eq. 4}$$

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 B_0 , appelé champ de polarisation, le spin de l'électron est soumis au couple $\vec{\mu} \wedge \vec{B}_0$. L'interaction entre les électrons et le champ magnétique est régie par l'hamiltonien suivant :

$$\overline{H_{ZE}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = g \cdot \beta_e \cdot B_0 \cdot S_z \quad \text{Eq. 5}$$

avec :

g facteur caractéristique de l'environnement de l'électron ($g = g_e = 2,0023$ dans le cas d'un électron isolé)

$\vec{\mu}$ moment magnétique intrinsèque

S_z , projecteur de l'opérateur spin électronique suivant l'axe z .

L'introduction d'un champ magnétique B_0 entraîne la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie des électrons qui diffèrent par leurs nombres quantiques m et s : c'est l'effet Zeeman. Les valeurs propres de l'hamiltonien représentent les différents niveaux d'énergie possible pour le système.

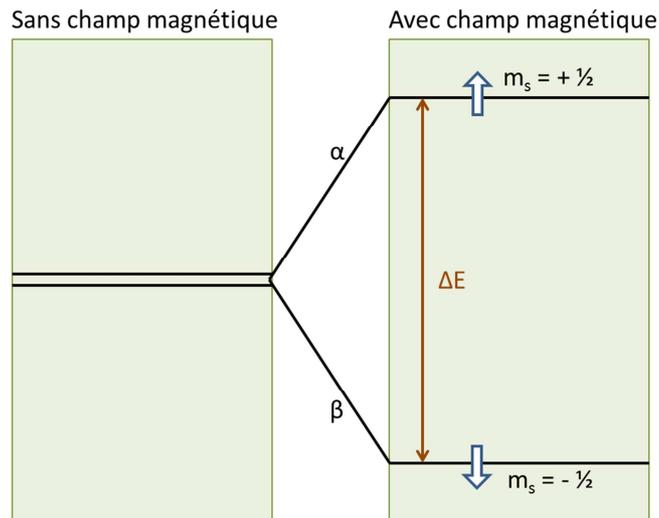


Figure 19 : Effet Zeeman.

Ainsi, les niveaux d'énergie du spin d'un électron dans le champ magnétique B_0 sont :

$$E_{m_s} = g \beta_e B_0 m_s \quad \text{Eq. 6}$$

avec $m_s = \pm 1/2$

Le terme $g\beta_e B_0$ 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 possible d'effectuer les transitions permises par les règles de sélection ($\Delta m_s = \pm 1$) entre les deux niveaux d'énergie en appliquant un champ magnétique B_1 oscillant perpendiculairement à B_0 , à une fréquence ν dite fréquence de résonance.

En présence du champ B_0 , les spins s'alignent selon deux directions préférentielles dites parallèle et antiparallèle. Cela correspond aux deux niveaux Zeeman (Figures 19 et 20).

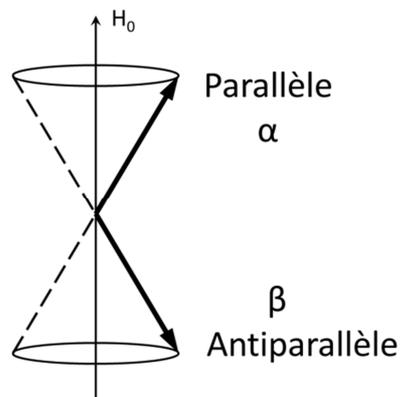


Figure 20 : Direction des spins.

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 B_1 polarisée perpendiculairement à B_0 , champ dit d'excitation de fréquence ν . En appliquant celui-ci, le système est dévié de son état d'équilibre d'où l'apparition d'une absorption ou émission d'énergie. Il y a résonance lorsque la fréquence ν du champ magnétique B_1 est égale à la fréquence ν_0 de Larmor, c'est-à-dire $\nu_0 = \nu_1$, fréquence naturelle propre du système.

$$h\nu_0 = \Delta E = E_{-\frac{1}{2}} - E_{+\frac{1}{2}} = -g \beta_e B_0 \quad \text{Eq. 7}$$

Dans ce cas, on peut considérer que le moment magnétique exécute un nouveau mouvement de précession autour de B_1 . La direction du moment magnétique oscille alors entre les directions extrêmes $+z$ et $-z$ (Figure 21). C'est le phénomène de résonance qui est entretenu par le champ de radiofréquence B_1 .

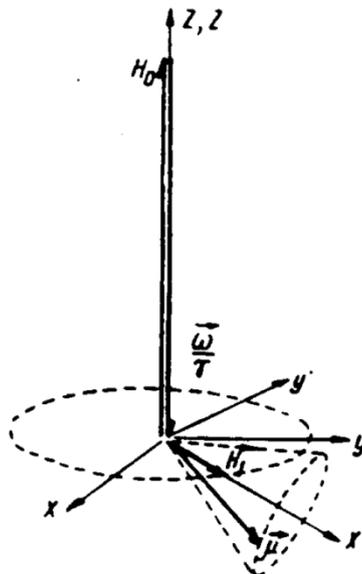


Figure 21 : La résonance est entretenue par le champ radiofréquence H_1 .

La résonance se traduit par une absorption d'énergie selon l'axe z . On obtient, en traçant l'énergie en fonction de B_0 , la courbe d'absorption représentée sur la Figure 22 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 (Figure 22 b) :

- la mesure de g se ramène à une détection de zéro, position de la résonance qui donne des informations sur la structure électronique et la composition chimique
- la largeur de raie est déduite de la différence entre les deux extrêmes qui est reliée à l'interaction hyperfine et à la concentration en spin
- la forme de la raie (gaussienne, lorentzienne ou intermédiaire) qui informe sur le type d'interaction mise en jeu (interaction dipolaire, électronique/nucléaire, électronique/électronique).

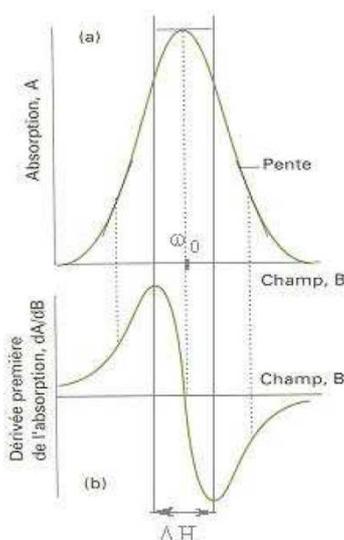


Figure 22 : (a) Courbe d'absorption et (b) spectre RPE observé.

→ 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.

ii. RPE 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 voies photochimique et électronique.

Les informations apportées par la RPE quant à la composition, la structure ou l'environnement directement lié au centre paramagnétique sont obtenus 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, 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 paramagnétiques 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 signaux RPE ne sont pas résolus, de même que 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 consistent à envoyer une série d'impulsions courtes d'ondes hyperfréquences sur notre système. Ces impulsions sont séparées par des périodes de relaxation où les spins évoluent librement.

→ Echo de Spin (Echo Field Sweep)

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 B_0 .

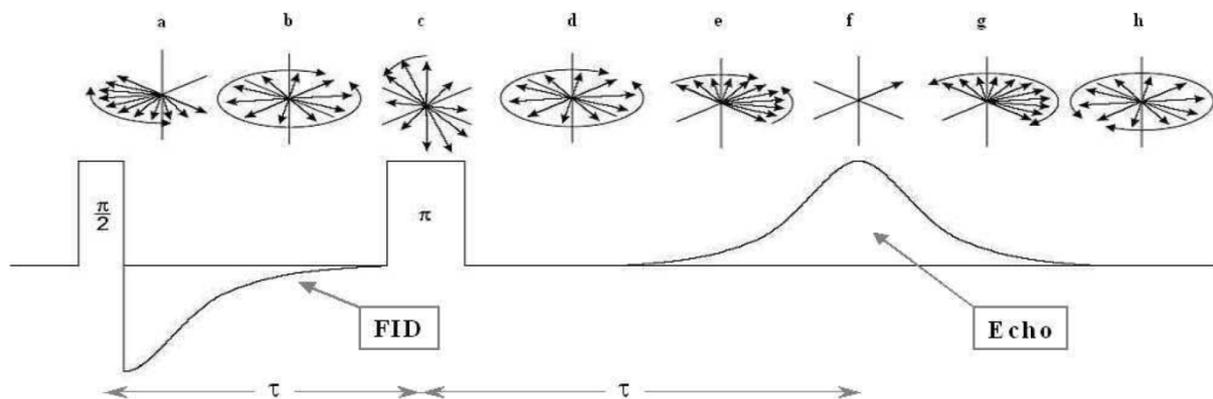


Figure 23 : Schéma d'une expérience d'écho de spin.

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 23 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 23 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 23 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 23 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 23 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 exponentiel permet de déterminer la constante T_M (Phase Memory Time). La variation de l'intensité de l'écho est directement affectée par les modulations nucléaires et la relaxation des espèces paramagnétiques. Les spectres obtenus permettent d'observer par exemple une anisotropie du facteur g qui nous renseigne sur la symétrie du système étudié et l'existence de paquets de spin avec des positions de résonance différentes donc un environnement différent [17]. Cette technique est aussi utilisée pour déterminer la position du champ à laquelle les expériences HYSCORE seront réalisées.

→ 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 24). Cette technique est basée sur la séquence 3 pulses 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 façon 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.

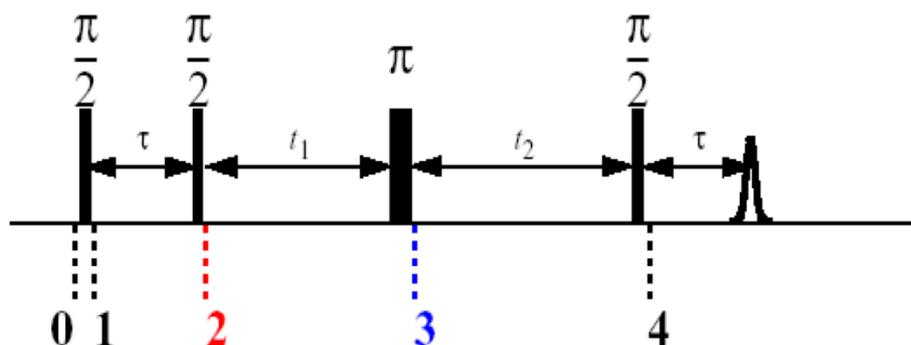


Figure 24 : Séquence de pulses utilisée lors de l'enregistrement des spectres HYSCORE.

Le diagramme des corrélations est donné sur la figure 25.

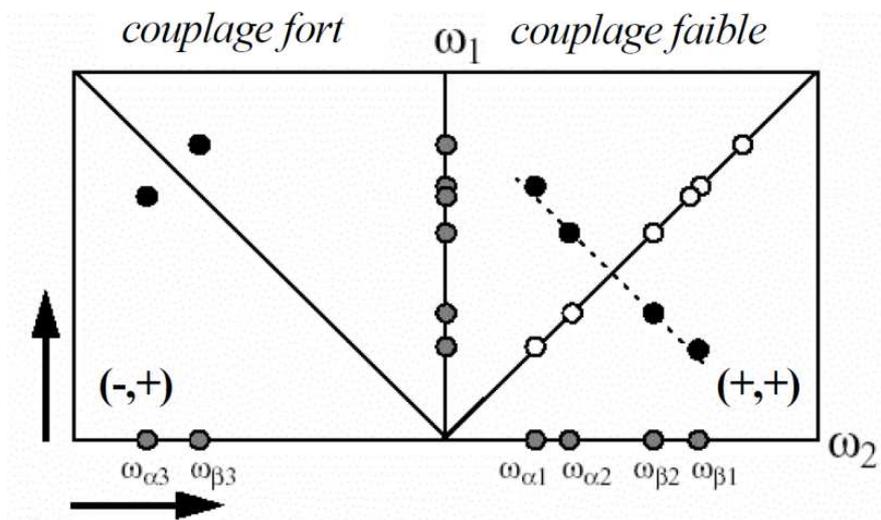


Figure 25 : Couplages observés par HYSORE.

Deux types de couplages peuvent être mesurés sur le spectre. Les couplages faibles se trouvent dans le quadrant (+,+) où les pics croisés de corrélation donnent la valeur du tenseur anisotrope A (Figure 26). Les couplages forts sont observés dans le quadrant négatif.

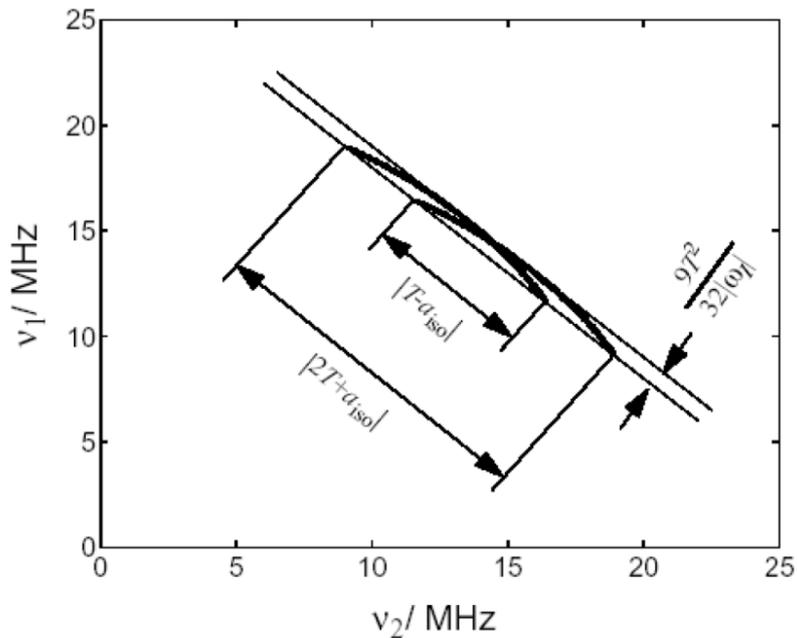


Figure 26 : Evaluation des couplages faibles observés par HYSORE.

5) Traitement des données spectrales

a. 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 des 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 [18, 19].

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 \mathbf{D} la matrice contenant les spectres de mélanges :

$$\mathbf{D} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{P}^T + \mathbf{E} \quad \text{Eq. 8}$$

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

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 :

$$P = D^T \cdot (C^T \cdot C)^{-1} \quad \text{Eq. 9}$$

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 un astérisque en exposant sur la matrice **C** des contributions pour rappeler cette projection, l'injection de **P** dans $D = C \cdot P^T$ apporte :

$$C^* = D \cdot P \cdot (P^T \cdot P)^{-1} \quad \text{Eq. 10}$$

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 :

$$D^{\text{reconstruit}} = C^* \cdot P^T \quad \text{Eq. 11}$$

La différence entre **D** et $D^{\text{reconstruit}}$ 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 [20, 21].

b. 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 [22].

Dans le modèle d'Albery [22], l'hétérogénéité du système est prise en compte par une distribution gaussienne. Etant donné que la constante de vitesse est issue de l'enthalpie libre du système (énergie libre de Gibbs pour les anglo-saxons), on considère une distribution gaussienne de l'enthalpie libre d'activation du système ΔG^\ddagger autour de la valeur moyenne $\overline{\Delta G^\ddagger}$.

$$\Delta G^\ddagger = \overline{\Delta G^\ddagger} - \gamma x RT \quad \text{Eq. 12}$$

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

$$\ln k = \ln \bar{k} + \gamma x \quad \text{Eq. 13}$$

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 :

$$\frac{C(t)}{C_0(t)} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2) \cdot \exp(-kt \cdot \exp(\gamma x)) \cdot dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2) \cdot dx} \quad \text{Eq. 14}$$

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 :

$$\frac{C(t)}{C_0(t)} = \exp(-\bar{k} \cdot t) \quad \text{Eq. 15}$$

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

c. *Théorie de Marcus*

La dynamique du transfert d'électron entre l'orbitale LUMO d'une molécule donneuse d'électron et la bande de conduction d'un semi-conducteur est basée sur la théorie de Marcus sur la non-adiabacité de transfert d'électron [23]. Une réaction de transfert d'électron est en fait le déplacement d'un électron du donneur D vers l'accepteur A. L'enthalpie libre de cette réaction est donnée par :

$$\Delta G = E_{ox}(D) - E_{red}(A) \quad \text{Eq. 16}$$

avec :

$E_{ox}(D)$: le potentiel d'oxydation du donneur

$E_{red}(A)$: le potentiel de réduction de l'accepteur

Dans le cas parfait d'un transfert d'électron adiabatique, celui-ci peut avoir lieu si les orbitales D/A sont en forte interaction entre elles. En pratique, la probabilité de passage d'un électron est faible et on parle alors d'un transfert non-adiabatique. D'autres paramètres sont à prendre en compte comme le couplage électronique des orbitales D/A ainsi que l'énergie relative à ces états. Le couplage électronique va être directement lié à l'orientation des orbitales qui favorise leurs recouvrements β mais aussi à la distance r séparant le donneur de l'accepteur. Selon le principe de Franck-Condon, le transfert d'électrons non-adiabatique a lieu lorsque les noyaux sont figés et que l'énergie d'activation du système est suffisante pour passer au-dessus du point d'intersection I (ou barrière d'activation) entre les courbes de potentiels du réactif $A \cdots D$ et du produit $A^- \cdots D^+$ (Figure 27). L'enthalpie libre d'activation ΔG^\ddagger dépend de l'enthalpie libre standard du système ΔG^0 et de l'énergie de réorganisation λ . Elle peut être décrite à l'aide de l'équation suivante :

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4 \cdot \lambda} \quad \text{Eq. 17}$$

A partir de la théorie de Marcus, la vitesse de transfert d'électron peut s'écrire par l'équation de type Arrhenius suivante :

$$k_{el} = \exp(-\beta.r) \cdot \exp\left[\frac{-(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4.\lambda.k_B.T}\right] \quad \text{Eq. 18}$$

La théorie de Marcus permet d'expliquer le rendement quantique de la séparation et du transport de charge.

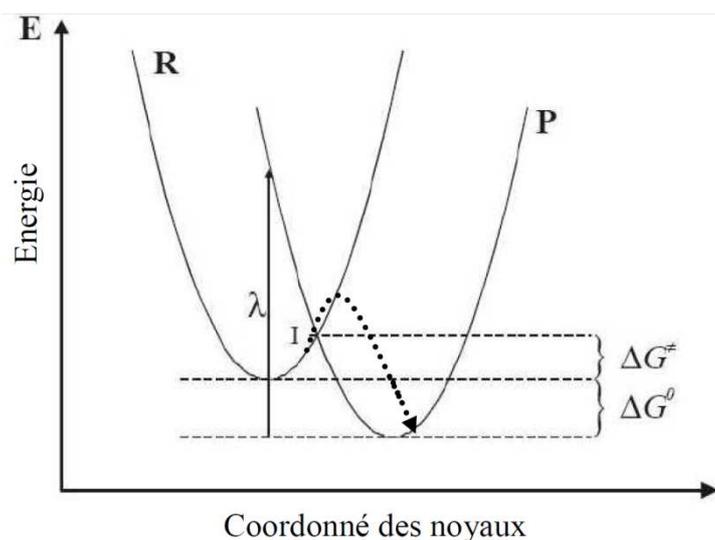


Figure 27 : Représentation de la non-adiabaticité d'une réaction de transfert d'électron, à l'aide de surfaces de potentiels d'un réactif R et d'un produit P.

Références

- [1] A. F. Crönstedt, *Akad. Handl. Stockholm* 18 (1756) 120.
- [2] H. de St. Claire Deville, *C.R. Acad. Sci.* 54 (1962) 324.
- [3] L. Pauling, *Z. Kristallogr* 74 (1930) 213.
- Ou L. Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 16 (1930) 453.
- [4] W. Loewenstein, *Am. Mineral.* 39 (1954) 92.
- [5] S. Narayanan, A. Sultana, Q. Thinh Le, A. Auroux, *Applied Catalysis, A: General* 168 (1998) 373-384.
- [6] M. Soulard, S. Bilger, H. Kessier, J. L. Guth, *Zeolites* 7 (1987) 463-470.
- [7] O. Pachtova, M. Kocirik, A. Zikanova, B. Bernauer, S. Miachon, J. A. Dalmon, *Micro. Mesoporous Mater.* 55 (2002) 285-296.
- [8] C. J. H. Jacobsen, C. Madsen, J. Houzvicka, I. Schmidt, A. Carosso, *J. AM. Chem. Soc.* 122 (2000) 7116-7117.
- [9] H. Van Koningsveld, *Acta Cryst. B* 46 (1990) 731-735.
- [10] H. Van Koningsveld, J. C. Jansen, H. Van Bekkum, *Zeolites* 10 (1990) 235-242.
- [11] A. Corma, C. Rodellas, V. Fornes, *Journal of Catalysis* 88 (1984) 374-381.
- [12] H. Boulet, C. Bremard, M. Le Maire, *Journal of Raman Spectroscopy* 23 (1992) 421-423.
- [13] A. Moissette, F. Belhadj, C. Bremard, H. Vezin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 11022-11032.
- [14] A. Moissette, R. F. Lobo, H. Vezin, C. Bremard, *ChemPhysChem* 12 (2011) 1378-1388.
- [15] T. Majima, C. Pac, A. Nakasone, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4499-4508.
- [16] H. Hayashi, S. Nagakura, *Chem. Phys. Lett.* 53 (1978) 201.
- [17] A. Moissette, R. F. Lobo, H. Vezin, C. Bremard, *J. Phys Chem. C* 115 (2011) 6635.
- [18] W. Windig, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 36 (1997) 3-16.
- [19] W. Windig, J. Guilment, *Analytical Chemistry* 63 (1991) 1425-1432.
- [20] W. Windig, B. Antalek, J. L. Lippert, Y. Batonneau, C. Bremard, *Analytical Chemistry* 74 (2002) 1371-1379.
- [21] Y. Batonneau, J. Laureyns, J.-C. Merlin, C. Bremard, *Analytica Chimica Acta* 446 (2001) 23-37.
- [22] W. J. Albery, P. N. Bartlett, C. P. Wilde, J. R. Darwent, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1854-1858.
- [23] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochem. Biophys. Acta* 811 (1985) 265-322.

CHAPITRE II

CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....83

1) ENERGIE SOLAIRE.....	83
<i>a. Présentation</i>	83
<i>b. Utilisation de l'énergie solaire par l'homme</i>	84
i. Chauffage solaire	84
ii. Centrale solaire thermodynamique à concentration	85
iii. Panneau photovoltaïque.....	85
2) CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES EXISTANTES	87
<i>a. Cellules de 1^{ère} génération.....</i>	87
i. Principe de fonctionnement : jonction P-N	87
ii. Silicium mono et multicristallin	88
iii. Utilisation et efficacité	89
<i>b. Cellule de 2^{ème} génération</i>	90
i. Silicium amorphe	90
ii. CdTe	91
iii. Cellules CIS ou CIGS.....	91
<i>c. Cellule de 3^{ème} génération.....</i>	91
i. Cellules à haut rendement.....	92
ii. Cellules organiques : cellule de Grätzel	93
<i>d. Cellules solaires en développement : intérêt des matériaux nano-poreux.....</i>	94
3) TRANSFERTS DE CHARGES DANS LES ZEOLITHES	97
<i>a. Adsorption</i>	98
<i>b. Processus de séparation de charges</i>	99
<i>c. Recombinaison de charges</i>	100

4) VALORISATION DES ETATS DE CHARGES SEPARÉES	102
<i>a. Clusters de TiO₂ / ZnS</i>	102
<i>b. Utilisation d'une molécule relais</i>	107

Chapitre II : Etude bibliographique

Dans un premier temps, ce chapitre bibliographique est destiné à présenter l'intérêt de l'énergie solaire ainsi qu'un aperçu des systèmes actuels, mais également des alternatives en développement, permettant sa conversion en électricité. Une deuxième partie nous permet d'expliquer où nous nous situons par rapport à ces différentes techniques et de présenter nos systèmes, basés sur l'utilisation des zéolithes, et leurs particularités dans le processus de transfert de charges. Enfin, la dernière partie détaille plusieurs voies de recherche permettant de valoriser ces particularités intéressantes de nos systèmes dans un but photovoltaïque.

1) Energie solaire

a. Présentation

L'énergie solaire, issue du rayonnement du Soleil, représente sur la quasi-totalité de la surface de la planète une source de chaleur et de lumière importante, après réflexion et absorption par l'atmosphère et l'ionosphère. C'est une source d'énergie remarquable et renouvelable, que l'on peut considérer illimitée, à l'échelle des temps humains. Directement ou indirectement, elle est à l'origine de la plupart des énergies sur Terre telles que les énergies éolienne, hydraulique, hydrolienne, géothermique de très basse température, ainsi que les énergies fossiles... L'énergie solaire est également un maillon indispensable à la genèse et la pérennité de la vie sur la planète, notamment par le biais de la photosynthèse.

La puissance rayonnée par le Soleil est d'environ $3,8 \cdot 10^{26}$ W. Quelques 8 minutes plus tard, La Terre, située à une distance de 1 unité astronomique (l'équivalent de 150 millions de km) perçoit au sommet de son atmosphère environ 1360 W/m^2 , soit une puissance moyenne au sol de 340 W/m^2 . Le système sol, atmosphère, océan n'absorbant pas la totalité des rayons incidents, environ 30% sont réfléchis vers l'espace (albédo), ce qui fait une puissance réelle au sol d'environ 238 W/m^2 . Sur une année, cela représente une énergie totale $E_{\text{tot}} = 3,83 \cdot 10^{24}$ J. En comparaison, la consommation énergétique mondiale est d'environ 9 Gtep ce qui représente une énergie de $3,77 \cdot 10^{20}$ J, soit $1/10000^{\text{ème}}$ de l'énergie solaire reçue.

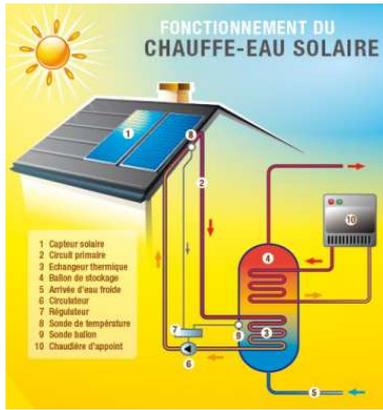
Ainsi, la Terre reçoit en moins d'une heure d'ensoleillement, l'équivalent d'une année de consommation énergétique mondiale. C'est pour cette raison que l'énergie solaire est une ressource qu'il est nécessaire d'exploiter, particulièrement dans le contexte énergétique mondial actuel.

b. Utilisation de l'énergie solaire par l'homme

Depuis ses débuts, l'humanité n'a pratiquement eu à sa disposition que des énergies renouvelables, parmi lesquelles on retrouve l'énergie solaire, et a dû apprendre à s'en satisfaire. Mais dès la première révolution industrielle, avec l'utilisation du charbon, puis du pétrole, l'attrait pour le solaire n'a eu de cesse de diminuer. Néanmoins, face à la problématique de réchauffement climatique et d'épuisement de ces ressources fossiles, les énergies renouvelables connaissent un nouvel essor désormais indispensable pour l'avenir. C'est ainsi que, ces dernières décennies, le domaine du solaire a vu s'opérer de nombreux développements technologiques. Cette fois, le défi est de réussir à concevoir des dispositifs possédant des rendements de conversion de l'énergie solaire les plus élevés possible, mais avec des coûts de production au minimum. L'objectif est en effet de rendre l'utilisation de ces systèmes compétitifs financièrement et énergétiquement par rapport aux autres existants. Parmi les dispositifs actuels, nous pouvons distinguer trois grands groupes : le chauffage solaire, les centrales solaires thermodynamiques à concentration et les panneaux photovoltaïques.

i. Chauffage solaire

Le chauffage solaire est un type de chauffage qui fait appel uniquement ou principalement à l'énergie solaire comme source de chaleur. On trouve notamment les chauffe-ballons solaires, ou encore les fours solaires.



(a)



(b)

Figure 1 : (a) Schéma de fonctionnement d'un chauffe-eau solaire ; (b) Photographie du Grand Four Solaire d'Odeillo, situé dans le Parc Naturel Régional des Pyrénées Catalanes en France.

ii. Centrale solaire thermodynamique à concentration

Une centrale solaire thermodynamique à concentration est une centrale qui utilise les rayons du soleil en les concentrant à l'aide de miroirs, généralement vers une tour, afin de chauffer à haute température un fluide caloporteur. Ce fluide chauffé permet alors de former de la vapeur d'eau, laquelle crée de l'électricité en passant dans des turbines. Cette méthode nécessite néanmoins un fort ensoleillement annuel, ce qui ne permet pas une utilisation dans une région quelconque du globe.



Figure 2 : Photographie de la centrale solaire thermodynamique Thémis située en France, dans les Pyrénées-Orientales.

iii. Panneau photovoltaïque

Le panneau photovoltaïque est le seul dispositif permettant de créer directement de l'électricité à partir du rayonnement solaire, ceci grâce à l'effet photovoltaïque.

Le terme photovoltaïque est constitué du mot grec "phôtos" (φωτος : lumière) et du nom de famille du physicien italien Alessandro Volta qui inventa vers 1800 la première pile électrique, appelée pile voltaïque.

C'est Alexandre Edmond Becquerel, un physicien français, qui découvre l'effet photovoltaïque, présenté à l'Académie des sciences en 1839 [1]. En effet, celui-ci observe que certains matériaux, lorsqu'ils sont exposés à la lumière, peuvent produire de petites quantités d'électricité. De ce constat, il démontre alors que cet effet est dû à une conversion directe de la lumière en électricité. En 1905, Albert Einstein décrit la nature de la lumière, constituée de « quanta », ce qui permet d'expliquer l'effet photo-électrique sur lequel la technologie photovoltaïque repose (cette explication lui vaudra un prix Nobel de physique en 1921). Huit ans plus tard, en 1913, William Coblentz dépose un premier brevet pour une cellule photovoltaïque. Malheureusement, celle-ci ne pourra jamais fonctionner. C'est Robert Millikan qui, le premier, prouve de façon expérimentale l'effet photo-électrique en réussissant à convertir en 1916 de l'énergie solaire en énergie électrique par le biais d'une cellule solaire. En 1954, trois chercheurs américains du *Bell Telephone Laboratories* : Chapin, Pearson et Prince mettent au point le premier panneau photovoltaïque à base de silicium et à haut rendement d'environ 6% (qui atteint les 9% en 1958) [2]. Depuis, motivés par les besoins spatiaux et la crise des énergies fossiles, les systèmes utilisés pour la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique n'ont eu de cesse de se diversifier et d'évoluer afin d'augmenter les rendements obtenus et diminuer les coûts de fabrication [3].

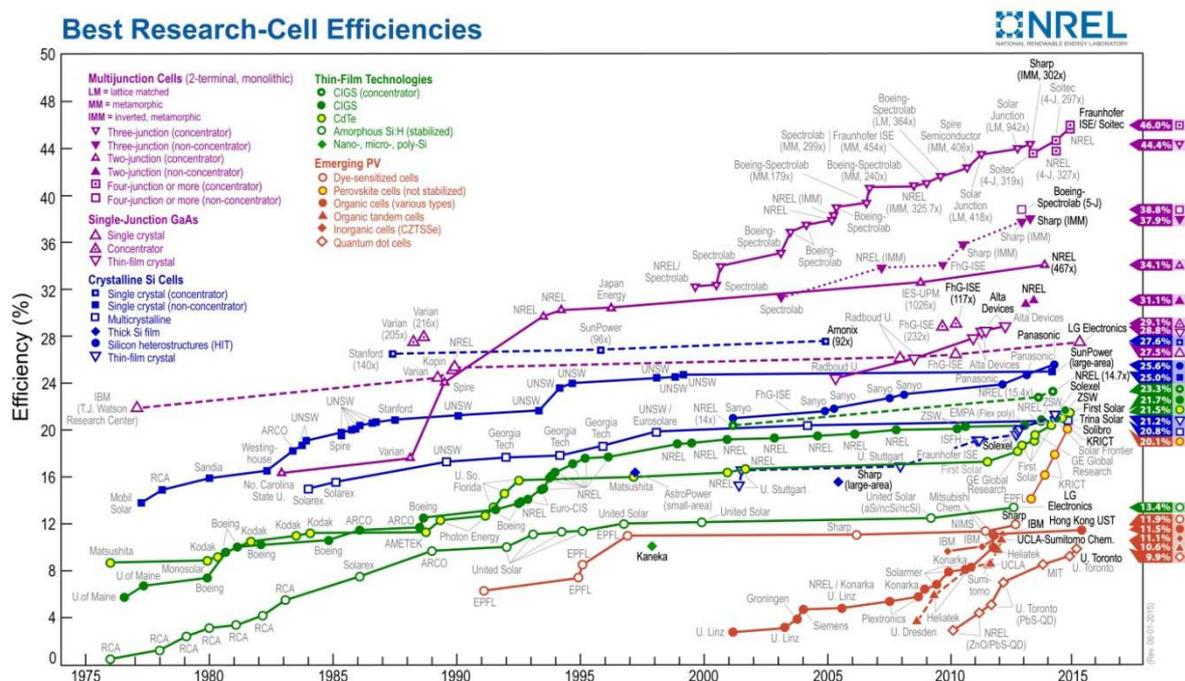


Figure 3 : Evolution du rendement de différents prototypes de cellules solaires [4].

Dans le paragraphe suivant sont détaillés les différents types de panneaux solaires existants ainsi que les recherches actuelles dans le domaine.

2) Cellules photovoltaïques existantes

Pour fonctionner, une cellule photovoltaïque doit permettre de séparer suffisamment longtemps des charges positives et des charges négatives en empêchant une recombinaison rapide, afin de créer une différence de potentiel aux extrémités de la cellule et ainsi aboutir à un courant électrique. Pour y parvenir, de nombreux systèmes ont été conçus, chacun avec leurs propres avantages et inconvénients. Le but est d'optimiser le phénomène d'effet photovoltaïque, tout en réduisant les coûts de fabrication. L'ensemble des systèmes actuels est divisé en trois catégories appelées 1^{ère}, 2^{ème} et 3^{ème} générations.

a. Cellules de 1^{ère} génération

Les cellules dites de première génération sont des systèmes basés sur des structures cristallines de silicium, constitués de deux couches et d'une jonction les séparant : la jonction P-N. Ce sont les premières cellules effectives inventées.

i. Principe de fonctionnement : jonction P-N

Une cellule solaire à jonction P-N est ainsi constituée de deux couches de semi-conducteurs à base de silicium, dont la constitution est différente. La couche supérieure est appelée couche de silicium dopée N (pour **n**égativement). Celle-ci contient un excès d'électrons dû à l'ajout d'« impuretés » dans le silicium. Ces impuretés sont en fait des atomes possédant un nombre de valence supérieur au silicium tels que le phosphore, l'arsenic ou l'antimoine. Incorporés dans le réseau cristallin du semi-conducteur, ils sont liés aux atomes voisins de silicium par quatre liaisons covalentes et possèdent donc un électron libre, responsable de l'excédent négatif. La couche inférieure, dite couche de silicium dopée P (pour **p**ositivement) contient quant à elle un déficit d'électrons. Dans ce cas, on ajoute au réseau cristallin des atomes pauvres en électrons sur la couche externe comme le bore. Ces atomes ne peuvent faire que 3 liaisons covalentes alors qu'ils sont entourés de quatre silicium voisins, ce qui crée une carence en électron, autrement dit un trou.

La zone de contact entre ces deux couches se nomme jonction P-N. A cet endroit, les électrons libres de la couche dopée N diffusent dans la couche dopée P et se recombinent avec les trous de cette couche, laissant au niveau de la jonction une charge positive dans la couche N et une charge négative dans la couche P. L'ensemble forme la Zone de Charge d'Espace, dans laquelle cette migration des électrons provoque un champ électrique entre les deux couches, de N vers P, qui ne permet le passage du courant que dans un seul sens (Figure 4a). Quand un photon est absorbé par la cellule, un électron est arraché et un trou est généré, formant une paire électron-trou. Sous l'effet du champ électrique, ces deux espèces sont séparées au travers de la jonction et attirées dans des directions opposées. Les électrons migrent vers la zone N qui devient un pôle négatif, et les trous migrent vers la zone P qui devient un pôle positif (Figure 4b). Il se forme ainsi une différence de potentiel entre les électrodes situées aux extrémités des deux couches, ce qui crée un courant continu [5-7].

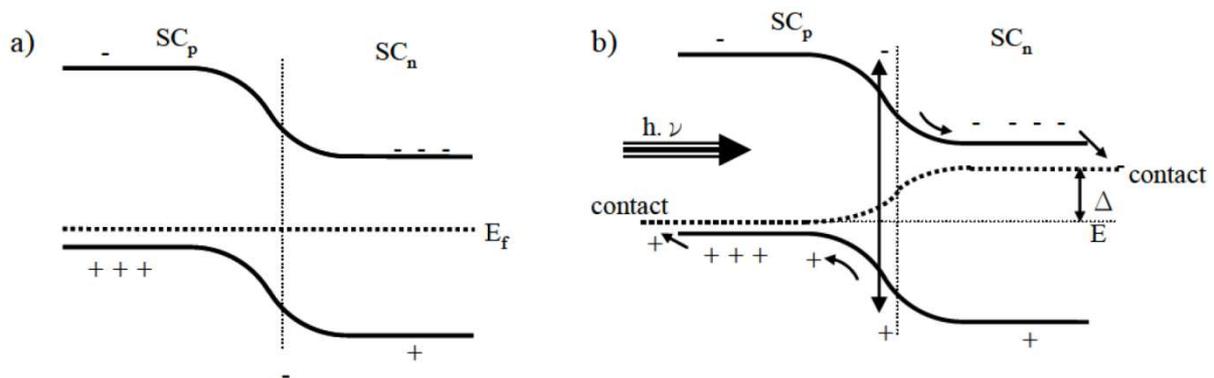


Figure 4 : Schéma de principe d'une cellule photovoltaïque monogap : (a) dans l'obscurité ; (b) sous lumière.

ii. Silicium mono et multicristallin

Le silicium n'existe pas à l'état pur sur la planète. On l'obtient par réduction de la silice, présente notamment dans le sable, les roches magmatiques ou encore le quartz. Seul ce dernier permet la fabrication du silicium. Dans un premier temps, le quartz est donc transformé en silicium par carboréduction dans un four à arc électrique. Le silicium obtenu est de qualité métallurgique, noté MG-Si, et d'une pureté de 98 à 99%. Ce dernier est ensuite purifié car il est nécessaire d'obtenir une pureté très élevée, de l'ordre de 99,9999%, pour un silicium destiné à une application photovoltaïque, noté SoG-Si. Le silicium est ensuite cristallisé sous forme de lingots. Lorsque le lingot est cylindrique et obtenu par le procédé Czochralski, le silicium est alors monocristallin (noté sc-Si).

Quand le lingot est de forme parallélépipédique, obtenu par coulage en lingotière puis refroidissement lent, il s'agit alors de silicium multicristallin (noté mc-Si). Ce dernier est de performance plus faible que le silicium monocristallin. Cependant, sa production nécessite une dépense énergétique moins importante. Les lingots sont ensuite sciés en fines plaques de quelques centaines de microns d'épaisseur, appelées wafers. Ces derniers peuvent alors être dopés N ou P, en introduisant des « impuretés ». La suite du procédé consiste alors à assembler un wafer de Si dopé N et un wafer dopé P pour former la cellule à jonction P-N.

iii. Utilisation et efficacité

La technologie du silicium cristallin à jonction P-N est la plus ancienne technologie utilisée en photovoltaïque. Cependant, elle reste toujours en développement et constitue la majorité des installations solaires actuelles. En effet, en considérant l'ensemble des cellules au silicium, mono et multi cristallin, cette filière représente encore de nos jours plus de 80% des modules installés. Néanmoins, ce chiffre recule, au profit de nouvelles technologies solaires. Actuellement, le rendement moyen pour les cellules commerciales est d'environ 15% à 20% avec un rendement maximum atteint en laboratoire de 27,6% [8]. Ce chiffre se rapproche de la limite théorique de conversion, dite de Queisser-Schokley [9], qui est d'environ 31%. Ce rendement théorique assez faible s'explique par le fait qu'au sein du système cristallin, diverses pertes énergétiques ont lieu, qui nuisent fortement au rendement global de la cellule [10]. Par exemple, il existe un risque de rencontre entre un électron photo-émis et un trou issu d'une précédente photo-excitation. Dans ce cas, l'électron se recombine et ne participe pas à la création de courant. Au niveau de la jonction P-N et des contacts externes, des pertes ohmiques peuvent entraîner une diminution des performances. Mais la principale cause vient de « pertes spectrales ». En effet, pour qu'un électron soit transféré de la bande de valence vers la bande de conduction du semi-conducteur, l'énergie du photon incident doit être égale ou supérieure à la différence d'énergie entre ces deux niveaux (E_{gap}). Dans le cas du silicium, celle-ci est environ égale à 1,1 eV, le photon incident doit donc avoir une longueur d'onde comprise entre l'UV et le proche infrarouge. Par conséquent, le rayonnement infrarouge est perdu car son énergie est trop faible. En outre, si le photon incident a une énergie très supérieure à 1,1 eV, le photoélectron généré aura certes une plus grande énergie mais celle-ci sera dissipée sous forme de chaleur, ce qui entraîne un échauffement de l'échantillon qui nuit aux performances du dispositif.

En plus de ces difficultés technologiques, s'ajoutent des problèmes de prix. Le coût de la matière première, le rendement des cellules et le prix de revient de l'électricité produite sont les principaux freins à son expansion.

b. Cellule de 2^{ème} génération

Le but des cellules dites de deuxième génération est d'apporter un rapport coût de production/rendement plus satisfaisant que les cellules cristallines au silicium. Ces cellules ont la particularité d'être fabriquées en couches minces, ce qui permet une économie importante de matériau. En effet, une cellule à jonction P-N est d'une épaisseur comprise entre 100 et 300 microns. En comparaison, une cellule en couches minces est constituée d'un matériau d'une épaisseur de 1 à 3 microns, directement pulvérisé sur un substrat, généralement par dépôt sous vide. De plus, il est possible, suivant le substrat utilisé, de fabriquer des cellules photovoltaïques souples, qui offrent plus de possibilités. Parmi les différentes cellules en couches minces, on trouve notamment : les cellules à silicium amorphe, les cellules au tellure de cadmium (CdTe), et enfin les cellules Cuivre-Indium(-Gallium)-Sélénium (CIS ou CIGS).

i. Silicium amorphe

L'une des premières cellules en couches minces, conçue en 1976, est celle au silicium amorphe [11], noté a-Si, et qui fait la transition entre la 1^{ère} et 2^{ème} génération. Le silicium amorphe n'est pas cristallin, les atomes de silicium étant désordonnés, rangés de façon aléatoire sans respecter la géométrie tétraédrique du silicium. Cette irrégularité lui permet de mieux capter la lumière. Néanmoins, les défauts dans la structure entraînent une altération des propriétés du matériau. Ceux-ci peuvent être atténués en traitant le silicium amorphe par de l'hydrogène, ce qui forme du silicium amorphe hydrogéné, qui présente alors moins de défauts. Cependant, son efficacité se dégrade à la lumière et sa puissance diminue de 10 à 20% durant les 3 à 6 premiers mois d'utilisation, avant de finalement se stabiliser (effet Staebler-Wronski [12]). Le rendement record établi en laboratoire est de 13,4% [13], mais le rendement des cellules commerciales est plutôt de l'ordre de 6 à 8%. Le silicium amorphe est donc moins performant que son acolyte cristallin, mais son coût de production est plus faible. Et surtout, le silicium amorphe fonctionne également avec une lumière faible ou diffuse, ce qui permet une utilisation en intérieur par exemple.

ii. CdTe

L'intérêt d'utiliser le tellure de cadmium (CdTe) repose sur son énergie de gap optimale pour une application photovoltaïque (1,45 eV [14]), son haut coefficient d'absorption de la lumière ainsi que sa capacité à être dopé. De plus, c'est un composé très stable dans le temps, qui résiste également mieux à une élévation de la température. Le meilleur rendement, obtenu en laboratoire et en forte progression ces dernières années, est de 21,5% [15]. Il atteint environ 18% en modules installés [16]. Son coût de production est le plus faible parmi les cellules en couches minces, ce qui participe à sa progression d'installation sur le marché mondial. Cependant, un des problèmes du CdTe est sa forte toxicité environnementale, qui nécessite une certaine vigilance lors de la production des cellules, ainsi qu'au moment de leurs recyclages. De plus, malgré le fait que le cadmium soit relativement abondant, le tellure est quant à lui très peu présent sur la planète, ce qui risque d'engendrer une raréfaction de cet élément et donc une augmentation du coût de production des panneaux au CdTe.

iii. Cellules CIS ou CIGS

Une autre technologie utilisée en couche mince est la cellule Cuivre-Indium-(Gallium)-Sélénium. Cette cellule est constituée de plusieurs couches empilées contenant différents semi-conducteurs. L'ensemble possède ainsi un bon coefficient d'absorption. Cette technologie possède le meilleur rendement en laboratoire parmi les cellules en couches minces, à savoir 23,3% d'efficacité [3]. Cependant, l'un des principaux freins à l'utilisation de cette technologie à grande échelle est la présence d'indium, métal très rare à la surface de la planète, et dont l'utilisation accrue ces dernières années notamment pour les écrans plats, provoque une envolée de son prix d'achat.

c. Cellule de 3^{ème} génération

Les cellules solaires dites de troisième génération sont des cellules dont la majorité reste encore en développement en laboratoire, mais qui possèdent un fort potentiel dans l'avenir du photovoltaïque. Une partie de ces cellules vise à dépasser la limite théorique de rendement de conversion, dite de Queisser-Schokley. Une autre partie de ces cellules se base sur l'utilisation totale ou partielle de matériaux organiques.

i. Cellules à haut rendement

Les cellules à simple jonction P-N sont limitées par le rendement maximal théorique de Queisser et Schokley, qui est d'environ 31% [9]. Le but de ces nouvelles cellules à haut rendement est de franchir cette barrière théorique. Pour y parvenir, plusieurs approches sont possibles, permettant d'élargir le domaine d'absorption de la cellule et augmenter de cette façon le rendement. La voie la plus avancée parmi toutes est la cellule multijonction. L'idée est de superposer différentes couches de semi-conducteurs séparées par des jonctions P-N intermédiaires [17]. Plus le nombre de couches augmente, plus le rendement est élevé, avec un rendement théorique maximum de 86,8 %, en considérant un nombre de sous-cellules infini [18]. Une cellule constituée de 4 couches (GaInP / GaS / GaInAs / GaIn) a atteint un rendement de 46% [19].

Parmi les autres approches, nous pouvons distinguer [20] :

- Les cellules à modulation de spectres : elles sont basées sur une modification du spectre solaire incident afin de mieux l'adapter au gap du semi-conducteur constituant la cellule à simple jonction. Par exemple, le système doit être capable d'absorber un photon d'énergie au minimum deux fois supérieure à celle du gap du semi-conducteur pour réémettre deux photons vers la cellule (Down Converter). Ou au contraire le système va absorber au moins deux photons d'énergie inférieure au gap pour ensuite réémettre un photon d'énergie supérieure au gap (Up Converter).
- Les cellules à « quantum dots » : lorsqu'un électron est photo-généré par l'absorption d'un photon de haute énergie (au moins deux fois supérieure à celle du gap), il peut entrer en collision avec un ou plusieurs électrons du milieu, les portant ainsi à un état excité (formation d'excitons) via le transfert d'une partie de son énergie cinétique. La probabilité, d'ordinaire assez faible, qu'un tel phénomène se produise est augmentée dans les cellules à « quantum dots ».
- Les cellules à « porteurs chauds » : ces cellules reposent sur la collecte de porteurs de charges photo-générés (électrons et trous) d'énergie encore élevée (« chauds ») avant que ceux-ci ne se thermalisent par désexcitation par émission de chaleur. La collecte via un matériau ralentissant le phénomène de refroidissement permet d'atteindre des différences de potentiel plus importantes.

- Les cellules à bandes intermédiaires : ici, le matériau absorbteur est un semi-conducteur à grand gap couplé à un matériau possédant un niveau énergétique intermédiaire. De cette façon, la lumière peut être absorbée à différentes longueurs d'onde : les photons fortement énergétiques sont absorbés entre la bande de valence et la bande de conduction tandis que ceux de plus basse énergie sont absorbés entre la bande intermédiaire et la bande de valence ou la bande de conduction. L'absorption des photons est donc optimisée et le rendement de conversion amélioré.

ii. Cellules organiques : cellule de Grätzel

Une autre alternative aux cellules à base de semi-conducteurs inorganiques est représentée par les cellules employant partiellement voire totalement des matières organiques. Il existe par exemple les cellules constituées de plusieurs polymères, l'un jouant le rôle de donneur d'électrons, l'autre jouant celui d'accepteur (généralement le fullerène) [21].

Mais les cellules les plus abouties contenant de la matière organique sont les cellules à pigments photosensibles, et plus particulièrement la cellule de Grätzel, du nom de son inventeur Michael Grätzel de l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne [22]. Le principe de cette cellule, qui a fait son apparition dans les années 90, repose sur la combinaison entre les propriétés donneuses d'électrons d'une molécule organique photosensible et des particules semi-conductrices de TiO_2 (Figure 5).

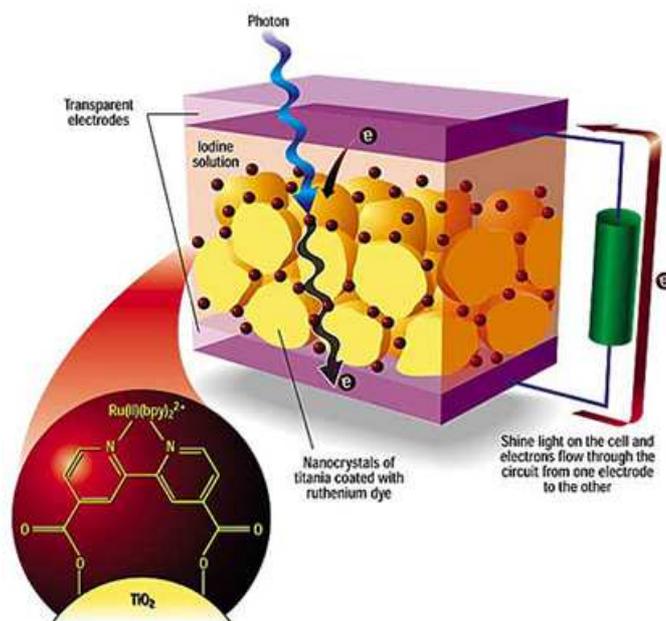


Figure 5 : Schéma d'une cellule à pigments photosensibles [23].

Contrairement aux systèmes précédents à jonction P-N, où le semi-conducteur assume à la fois la fonction d'absorption de la lumière et de transport de charges, les deux fonctions sont ici séparées. La première fonction est assurée par le pigment photosensible imprégné à la surface du semi-conducteur. L'absorption d'un photon par le pigment engendre une séparation de charges, la molécule se retrouve alors dans son état excité. L'électron est ensuite transféré entre la molécule donneuse d'électrons et la bande de conduction du semi-conducteur, qui sert uniquement de transporteur (deuxième fonction). Un électrolyte iodure/triiodure (I/I_3^-) évite la recombinaison trop rapide de la molécule en compensant les électrons perdus. Ces derniers viennent ensuite diffuser vers la paroi conductrice recouverte de TiO_2 où ils s'accumulent, créant ainsi une différence de potentiel avec la contre électrode [24]. Le colorant généralement utilisé pour capter la lumière du soleil est le ruthénium tris-bipyridine. Il a pour avantage d'absorber une large partie du spectre visible, d'être photochimiquement stable, et de permettre un transfert rapide de l'électron (de l'ordre de la picoseconde). Le chromophore est lié aux particules de TiO_2 via son groupement carboxyle (R-COOH).

Ce système assez récent montre un taux de conversion de 11% [25]. Il présente l'avantage d'avoir de faibles coûts de production et une grande flexibilité. Cependant, le complexe utilisé contient du ruthénium, métal toxique et polluant. Des progrès restent à faire dans la compréhension de la dynamique du transfert d'électron, le principal facteur limitant des systèmes donneur/accepteur en solution étant la trop grande vitesse de recombinaison des charges (~ microseconde).

d. Cellules solaires en développement : intérêt des matériaux nano-poreux

La stabilisation d'états de charges séparées de longues durées de vie constitue un défi fondamental dans la recherche de nouveaux systèmes applicables pour valoriser l'énergie lumineuse. De nombreuses équipes travaillent sur ce sujet et étudient les transferts d'électrons photo-induits à l'aide de divers systèmes. Parmi ces derniers, nous pouvons par exemple citer les systèmes moléculaires composites, dans lesquels les fullerènes sont liés à des donneurs d'électrons [26-28]. Nous pouvons également évoquer les systèmes supramoléculaires de type donneur-accepteur autrement appelés « dyads » [29-33] ou encore les systèmes moléculaires « triades » composés d'un donneur, d'un photo-sensibilisateur et d'un accepteur [34, 35].

Néanmoins, ces nouveaux systèmes en développement ne permettent que très rarement de maintenir les états de charges séparées durant des temps supérieurs à la milliseconde. C'est pourquoi, face aux inconvénients des systèmes précédemment présentés et des temps de vie parfois trop rapides des divers « dyads » ou « triades » rapportés dans la littérature, des études récentes montrent les avantages qui existeraient dans l'emploi de matériaux nano-poreux comme les zéolithes dans la conversion de l'énergie solaire [36].

En effet, les zéolithes permettent de stabiliser les états de charges séparées générés et ainsi ralentir la cinétique de recombinaison de charges. Dans le contexte de la conversion potentielle de l'énergie lumineuse, des études ont été menées sur la faisabilité d'utiliser des clusters d'oxyde de métal dopé, tel que le TiO_2 , à l'intérieur du volume poreux de zéolithes comme appareil photovoltaïque. Le dopage de TiO_2 permet d'étendre le spectre d'absorption de l'échantillon au visible. Le système couplé à une solution électrolyte I^-/I_3^- génère, après illumination à l'aide d'un simulateur de la lumière du soleil, un photo-courant, qui reste cependant inférieur à celui créé par les cellules à pigments photosensibles [37].

Autre exemple, Alvaro et al utilisent des systèmes donneur/accepteur adsorbés dans les zéolithes comme relai des électrons photo-induits vers l'extérieur. Cet auteur se sert du $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ et du 2,4,6-triphénylpyrylium comme molécules donneuse/acceptrice insérées dans les cages d'une zéolithe Y via une synthèse « ship-in-a-bottle » [38].

D'autres études se basent sur le transfert d'énergie par résonance de type Förster entre deux molécules chromophores [39, 40]. L'échange d'énergie se fait de façon non radiative et résulte d'une interaction entre une molécule donneuse et une molécule acceptrice d'énergie. Le spectre d'émission du donneur doit recouvrir le spectre d'absorption de l'accepteur. La taille des colorants est choisie de façon à s'insérer dans les canaux de la zéolithe et dans le but que l'étroitesse de ces derniers donne lieu à un agencement ordonné des différentes molécules (colorant 1/colorant 2/colorant 3). L'organisation supramoléculaire de ces matériaux hôte/invité permet la réalisation d'une antenne photonique. Une organisation encore plus poussée de ce système existe, lorsqu'on rajoute « des molécules de fermeture », appelées stopcock, à l'entrée des pores d'une zéolithe pour empêcher des molécules extérieures d'entrer (H_2O , O_2 ,...) ou encore pour stopper la diffusion des pigments à l'intérieur du matériau poreux.

Ces molécules de fermeture sont composées de trois parties : la tête (C_{60} , centre chélate...) qui doit être plus grande que l'ouverture des pores de la zéolithe, l'intercalaire (chaîne aliphatique, polyéther...) et le marqueur formant la queue du groupement caractéristique et qui pénètre le long d'un canal de la zéolithe (Figure 6). L'intercalaire permet de contrôler la longueur de la molécule.

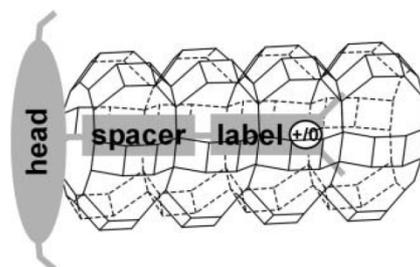


Figure 6 : Schéma d'une molécule de fermeture d'un canal de zéolithe [41].

En fonction de la molécule stopcock utilisée, celle-ci peut se lier aux canaux de la zéolithe de différentes manières (Figure 7) :

- par adsorption réversible de la queue qui réagit avec la surface poreuse par interaction de type van der Waals
- grâce à une liaison électrostatique également réversible entre la molécule et les canaux négativement chargés
- par ancrage irréversible par liaisons covalentes avec la surface externe de la zéolithe.

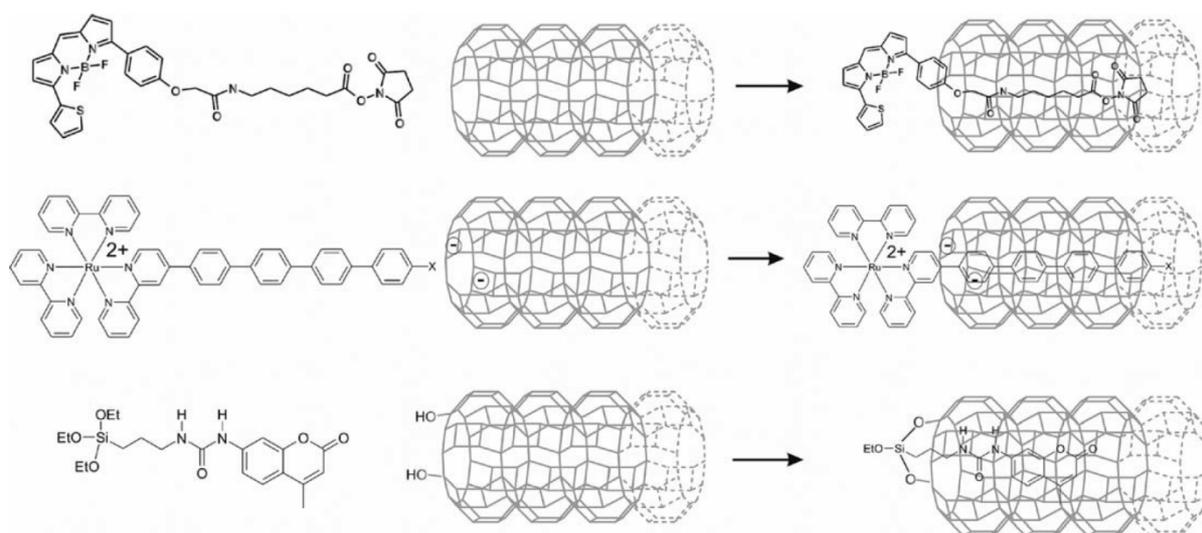


Figure 7 : Schéma de trois différentes manières de fixer une molécule « stopcock » avec les canaux d'une zéolithe [42].

Les molécules « stopcock » ont la particularité de permettre la communication dans les deux sens en agissant comme un pont entre le système hôte/invité et l'extérieur. Les pigments se chargent de collecter de l'énergie lumineuse et de transférer l'énergie d'excitation électronique induite vers les molécules situées aux extrémités des canaux, qui peuvent elles-mêmes être ancrées sur des matériaux externes de type semi-conducteurs [43]. Comme tout appareil de conversion de la lumière solaire en énergie électrique, ici aussi le transfert d'énergie doit être très rapide car il est en compétition directe avec d'autres processus tels que les effets de quenching, d'émission spontanée, de décroissance non radiative, ou encore de dégradation photochimique.

En considérant leurs propriétés exceptionnelles, et en particulier leur aptitude à stabiliser les états de charges séparées durant de longues durées, les zéolithes représentent donc un matériau intéressant dans la conversion de l'énergie lumineuse. C'est pour cette raison qu'est présenté dans le prochain paragraphe un état des lieux des connaissances sur les processus de transferts d'électrons pouvant se produire dans le réseau poreux des zéolithes.

3) Transferts de charges dans les zéolithes

Comme nous avons pu le voir précédemment, les zéolithes possèdent un fort potentiel dans la conversion de l'énergie lumineuse. A ce jour, l'ionisation de molécules organiques adsorbées dans le réseau poreux de diverses zéolithes est bien connue et ces travaux sont largement reportés dans la littérature [44-47]. Les radicaux ainsi formés peuvent être générés expérimentalement par photolyse, radiolyse ou par électrochimie. Mais ils peuvent aussi être obtenus spontanément lors de la mise en contact des molécules avec la zéolithe. Alors que la durée de vie de telles espèces est de l'ordre de la microseconde en solution, dans les zéolithes, les radicaux peuvent être stabilisés durant des durées 2 à 10^{10} fois plus longues, allant parfois jusqu'à plusieurs mois. La mobilité réduite des molécules piégées dans le volume poreux limite la tendance des radicaux à se recombiner rapidement avec les électrons éjectés. Depuis plusieurs années, notre groupe de recherche s'est attardé sur la compréhension et le contrôle des mécanismes réactionnels menant à la formation des états de charges séparées de très longue durée. Nous décrivons ci-dessous quelques-uns des résultats fondamentaux que nous avons obtenus dans ce contexte.

a. Adsorption

Les zéolithes ZSM-5 utilisées dans ce travail sont constituées d'un ensemble de réseaux de canaux. Après calcination et déshydratation, elles se présentent sous la forme de solides pulvérulents de coloration blanche et de taille micrométrique. Pour adsorber au sein du réseau poreux les molécules organiques, qui se présentent également sous forme de poudres, nous avons privilégié une introduction directe par mélange mécanique de l'ensemble des solides pulvérulents. Cette méthode a pour avantage de ne pas passer par l'emploi d'un solvant qui pose divers problèmes. En effet, celui-ci est parfois difficile à éliminer sans altération de l'échantillon. Qui plus est, la présence de molécules résiduelles dans le solvant, qui risquent alors de s'adsorber dans le volume poreux de la zéolithe, nuit fortement aux phénomènes d'adsorption et de diffusion de la molécule d'intérêt. Ainsi, des quantités précisément calculées de zéolithe et d'adsorbat(s) sont directement introduites dans un sublimateur sous atmosphère sec d'argon, et mélangées mécaniquement. S'opère alors l'adsorption des molécules, combinée à une diffusion intra et inter cristalline [48]. En raison de la pression de vapeur saturante élevée des molécules étudiées, celles-ci se subliment facilement et leur adsorption a ainsi lieu en phase gaz.

La diffusion intra-cristalline des molécules organiques adsorbées s'effectue depuis la surface externe du cristal de la zéolithe vers l'intérieur du volume poreux. C'est un phénomène lent en raison de l'encombrement moléculaire qui est du même ordre de grandeur que le diamètre des pores, ce qui requiert le franchissement d'une barrière d'activation relativement haute. La diffusion inter-cristalline peut quant à elle mettre en jeu trois types de migration :

- les molécules peuvent « sauter » d'une particule à une autre. La distance entre les cristaux, la température ainsi que la pression représentent alors des facteurs importants dans la venue du phénomène.
- deux particules peuvent entrer en contact physique, ce qui engendre une migration ne nécessitant que peu ou pas d'énergie de désorption.
- lorsque la tension de vapeur des molécules est telle qu'il y a un équilibre entre les molécules adsorbées et celles de la phase gaz.

b. Processus de séparation de charges

Des études, comme celle menée par Liu et al. [49], ont montré que la simple mise en contact de molécules aromatiques (notées MA) avec une zéolithe acide telle que la HZSM-5 engendre la formation de radicaux cation (notés MA^{•+}) par éjection d'un électron célibataire suivant la réaction :



où MA^{•+}@zéolithe^{•-} correspond au radical cation adsorbé dans le volume poreux de la zéolithe et à proximité de l'électron piégé.

La vitesse de séparation de charges menant à la formation du radical cation est de l'ordre de la picoseconde. La structure et la nature des centres responsables de la faculté des zéolithes à accepter des électrons est cependant toujours sujet à controverse. Pour certains, l'ionisation semble être due au rôle de l'oxygène lors de la création de sites actifs par déshydratation thermique [50]. En effet, des études ont montré le lien entre la présence d'oxygène et une concentration accrue de radicaux cations [51, 52]. Mais l'une des explications à l'ionisation parmi les plus probables reste la présence de sites acides, dont on peut distinguer deux types bien distincts, dans les zéolithes. On retrouve les sites acides de Brønsted [53, 54], formés lorsqu'un proton compensateur de charge est lié avec un atome d'oxygène lui-même connecté à un atome de silicium et un atome d'aluminium voisins. Le groupement hydroxyle pontant est alors le site responsable de l'acidité de Brønsted. Les sites acides de Lewis, quant à eux, sont dus à l'aluminium généré par hydrolyse de la liaison Al-O durant le processus de calcination [54, 55].

Les travaux réalisés au sein du laboratoire ont démontré que l'ionisation spontanée et la stabilisation d'états de charges séparées pendant de longues durées étaient des propriétés intrinsèques de la surface interne du volume poreux des zéolithes [56]. En effet, le taux d'ionisation dépend à la fois du potentiel d'ionisation de la molécule adsorbée et du pouvoir ionisant du milieu hôte.

Pour des molécules dont le potentiel d'ionisation (noté P.I.) est relativement bas comme le trans-stilbène ou le para-terphényl (P.I. = 7,8 eV pour les deux molécules), l'ionisation spontanée se produit dans des zéolithes acides simplement déshydratées sous argon à 723 K [57, 58].

Pour des molécules ayant des potentiels d'ionisation plus élevés, seul un traitement thermique à des températures supérieures à 873 K, qui va permettre une déshydrogénation d'une grande partie des sites acides de Brønsted pour créer des sites acides de Lewis supplémentaires, permet à l'ionisation spontanée d'avoir lieu [59]. Ces sites $[\text{AlO}_4]^0$ ainsi formés sont des sites fortement accepteurs d'électrons et sont capables d'arracher un électron provenant de la molécule adsorbée [60]. Pour des molécules ayant des P.I. plus faibles ($< 6,7$ eV), la simple mise en contact de la molécule avec la surface externe conduit à l'ionisation [61-63].

Dans les zéolithes non acides, échangées avec des alcalins ou des alcalino-terreux comme cations compensateurs de charge, l'ionisation spontanée des molécules adsorbées n'a pas lieu. Cependant, il a été démontré qu'il était malgré tout possible de former des états de charges séparées par le biais d'une photolyse laser après adsorption de molécules dans le réseau poreux [64-66]. Que l'ionisation soit spontanée ou photo-induite, l'évolution du système est analogue en termes de mécanismes réactionnels. Seules les durées de vie des états de charges séparées varient de plusieurs heures à plusieurs mois selon que l'ionisation soit spontanée ou photo-induite. L'ionisation conduit à la formation du radical cation de la molécule adsorbée. Sa durée de vie dépend de l'effet de confinement mais également d'autres paramètres comme la nature du cation compensateur de charge ou encore le taux d'aluminium. L'électron éjecté, quant à lui, est stabilisé par la zéolithe. La RPE pulsée montre que l'électron se retrouve piégé par un atome d'oxygène connecté à un atome d'aluminium du réseau $[\text{AlO}_4^{\bullet-}]$ [67]. Il existe ainsi une séparation ou compartimentalisation entre les électrons photo générés et le site d'ionisation de la molécule. Cet éloignement de l'électron piégé par rapport au radical cation ralentit très fortement la tendance à la recombinaison et permet donc une augmentation de la durée de vie de l'ensemble radical cation / électron [68, 69].

c. Recombinaison de charges

Les études précédentes ont également montré que la recombinaison de charges du système radical cation/électron pouvait s'effectuer suivant deux voies parallèles et compétitives.

Le premier chemin réactionnel est dû à la recombinaison directe de l'électron éjecté avec le radical cation selon la réaction suivante :



avec \bar{k}_{RC1} la constante de vitesse de la cinétique de recombinaison de charge (RC).

Or, expérimentalement, nous avons observé que dans de nombreux cas, la recombinaison directe n'est pas la voie privilégiée. En effet, de façon majoritaire, le système évolue vers la formation d'un complexe de transfert de charge. Ceci est possible grâce au pouvoir oxydant du radical cation qui permet la capture d'un autre électron issu d'un site donneur de la zéolithe. Ce processus entraîne la création d'un défaut de charge sous la forme d'un trou positif suivant la réaction ci-dessous. L'électron initialement éjecté et le trou positif constituent ainsi une paire électron-trou, très stable dans le temps :



avec \bar{k}_{PET} la constante de vitesse de formation d'une paire électron-trou (PET).

Il est à noter que les constantes de vitesse associées à ces transferts d'électrons dépendent significativement de la taille des canaux de la zéolithe. Dans ces exemples, la vitesse de formation de la PET est beaucoup plus rapide que la réaction de recombinaison de charge, soit $\bar{k}_{PET} > \bar{k}_{RC1}$. Cette paire électron-trou se caractérise par une bande de transfert de charge large et très intense dans le domaine spectral du visible, et par une coloration de l'échantillon. Des études précédentes réalisées au laboratoire ont montré que le complexe de transfert de charge (CTC) associé à la paire électron-trou était constitué de la molécule neutre en forte interaction avec le trou positif, l'électron initialement éjecté étant piégé à plus longue distance en vertu du principe de compartimentalisation [58, 68, 70, 71].

La stabilité du radical cation et de la paire électron-trou diminue lorsque :

- la taille des pores augmente
- le diamètre du cation compensateur de charge augmente
- le taux d'aluminium diminue

La paire électron-trou finit par disparaître via une recombinaison de charge pour retourner vers un système neutre selon l'équation de réaction :



avec \bar{k}_{RC2} la constante de vitesse de recombinaison de la paire électron-trou.

Les mécanismes de transferts de charges précédemment cités seront présentés dans le chapitre III via un exemple concret : le cas du para-quaterphényl adsorbé dans la ZSM-5.

4) Valorisation des états de charges séparées

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la zéolithe représente un support avantageux qui induit une stabilisation accrue des états de charges séparées des molécules adsorbées. Dans le but de valoriser ces propriétés très intéressantes vers une application photovoltaïque, il est important de récupérer les électrons célibataires photo-induits. Pour cela, une possibilité est de coupler le système avec un semi-conducteur de type TiO_2 , de manière à transférer les électrons éjectés vers la bande de conduction de ce semi-conducteur. Cette récupération permettrait alors de séparer efficacement les charges positives (trous dans la zéolithe) des charges négatives (électrons célibataires), condition nécessaire à la création d'un courant photo-électrique. Pour y parvenir, deux démarches expérimentales distinctes ont été étudiées au sein du laboratoire. La première consiste à synthétiser des clusters de TiO_2 et, dans une moindre mesure, de ZnS directement dans les pores de la zéolithe afin d'y effectuer le transfert d'électrons dans le volume poreux [72]. La seconde consiste à coupler la molécule adsorbée donneuse d'électrons avec une autre molécule acceptrice d'électrons, cette dernière servant alors de relai vers le TiO_2 situé en bouche de pores.

a. Clusters de TiO_2 / ZnS

L'approche étudiée ici se tourne vers la synthèse intrazéolithique de nanoclusters de matériaux semi-conducteurs dans le volume poreux des zéolithes dans lesquelles des molécules aux propriétés photochromes seront adsorbées.

Le but de cette synthèse est de pouvoir transférer les électrons éjectés durant le processus d'ionisation vers la bande de conduction du semi-conducteur présent à proximité (Figure 8).

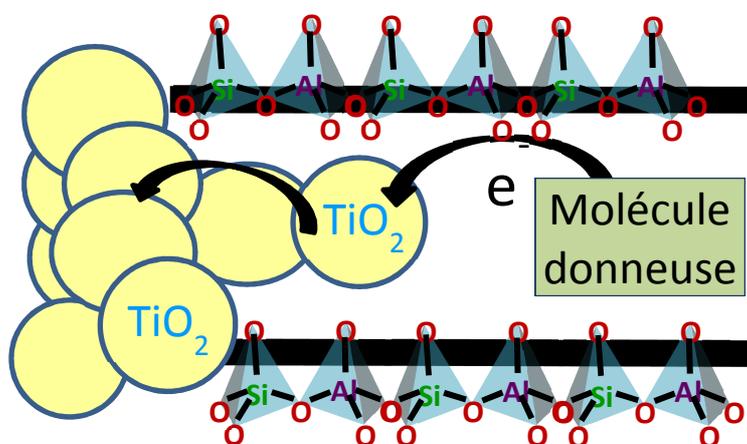


Figure 8 : Représentation schématique du système idéal comportant une molécule chromophore adsorbée dans les canaux d'une zéolithe et à proximité de nanoparticules de TiO_2 présentes dans le volume poreux.

Deux semi-conducteurs, le TiO_2 et le ZnS , ont été sélectionnés pour leurs grandes énergies de bande interdite (respectivement 3,2 eV pour le TiO_2 sous la forme anatase et 3,54 eV pour le ZnS), leurs stabilités photochimiques [73, 74] et leurs faibles coûts de production. Ainsi, de nouveaux matériaux poreux ont été préparés à partir d'une matrice zéolithique (ferrierite, mordenite faujasite ou encore ZSM-5) couplée aux deux semi-conducteurs. Pour y parvenir, plusieurs voies de synthèse ont été utilisées :

- Synthèse par échange cationique à partir d'un sel de titane : l'oxalate de titane [75]
- Synthèse de clusters de TiO_2 par échange ionique à partir de $TiCl_3$ [76]
- Synthèse de ZnS par échange ionique à partir de $ZnCl_2$ et de Na_2S [77].

Les différents matériaux poreux préparés selon ces trois voies ont ensuite été caractérisés par diverses méthodes telles que :

- la diffraction des rayons X (DRX)
- les isothermes de sorption
- la microscopie électronique à transmission (MET)
- l'absorption infrarouge par réflexion diffuse (DRIFT)
- la spectrométrie photoélectronique X (XPS)
- la spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse.

Ces techniques complémentaires mettent en évidence la présence des semi-conducteurs en surface, sous forme d'agrégats de nanoparticules sphériques, mais aussi dans le volume poreux pour les zéolithes dont le diamètre des pores est supérieur à 5,6 Å, telles que la mordénite ou la faujasite.

Pour mieux comprendre ces nouveaux systèmes et appréhender les résultats obtenus, voyons l'exemple concret du TiO_2 incorporé dans la mordénite (MOR) [78]. Une attention particulière a été accordée à l'emplacement et à la nature cristalline des nanoclusters de semi-conducteurs de TiO_2 que l'on attend dans les pores de la mordénite après dépôt de titane et calcination du nouveau système zéolithique.

La figure 9 compare les diffractogrammes de rayons X de la MOR et des zéolithes enrichies en TiO_2 , à partir de l'oxalate (ox) et du TiCl_3 (Cl). Pour tous les échantillons, les positions et les intensités relatives des pics sont identiques, ce qui indique que la structure cristalline de la MOR a été conservée après addition de Ti et activation à 450 °C, quel que soit le précurseur utilisé.

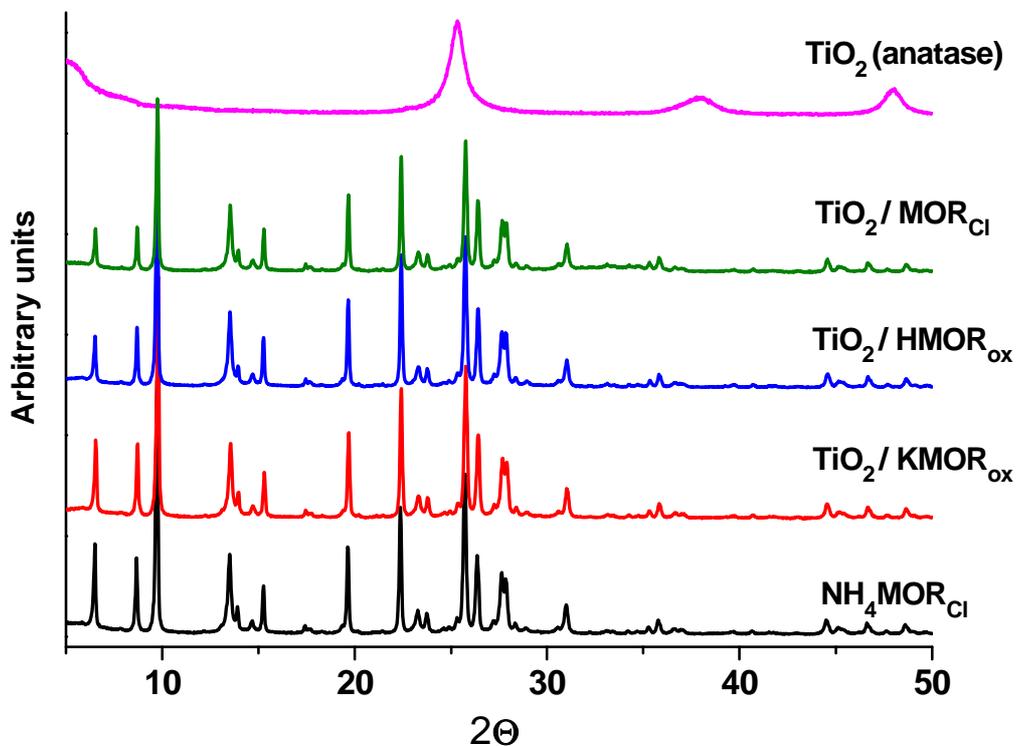


Figure 9 : Diffractogrammes de rayons X de la MOR, du TiO_2 (phase anatase) et des nouveaux systèmes TiO_2 -MOR.

En outre, aucun des pics de diffraction typiques de la phase anatase (d_{101} , pic attendu autour de $25,3^\circ$) ou de la phase rutile (d_{110} , pic attendu à $27,5^\circ$) ne sont détectés, ce qui montre que les nanophases à base de titane, s'ils sont présents, sont soit amorphes, soit de taille trop faible pour être observables par DRX.

De même, la préservation de la structure est également confirmée par les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K. Les isothermes obtenues sont de type I (Figure 10) pour les zéolithes HMOR, $\text{TiO}_2\text{-HMOR}_{\text{ox}}$ et $\text{TiO}_2\text{-HMOR}_{\text{Cl}}$. Ce type d'isotherme est caractéristique d'un remplissage de micropores pour de faibles valeurs de pression relative, avec une adsorption essentiellement monomoléculaire.

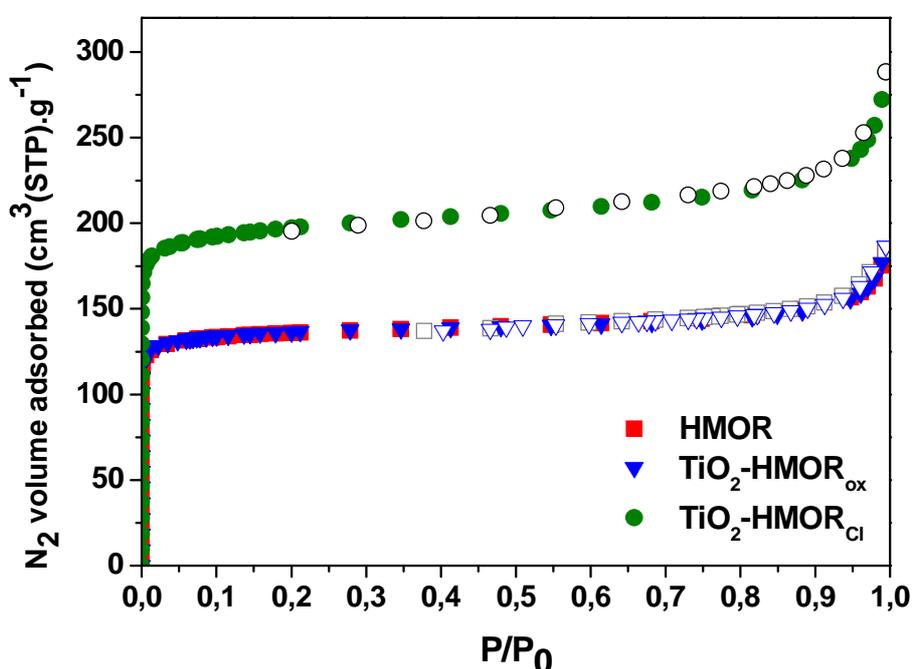


Figure 10 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K sur HMOR, $\text{TiO}_2\text{-HMOR}_{\text{Cl}}$ et $\text{TiO}_2\text{-HMOR}_{\text{ox}}$. P représente la pression à l'équilibre et P_0 la pression de vapeur saturante.

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique d'observation qui utilise un faisceau d'électrons, focalisé à l'aide de lentilles magnétiques, et transmis à travers l'échantillon. L'interaction de ce faisceau avec les atomes du matériau permet d'accéder à la morphologie du matériau étudié à petite échelle. Cette technique a donc également été utilisée pour obtenir des informations sur les caractéristiques morphologiques ainsi que les emplacements de titane, comparables dans tous les échantillons enrichis au TiO_2 .

Les différentes micrographies présentées sur la figure 11 nous montrent que le titane est principalement présent sous forme dispersée et/ou sous forme d'agrégats en phase anatase, situés sur la surface externe des cristallites de zéolithes mais en contact étroit avec les grains.

Une part mineure de titane peut également se trouver incorporée dans les canaux de zéolites, mais en quantité moindre et sous la forme de nanoparticules de TiO_2 trop petites pour être détectées par des mesures de DRX.

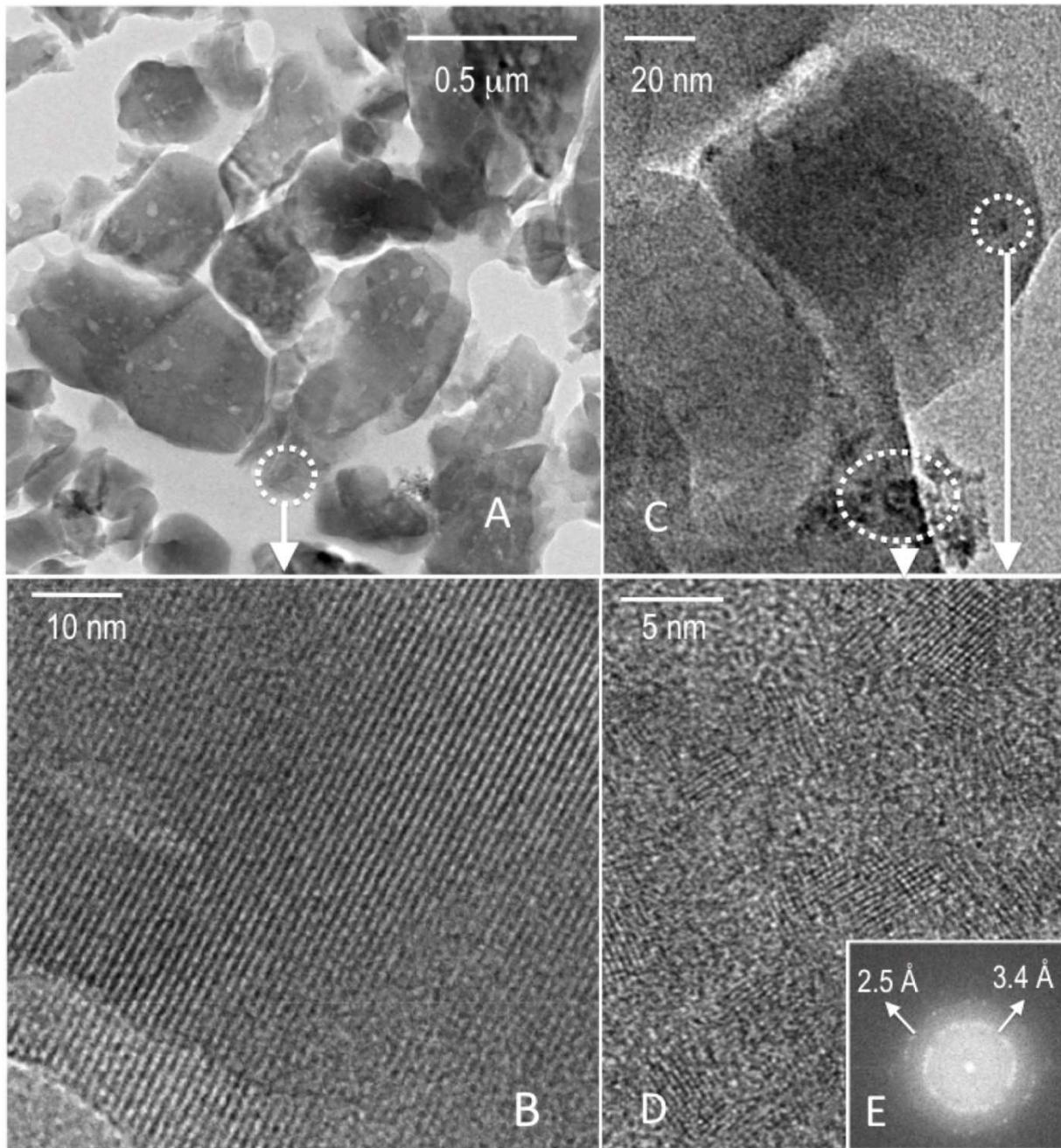


Figure 11 : (A) micrographie MET d'une coupe microtomique de $\text{TiO}_2\text{-HMOR}_{Cl}$; (B) zoom sur une zone comprenant des nanoparticules de TiO_2 déposés (points sombres dans les cercles en pointillés) ; images typiques de MET-Haute Résolution montrant : (C) la conservation des canaux microporeux dans les grains de zéolite et (D) la structure cristalline des nanoparticules de TiO_2 déposés ; (E) transformée de Fourier d'une image haute résolution révélant la d_{101} (3,5 Å) et d_{103} (2,3 Å) des plans typiques de la phase anatase.

Après caractérisation des matériaux zéolithiques créés, leur utilisation potentielle pour valoriser l'énergie lumineuse est évaluée par adsorption d'une molécule sonde donneuse d'électrons au sein du réseau poreux : le trans-stilbene (t-St), molécule déjà étudiée au sein du laboratoire [65]. Les mécanismes de transferts d'électrons ayant lieu après incorporation et photo-excitation du t-St sont ainsi étudiés et comparés à des systèmes ne comportant pas de semi-conducteurs, notamment par spectroscopie UV-visible par réflexion diffuse et par résonance paramagnétique électronique (RPE). Ces techniques ont toutes les deux révélé la présence d'espèces transitoires ; à savoir le radical cation issu du t-St et la paire électron-trou issue de sa recombinaison indirecte ; stabilisées durablement dans le temps lorsqu'elles sont dans les échantillons de TiO₂-MOR. A l'inverse, dans la MOR seule, après mélange du t-St avec HMOR ou après photo-excitation du t-St adsorbé dans M-MOR (M = Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺), le radical cation t-St^{•+} n'a jamais pu être observé par spectroscopie UV-visible classique ou par RPE. Seule la spectroscopie UV-visible résolue en temps (sur une échelle de temps de l'ordre de la nano à la milliseconde) a permis l'observation de la signature spectrale du radical cation. Ainsi, même si les mécanismes de formation des espèces transitoires semblent se dérouler de façon similaire avec ou sans TiO₂, la présence du semi-conducteur ralentit considérablement les transferts d'électrons survenant après ionisation du t-St. Ceci pourrait indiquer la possibilité d'un transfert d'électrons vers la bande de conduction du TiO₂, ce qui est un résultat encourageant.

Cependant, cette étude a également mis en évidence le fait que le diamètre des pores limite de façon importante l'incorporation des semi-conducteurs dans le volume poreux de la zéolithe. Ainsi, dans le cas d'une zéolithe dont le diamètre est inférieur à 6 Å, telle que la ZSM-5, zéolithe utilisée durant mon travail de thèse, il s'avère que les clusters de TiO₂ sont majoritairement présents sur la surface externe, sous forme de nanoparticules d'environ 5 nm dispersées de façon hétérogène.

b. Utilisation d'une molécule relais

Au vu des résultats de l'étude précédente concernant la ZSM-5, il semble préférable que le TiO₂ soit présent uniquement sous forme de nanoparticules à l'extérieur des pores de la zéolithe, tout en restant à proximité des bouches de pores.

Pour cela, un simple ajout au système de TiO_2 sous forme de nanoparticules de 5 nm de diamètre, après adsorption de la molécule donneuse d'électrons est à privilégier. Pour faciliter le transfert des électrons photos-éjectés dans le volume poreux de la zéolithe vers le TiO_2 situé à l'extérieur, il est alors possible de recourir à l'utilisation d'une autre molécule organique, elle-même adsorbée dans les canaux zéolithiques. Cette molécule servirait alors de relais entre la molécule aux propriétés chromophores et le TiO_2 (Figure 12). De ce fait, elle doit être capable d'attirer les électrons célibataires, mais également de taille suffisamment petite pour pénétrer dans les pores de la zéolithe.

Les études et caractérisations dans nos systèmes poreux des différentes molécules acceptrices d'électrons choisies, à savoir le dicyanoéthylène (DCE), le dicyanobenzène (DCB) et l'acide cyanobenzoïque (CBC), sont détaillées dans les chapitres IV et V.

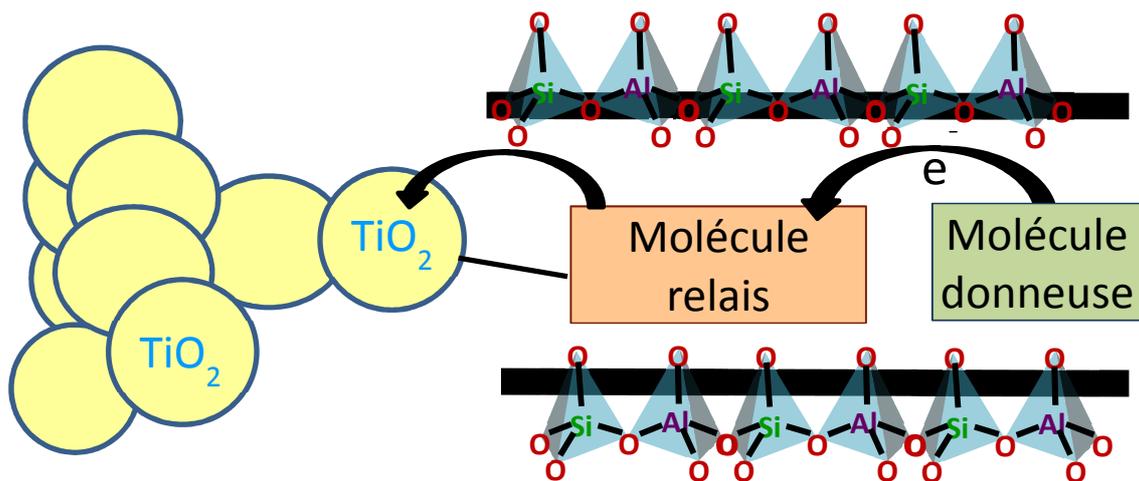


Figure 12 : Représentation schématique du système idéal comportant une molécule chromophore et une molécule relais toutes deux adsorbées dans les canaux d'une zéolithe, et des nanoparticules de TiO_2 situées en bouche de pores.

Références

- [1] A. E. Becquerel, *Comptes Rendus de L'Académie des Sciences* 9 (1839) 145-149.
- [2] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *Journal of Applied Physics* 25 (1954) 676-677.
- [3] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Progress in Photovoltaics* 23 (2015) 805-812.
- [4] Données issues du *National Renewable Laboratory* (NREL).
- [5] M. B. Prince, *J. Appl. Phys.* 26 (1955) 534-540.
- [6] J. J. Loferski, *J. Appl. Phys.* 27 (1956) 777-784.
- [7] J. L. Stone, *Physics Today* 46 (1993) 22-29.
- [8] Slade, A., & Garboushian, V. (2005, October). 27.6% efficient silicon concentrator cell for mass production. In *Technical Digest, 15th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Shanghai* (Vol. 701).
- [9] W. Shockley, H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 510-520.
- [10] M. A. Green, *Prog. Photovolt.* 9 (2001) 123-135.
- [11] D. E. Carlson, C. R. Wronski, *Applied Physics Letters* 28 (1976) 671-673.
- [12] D. L. Staebler, C. R. Wronski, *Applied Physics Letters* 31 (1977) 292-294.
- [13] Ahn, S. W., Lee, S. E., & Lee, H. M. (2012, September). Toward commercialization of triple-junction thin-film silicon solar panel with > 12% efficiency. In *27th European Photovoltaic Solar Energy Conference*.
- [14] D. A. Jenny, R. H. Bube, *Physical Review* 96 (1954) 1190-1191.
- [15] First Solar Press Release 5 février 2015.
- [16] First Solar Press Release 15 juin 2015.
- [17] H. F. MacMillan, H. C. Hamaker, G. F. Virshup, J. G. Werthen, *IEEE* (1988) 48-54.
- [18] A. Marti, G. L. Araujo, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 43 (1996) 203-222.
- [19] Press Release. Fraunhofer Institute for solar energy systems, 1 December 2014 (accessed at <http://www.ise.fraunhofer.de/en/press-and-media/press-releases/press-releases-2014/new-world-record-for-solar-cell-efficiency-at-46-percent> on 7 December 2014)
- [20] M. A. Green, *PhysicaE : Low-dimensional Systems and Nanostructures* 14 (2002) 65-70.
- [21] B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 58-77.
- [22] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* 353 (1991) 737-740.
- [23] [http://www.genitronsviluppo.com/2008/11/10/celle-solari-organiche-record-raggiunto-del-10-di-efficienza-nasce-la-nuova-generazione-dalla-ricerca-di-michael-gratzel-e-wan-peng-che-toccano-la-soglia-imposta-dal-fil\[6m-solare-sottile/](http://www.genitronsviluppo.com/2008/11/10/celle-solari-organiche-record-raggiunto-del-10-di-efficienza-nasce-la-nuova-generazione-dalla-ricerca-di-michael-gratzel-e-wan-peng-che-toccano-la-soglia-imposta-dal-fil[6m-solare-sottile/)

- [24] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 164 (2004) 3-14.
- [25] M. Grätzel, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 6841-6851.
- [26] A. De La Escosura, M. V. Martinez-Diaz, D. M. Guldi, T. Torres, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 4112-4118.
- [27] Y. Araki, O. Ito, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 9 (2008) 93-110.
- [28] M. E. El-Khouly, K.-J. Han, K.-Y. Kay, S. Fukuzumi, *ChemPhysChem* 11 (2010) 1726-1734.
- [29] M. E. El-Khouly, A. M. Gutierrez, A. Sastre-Santos, F. Fernandez-Lazaro, S. Fukuzumi, *Phys. Chem. Chem. Phys* 14 (2012) 3612-3621.
- [30] K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 12 (2008) 993-1004.
- [31] K. E. Brown, B. S. Veldkamp, D. T. Co, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. Letters* 3 (2012) 2362-2366.
- [32] L. Kobr, D. M. Gardner, A. L. Smeigh, M. S. Dyar, S. D. Karlen, R. Carmieli, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 12430-12433.
- [33] M. T. Colvin, A. B. Ricks, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 2184-2191.
- [34] J. Hankache, M. Niemi, H. Lemmetyinen, O. S. Wenger, *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 8159-8168.
- [35] A. B. Ricks, K. E. Brown, M. Wenninger, S. D. Karlen, Y. A. Berlin, D. T. Co, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 4581-4588.
- [36] P. K. Dutta, M. Severance, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011) 467-476.
- [37] M. Alvaro, E. Carbonell, P. Atienzar, H. Garcia, *Chem. Phys. Chem.* 7 (2006) 1996-2002.
- [38] M. Alvaro, M. N. Chretien, V. Fornes, M. S. Galletero, H. Garcia, J. C. Scaiano, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 16621-16625.
- [39] D. L. Andrews, D. S. Bradshaw, *Eur. J. Phys.* 25 (2004) 845-858.
- [40] C. Minkowski, G. Calzaferri, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 5325-5329.
- [41] G. Calzaferri, M. Pauchard, H. Maas, S. Hubert, A. Khatyr, T. Schaafsma, *J. Mater. Chem.* 12 (2000) 1-13.
- [42] G. Calzaferri, O. Bossart, D. Bruhwiler, S. Huber, C. Leiggenger, M. K. Van Veen, A. Z. Ruiz, *C. R. Chimie* 9 (2006) 214-225.
- [43] G. Calzaferri, S. Huber, H. Maas, C. Minkowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 3732-3758.
- [44] R. Erickson, A. Lund, M. Lindgren, *Chem. Phys.* 193 (1995) 89-99.

- [45] S. Hashimoto, T. Mutoh, H. Fukumura, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 3653-3660.
- [46] V. Ramamurthy, P. Lakshminarasimhan, C. P. Grey, L. J. Johnston, *Chem. Commun.* (1998) 2411-2424.
- [47] M. Alvaro, H. Garcia, S. Garcia, F. Marquez, J. C. Scaiano, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 3043-3051.
- [48] : J. Kärger, *Adsorption* 9 (2003) 29-35.
- [49] X. Liu, K. K. Iu, J. K. Thomas, H. He, J. Klinowski, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 11811-11818.
- [50] S. Shih, *J. of Cat.* 79 (1983) 390-395.
- [51] G. A. Ozin, J. Godber, *J. Phys. Chem. Phys. Lett.* 259 (1996) 459-464.
- [52] A. Corma, V. Fornes, H. Garcia, V. Marti, M. A. Miranda, *Chem. Mater.* 7 (1995) 2136-2143.
- [53] A. Corma, *Chem. Rev* 95 (1995) 559-614.
- [54] G. L. Woolery, G. H. Kuehl, H. C. Timken, A. W. Chester, J. C. Vartuli, *Zeolites* 19 (1997) 288-296.
- [55] G. Harvey, R. Prins, R. Crockett, E. Roduner, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 2027-2033.
- [56] A. Moissette, S. Marquis, I. Gener, C. Bremard, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 5690-5696.
- [57] A. Moissette, R. F. Lobo, H. Vezin, K. A. Al-Majnouni, C. Bremard, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 10280-10290.
- [58] F. Belhadj, A. Moissette, C. Bremard, M. Hureau, Z. Derriche, *ChemPhysChem* 12 (2011) 1378-1388.
- [59] A. F. Bedilo, A. M. Volodin, *Kinetics and catalysis* 50 (2009) 314-324.
- [60] M. J. Nash, A. M. Shough, D. W. Fickel, D. J. Doren, R. F. Lobo, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 2460-2462.
- [61] A. Moissette, F. Luchez, C. Brémard, H. Vezin, M. Hureau, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 4286-4297.
- [62] F. Luchez, S. Carré, A. Moissette, O. Poizat, *RSC Adv.* 1 (2011) 341-350.
- [63] A. Moissette, I. Gener, C. Brémard, *J. Raman Spectrosc.* 33 (2002) 381-389.
- [64] A. Moissette, F. Belhadj, C. Bremard, H. Vezin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 11022-11032.

- [65] M. Hureau, A. Moissette, A. Legrand, F. Luchez, M. Sliwa, C. Bremard, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 9092-9105.
- [66] A. Moissette, S. Marquis, D. Cornu, H. Vezin, C. Bremard, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 15417-15428.
- [67] H. Vezin, A. Moissette, M. Hureau, C. Bremard, *Chem. Phys. Chem.* 7 (2006) 2474-2477.
- [68] A. E. Keirstead, N. P. Schepp, F. L. Cozens, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 14247-14252.
- [69] M. A. O'neill, F. L. Cozens, N. P. Schepp, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 12746-12758.
- [70] M. Hureau, A. Moissette, H. Vezin, C. Bremard, M. Orio, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 1812-1825.
- [71] A. Moissette, C. Bremard, M. Hureau, H. Vezin, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 2310-2317.
- [72] A. Legrand, Thèse de Doctorat, Université Lille 1, 2012: « Assemblages nanoporeux de type semi-conducteur/zéolithe/chromophore : étude de la (photo)réactivité ».
- [73] A. L. Linsebigler, G. Lu, T. Yates, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735-758.
- [74] Z. Deng, H. Yan, Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 122 (2010) 8877-8880.
- [75] X. Liu, K. K. Iu, J. K. Thomas, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 89 (1993) 1861-1865.
- [76] E. Acayanka, A. Tiya Djowe, S. Laminsi, C. C. Tchoumkwe, S. Nzali, A. Poupi Mbouopda, P. T. Ndifon, E. M. Gaigneaux, *Plasma Chem. Plasma Process* 33 (2013) 725-735.
- [77] O. Raymond, H. Villavicencio, V. Petranovskii, J. M. Siqueiros, *Mater. Sci. Eng. A* 360 (2003) 202-206.
- [78] A. Legrand, A. Moissette, M. Hureau, S. Casale, P. Massiani, H. Vezin, A. S. Mamede, I. Batonneau-Gener, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 13145-13155.

CHAPITRE III

CHAPITRE III : PHENOMENES DE TRANSFERTS DE CHARGES DANS LES ZEOLITHES ; CAS PARTICULIER DU PARA-QUATERPHENYL117

1) ADSORPTION ET IONISATION SPONTANEE DU PQP DANS UNE ZEOLITHE ACIDE HZSM-5 118

- a. *Absorption UV-visible par réflexion diffuse*..... 118
 - i. Suivi expérimental 118
 - ii. Approche multivariée 119
 - iii. Mécanismes de formation des espèces transitoires 121
 - iv. Evolution des concentrations 123
- b. *Spectroscopie de diffusion Raman* 124
 - i. FT Raman 124
 - ii. Raman de résonance 125
- c. *Résonance Paramagnétique Electronique*..... 128
 - i. En onde continue 128
 - ii. RPE Impulsionnelle 129

2) ADSORPTION ET PHOTO-IONISATION DE PQP DANS UNE ZEOLITHE NAZSM-5 130

- a. *Caractérisation de l'échantillon* 130
- b. *Photo-irradiation de l'échantillon* 131
 - i. Absorption UV-visible par réflexion diffuse..... 131
 - ii. Spectroscopie d'absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse 133
 - iii. Mécanismes de formation des espèces transitoires 135
 - iv. Résonance Paramagnétique Electronique..... 136
- c. *Conclusion* 137

3) CONCLUSION GENERALE 137

Chapitre III : Phénomènes de transferts de charges dans les zéolithes ; cas particulier du para-quaterphényl

L'objectif de ce chapitre est d'étudier et présenter les phénomènes de séparation de charges qui s'opèrent lors de l'adsorption et l'ionisation, qu'elle soit spontanée ou photo-induite, d'une molécule polyaromatique dans le réseau hôte d'une zéolithe. Ainsi, en plus de comprendre les différents mécanismes réactionnels mis en jeu, cette étude permet aussi de comparer les transferts d'électrons et ainsi observer l'influence sur les résultats de la nature de l'ionisation initiale d'une même molécule sonde adsorbée dans deux zéolithes aux caractéristiques proches. Pour cela, nous avons choisi de décrire le cas du para-quaterphényl (noté PQP) lorsque celui-ci est adsorbé dans deux zéolithes de type MZSM-5 possédant la même morphologie et le même rapport Si/Al (27), ne se différenciant que par la nature du cation compensateur de charge ($M = H^+$ ou Na^+).

Le choix du PQP comme molécule sonde s'est effectué suivant ces trois différents critères :

- le PQP appartient à la famille des oligomères poly(p-phénylène), dont les molécules présentent des propriétés opto-électroniques intéressantes. Elles peuvent en effet représenter des couches actives dans des appareils émetteurs de lumière ou des transistors à effet de champ [1, 2] ; mais aussi gagner en conductivité électrique en étant dopées avec des accepteurs ou des donneurs [3, 4].
- son potentiel d'ionisation (P.I.) relativement faible, d'une valeur de 8,08 eV [5], devrait permettre d'engendrer facilement un phénomène d'ionisation.
- il présente des dimensions appropriées pour pénétrer dans les pores de la zéolithe déshydratée de type MZSM-5.

Il est à noter que l'adsorption et l'ionisation dans les zéolithes de type MZSM-5 des deux premières molécules de la famille des poly(p-phénylène), à savoir le biphényl et le p-terphényl, ont déjà fait l'objet d'études au sein du laboratoire [6-10]. Cependant, les contraintes plus élevées imposées par la longueur de la chaîne du PQP devraient ralentir considérablement le mécanisme de réaction et donc, permettre la stabilisation des espèces transitoires formées avant d'atteindre un état d'équilibre.

1) Adsorption et ionisation spontanée du PQP dans une zéolithe acide HZSM-5

Dans un premier temps, l'adsorption du PQP est réalisée dans une zéolithe acide HZSM-5, préalablement déshydratée et calcinée à 450°C sous flux d'argon, à raison d'une molécule par unité cellulaire. L'adsorption des molécules a lieu en phase gaz, et nécessite plusieurs semaines voire plusieurs mois pour être terminée.

a. Absorption UV-visible par réflexion diffuse

i. Suivi expérimental

Dès la mise en contact du PQP avec la zéolithe HZSM-5, un suivi UV-visible par réflexion diffuse est effectué pour une durée de 3 jours. Durant cette période, nous n'observons pas de modifications importantes (Figure 1). Au bout d'une semaine, l'échantillon, initialement de couleur blanche, se teinte légèrement d'une coloration rose claire. Cette couleur s'intensifie progressivement avec le temps.

Parallèlement à cette modification visuelle, de nouvelles bandes d'absorption apparaissent lentement, situées à 470 nm, 505 nm et 1160 nm. Celles-ci sont clairement apparentes après 10 jours. Sur des échelles de temps plus longues, la bande située à 1160 nm semble se développer de façon concomitante à une bande supplémentaire observée à 990 nm. Dans la région du visible, une nouvelle bande d'absorption, constituée de deux pics majeurs à 540 nm et 560 nm, fait son apparition. L'intensité de cette nouvelle bande croît progressivement au fil des mois, tandis que l'intensité des contributions à 470 nm et 505 nm semble avoir atteint un maximum. Au bout de huit mois, ces deux dernières bandes, ainsi que celle observée à 1160 nm commencent à diminuer d'intensité. Après un an, les bandes à 470 nm et 505 nm apparaissent plutôt comme un épaulement de celle située à 540 nm.

La contribution de la région proche infrarouge est quant à elle toujours observée, mais d'intensité devenue faible. Cette tendance est à nouveau observée deux ans après le mélange, même si la bande à 1160 nm est alors à peine détectée. Il est à noter qu'une faible contribution est également observée à 730 nm, plusieurs mois après le mélange.

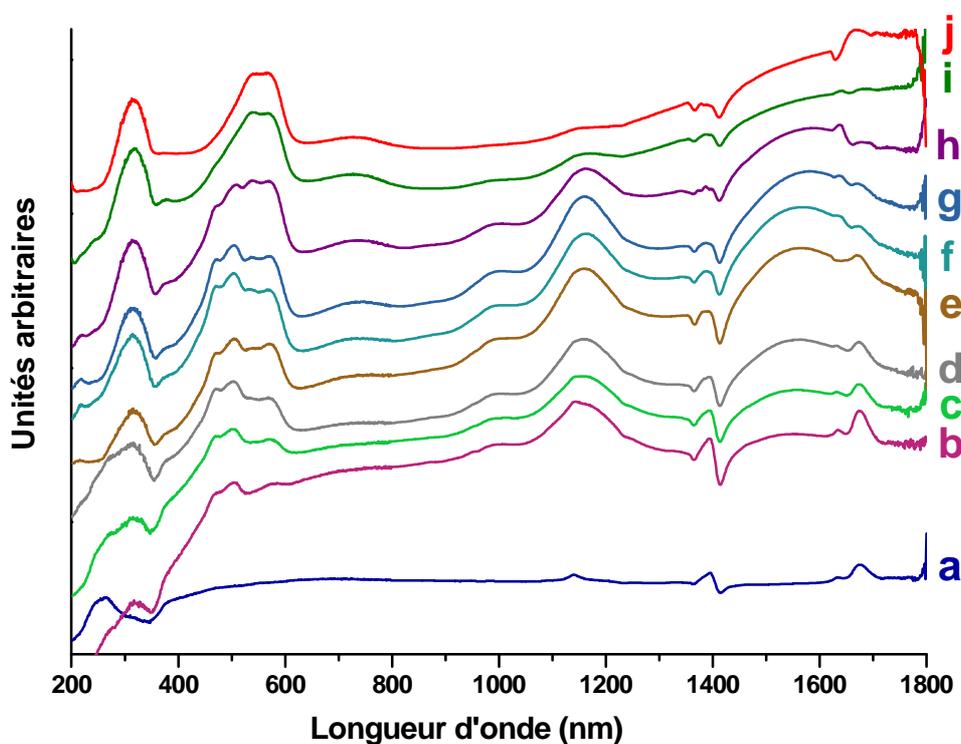


Figure 1 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés en fonction du temps après le mélange du PQP solide et de la H-ZSM-5 déshydratée à 450°C sous argon : a) 48 heures ; b) 14 jours ; c) 30 jours ; d) 40 jours ; e) 49 jours ; f) 104 jours ; g) 166 jours ; h) 208 jours ; i) 340 jours ; j) 2 ans.

ii. Approche multivariée

Afin de préciser la nature et l'évolution des différentes espèces formées, l'ensemble des spectres enregistrés après mélange a été traité par une approche multivariée réalisée à l'aide d'une méthode de type Multivariate Curve Resolution (MCR) SIMPLISMA (SIMPLe to use Interactive Self-Modeling Analysis). Ce traitement a permis d'extraire deux spectres purs avec une différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées inférieure à 5%. Ces derniers sont représentés sur la figure 2 ci-dessous.

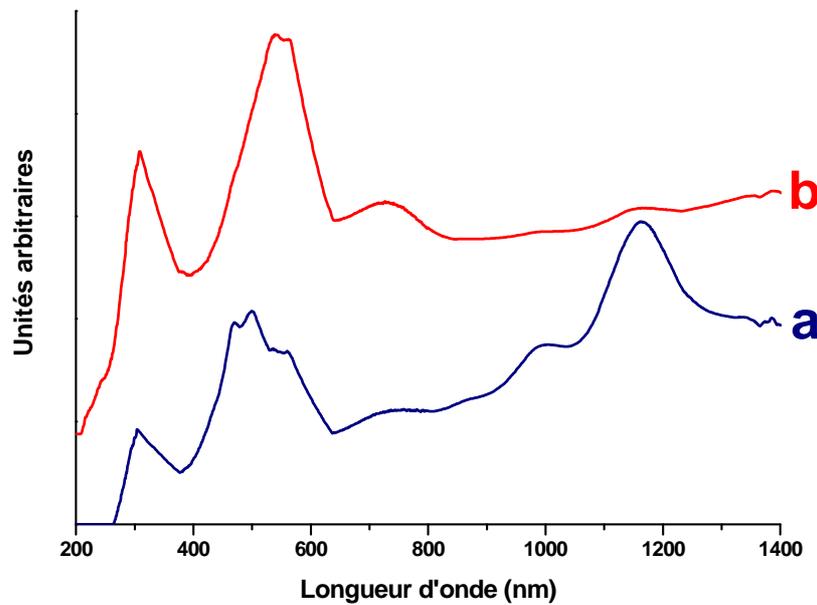


Figure 2 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse extraits par traitement multivarié MCR après mélange du PQP solide avec la zéolithe HZSM-5 (a) $PQP^{\bullet+}@HZSM-5^{\bullet-}$; (b) $PQP@HZSM-5^{\bullet+}$.

Le premier spectre (a) montre deux massifs d'absorption bien définis. Le premier massif est observé dans la région du visible, avec deux maximums situés à 470 nm et 505 nm. Le second massif se trouve quant à lui dans le domaine du proche infrarouge avec également deux contributions, à 990 nm et 1160 nm. Les bandes observées à 470 nm et 505 nm s'apparentent aux bandes d'absorption rapportées par Khanna [11, 12] et par Banerjee [13, 14], et sont attribuées au radical cation du PQP, noté $PQP^{\bullet+}$. Sa formation s'effectue de manière concomitante avec le processus d'adsorption du PQP dans la zéolithe.

Les bandes situées à 990 nm et 1160 nm, extraites dans le même temps que celles à 470 nm et 505 nm sont censées appartenir à la même espèce, et donc correspondre au radical cation $PQP^{\bullet+}$. Cependant, ces bandes apparaissent décalées par rapport aux bandes observées à 1120 nm et 1302 nm par Banerjee [13, 14] concernant le radical cation formé dans le dichlorométhane. Néanmoins, leurs intensités relatives ainsi que l'écart entre les deux contributions (respectivement 170 et 180 nm) sont similaires. Une explication possible à ce changement est l'influence de l'effet du solvant, qui conduit à des énergies d'interaction différentes selon que le PQP se trouve dans le dichlorométhane ou dans la zéolithe, matériau que l'on peut considérer comme solvant solide.

De plus, par le biais d'une approche théorique, Sun et al. [15] ont clairement démontré l'effet du solvant sur le spectre d'absorption du radical cation $\text{PQP}^{\bullet+}$ en comparant les valeurs calculées de l'énergie de transition électronique dans la phase gazeuse et celle dans un solvant.

Le second spectre (b) présente principalement un massif comprenant deux pics situés à 540 nm et 570 nm. A notre connaissance, aucune espèce liée au PQP ne présente de spectre similaire dans la littérature. En se basant sur notre expérience de tels systèmes et par analogie avec les travaux effectués précédemment au sein du laboratoire sur la capacité des zéolithes de type ZSM-5 à piéger des électrons dans son réseau [7-10, 16-20], ce spectre est attribué à un complexe de transfert de charges ($\text{AlO}_4^{\bullet+} / \text{PQP}$) lui-même associé à la formation d'une paire électron-trou, après création du radical cation.

iii. Mécanismes de formation des espèces transitoires

Afin de mieux comprendre à quoi correspondent ces deux espèces transitoires, il est intéressant de connaître les mécanismes de formation détaillés qui leur sont associés.

Dès la mise en contact du PQP solide avec la zéolithe HZSM-5 préalablement déshydratée, en parallèle de l'adsorption progressive du PQP dans les pores, se produit l'ionisation spontanée de celui-ci. Il y a alors éjection d'un électron et formation du radical cation $\text{PQP}^{\bullet+}$, issu du PQP adsorbé. Cette réaction peut être représentée selon le schéma réactionnel suivant :

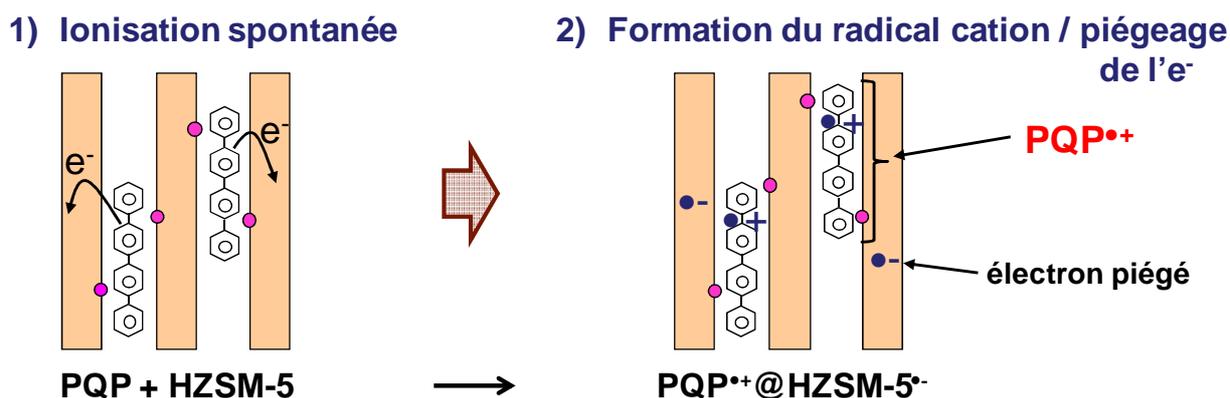


Figure 3 : Schéma de formation du radical cation issu du PQP : le $\text{PQP}^{\bullet+}$. Les sphères roses correspondent à des atomes d'aluminium.

$\text{PQP}^{\bullet+}@ \text{HZSM-5}^{\bullet-}$ correspond alors à un état de charges séparées formé par un radical cation et un électron piégé dans le réseau de la zéolithe HZSM-5.

Le radical cation ainsi formé peut se recombinaison selon deux voies en compétition. Lorsqu'il récupère l'électron éjecté lors de l'ionisation, on parle alors de recombinaison directe. Celle-ci, comparable à la recombinaison géminée rencontrée en solution, s'effectue selon l'équation :



Cependant, au sein de la zéolithe HZSM-5, cette voie de recombinaison n'est pas privilégiée, et intervient plutôt selon un mécanisme de recombinaison indirecte (Figure 4). La molécule neutre de PQP est en effet réobtenue suite à la capture par le radical cation d'un autre électron de la zéolithe ; le déficit de charge localisé dans la zéolithe crée ainsi un trou électronique positif.

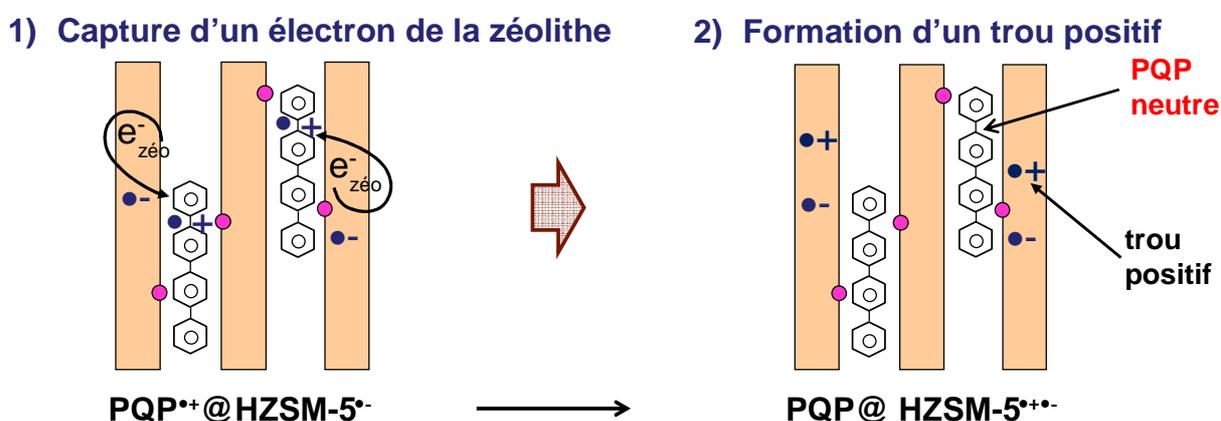


Figure 4 : Schéma de formation de la paire électron-trou issue du radical cation du PQP. Les sphères roses correspondent à des atomes d'aluminium.

L'électron initialement éjecté et le trou positif formé constituent alors une paire électron-trou, très stable dans le temps. Ce mécanisme, possible grâce à l'effet de confinement élevé de la molécule de PQP dans les pores de la HZSM-5, montre le pouvoir oxydant du radical cation vis-à-vis de la zéolithe. De plus, la molécule redevenue neutre, en interaction avec le trou positif, forme un complexe de transfert de charges, qui correspond au massif d'absorption visualisé dans la région 540-570 nm, et qui est donc associé à la formation de la paire électron-trou.

iv. Evolution des concentrations

Les évolutions des concentrations spectrales en fonction du temps $C^k(t)$ des deux espèces transitoires présentes après adsorption du PQP dans la HZSM-5 ont été calculées par la méthode MCR. Pour cela, nous avons utilisé les spectres enregistrés durant un an après préparation de l'échantillon. Les résultats sont présentés sur la figure 5 ci-dessous.

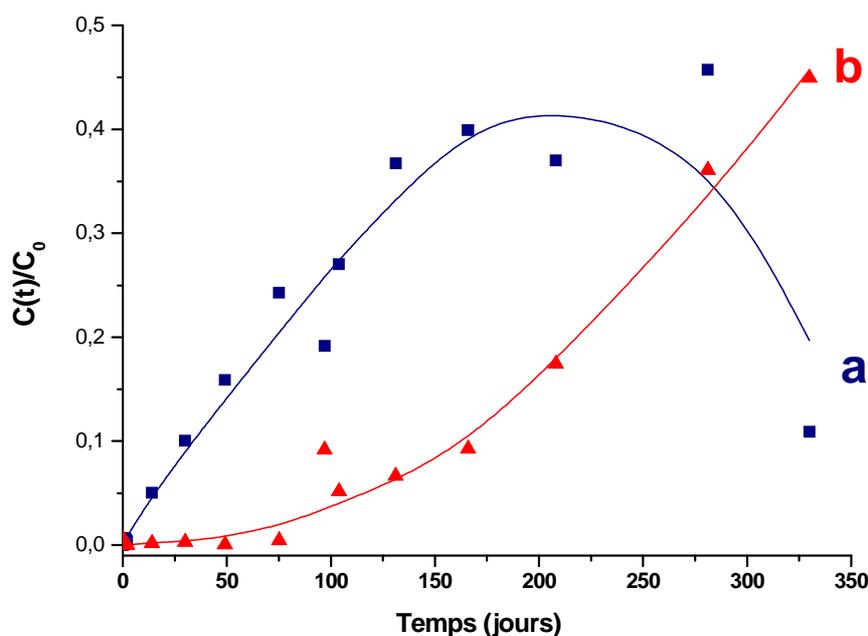


Figure 5 : Evolution des concentrations relatives $C(t)/C_0$ des espèces (a) $PQP^{\bullet+}@HZSM-5^{\bullet-}$ et (b) $PQP@HZSM-5^{\bullet+•-}$.

La courbe (a) montre que la concentration en radical cation reste faible au cours de la première semaine suivant le mélange des composés. Ceci indique la faible capacité d'ionisation spontanée intervenant dans les premiers temps de l'adsorption du PQP. Sur des temps plus longs, nous pouvons voir la concentration en $PQP^{\bullet+}$ augmenter progressivement pour atteindre un maximum après environ 150-200 jours et commencer à décroître après approximativement 9 mois.

La courbe (b) montre clairement la formation de la seconde espèce, à savoir la paire électron-trou. Celle-ci est retardée par rapport à la formation du radical cation. Mais contrairement à ce dernier, sa concentration augmente de façon continue durant un an.

b. Spectroscopie de diffusion Raman

i. FT Raman

Les processus d'adsorption et d'ionisation spontanée du PQP dans la HZSM-5 ont également été suivis dans le temps, après mélange des poudres, à l'aide de la technique de spectroscopie Raman à transformée de Fourier ($\lambda = 1064 \text{ nm}$). Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 6 ci-dessous.

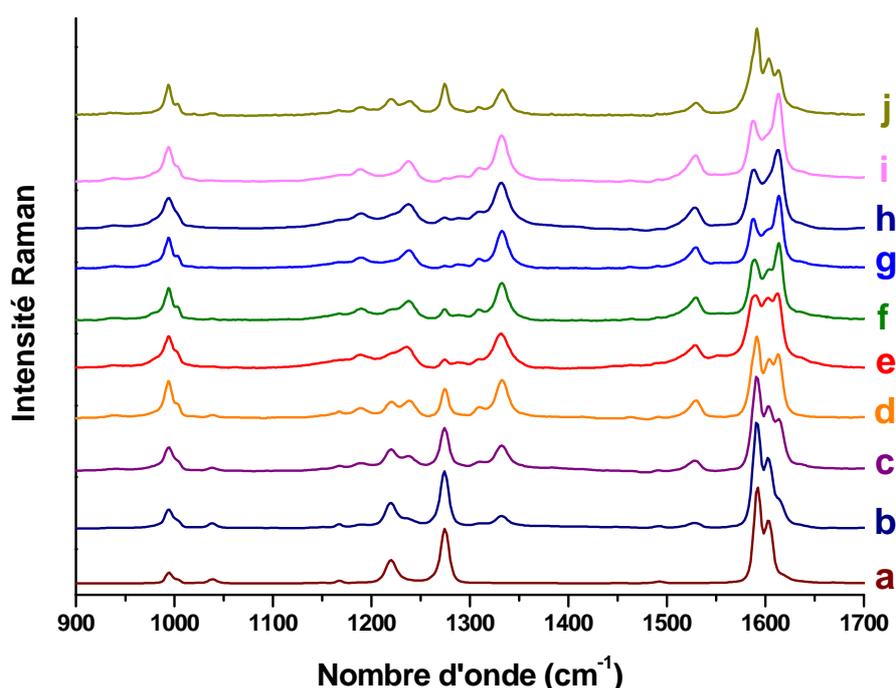


Figure 6 : Spectres FT-Raman ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) enregistrés en fonction du temps après le mélange de PQP et de la H-ZSM-5 déshydratée à 723 K sous argon : a) PQP solide ; b) 8 jours ; c) 58 jours ; d) 78 jours ; e) 90 jours ; f) 104 jours ; g) 139 jours ; h) 183 jours ; i) 335 jours ; j) 2 ans.

Le spectre du PQP solide y est indiqué à titre de référence (spectre a). Celui-ci se caractérise principalement par des pics situés à 784 cm^{-1} (déformation du cycle aromatique), 995 cm^{-1} (déformation angulaire du cycle), 1220 cm^{-1} (flexion des liaisons C-H), 1275 cm^{-1} (élongation de la liaison C-C intercycle), 1593 cm^{-1} (élongation des liaisons C=C du cycle), et 1604 cm^{-1} (élongation du cycle) [21, 22].

Les spectres FT Raman enregistrés durant les premiers mois montrent clairement une lente diminution de l'intensité des bandes caractéristiques du PQP pur. En particulier, le pic intense situé à 1274 cm^{-1} , ainsi que ceux à 784 cm^{-1} et 1220 cm^{-1} ne sont plus observés après quatre mois. Parallèlement à la disparition du signal du PQP, de nouveaux pics émergent progressivement dans la gamme spectrale $400 - 1700\text{ cm}^{-1}$. Cette évolution se fait suivant deux étapes distinctes :

- Dans un premier temps, après le mélange des poudres, et de façon concomitante à la disparition des pics du PQP solide, de nouvelles bandes apparaissent à 1614 cm^{-1} , 1530 cm^{-1} , 1332 cm^{-1} , 1239 cm^{-1} et 468 cm^{-1} . L'intensité de ces bandes semble avoir atteint un maximum au bout d'environ 78 jours (spectre d).
- Dans un second temps, pour des temps supérieurs à 80 jours, la bande à 1593 cm^{-1} s'élargit sensiblement et conduit peu à peu à une nouvelle bande dont le maximum se situe à 1588 cm^{-1} . Au cours du processus d'adsorption, le pic situé à 1604 cm^{-1} ne se décale pas, mais après 6 mois, celui-ci, toujours présent, voit son intensité diminuer, et apparaît progressivement comme un épaulement des bandes à 1614 cm^{-1} et 1588 cm^{-1} (spectre h). Enfin, nous pouvons remarquer que l'intensité des bandes apparues au cours de la première étape ne diminue pas lors de la seconde étape.

Après deux ans, l'évolution du système s'inverse. Les pics caractéristiques du PQP neutre, à 1274 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} et 784 cm^{-1} sont de nouveau observés alors que l'intensité des pics apparus après mélange diminue (spectre j). La large bande à 1588 cm^{-1} redevient quant à elle plus étroite avec un maximum de nouveau situé à 1592 cm^{-1} .

ii. Raman de résonance

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 ainsi caractérisée par l'exaltation très importante des intensités de certaines bandes correspondant aux vibrations du chromophore. Les spectres de diffusion Raman de résonance ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre LabRAM (HORIBA Jobin Yvon SAS) équipé d'un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide. Les raies laser excitatrices à 473 nm et 532 nm proviennent de lasers à solide.

Pour obtenir de plus amples informations sur les espèces transitoires formées, nous avons donc choisi d'utiliser la spectroscopie Raman de résonance, à différentes longueurs d'onde excitatrices correspondant à des massifs d'absorption dans le domaine du visible observés sur les spectres d'absorption par réflexion diffuse.

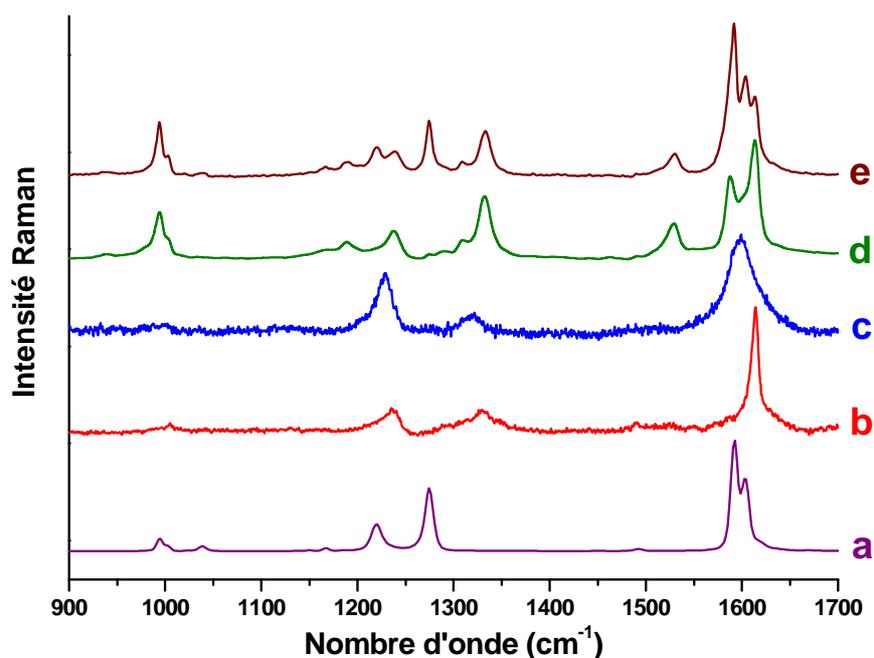


Figure 7 : Spectres Raman de résonance enregistré 1,5 ans après le mélange du PQP et de la HZSM-5 déshydratée à 723 K sous argon sous différentes raies excitatrices : a) PQP solide ; b) $\lambda = 473 \text{ nm}$; c) $\lambda = 532 \text{ nm}$. Les spectres enregistrés 335 jours (spectre d) et 2 ans (spectre e) après le mélange à la longueur d'onde excitatrice $\lambda = 1064 \text{ nm}$ sont donnés comme références.

Le spectre b de la figure 7 montre le spectre Raman obtenu 1,5 an après la préparation de l'échantillon, suite à l'excitation de l'échantillon à 473 nm ; longueur d'onde située dans le massif d'absorption du radical cation $\text{PQP}^{\bullet+}$. Ce spectre présente un pic intense à 1614 cm^{-1} , ainsi que deux pics d'intensité modérée à 1329 cm^{-1} et 1237 cm^{-1} . Aucun des pics caractéristiques du PQP neutre (784 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} , 1275 cm^{-1} , 1593 cm^{-1} et 1604 cm^{-1}) n'est observé. En raison de l'exaltation élevée de pics due à l'effet de résonance, seules les bandes spécifiques du $\text{PQP}^{\bullet+}$ sont attendues sur le spectre obtenu. Ainsi, les pics observés à 1614 cm^{-1} , 1329 cm^{-1} et 1237 cm^{-1} sont attribués au radical cation. Cette attribution est parfaitement en accord avec le comportement observé tout au long de l'évolution de l'échantillon, à la fois en spectroscopie d'absorption UV-visible et en spectroscopie Raman hors résonance.

En effet, la spectroscopie UV-visible a révélé que la première étape d'évolution après mélange est constituée de la formation du radical cation, et les spectres FT-Raman enregistrés dans la même période laissent apparaître la présence des pics à 1614 cm^{-1} , 1530 cm^{-1} , 1332 cm^{-1} et 1239 cm^{-1} . Le pic à 1530 cm^{-1} est également observé sur le spectre de résonance, mais son intensité n'est pas exaltée par l'effet de résonance.

En utilisant une raie excitatrice à 532 nm , qui correspond à la bande d'absorption du complexe de transfert de charges, le spectre obtenu présente une large bande centrée à 1600 cm^{-1} ainsi que deux pics situés à 1322 cm^{-1} et 1230 cm^{-1} (Figure 7, spectre c). La bande à 1600 cm^{-1} pourrait correspondre à la superposition de deux contributions à 1588 cm^{-1} et 1604 cm^{-1} . Ainsi, ce résultat serait cohérent avec l'élargissement observé de la bande située à 1588 cm^{-1} lors de la seconde étape correspondant à la formation de la paire électron-trou. Les pics à 1322 cm^{-1} et 1230 cm^{-1} pourraient ainsi être affectés à des pics spécifiques caractéristiques du complexe de transfert de charges étant donné qu'ils sont apparus sur les spectres FT-Raman en tant qu'épaulements des pics observés à 1332 cm^{-1} et 1239 cm^{-1} . En outre, il peut être intéressant de comparer les résultats actuels avec les données précédemment observées dans le cas du trans-stilbene [23], molécule pour laquelle le mécanisme de formation de la paire électron-trou à partir du radical cation peut être inversé en excitant l'échantillon au maximum d'absorption du complexe de transfert de charge. Par conséquent, dans le cas présent, l'excitation de l'échantillon à 532 nm pourrait amener à une partielle reformation du radical cation. Ainsi, la présence d'une large bande dans la région $1600 - 1620\text{ cm}^{-1}$ pourrait également inclure une contribution du radical cation reformé lors de l'excitation. Cette espèce transitoire est en effet attendue autour de 1614 cm^{-1} , d'après le spectre de résonance Raman présenté précédemment.

Ainsi, contrairement à ce qui a été observé pour d'autres molécules de la même famille (biphényle, p-terphényle) [6, 9, 10] ou encore d'autres molécules aromatiques (naphtalène, tétracène) [16, 20], la spectroscopie FT Raman permet l'observation du radical cation. Ce résultat témoigne de la forte concentration en radicaux cations stabilisés dans le réseau de la zéolithe, et peut être associé à une cinétique de réaction très lente. Les transferts d'électrons qui se produisent lors de l'adsorption et de la diffusion du PQP dans les canaux de la HZSM-5 sont considérablement ralentis comparativement à d'autres molécules plus petites. Qui plus est, la disparition totale des pics caractéristiques du PQP neutre plusieurs mois après le mélange confirme un taux d'ionisation élevé.

c. Résonance Paramagnétique Electronique

i. En onde continue

Immédiatement après la mise en contact de la poudre de PQP avec les cristaux de HZSM-5 déshydratée, des pics faiblement résolus, superposés à un large signal isotrope, ont été détectés à $g = 2,007$ avec une largeur de bande de 12 Gauss (Figure 8).

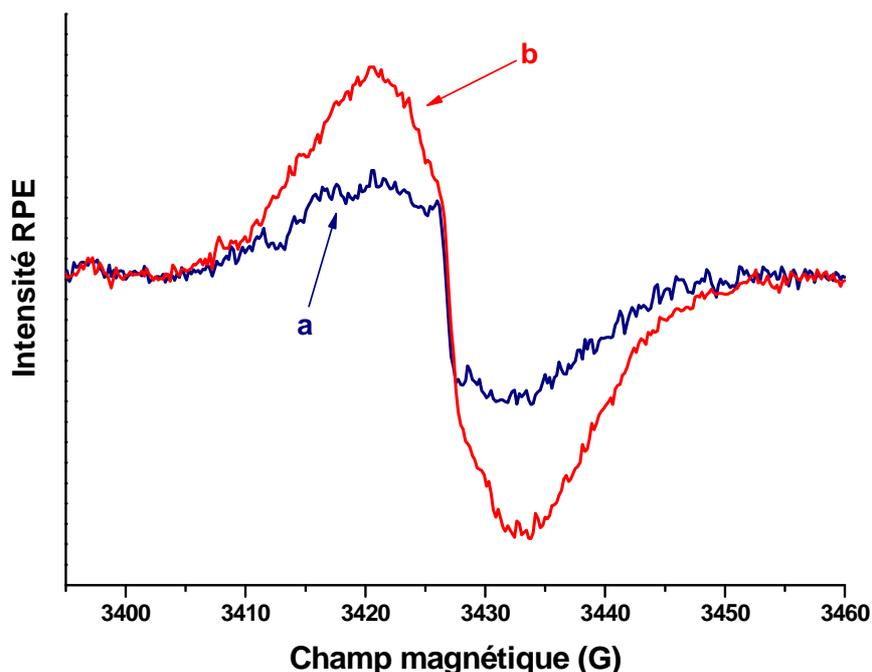


Figure 8 : Spectres RPE-CW enregistrés à température ambiante a) 1 heure et b) 1 semaine après le mélange du PQP et de la HZSM-5 déshydratée.

Ce signal est dû à la superposition du signal structuré du radical cation avec celui de l'électron éjecté. Le signal est en accord avec les données expérimentales rapportées ci-dessus, issues des spectroscopies d'absorption UV-visible par réflexion diffuse et Raman. Ces dernières ont en effet montré la formation spontanée du $\text{PQP}^{\bullet+}$. La concentration totale de spins augmente graduellement avec le temps et atteint un plateau après environ trois mois, tout en restant stable pendant plus d'un an. Après quatre mois, le signal structuré n'est plus détecté, et seulement un signal intense isotrope de 7 Gauss centré à $g = 2,007$ est observé.

Celui-ci est associé aux électrons non appariés des paires électron-trou formées, selon les observations effectuées grâce à la technique RPE continue lors de précédentes études d'adsorption de l'anthracène, du biphenyl et du t-stilbene. Après deux ans, le signal non résolu est encore observé, mais avec une intensité moindre.

ii. RPE Impulsionnelle

De manière à révéler l'environnement structural des électrons non appariés lors des états de charges séparées, nous avons utilisé la technique de spectroscopie RPE pulsée, à température ambiante, avec $g = 2$, six mois après le mélange du PQP et de la HZSM-5 (Figure 9). La 2D-HYperfine Sublevel CORrelation spectroscopy (2D-HYSCORE) permet une attribution appropriée des différents couplages électron-noyaux avec un très grand nombre de noyaux possédant un spin nucléaire.

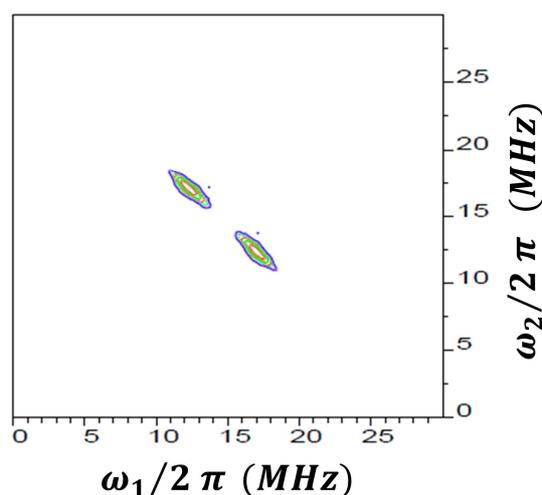


Figure 9 : Spectre 2D-HYSCORE enregisté à température ambiante, 6 mois après le mélange du PQP avec la HZSM-5 déshydratée.

Le spectre 2D-HYSCORE affiche uniquement une paire de massifs symétriques correspondant à la fréquence nucléaire du proton ^1H , avec un couplage maximal de 8 MHz. A ce moment de l'adsorption, $\text{PQP@HZSM-5}^{\bullet+\bullet-}$ représente l'espèce majoritairement présente, et le radical cation $\text{PQP}^{\bullet+}$ n'est pas détecté. Ainsi, le couplage observé proviendrait des électrons non appariés issus des paires électron-trou formées dans les canaux.

2) Adsorption et photo-ionisation de PQP dans une zéolithe NaZSM-5

Un nouvel échantillon est préparé dans les mêmes conditions que précédemment, à savoir avec les mêmes quantités pesées de PQP solide (une molécule par unité cellulaire) et de zéolithe ZSM-5 préalablement déshydratée. La différence entre les deux échantillons repose sur la nature du cation compensateur de charge, ici le sodium Na^+ . Le mélange des deux poudres n'induit aucun changement de coloration. Les processus d'adsorption et de diffusion ont été suivis pendant plusieurs mois par le biais de la spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse et de la spectroscopie Raman. Cette étude va nous permettre de comparer les résultats obtenus suivant que l'ionisation du PQP soit spontanée ou photo-induite.

a. Caractérisation de l'échantillon

Les spectres UV-visible enregistrés tout au long du processus de diffusion montrent l'apparition d'une large bande dans l'UV, vers 250-350 nm, et dont l'évolution se fait très lentement. Le développement spectral semble complet après huit mois sans ionisation du PQP dans la NaZSM-5.

De plus, tous les spectres Raman du PQP adsorbé dans les pores de la NaZSM-5, enregistrés un an après mélange avec des raies excitatrices à 473 nm, 532 nm et 1064 nm, présentent des pics similaires, à la fois en termes de nombres d'onde et d'intensités relatives, caractéristiques de la molécule de PQP neutre.

Enfin, les analyses RPE effectuées sur l'échantillon stabilisé n'ont pas permis de détecter le moindre signal.

Par conséquent, toutes ces techniques complémentaires montrent que l'adsorption du PQP dans la NaZSM-5 a lieu, sans que la moindre ionisation spontanée ne se produise.

Le mécanisme réactionnel peut donc être représenté par l'équation :



où PQP@NaZSM-5 correspond à la molécule neutre de PQP adsorbée dans les canaux de la zéolithe non acide NaZSM-5.

b. Photo-irradiation de l'échantillon

i. Absorption UV-visible par réflexion diffuse

Pour induire une séparation de charges, l'échantillon a été irradié à une longueur d'onde de 300 nm, ce qui correspond au massif d'absorption du PQP dans la NaZSM-5, situé entre 250 nm et 350 nm. Les spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés à température ambiante en fonction du temps, après irradiation de 15 secondes, et dans la gamme spectrale 200 – 800 nm sont présentés sur la figure 10 ci-dessous.

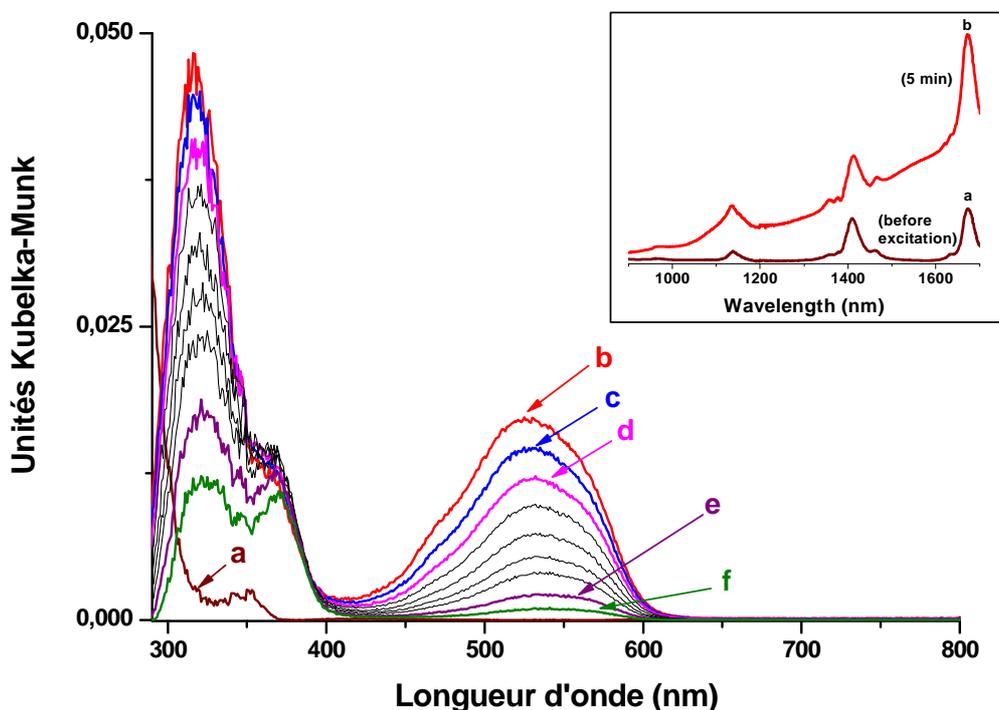


Figure 10 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après photo-excitation laser du PQP@NaZSM-5 (300 nm, 15 s, 30 mJ.cm⁻²), en fonction du temps ; a) avant irradiation, b) 5 minutes après irradiation, c) 10 minutes, d) 15 minutes, e) 8 heures, f) 25 heures.

Cinq minutes après la photo-excitation, le spectre montre une large bande dans la région du visible, centrée à 530 nm ainsi que deux nouvelles absorptions dans le proche infrarouge à environ 1140 nm et entre 1450 nm et 1800 nm. Aucune nouvelle bande d'absorption n'a été observée lorsque la zéolithe NaZSM-5 préalablement déshydratée est irradiée seule dans les mêmes conditions. La bande centrée à 530 nm est similaire à celle observée précédemment après ionisation spontanée du PQP adsorbé dans la HZSM-5.

Par analogie avec cette expérience, cette bande est attribuée à un complexe de transfert de charges issu de la formation d'une paire électron-trou survenue après l'ionisation photo-induite du PQP et le transfert d'électrons qui en découle. Toutefois, l'examen de cette bande immédiatement après photo-irradiation montre clairement la présence d'une asymétrie et d'un épaulement centré vers 475 nm. Ce signal correspond à la formation initiale attendue du radical cation comme lors de l'ionisation spontanée. Pour démontrer la présence de deux contributions distinctes, la représentation graphique des cinétiques normalisées correspondant aux déclinés mesurés à 475 nm et 530 nm a été simulée en utilisant le modèle d'Albery, modèle qui s'applique aux systèmes hétérogènes (Figure 11). Les constantes de vitesse k résultantes (ainsi que les durées de vie associées $1/k$) à 475 nm et 530 nm sont différentes. En effet, à 475 nm, k vaut $0,045 \text{ min}^{-1}$ ($\tau = 22 \text{ min}$, $\gamma = 2,50$) tandis qu'à 530 nm, k vaut $0,022 \text{ min}^{-1}$ ($\tau = 45 \text{ min}$, $\gamma = 2,53$). Même si la faible résolution spectrale rend l'interprétation difficile, la durée de vie plus courte observée pour l'espèce absorbant à 475 nm est en accord avec le comportement accepteur d'électron du radical cation pour créer la paire électron-trou.

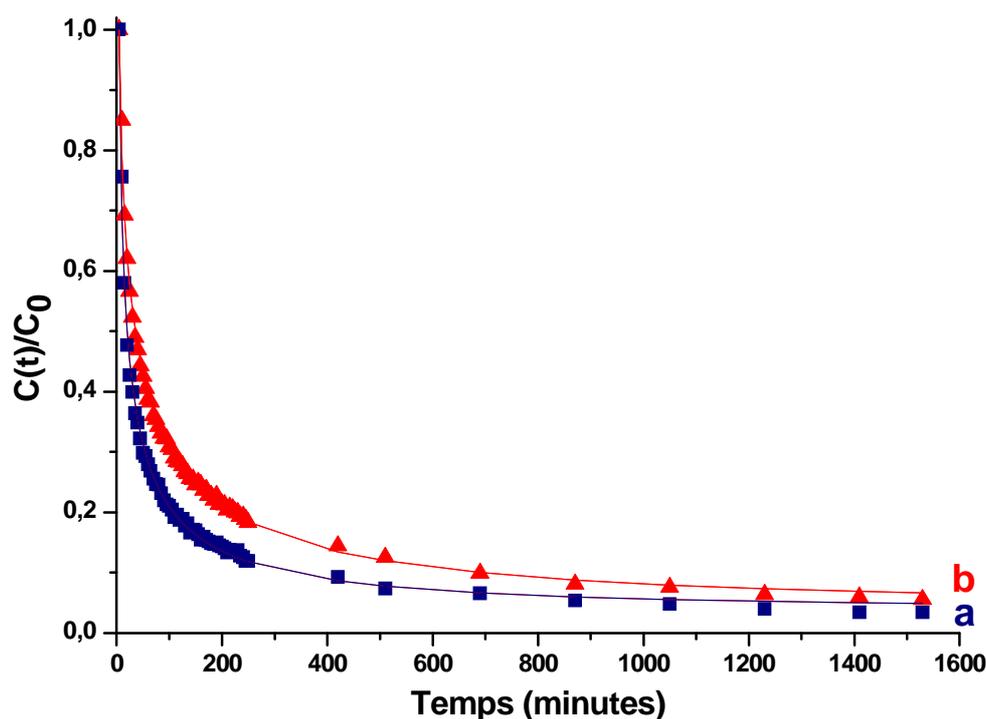


Figure 11 : Evolution temporelle des concentrations spectrales relatives du radical cation (a) $\text{PQP}^{\bullet+}@\text{NaZSM-5}^{\bullet-}$ (■) et de la paire électron/trou (b) $\text{PQP}@\text{NaZSM-5}^{\bullet+}\bullet-$ (▲) après photo-excitation à 300 nm du $\text{PQP}@\text{NaZSM-5}$. La ligne pleine représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■, ▲), simulé par le modèle d'Albery.

L'augmentation de l'intensité observée entre 1050 et 1200 nm (Figure 10, encart) peut être comparée à la bande observée après ionisation spontanée et affectée au radical cation. Il faut cependant noter la présence d'un pic à 1138 nm observable avant excitation. Celui-ci correspond probablement à la fréquence de vibration de la première transition harmonique des vibrations des groupes SiOH dans le réseau de la zéolithe, qui ne peut être éliminée en utilisant la zéolithe pure comme référence. Malgré cette contribution parasite, la décroissance de l'intensité de la bande située à 1135 nm a été simulée et la constante de vitesse correspondante vaut $k = 0,035 \text{ min}^{-1}$ ($\tau = 28 \text{ min}$). Cette valeur est proche de celle obtenue à 475 nm. Ce résultat montre que les deux bandes ont évolué de façon similaire et confirme qu'elles appartiennent à la même espèce, à savoir le radical cation $\text{PQP}^{\bullet+}$.

La photo-excitation de l'échantillon induit également la formation d'une très large bande répartie sur plus de 300 nm, située après 1300 nm. Ce comportement est également analogue à la signature spectrale rapportée dans la HZSM-5. Ainsi, sur la base des données obtenues dans la zéolithe acide HZSM-5 après ionisation spontanée du PQP, mais aussi sur les spectres enregistrés après ionisation du t-stilbene dans les zéolithes ZSM-5 et BEA [17, 19], nous avons attribué cette très large bande à la signature spectrale des électrons piégés.

Enfin, une augmentation significative de l'intensité est observée à 320 nm lors de l'excitation. Cette bande est visible à la position prévue pour la molécule neutre et peut ainsi inclure la contribution du PQP [24, 25] impliqué dans le complexe de transfert de charges, superposée à une plus faible contribution du radical cation et de la molécule non ionisée. Aucune autre expérience n'a été réalisée pour confirmer cette hypothèse, mais l'évolution simultanée de la bande à 320 nm avec celle à 530 nm a déjà été observée tout au long de l'ionisation spontanée du PQP dans la HZSM-5.

ii. Spectroscopie d'absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse

Pour mettre clairement en évidence la formation du radical cation, nous avons choisi d'utiliser la spectroscopie UV-visible par réflexion diffuse résolue en temps pour sonder les espèces transitoires sur des intervalles de temps allant de quelques microsecondes à la milliseconde.

La figure 12 montre le spectre reconstruit correspondant à différents temps après impulsion laser à 300 nm.

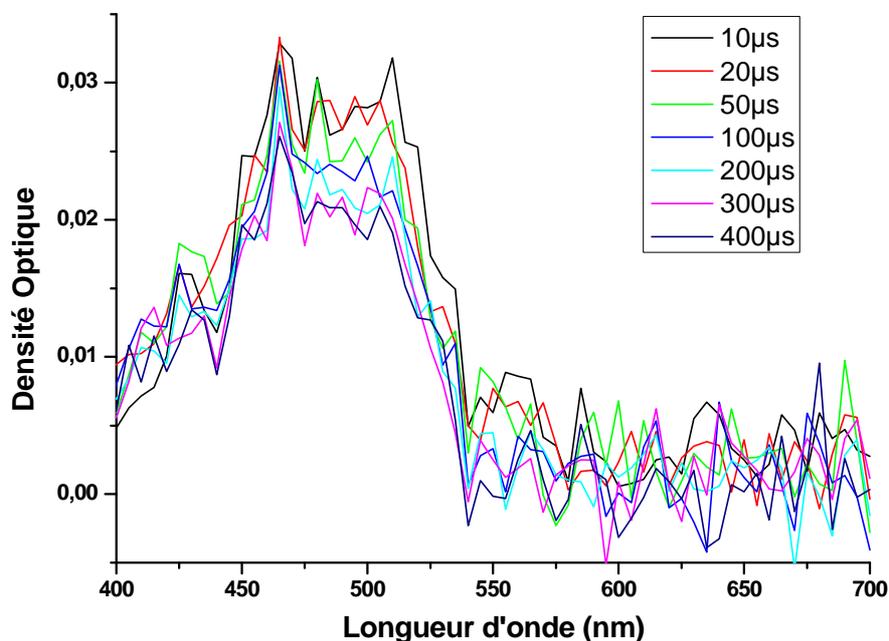


Figure 12 : Spectres d'absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse collectés à différents temps, de 10 µs à 400 µs après photo-excitation laser à 300 nm du PQP@NaZSM-5.

Ces spectres présentent une bande entre 420 nm et 540 nm, avec deux grands pics à 475 nm et 505 nm attribués au $\text{PQP}^{\bullet+}$ par analogie avec le spectre obtenu précédemment dans la HZSM-5 et avec les données de la littérature [11-14]. Malgré tout, aucune preuve spectrale de l'électron éjecté n'est observée.

L'évolution cinétique correspondant au déclin du radical cation mesurée à 505 nm est présentée sur la figure 13. Le déclin est tracé en utilisant le modèle d'Albéry. La constante de vitesse k calculée du $\text{PQP}^{\bullet+}$ vaut $3,76 \cdot 10^{-2} \mu\text{s}^{-1}$ ($\tau = 27 \mu\text{s}$). Par ailleurs, il est intéressant de noter que la densité spectrale du $\text{PQP}^{\bullet+}$ diminue très lentement après 400 µs et a tendance à atteindre un plateau.

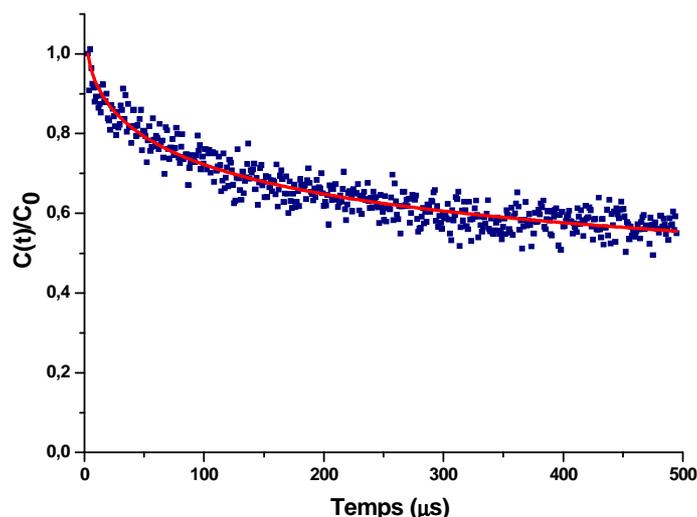


Figure 13 : Suivi cinétique normalisé du déclin du $PQP^{\bullet+}@Na-ZSM-5^{\bullet-}$ enregistré à 505 nm après excitation laser à 300 nm. La ligne pleine représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d’Albery.

Selon le modèle d’Albery, environ 40% des espèces radicalaires sont supposées ne pas se recombinaison directement, sur l’échelle de temps étudiée. Par conséquent, la durée de vie du $PQP^{\bullet+}$ est probablement assez longue pour permettre le transfert de trou et pour induire la formation de paires électron-trou stabilisées. Cependant, le transfert de trous ne peut être visualisé par spectroscopie résolue en temps.

iii. Mécanismes de formation des espèces transitoires

D’après les données obtenues en utilisant à la fois les spectroscopies d’absorption UV-visible classique et résolue en temps, le mécanisme de réaction après photo-excitation peut être résumé par la séquence réactionnelle suivante :

- (a) Ionisation photo-induite et formation du radical cation :



- (b) Recombinaison géminée partielle comme observé par absorption UV-visible résolue en temps



(c) Transferts d'électrons issus des radicaux cations restants et formation de paires électron-trou (complexe de transfert de charges)



(d) Recombinaison de la paire électron-trou et retour à une molécule neutre adsorbée dans un environnement neutre



Nous pouvons donc constater que ce mécanisme est identique à celui observé lors de l'ionisation spontanée du PQP adsorbé dans la zéolithe HZSM-5.

iv. Résonance Paramagnétique Electronique

L'irradiation de la zéolithe NaZSM-5 seule à 300 nm n'entraîne aucun signal RPE. En revanche, un signal RPE est détecté à température ambiante après la photo-excitation du PQP adsorbé dans la NaZSM-5. Le spectre RPE-CW enregistré 15 minutes après l'irradiation montre un étroit signal RPE de 5 Gauss et centré à $g = 2,006$ (Figure 14). Ce signal, qui correspond à la concentration totale de spins, décroît lentement au cours des premières heures qui suivent l'excitation laser de l'échantillon, avant d'atteindre un plateau après environ 36 heures.

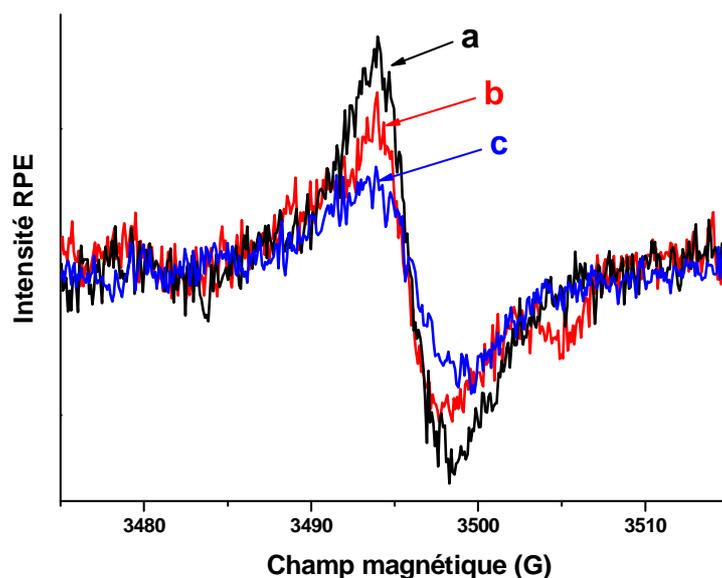


Figure 14 : Spectres RPE-CW enregistrés à température ambiante a) 10 min; b) 24 h; et c) 36 h après l'irradiation du PQP@NaZSM-5 à 300 nm.

Un signal RPE résiduel est encore observé après 10 jours, à température ambiante. Comme aucun signal structuré n'a pu être observé sur le spectre RPE, le signal est supposé inclure principalement la contribution de la paire électron-trou.

Cependant, la présence éventuelle de radicaux cations restants rend difficile la distinction entre les contributions des paires radical/électron et celles des paires électron-trou, tout au long du processus réactionnel de formation des paires électron-trou et recombinaison.

c. Conclusion

Ainsi, à partir des expériences effectuées sur des échelles de temps allant de quelques microsecondes à quelques mois, il apparaît clairement que le radical cation $\text{PQP}^{\bullet+}$ est l'espèce transitoire formée initialement, lors de l'éjection rapide et photo-induite des électrons. Par la suite, une partie de ces radicaux se recombine directement, mais il reste une quantité suffisante afin de permettre le transfert de trous et la formation de paires électron-trou (complexes de transfert de charges). Cependant, le transfert de trous est trop lent pour être observé par le biais de la spectroscopie résolue en temps (nanoseconde) mais trop rapide pour être détecté par la spectroscopie UV-visible conventionnelle.

3) Conclusion générale

Dans les mêmes conditions de réaction, le mélange du PQP solide avec la HZSM-5 induit un lent processus d'ionisation spontanée, tandis que le mélange du PQP solide avec la NaZSM-5 entraîne l'adsorption de la molécule intacte et nécessite une photo-excitation laser pour obtenir une ionisation. Cependant, les données expérimentales enregistrées après ionisation du PQP dans la HZSM-5 et la NaZSM-5 mettent en évidence un comportement proche avec des mécanismes réactionnels similaires.

Ainsi, en utilisant la spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse, nous pouvons observer une parfaite analogie entre les caractéristiques spectrales obtenues après ionisation spontanée et photo-induite. En effet, dans les deux cas, la formation première du radical cation est nécessaire pour provoquer les transferts ultérieurs d'électrons.

Cette formation est démontrée non seulement par l'apparition des bandes à 475 nm et 505 nm, déjà signalées en solution, mais aussi par l'observation d'une bande plus large incluant deux contributions dans le proche infrarouge à 990 nm et 1150 nm. Les deux systèmes évoluent progressivement de manière identique vers la formation de paires électron-trou stables associées à un complexe de transfert de charges essentiellement caractérisé par un massif dans le domaine du visible à 530 nm.

La formation de tels états de charges séparées tout au long du processus d'adsorption est parfaitement confirmée par la présence d'un signal intense en RPE qui se développe en parallèle des bandes en UV-visible. De plus, grâce à la spectroscopie de résonance Raman qui exalte les intensités de certaines bandes, les spectres obtenus par l'utilisation de différentes raies excitatrices complémentaires permettent l'identification des caractéristiques spectrales du radical cation et du complexe de transfert de charges qui apparaissent successivement dans le temps. La disparition totale des pics caractéristiques du PQP neutre plusieurs mois après le mélange avec HZSM-5 démontre un taux d'ionisation très élevé. Qui plus est, quel que soit le procédé d'ionisation – spontanée ou photo-induite – il convient de noter que les états de charges séparées stabilisés durant des mois (spontanée) ou plusieurs jours (photo) finissent par se recombiner pour donner de nouveau la molécule neutre adsorbée dans un environnement neutre. La présence des caractéristiques spectrales du PQP neutre isolé sur les spectres Raman après plusieurs mois, ou années dans le cas de l'ionisation spontanée, sont des preuves de la recombinaison de charges à terme.

Néanmoins, même si les mécanismes sont identiques, les cinétiques de réaction correspondant à la formation des espèces transitoires dépendent de façon spectaculaire du type de processus induisant l'ionisation. L'ionisation spontanée est associée au processus d'adsorption et est étroitement corrélée à la diffusion des molécules. Par conséquent, ce mécanisme est très lent en raison de la taille de la molécule de PQP, et permet la stabilisation des radicaux cations créés avec un haut rendement et sur des temps très longs, contrairement à ce qui a pu être observé avec des molécules de dimensions plus faibles et pour lesquelles les paires électrons-trous se forment plus rapidement.

Références

- [1] J. Li, N. Sun, Z. X. Guo, C. Li, Y. Li, L. Dai, D. Zhu, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 11509-11514.
- [2] C. T. Hsiao, S. Y. Lu, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 6766-6772.
- [3] Kiess, H. Ed. *Conjugated Conducting Polymers* ; Springer-Verlag: Berlin, 1992.
- [4] Greenham, N.C.; Friend, R.H., *Solid State Physics: Advances in Research and Applications*; Ehrenreich, H., Spaepen, F., Eds; Academic Press: san Diego, 1995 ; vol 49, pp 1-149.
- [5] E. J. Gallegos, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 1647-1651.
- [6] A. Moissette, H. Vezin, I. Gener, J. Patarin, C. Bremard, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 1241-1244.
- [7] I. Gener, A. Moissette, C. Brémard, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 3732-3738.
- [8] I. Gener, A. Moissette, C. Brémard, *Chem. Commun.* (2000) 1563–1564.
- [9] F. Belhadj, A. Moissette, C. Bremard, M. Hureau, Z. Derriche, *ChemPhysChem* 12 (2011) 1378-1388.
- [10] A. Moissette, F. Belhadj, C. Brémard, H. Vezin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 11022-11032.
- [11] R. K. Khanna, Y. M. Jiang, D. Creed, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 5451-5453.
- [12] R. K. Khanna, Y. M. Jiang, B. Srinivas, C. B. Smithhart, D. L. Wertz, *Chem. Mater.* 5 (1993) 1792-1798.
- [13] M. Banerjee, R. Shukla, R. Rathore, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 1780-1786.
- [14] M. Banerjee, S. V. Lindeman, R. Rathore, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 8070-8071.
- [15] M. Sun, Y. Ding, H. Xu, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 13266-13270.
- [16] S. Marquis, A. Moissette, M. Hureau, H. Vezin, C. Bremard, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 17346–17356.
- [17] M. Hureau, A. Moissette, H. Vezin, C. Bremard, M. Orio, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 1812-1825.
- [18] H. Vezin, A. Moissette, M. Hureau, C. Bremard, *ChemPhysChem* 7 (2006) 2474-2477.
- [19] R. F. Lobo, A. Moissette, M. Hureau, S. Carré, H. Vezin, A. Legrand, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 14480–14490.
- [20] A. Moissette, H. Vezin, I. Gener, C. Brémard, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 8935-8945.
- [21] K. Honda, Y. Furukawa, K. Furuya, H. Torii, M. Tasumi, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 3587-3592.

- [22] H. Ohtsuka, Y. Furukawa, M. Tasumi, *Spectrochimica Acta* 49A (1993) 731-737.
- [23] A. Moissette, C. Bremard, M. Hureau, H. Vezin, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 2310-2317.
- [24] K. Maruo, Y. Wada, S. Yanagida, *Bull. Chem.Soc. Jpn.* 65 (1992) 3439-3449.
- [25] S. Matsuoka, H. Fujii, T. Yamada, C. Pac, A. Ishida, S. Takamuku, M. Kusaba, N. Nakashima, S. Yanagida, K. Hashimoto, T. Sakata, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 5802-5808.

CHAPITRE IV

CHAPITRE IV : ETUDE DE COUPLES DONNEUR-ACCEPTEUR D'ELECTRONS DANS LES ZEOLITHES ; CAS DU DICYANOETHYLENE ET DU DICYANOBENZENE145

I. ETUDE DE LA MOLECULE DONNEUSE D'ELECTRONS PTP ADSORBEE DANS LA ZSM-5 ET LA SILICALITE-1 146

1) Modélisation des sites d'absorption.....	147
2) Absorption UV-visible par réflexion diffuse.....	148
a. Suivi de l'adsorption.....	148
b. Photo-excitation des échantillons.....	149
3) Spectroscopie de diffusion Raman.....	154
4) Discussion.....	155

II. ETUDE DU SYSTEME DONNEUR/ACCEPTEUR PTP/DCE..... 157

1) Etude de la molécule de DCE.....	157
2) Etude du couple PTP-DCE.....	159
a. Adsorption du couple donneur/accepteur : PTP-DCE dans les zéolithes non acides de type silicalite-1 et NaZSM-5.....	159
b. Photo-excitation du couple donneur/accepteur : PTP-DCE dans les zéolithes non acides de type silicalite-1 et NaZSM-5.....	161
i. Silicalite-1.....	161
ii. PTP-DCE@NaZSM-5.....	162

III. ETUDE DU SYSTEME DONNEUR/ACCEPTEUR PTP/DCB 165

1) Etude de la molécule de DCB.....	165
2) Etude du couple PTP-DCB.....	168
a. Adsorption du couple donneur/accepteur : PTP-DCB dans les zéolithes non acides de type silicalite-1 et MZSM-5 (M = Na ⁺ et Cs ⁺).....	168

b. Photo-excitation du couple donneur/accepteur (PTP-DCB) dans les zéolites non acides de type silicalite-1 et MZSM-5 (M = Na ⁺ et Cs ⁺).....	171
i. Silicalite-1	171
ii. PTP-DCB@NaZSM-5	173
iii. PTP-DCB@CsZSM-5	185
c. Adsorption du couple donneur/accepteur : PTP-DCB dans la zéolithe acide de type HZSM-5.....	189
IV. DISCUSSION	194
1) Mécanismes réactionnels de recombinaison	194
2) Cinétique de recombinaison	197
3) Théorie de Marcus : terme pré-exponentiel.....	199
4) Théorie de Marcus : énergie d'activation	201
V. CONCLUSION	203

Chapitre IV : Etude de couples donneur-accepteur d'électrons dans les zéolithes ; cas du dicyanoéthylène et du dicyanobenzène

Ce chapitre décrit l'étude de deux couples donneur/accepteur d'électrons adsorbés dans des zéolithes de type ZSM-5. Le but de l'insertion d'une seconde molécule, acceptrice d'électrons, est de favoriser le transfert vers l'extérieur des électrons célibataires issus de l'ionisation de la molécule donneuse. Ces électrons pourraient alors être récupérés plus facilement par des nanoparticules de TiO_2 , situées en bouche de pores. La molécule acceptrice représente donc un relais entre la molécule aux propriétés chromophores et le TiO_2 (Figure 1).

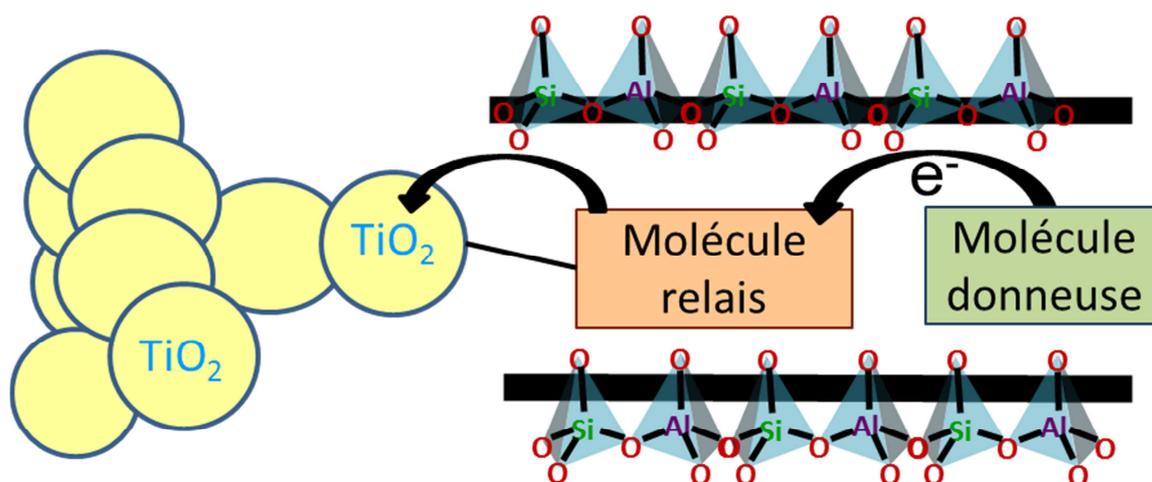


Figure 1 : Représentation schématique du système idéal comportant une molécule chromophore et une molécule relais toutes deux adsorbées dans les canaux d'une zéolithe, et des nanoparticules de TiO_2 situées en bouche de pores.

Au vu de la cinétique plutôt lente observée dans le cas de la molécule de para-terphényl adsorbée dans une ZSM-5 (cf chapitre III), nous avons préféré sélectionner une molécule donneuse d'électrons appartenant à la même famille (poly(p-phénylène)) mais possédant une longueur de chaîne plus faible : le para-terphényl (noté PTP). Cette molécule a déjà fait l'objet d'études au sein du laboratoire [1, 2].

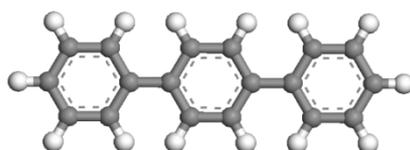


Figure 2 : Représentation schématique du para-terphényl.

Concernant la molécule acceptrice d'électrons, nous avons dans un premier temps sélectionné deux molécules organiques connues dans la littérature comme étant de bons accepteurs d'électrons [3, 4]. Il s'agit du dicyanoéthylène (noté DCE, Figure 3a) et du dicyanobenzène (noté DCB, Figure 3b). Ces deux molécules possèdent en effet deux groupes cyano qui leur permettent d'attirer les électrons par effet mésomère attracteur ($-M$). En utilisant ces molécules, nous espérons favoriser la capture des électrons éjectés lors de l'ionisation du PTP, ce qui devrait conduire à un ralentissement de la cinétique de recombinaison du PTP, mais aussi faciliter un transfert progressif des électrons vers le TiO_2 externe.



Figure 3 : Représentation schématique (a) du dicyanoéthylène ; (b) du dicyanobenzène.

Ainsi, dans une première partie, ce chapitre détaille l'étude du PTP adsorbé seul dans les ZSM-5 afin de présenter les différents mécanismes réactionnels qui s'y produisent. Ensuite, dans une deuxième et troisième parties, sont détaillés les résultats obtenus par différentes techniques spectroscopiques lors de l'adsorption puis de la photo-excitation des couples PTP-DCE et PTP-DCB, adsorbés dans les mêmes zéolithes.

I. Etude de la molécule donneuse d'électrons PTP adsorbée dans la ZSM-5 et la silicalite-1

Dans un premier temps, nous avons donc étudié le système PTP/silicalite et PTP/MZSM-5 (avec $M = \text{Na}^+, \text{Cs}^+$) en l'absence de molécule acceptrice d'électrons.

La quantité introduite de PTP correspond à 0,5 molécule / maille cristallographique et le rapport Si/Al choisi pour les zéolithes est de 13,5. Après mise en contact sous argon du PTP avec la structure hôte déshydratée, le processus d'adsorption a été suivi par différentes techniques spectroscopiques complémentaires et modélisé par la méthode Monte Carlo.

1) Modélisation des sites d'absorption

La simulation de l'adsorption du PTP dans une zéolithe NaZSM-5 a été réalisée par des simulations de Monte-Carlo (Figure 4). Durant l'adsorption, le réseau de la zéolithe est considéré comme fixe. De même, la structure de la molécule de PTP est rigide. Nous avons réalisé l'adsorption pour un taux de chargement d'une molécule pour deux mailles élémentaires de la zéolithe (conditions identiques à celles utilisées expérimentalement). Le calcul est suivi d'une étape de minimalisation d'énergie de manière à ajuster la position de la molécule au sein du réseau poreux.



Figure 4 : Représentation du site d'absorption du PTP dans une zéolithe NaZSM-5.

Sur la figure, le jaune correspond aux atomes de silicium, le rouge aux atomes d'oxygène et le rose aux atomes d'aluminium. Les sphères violettes représentent quant à elles les cations compensateurs de charge, à savoir le sodium Na^+ . Les calculs de modélisation moléculaire démontrent l'adsorption en l'état du PTP dans le réseau poreux et indiquent que la molécule s'adsorbe préférentiellement dans les canaux droits, à proximité des cations compensateurs de charge. Dans la silicalite-1, les calculs de modélisation moléculaire conduisent également à une molécule adsorbée dans le canal droit.

2) Absorption UV-visible par réflexion diffuse

a. Suivi de l'adsorption

Les zéolithes de type MFI (silicalite-1, ZSM-5) sont des solides pulvérulents de couleur blanche. Après le mélange, sous argon, du PTP broyé avec les zéolithes préalablement déshydratées à 450°C, un suivi par spectroscopie UV-visible par réflexion diffuse est effectué en continu durant les premières heures, puis régulièrement pendant plusieurs mois. Ce suivi a permis de montrer l'adsorption progressive du PTP au sein du volume poreux de la zéolithe (Figure 5). En effet, sur les différents spectres obtenus, nous pouvons observer la présence d'une large bande centrée à 300 nm, d'intensité grandissante. Celle-ci est caractéristique du PTP neutre. L'évolution des spectres d'absorption UV-visible a montré que les molécules de PTP étaient incorporées dans le réseau de la silicalite-1 au bout de quelques semaines et de plusieurs mois dans les zéolithes NaZSM-5 et CsZSM-5.

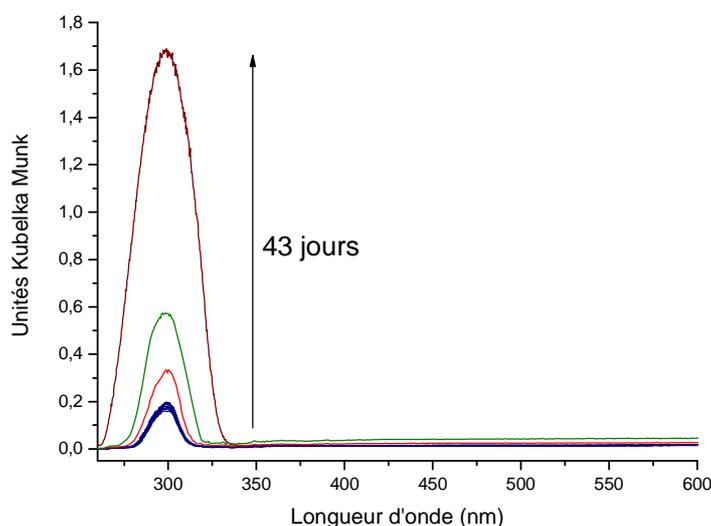


Figure 5 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après mise en contact du PTP et de la zéolithe NaZSM-5.

En dehors du suivi de l'adsorption, les échantillons ont été maintenus plusieurs mois à 40°C et à l'abri de la lumière afin de pouvoir procéder à l'irradiation de molécules totalement adsorbées au sein du réseau poreux. Aucun changement de coloration n'a été observé durant ce laps de temps.

b. Photo-excitation des échantillons

Les composés ainsi obtenus ont été photo-excités à 300 nm, longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption du PTP, à l'aide d'une lampe d'irradiation.

Après photo-irradiation du PTP adsorbé dans la silicalite-1, aucun signal n'a pu être détecté par l'utilisation des techniques spectroscopiques conventionnelles, ce qui témoigne de l'absence d'espèces transitoires durables dans cet environnement sans atome d'aluminium ni cation compensateur de charge. La mise en évidence de telles espèces nécessite l'utilisation de techniques spectroscopiques résolues en temps. Au contraire, l'irradiation du PTP incorporé dans les zéolithes NaZSM-5 et CsZSM-5 entraîne une coloration légèrement verte de l'échantillon qui évolue vers le rose avec le temps. Les spectres d'absorption UV-visible enregistrés en fonction du temps après photo-excitation dans NaZSM-5 et sur la gamme spectrale 250– 600 nm, sont présentés sur la figure 6 ci-dessous.

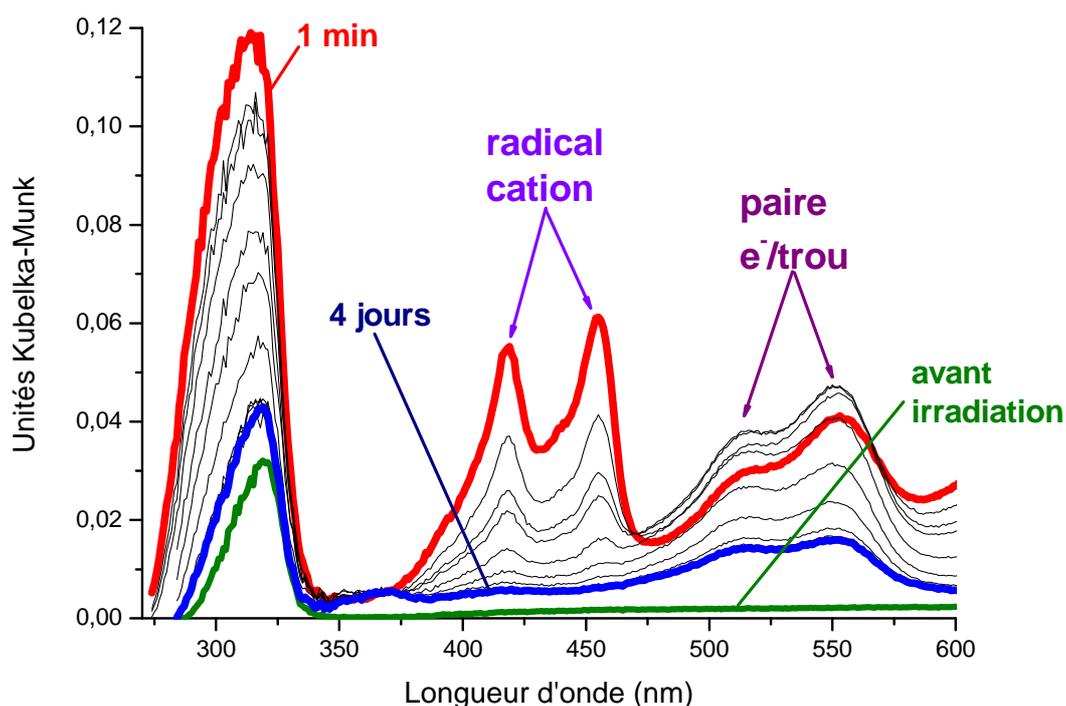


Figure 6 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après photo-excitation du PTP@NaZSM-5 (Si/Al = 13,5) à 300 nm à l'aide d'une lampe à irradiation : (vert) avant photo-excitation ; (rouge) 1 min après photo-excitation ; (bleu) 4 jours après.

Aussitôt après l'irradiation de l'échantillon, de nouvelles bandes d'absorption sont observées à 418 nm, 455 nm, 514 nm et 551 nm.

Après traitement de ces données par l'approche SIMPLISMA, deux spectres correspondant chacun à une espèce pure ont été extraits et attribués respectivement à la forme radicalaire $PTP^{\bullet+}$ et à un complexe de transfert de charge lié à la formation d'une paire électron-trou selon un processus identique à celui décrit dans la chapitre précédent.

Ainsi, les bandes à 418 nm et 455 nm sont attribuées au radical cation dont l'équation de formation est :



alors que les bandes à 514 nm et 551 nm correspondent au complexe de transfert de charges, lié à la formation de la paire électron-trou selon l'équation :



Il est bon de noter que lors des premières minutes (36 min), la contribution de la paire électron-trou croît légèrement. Cependant nous ne discernons pas réellement de point isobestique, ce qui montre bien un phénomène de compétition entre les deux mécanismes de recombinaison du radical cation.

Lorsque le PTP est adsorbé dans la zéolithe CsZSM-5, les caractéristiques spectrales du radical cation sont détectées en quantités infimes ; seules celles de la paire électron-trou sont correctement observées (Figure 7).

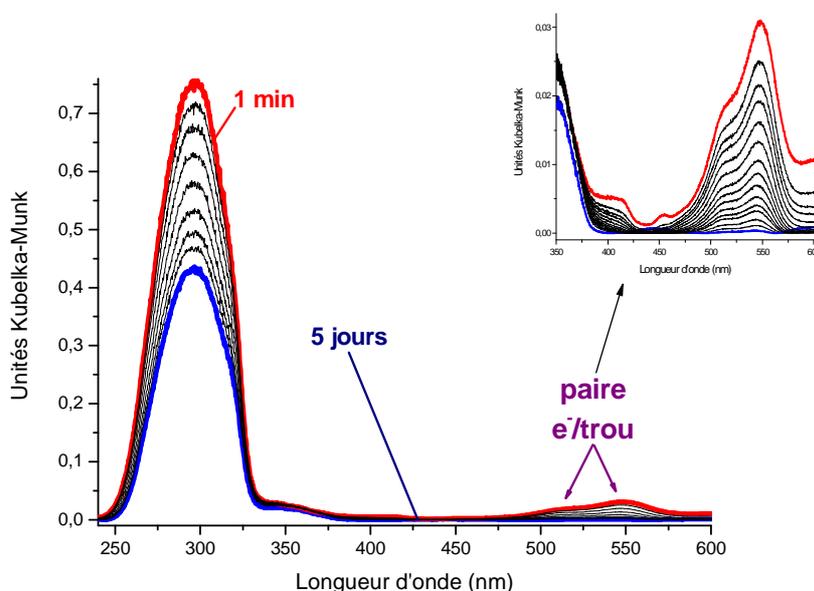


Figure 7 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après photo-excitation du $PTP@CsZSM-5$ ($Si/Al = 13,5$) à 300 nm à l'aide d'une lampe à irradiation : (rouge) 1 min après photo-excitation ; (bleu) 5 jours après.

Les cinétiques de déclin de ces espèces, simulées par le modèle d'Albery [5] sont présentées sur les figures 8 et 9, respectivement pour la NaZSM-5 et la CsZSM-5. Même s'il existe divers modèles pour simuler la réaction de recombinaison de types fractal ou dispersif [6, 7], nous avons choisi d'utiliser le modèle dispersif développé par Albery qui utilise une distribution gaussienne des valeurs des constantes de vitesse (cf Chapitre I).

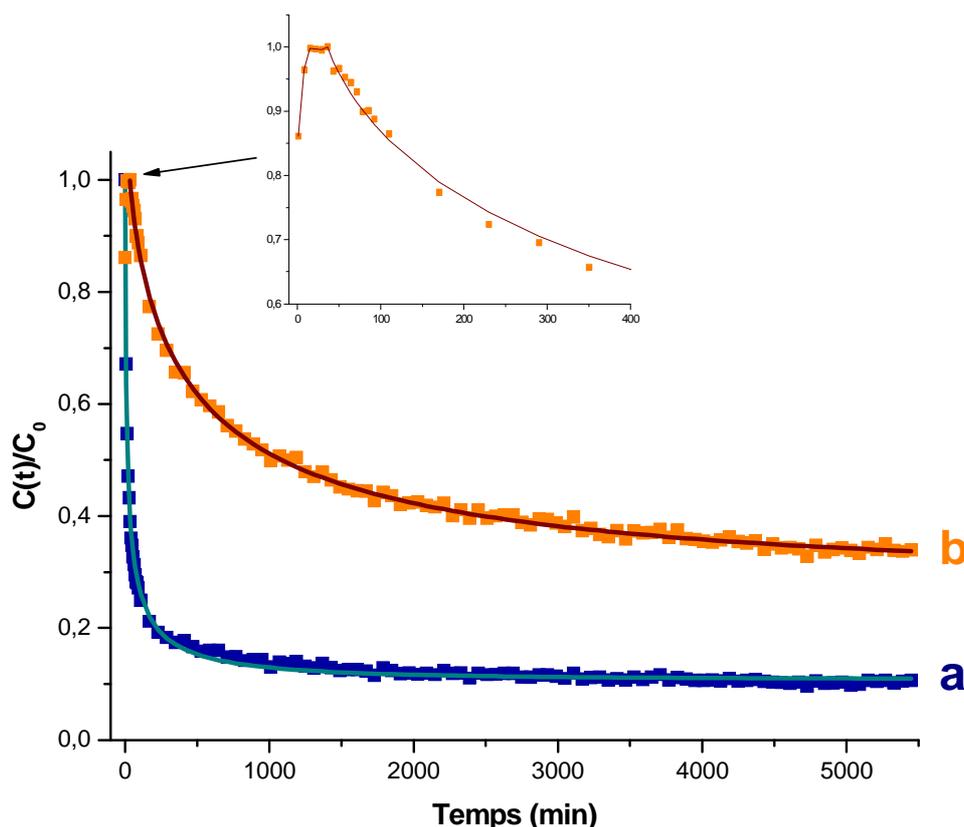


Figure 8 : Evolution temporelle des concentrations spectrales relatives du radical cation (a) $PTP^{\bullet+}@NaZSM-5^{\bullet}$ et de la paire électron/trou (b) $PTP@NaZSM-5^{\bullet+}\bullet-$ après photo-excitation à 300 nm du $PTP@NaZSM-5$ (Si/Al = 13,5). La ligne pleine (—) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d'Albery.

Le tracé de l'évolution de la concentration en fonction du temps pour la paire électron-trou a été simulé par le modèle d'Albery à partir de la 36^{ème} minute pour ne pas tenir compte de l'augmentation du signal de la paire électron-trou. Dans le cas de la zéolithe CsZSM-5, nous n'avons pas observé cette phase de croissance pour la paire électron-trou (Figure 9).

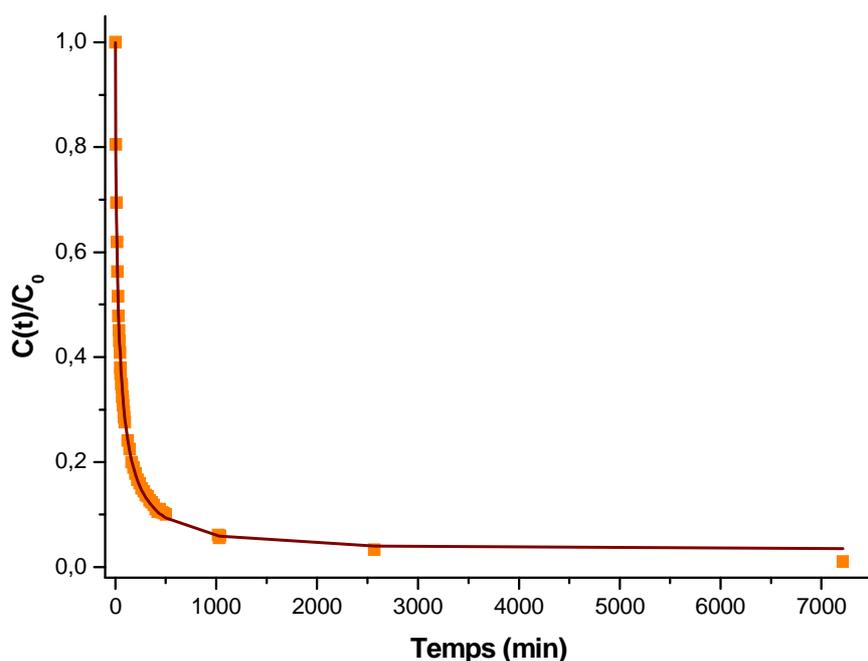


Figure 9 : Evolution temporelle de la concentration spectrale relative du complexe de transfert de charge (paire électron-trou) $PTP@CsZSM-5^{•+•-}$ après photo-excitation à 300 nm du $PTP@CsZSM-5$ (Si/Al = 13,5). La ligne pleine (—) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d'Albery.

Les valeurs des constantes de vitesse k correspondant à une bonne adéquation entre la courbe calculée et le déclin expérimental sont reportées dans le tableau 1.

Echantillon	radical cation $PTP^{•+}$			paire électron-trou $PTP@MZSM-5^{•+•-}$		
	τ (min)	γ	k (min^{-1})	τ (min)	γ	k (min^{-1})
PTP@NaZSM-5	20,70	2,846	0,04832	653,59	2,16	0,00153
PTP@CsZSM-5				42,57	2,29188	0,02349

Tableau 1 : Constantes de vitesses et durées de vie associées du radical cation et de la paire électron-trou observés après photo-ionisation du PTP adsorbé dans les zéolithes NaZSM-5 et CsZSM-5 (Si/Al = 13,5).

Pour approfondir cette étude, des calculs d'énergie d'activation ont été entrepris pour le système PTP@NaZSM-5 (la cinétique est en effet trop rapide dans le cas du CsZSM-5).

A cet effet, les cinétiques de recombinaison ont été étudiées à différentes températures, de 20°C à 40°C (293 à 313 K). Les constantes de vitesse et les durées de vie calculées pour chaque température montrent clairement une accélération du processus de recombinaison quand la température augmente. Or, selon la loi d'Arrhenius ($k = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}}$), comme la vitesse de recombinaison dépend de la température, il est possible de déterminer les énergies d'activation et les facteurs pré-exponentiels associés aux recombinaisons du radical cation et de la paire électron-trou (Figure 10).

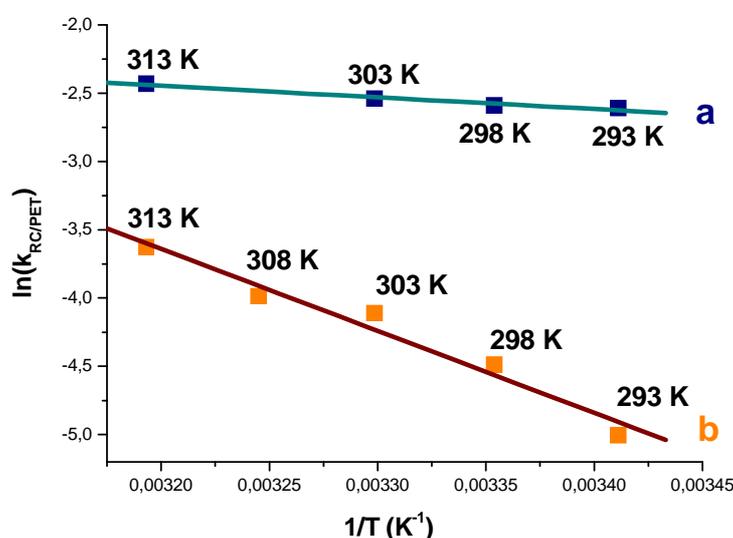


Figure 10 : Evolution des constantes de vitesse de recombinaison en fonction de $1/T$ en vue du calcul de l'énergie d'activation pour : (a) $PTP^{\bullet+}@NaZSM-5^{\bullet-}$ et (b) $PTP@NaZSM-5^{\bullet+•-}$.

Les valeurs des énergies d'activation et des facteurs pré-exponentiels sont reportées dans le tableau 2 ci-dessous et seront discutées en même temps que celles obtenues pour le système PTP-DCB.

Echantillon	radical cation $PTP^{\bullet+}$			paire électron-trou $PTP@NaZSM-5^{\bullet+•-}$		
	Pente	$\ln(A)$	E_a (eV.molécule ⁻¹)	Pente	$\ln(A)$	E_a (eV.molécule ⁻¹)
PTP@NaZSM-5	-853,83	0,28733	0,07	- 6005,2	15,58	0,52

Tableau 2 : Energies d'activation et facteurs pré-exponentiels de la recombinaison de $PTP^{\bullet+}@NaZSM-5^{\bullet-}$ et $PTP@NaZSM-5^{\bullet+•-}$.

3) Spectroscopie de diffusion Raman

Le processus de transfert d'électrons a été également suivi par spectroscopie de diffusion Raman, après photo-ionisation du PTP adsorbé dans la zéolithe NaZSM-5. Les spectres enregistrés avant excitation et pendant les six jours suivant l'irradiation de PTP@NaZSM-5 sont présentés sur la figure 11.

Le premier spectre obtenu deux minutes après excitation montre clairement que les raies intenses à 1274 cm^{-1} (v intercycle C-C) et à 773 cm^{-1} (déformation cycle), qui correspondent à la molécule de PTP adsorbée, voient leurs intensités fortement diminuer alors que de nouvelles bandes sont observées à 518 cm^{-1} , 1236 cm^{-1} , 1336 cm^{-1} , 1354 cm^{-1} , 1534 cm^{-1} , 1561 cm^{-1} et 1614 cm^{-1} . Toutes ces nouvelles bandes disparaissent progressivement après ionisation, mais les différents spectres enregistrés au cours de la recombinaison indiquent assez nettement deux processus successifs qui s'opèrent. En effet, ce constat apparaît à travers la diminution plus rapide des raies situées à 1561 cm^{-1} et 1354 cm^{-1} par rapport à celles situées à 1534 cm^{-1} et 1336 cm^{-1} . Ce résultat est en accord avec les données obtenues par absorption UV-visible. Ainsi, les raies observées à 1561 cm^{-1} et 1354 cm^{-1} sont attribuées aux modes de vibrations du radical cation $\text{PTP}^{\bullet+}$ alors que les bandes à 1534 cm^{-1} et 1336 cm^{-1} correspondent certainement à la molécule de PTP en forte interaction avec la paire électron-trou. Le champ électrostatique créé par la paire électron-trou autour de la molécule neutre peut en effet induire de faibles modifications en termes de positions et d'intensités relatives sur le spectre du PTP.

L'attribution précise de ces raies n'est actuellement pas connue et nécessitera des calculs théoriques prenant en compte l'environnement spécifique de l'intérieur des pores de la zéolithe. Notons que six jours après l'ionisation, le spectre FT Raman est à nouveau caractéristique de la molécule de PTP, comme en témoigne l'intensité des raies à 773 cm^{-1} et 1274 cm^{-1} .

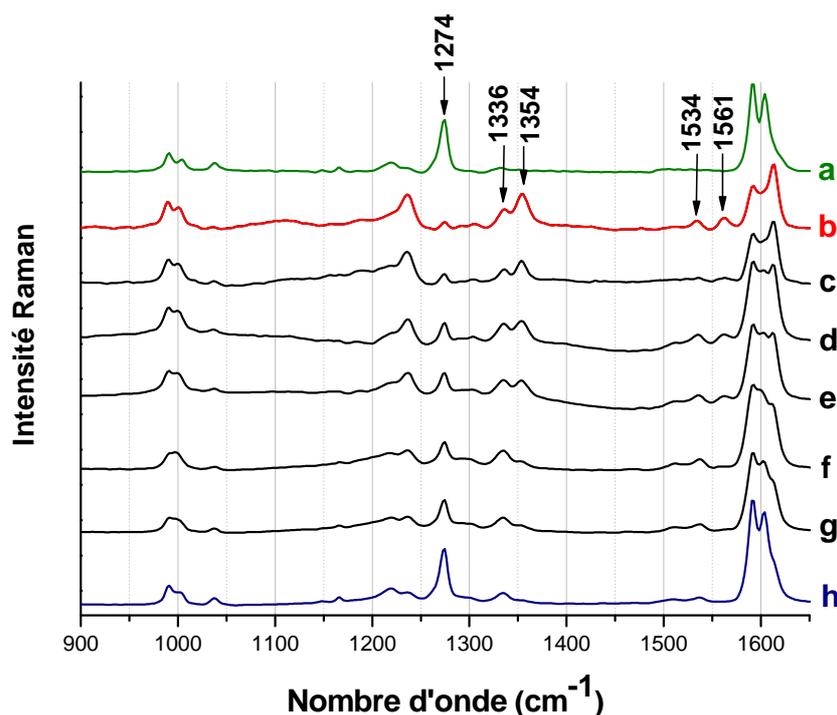


Figure 11 : Spectres FT-Raman ($\lambda = 1064$ nm) enregistrés avant et après photo-excitation de PTP@NaZSM-5 à 300 nm à l'aide d'une lampe à irradiation : (a) avant photo-excitation ; (b) 5 minutes après photo-excitation ; (c) 15 minutes ; (d) 1 heure ; (e) 4 heures ; (f) 1 jour ; (g) 2 jours ; (h) 6 jours.

4) Discussion

Les mécanismes réactionnels observés après la photo-ionisation du PTP sont analogues à ceux décrits précédemment pour le biphenyl [8] et pour le p-quaterphényl (PQP, cf Chapitre III) [9], deux autres molécules appartenant à la famille des poly-(p-phénylène) ; mais aussi pour nombre d'autres molécules polyaromatiques comme le naphthalène [10] ou encore le t-stilbène [11]. Le transfert d'électron de la zéolithe vers $\text{PTP}^{\bullet+}$ et la formation de la paire électron-trou sont intimement associés au pouvoir oxydant du radical cation ($E_{\text{ox}}(\text{PTP}^{\bullet+}) = 1,78$ V / calomel). Ceci est en accord avec les résultats précédemment obtenus avec par exemple le biphenyl ($E_{\text{ox}}(\text{BP}^{\bullet+}) = 1,9$ V / calomel) et le t-stilbène ($E_{\text{ox}}(\text{t-St}^{\bullet+}) = 1,75$ V / calomel) alors que cette réaction de transfert n'est pas observée dans le cas de l'anthracène dont le potentiel est nettement moins élevé ($E_{\text{ox}}(\text{Ant}^{\bullet+}) = 1,1$ V / calomel) et où la forme stabilisée est le radical cation [12].

La stabilisation de ces espèces transitoires dépend du confinement imposé par les canaux de la zéolithe à la molécule adsorbée, mais elle dépend également du champ électrostatique régnant à l'intérieur de l'espace poreux. En effet, si l'on regarde les résultats obtenus avec la silicalite-1, il apparaît clairement que le volume interne de la zéolithe désaluminée ne permet pas de stabiliser ces intermédiaires réactionnels sur des durées accessibles par des techniques d'analyse spectroscopiques classiques. En revanche, en présence d'aluminium, les cations compensateurs de charges induisent un champ électrostatique intrazéolithique fort et un environnement suffisamment polaire pour stabiliser les états de charges séparées formés. Or, comme le gradient de champ électrostatique dépend fortement du rayon de van der Waals des cations extra réseau, les cations de petite taille tels que Na^+ induisent un gradient de champ local nettement plus important que des cations de grande taille comme Cs^+ , favorisant ainsi la stabilisation. Il faut également souligner que la création d'un état de charges séparées induit aussitôt un nouveau potentiel électrique qui conduit à un gradient de champ local encore plus fort.

Les données expérimentales montrent d'abord que la concentration en espèces transitoires est plus importante dans la zéolithe NaZSM-5 que dans la zéolithe CsZSM-5. Cela peut s'expliquer par la plus faible densité de charge présente sur les gros cations Cs^+ que sur les plus petits Na^+ . En effet, l'environnement interne de la zéolithe CsZSM-5 est moins ionisant que celui de la NaZSM-5, et contribue donc à la plus faible stabilité des intermédiaires réactionnels chargés positivement comme $\text{PTP}^{\bullet+}$. De plus, il apparaît que la cinétique de recombinaison est plus rapide en présence de Cs^+ que de Na^+ . Ce résultat est lié à la diminution de l'affinité électronique de la zéolithe lorsque la taille des cations alcalins extra réseau augmente, donc quand on passe de Na^+ à Cs^+ . Par conséquent, l'électron est plus facilement disponible dans les zéolithes échangées avec du Cs^+ que dans celles contenant du Na^+ , ce qui résulte en un processus de recombinaison de charges plus rapide en présence de Cs^+ [13-15].

Cette lente recombinaison de charge peut également être interprétée par la théorie de Marcus [16] dans laquelle la vitesse de transfert des électrons s'écrit :

$$k_{TE} = \left[\frac{4 \pi^3}{h^2 \lambda k_B T} \right]^{\frac{1}{2}} |H|^2 \exp \left[-\frac{\Delta G^0 + \lambda^2}{4 \lambda k_B T} \right] \quad \text{Eq. 3}$$

où H traduit le couplage électronique entre le donneur et l'accepteur d'électrons, ΔG^0 l'énergie libre de la réaction, et λ l'énergie de réorganisation. Le terme H^2 indique qu'il existe une dépendance exponentielle de la distance r séparant les états donneur et accepteur :

$$H^2 = H_0^2 \exp[-\beta r] \quad \text{Eq. 4}$$

où β est fonction de la hauteur de la barrière d'énergie.

L'équation 4 montre que la topologie de la surface interne des pores de la zéolithe peut moduler la dynamique des transferts d'électrons en jouant sur les valeurs de H^2 , ΔG^0 , et λ . Le terme ΔG^0 correspond à la différence d'énergie libre entre le potentiel d'oxydation (E_0) du PTP et l'énergie de la plus haute couche de valence occupée de la zéolithe $M_n\text{ZSM-5}$, supposée dépendre fortement de la teneur en aluminium. Malheureusement, à notre connaissance, il n'existe pas de données réelles sur les valeurs de ces niveaux d'énergie et de H^2 . La valeur de l'énergie de réorganisation λ est connue pour être petite dans les réseaux rigides et pour être largement contrôlée par l'ajustement de la molécule de PTP dans les pores ainsi que par la taille du cation extra réseau [17].

II. Etude du système donneur/accepteur PTP/DCE

1) Etude de la molécule de DCE

Avant d'investiguer les transferts d'électrons initiés par photo-excitation du système donneur/accepteur : PTP/DCE adsorbé dans la zéolithe, nous avons dans un premier temps étudié le comportement du DCE adsorbé dans la zéolithe NaZSM-5 prise comme référence. Six mois après la mise en contact, les molécules de DCE sont totalement adsorbées et le spectre d'absorption UV-visible présente une seule bande d'absorption centrée à 227 nm (Figure 12).

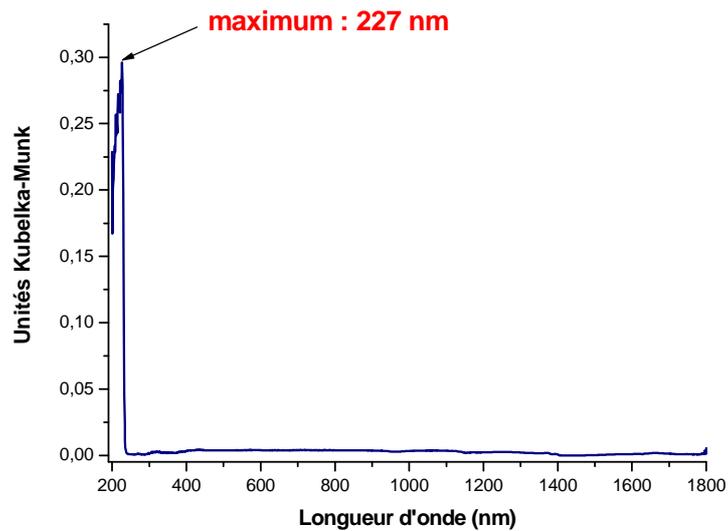


Figure 12 : Spectre d'absorption UV-visible par réflexion diffuse du DCE@NaZSM-5 (Si/Al = 13,5) après adsorption.

Le spectre FT-Raman de la molécule adsorbée est présenté sur la figure 13. Ce spectre présente notamment une raie à 1610 cm^{-1} , caractéristique de l'élongation de la double liaison C=C ; mais aussi une raie centrée à 2245 cm^{-1} , caractéristique de l'élongation de la triple liaison C≡N.

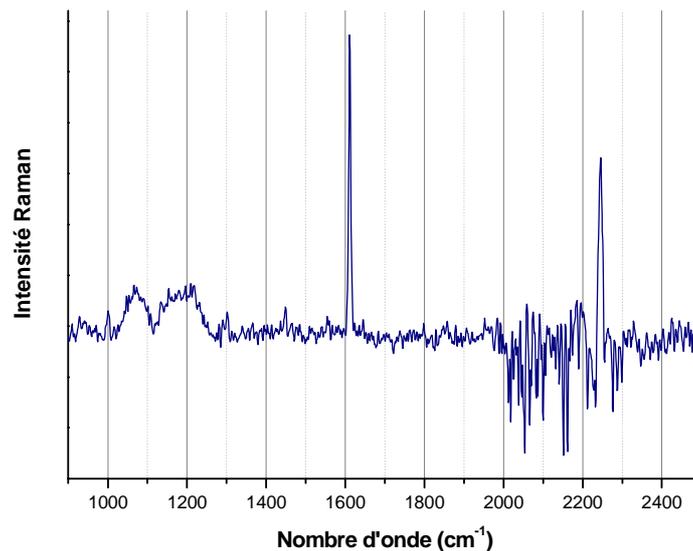


Figure 13 : Spectre FT-Raman du DCE@NaZSM-5 après adsorption.

Après irradiation UV à 300 nm de l'échantillon DCE@NaZSM-5, aucune espèce transitoire de durée de vie suffisamment longue pour être observée par les techniques

spectroscopiques classiques n'a pu être mise en évidence à température ambiante. Cependant, il ne nous a pas été possible, dans le cas de la molécule de DCE, d'effectuer une étude en spectroscopie d'absorption transitoire, en raison de la trop faible longueur d'onde nécessaire pour exciter la molécule (227 nm).

2) Etude du couple PTP-DCE

a. Adsorption du couple donneur/accepteur : PTP-DCE dans les zéolithes non acides de type silicalite-1 et NaZSM-5

Les échantillons ont été préparés par mélange sous argon de PTP solide (0,5 PTP/maille cristallographique) et de DCE solide (0,5 DCE/maille cristallographique) avec la zéolithe préalablement traitée thermiquement à 450°C. Les spectres d'absorption UV-visible enregistrés par réflexion diffuse montrent une augmentation importante d'une bande centrée à 300 nm dans laquelle nous retrouvons les deux contributions provenant du PTP et du DCE.

Après adsorption complète et mise en équilibre, le spectre présenté sur la figure 14 pour les deux molécules PTP et DCE mélangées avec la NaZSM-5 est caractéristique du système donneur/accepteur adsorbé pour l'ensemble des zéolithes étudiées.

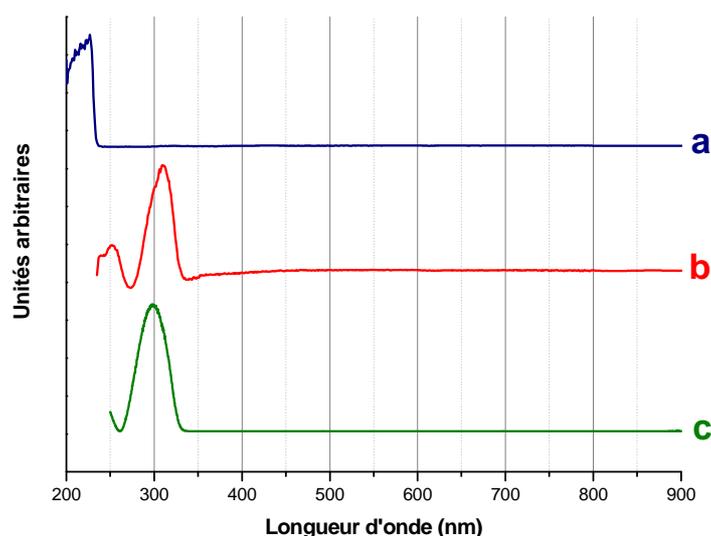


Figure 14 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse de (a) DCE@NaZSM-5 ; (b) PTP-DCE@NaZSM-5 ; (c) PTP@NaZSM-5 (Si/Al = 13,5).

Le processus d'adsorption s'effectue sans modification chimique et peut être décrit par les réactions :



et



Les spectres Raman enregistrés au bout de plusieurs mois, lorsque le processus d'adsorption est finalisé, sont caractéristiques des molécules adsorbées. Les spectres correspondant au système donneur/accepteur sont présentés sur la figure 15 en comparaison de ceux enregistrés pour PTP et DCE adsorbés en tant que molécules seules dans NaZSM-5.

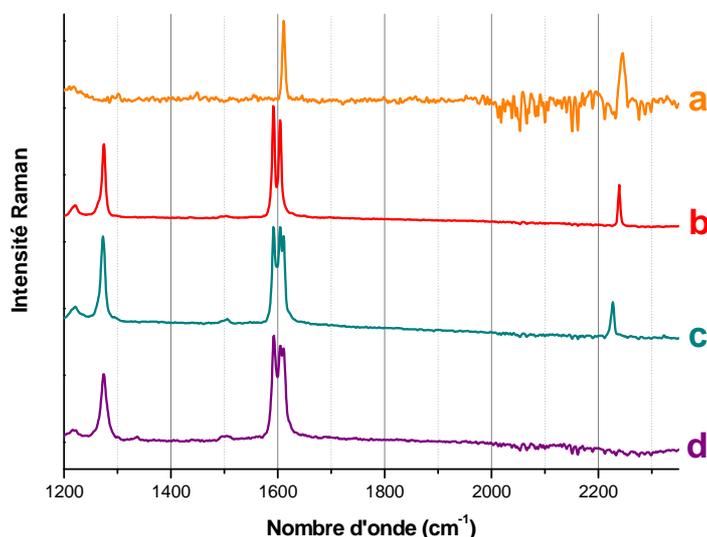


Figure 15 : Spectres FT-Raman ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) du (a) DCE@NaZSM-5 ; (b) PTP-DCE@NaZSM-5 ; (c) $\text{PTP-DCE@silicalite-1}$; (d) PTP@NaZSM-5 ($\text{Si/Al} = 13,5$).

Sur les spectres FT-Raman du couple PTP-DCE adsorbé dans la NaZSM-5 et la silicalite-1, nous retrouvons les raies situées à 1274 cm^{-1} , 1594 cm^{-1} et 1604 cm^{-1} , caractéristiques de la molécule de PTP. Nous pouvons également observer la raie à 1610 cm^{-1} , bande d'élongation du $\text{C}=\text{C}$ aromatique des molécules de PTP et de DCE. Concernant le mode de vibration de la triple liaison $\text{C}\equiv\text{N}$, situé à 2245 cm^{-1} sur le spectre du DCE seul, nous pouvons constater, selon la zéolithe, un déplacement plus ou moins marqué vers les plus faibles nombres d'onde dans le cas du couple PTP-DCE. On retrouve ainsi la raie correspondante située à 2239 cm^{-1} pour la NaZSM-5, et 2227 cm^{-1} pour la silicalite-1.

Ce déplacement pourrait être le signe d'une éventuelle interaction entre le PTP et le DCE et montre aussi que la vibration $C\equiv N$ est très sensible à son environnement.

Enfin, les spectres enregistrés par RPE pour l'ensemble des échantillons ne présentent aucun signal et démontrent l'absence d'espèces paramagnétiques et donc de tout phénomène d'ionisation à ce stade de l'étude.

b. Photo-excitation du couple donneur/accepteur : PTP-DCE dans les zéolithes non acides de type silicalite-1 et NaZSM-5

i. Silicalite-1

L'irradiation de l'échantillon PTP-DCE@silicalite-1 à 300 nm ne conduit à aucun signal observable par les techniques spectroscopiques classiques. Nous avons donc choisi de l'étudier grâce à la technique d'absorption UV-visible par réflexion diffuse résolue en temps, sur une échelle temporelle de l'ordre de la micro-milliseconde. Le spectre obtenu (Figure 16) montre principalement deux raies à 425 nm et 460 nm qui correspondent au radical cation $PTP^{\bullet+}$. Il est également possible d'observer une bande de très faible intensité centrée à 325 nm. Cependant, l'absence du spectre résolu en temps du DCE dans la silicalite-1 ou la ZSM-5 nous empêche de proposer une possible attribution à cette bande.

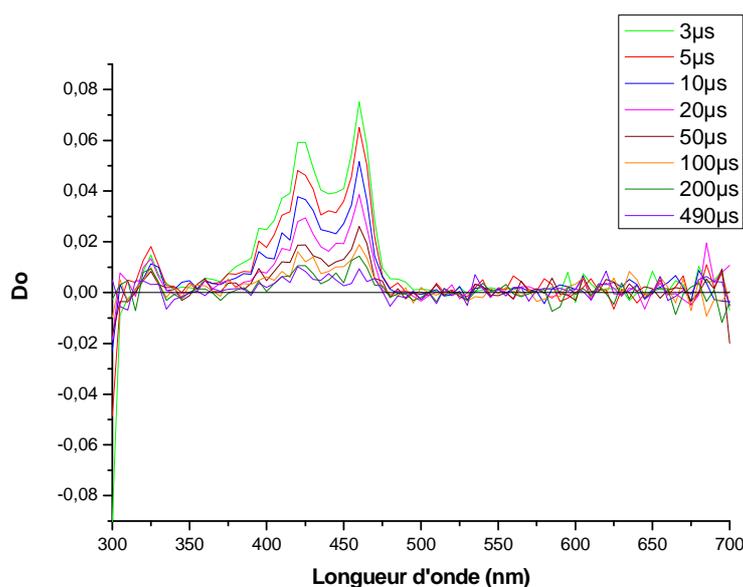


Figure 16 : Spectres d'absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse collectés à différents temps, de 3 μ s à 490 μ s après photo-excitation laser à 300 nm du PTP-DCE@silicalite-1.

La figure 17 représente le déclin expérimental enregistré à 460 nm après excitation. La cinétique de recombinaison a été simulée par le modèle d'Albery et une bonne adéquation entre le modèle théorique et les valeurs expérimentales est obtenu pour $k = 0,06183 \mu\text{s}^{-1}$, soit une durée de vie apparente τ ($1/k$) de $\text{PTP}^{\bullet+}$ égale à 16 μs .

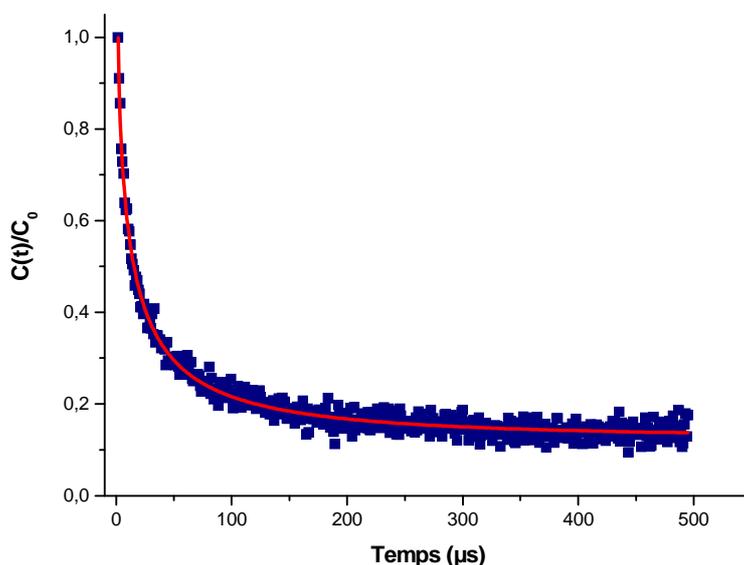


Figure 17 : Evolution temporelle de la concentration spectrale relative du radical cation $\text{PTP}^{\bullet+}$ - $\text{DCE@silicalite}^{\bullet-}$ ($\lambda = 460 \text{ nm}$) après photo-excitation à 300 nm du $\text{PTP-DCE@silicalite-1}$. La ligne pleine (—) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d'Albery.

ii. PTP-DCE@NaZSM-5

Les spectres d'absorption UV-visible enregistrés après photo-excitation à 300 nm sont reportés sur la figure 18. Le premier spectre obtenu après l'irradiation montre de nouvelles bandes à 418 nm, 454 nm, 516 nm et 550 nm. Par comparaison avec le spectre enregistré après photo-excitation de l'échantillon PTP@NaZSM-5 en l'absence de molécule acceptrice, les raies situées à 418 nm et 454 nm sont attribuées au radical cation $\text{PTP}^{\bullet+}$ tandis que celles situées à 516 nm et 550 nm correspondent à la paire électron-trou. Aucune autre espèce n'est détectée.

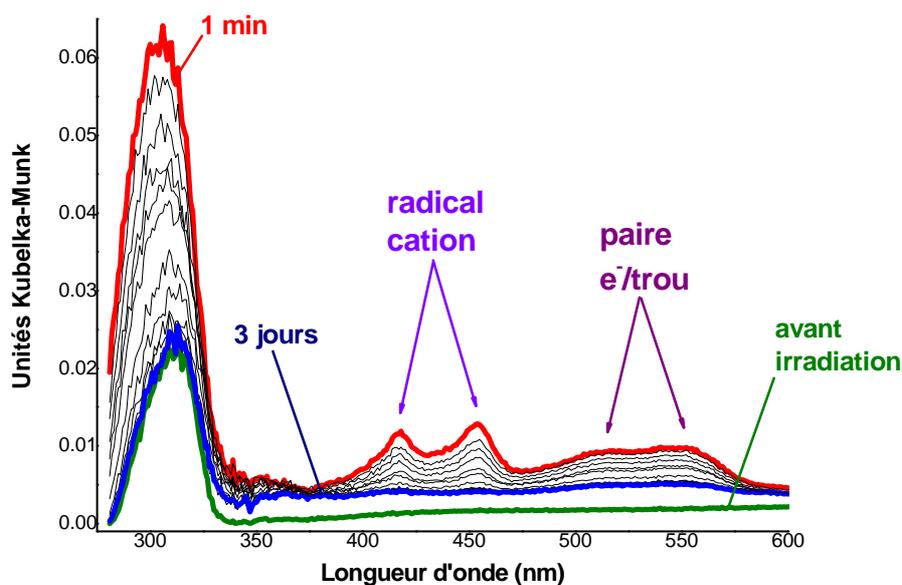


Figure 18 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après photo-excitation du PTP-DCE@NaZSM-5 (Si/Al = 13,5) à 300 nm à l'aide d'une lampe à irradiation : (vert) avant photo-excitation ; (rouge) 1 min après photo-excitation ; (bleu) 3 jours après.

Les figures 19 et 20 montrent les évolutions des concentrations spectrales de PTP^{•+} et de la paire électron-trou en présence de DCE (PTP-DCE@NaZSM-5) et en son absence (PTP@NaZSM-5).

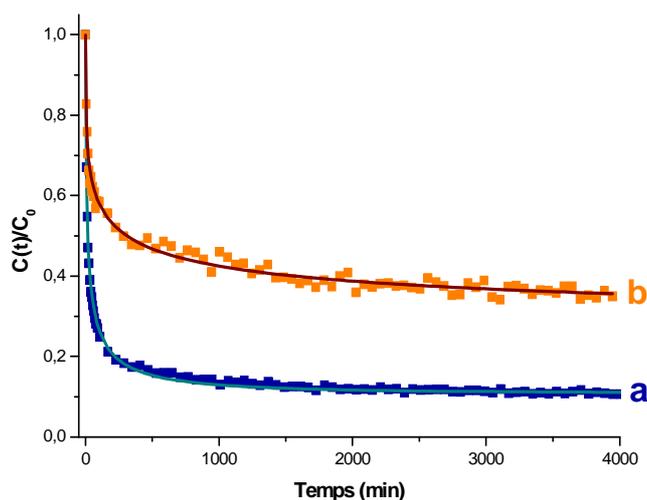


Figure 19 : Evolution temporelle des concentrations spectrales relatives des radicaux cations (a) PTP^{•+}@NaZSM-5^{•+} et (b) PTP^{•+}-DCE@NaZSM-5^{•+} après photo-excitation à 300 nm respectivement des échantillons PTP@NaZSM-5 et PTP-DCE@NaZSM-5 (Si/Al = 13,5). La ligne pleine (—) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d'Albery.

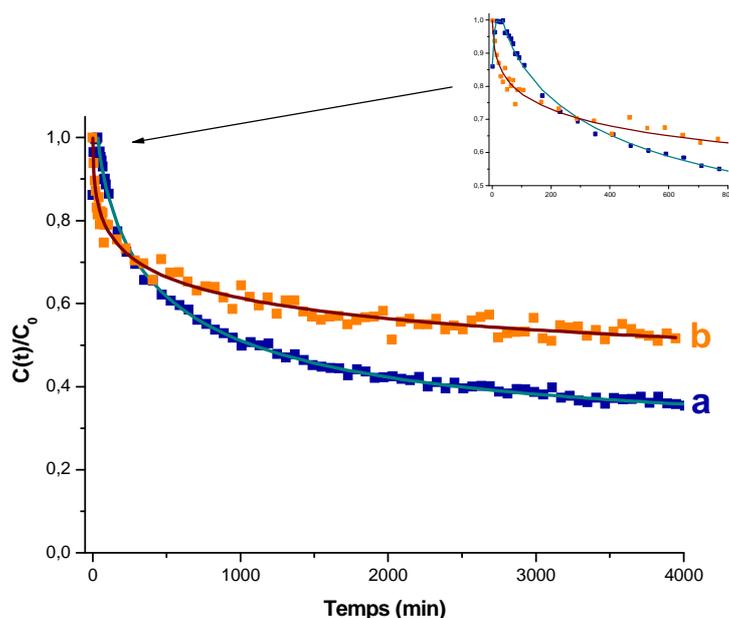


Figure 20 : Evolution temporelle des concentrations spectrales relatives des paires électron-trou (a) $PTP@NaZSM-5^{\bullet+}$ et (b) $PTP-DCE@NaZSM-5^{\bullet+}$ après photo-excitation à 300 nm respectivement des échantillons $PTP@NaZSM-5$ et $PTP-DCE@NaZSM-5$ ($Si/Al = 13,5$). La ligne pleine (—) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d'Albery.

L'ensemble des valeurs cinétiques obtenues par simulation des déclinés à l'aide du modèle d'Albery est rassemblé dans le tableau 3. Les graphes et les constantes de vitesse montrent un ralentissement notable de la vitesse de recombinaison du radical cation $PTP^{\bullet+}$ en présence de DCE. La durée de vie de la paire électron-trou semble moins affectée puisque elle n'est augmentée que d'un facteur 1,4 lorsque le PTP est co-adsorbé avec le DCE.

La plus grande durée de vie de ces espèces transitoires en présence de l'accepteur pourrait être liée à un transfert de charges vers DCE et donc au fait que les électrons sont moins disponibles pour la recombinaison. Cependant, aucune caractéristique spectrale prouvant la formation d'un radical anion n'a pu être mise en évidence par cette technique. D'autre part, la comparaison des spectres d'absorption montre que dans des conditions expérimentales identiques, le processus d'ionisation en présence de l'accepteur est moins efficace qu'en son absence. Les intensités des raies correspondant aux espèces transitoires sont en effet nettement moins intenses après photo-excitation de $PTP-DCE@NaZSM-5$ que de $PTP@NaZSM-5$. Par conséquent, la suite de notre étude sera développée autour d'un autre système donneur accepteur : PTP-DCB.

Echantillon	radical cation PTP ^{•+}			paire électron-trou PTP(-DCE)@NaZSM-5 ^{•+•-}		
	τ (min)	γ	k (min ⁻¹)	τ (min)	γ	k (min ⁻¹)
PTP@NaZSM-5	20,70	2,846	0,04832	653,59	2,16	0,00153
PTP-DCE@NaZSM-5	96,339	5,21974	0,01038	917,431	4,90879	0,00109

Tableau 3: Constantes de vitesses et durées de vie associées du radical cation et de la paire électron-trou observés après photo-ionisation du PTP et du couple PTP-DCE adsorbés dans la zéolithe NaZSM-5 (Si/Al = 13,5).

III. Etude du système donneur/accepteur PTP/DCB

1) Etude de la molécule de DCB

De la même façon qu'avec le DCE, nous avons tout d'abord étudié le comportement du DCB adsorbé dans la zéolithe NaZSM-5 prise comme référence. Six mois après la mise en contact, les molécules de DCB sont totalement adsorbées et le spectre d'absorption UV-visible présente une seule bande d'absorption centrée à 292 nm (Figure 21).

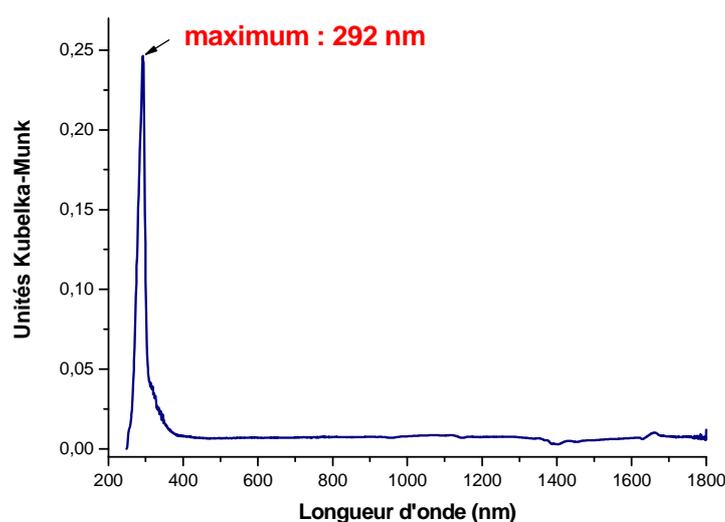


Figure 21 : Spectre d'absorption UV-visible par réflexion diffuse du DCB@NaZSM-5 (Si/Al = 13,5) après adsorption.

Le spectre FT-Raman de la molécule de DCB adsorbée est présenté sur la figure 22. Ce spectre présente notamment une raie à 1176 cm^{-1} , une autre à 1610 cm^{-1} , caractéristique de l'élongation de la double liaison C=C, et enfin une raie centrée à 2250 cm^{-1} , caractéristique de l'élongation de la triple liaison C≡N.

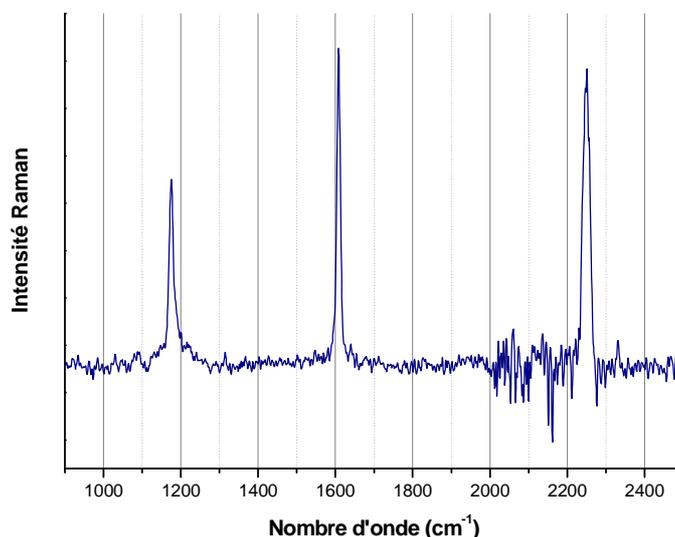


Figure 22 : Spectre FT- Raman du DCB@NaZSM-5 après adsorption.

Après irradiation UV à 300 nm de l'échantillon DCB@NaZSM-5, aucune espèce transitoire de durée de vie suffisamment longue pour être observée par les techniques spectroscopiques classiques n'a pu être mise en évidence à température ambiante. C'est pourquoi, la spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse résolue en temps a été mise en œuvre. Le spectre obtenu après irradiation de l'échantillon à 290 nm montre une absorption relativement intense à 340 nm et une bande large et de faible intensité s'étendant de 400 à 600 nm (Figure 23). La bande à 340 nm est attribuée au radical anion $\text{DCB}^{\bullet-}$ par comparaison avec les données issues de la littérature [18-21, 13]. La large bande dans le visible (400 – 550 nm) pourrait correspondre à la signature spectrale du trou électronique positif, par analogie avec les nombreux spectres similaires obtenus après la formation de paires électron-trou. Cette bande est aussi très similaire à l'absorption reportée après adsorption du DCB dans la zéolithe faujasite NaY et attribuée à des électrons piégés sous la forme de clusters Na_4^{3+} [22]. Nous pouvons également remarquer que les bandes d'absorption semblent disparaître de manière concomitante.

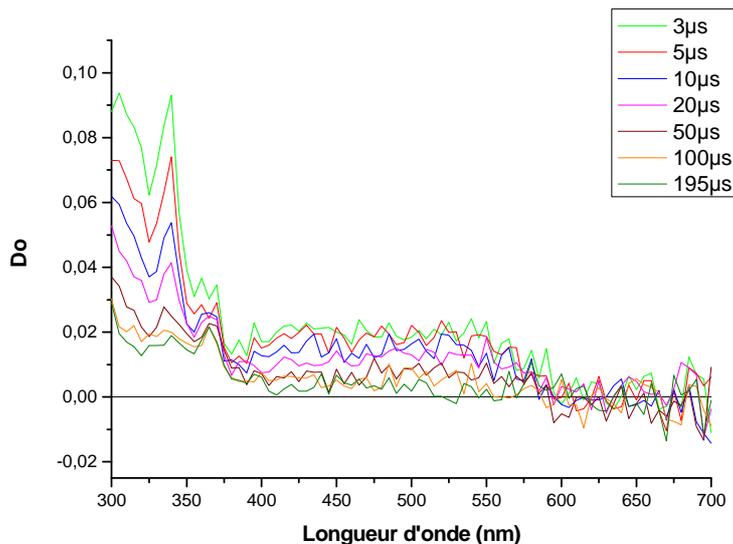


Figure 23 : Spectres d'absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse collectés à différents temps, de 3 μs à 195 μs après photo-excitation laser à 290 nm du DCB@NaZSM-5 (Si/Al = 13,5).

La simulation par le modèle d'Albery de la cinétique de décroissance de la bande à 340 nm (Figure 24) montre que le radical anion n'est plus observé au-delà de 200 μs ($k = 0,09429 \mu\text{s}^{-1}$). A ce stade, il est intéressant de noter que l'environnement interne dans les canaux de la zéolithe NaZSM-5 ne permet pas de stabiliser le radical anion contrairement à ce qui est observé pour le radical cation PTP^{•+}.

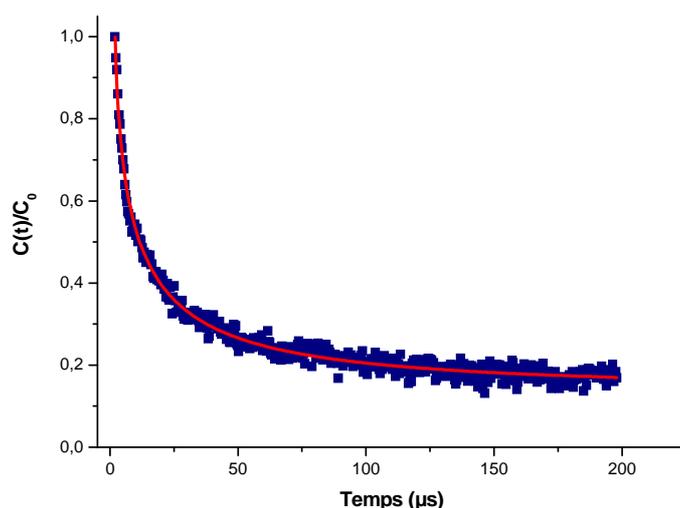


Figure 24 : Evolution temporelle de la concentration spectrale relative du radical anion DCB^{•-} @NaZSM-5 ($\lambda = 340 \text{ nm}$) après photo-excitation à 290 nm du DCB@NaZSM-5 (Si/Al = 13,5). La ligne pleine (—) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d'Albery.

Dans le cadre de cette expérience, nous observons le transfert d'électrons provenant du réseau de la zéolithe vers des molécules adsorbées et confinées dans les canaux. Pour expliquer la formation de ce radical anion dans la zéolithe, en plus du caractère accepteur de la molécule, nous devons considérer l'aptitude de ce matériau poreux à donner ses électrons, c'est-à-dire évaluer le caractère basique de l'environnement. Or, il est généralement accepté que les atomes d'oxygène électronégatifs de la zéolithe se comportent comme des sites basiques. La basicité de la zéolithe dépend largement de la composition chimique et de la teneur en aluminium du réseau. Il a ainsi été établi qu'un taux d'aluminium élevé était associé à une basicité importante.

La silicalite-1, totalement désaluminée, aura donc un caractère donneur d'électrons très limité par rapport à la zéolithe NaZSM-5. Comme cela a été discuté précédemment, la basicité dépend en outre de la nature du cation compensateur de charges et augmente avec la taille des cations alcalins, de Na^+ à Cs^+ .

2) Etude du couple PTP-DCB

a. Adsorption du couple donneur/accepteur : PTP-DCB dans les zéolithes non acides de type silicalite-1 et MZSM-5 ($M = \text{Na}^+$ et Cs^+)

Les échantillons ont été préparés par mélange sous argon de PTP solide (0,5 PTP/maille cristallographique) et de DCB solide (0,5 DCB/maille cristallographique) avec la zéolithe traitée thermiquement à 450°C. Les spectres d'absorption UV-visible enregistrés par réflexion diffuse montrent une augmentation importante d'une bande centrée à 300 nm dans laquelle nous retrouvons les deux contributions provenant du PTP et du DCB. Après adsorption complète et mise en équilibre, le spectre présenté sur la figure 25 pour les deux molécules PTP et DCB mélangées avec la NaZSM-5 est caractéristique du système donneur/accepteur adsorbé pour l'ensemble des zéolithes étudiées.

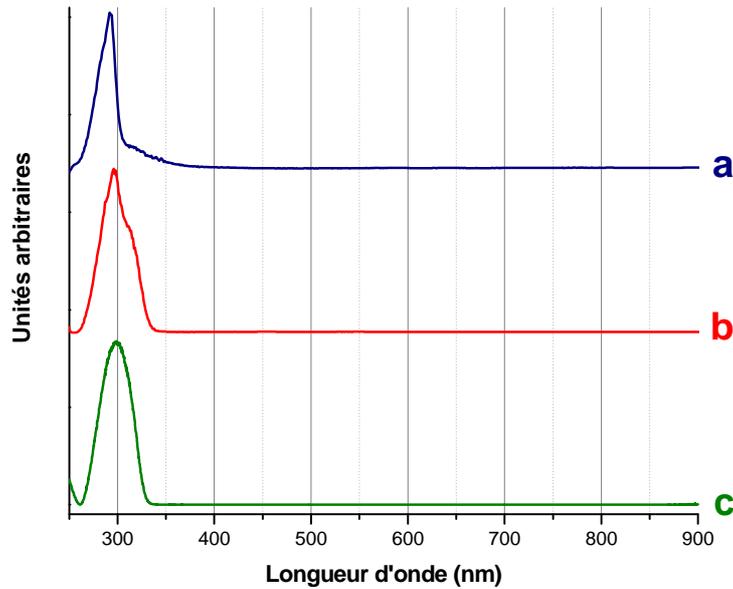


Figure 25 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse de (a) DCB@NaZSM-5 ; (b) PTP-DCB@NaZSM-5 ; (c) PTP@NaZSM-5 (Si/Al = 13,5).

Le processus d'adsorption s'effectue sans modification chimique et peut être décrit par les réactions :



Les spectres Raman enregistrés au bout de plusieurs mois, lorsque le processus d'adsorption est finalisé, sont caractéristiques des différentes molécules adsorbées. Les spectres correspondant au système donneur/accepteur sont présentés sur la figure 26 en comparaison de ceux enregistrés pour PTP et DCB adsorbés en tant que molécules seules dans NaZSM-5.

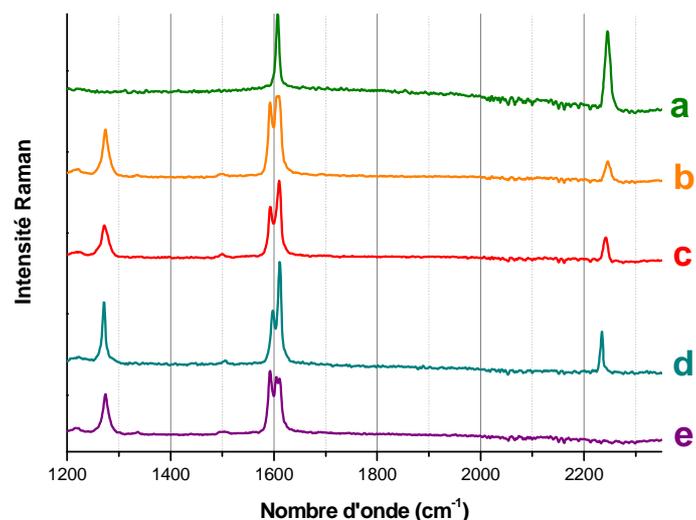


Figure 26 : Spectres FT-Raman ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) de (a) *DCB@NaZSM-5* ; (b) *PTP-DCB@NaZSM-5* ; (c) *PTP-DCB@CsZSM-5* ; (d) *PTP-DCB@silicalite-1* ; (e) *PTP@NaZSM-5*.

Les positions des raies et les intensités relatives observées pour PTP-DCB adsorbées dans les zéolithes NaZSM-5 et CsZSM-5 sont similaires en termes de positions, de largeurs de bandes et d'intensités relatives. En revanche le spectre obtenu pour la silicalite-1 présente des raies beaucoup plus fines et des différences d'intensités relatives, notamment vers 1600 cm^{-1} . On note également un déplacement en nombre d'onde important du mode de vibration ν ($\text{C}\equiv\text{N}$) qui se trouve à 2245 cm^{-1} aussi bien pour le système PTP-DCB que pour DCB seul dans les zéolithes riches en aluminium, alors qu'il est observé à 2235 cm^{-1} dans la silicalite-1. Ce résultat peut probablement être expliqué par les interactions entre les cations extra réseau et la molécule adsorbée en présence de Na^+ ou Cs^+ . Dans la silicalite-1, les interactions avec les parois des canaux restent négligeables et les mouvements de la molécule adsorbée ne sont pas perturbés par l'environnement. Au vu des différents spectres Raman enregistrés pour PTP seul, DCB seul et PTP-DCB, aucune hypothèse ne peut être émise concernant une éventuelle interaction entre la molécule donneuse et l'accepteur d'électrons.

Afin de compléter cette étude vibrationnelle et obtenir une meilleure compréhension du comportement des molécules adsorbées, les zéolithes NaZSM-5 et CsZSM-5 contenant le couple PTP-DCB ont été aussi caractérisées par DRIFTS. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 27. Les spectres de la zéolithe NaZSM-5 et des molécules PTP et DCB sont également tracés à titre de comparaison.

Ces spectres sont nettement moins exploitables que les spectres Raman car la région spectrale s'étendant de 800 à 1400 cm^{-1} est masquée par la présence de l'absorption de modes de réseau de la zéolithe [23] et la bande très large et très intense centrée à 1630 cm^{-1} , due à une harmonique de l'élongation symétrique T-O-T du réseau recouvre la plupart des vibrations de cette zone [24]. Néanmoins, pour les deux échantillons, les spectres sont caractéristiques des molécules adsorbées et montrent les raies du PTP à 844 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1485 cm^{-1} alors que celles correspondant au DCB sont à 875 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} et 2245 cm^{-1} .

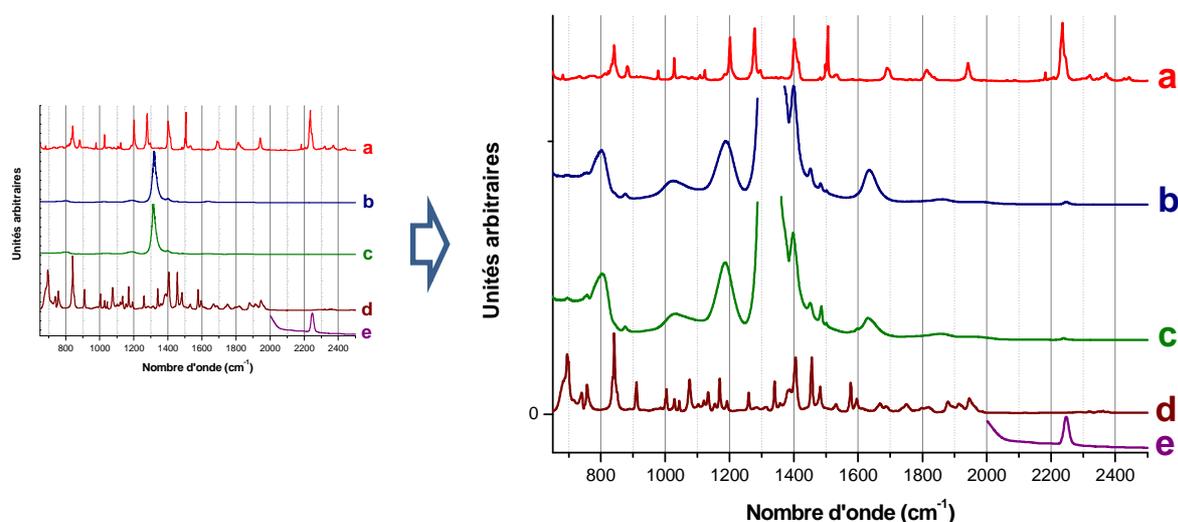


Figure 27 : Spectres DRIFT de (a) DCB solide ; (b) PTP-DCB@NaZSM-5 ; (c) PTP-DCB@CsZSM-5 ; (d) PTP solide et (e) NaZSM-5 (Si/Al = 13,5).

Enfin, les spectres enregistrés par RPE pour l'ensemble des échantillons ne présentent aucun signal et démontrent l'absence d'espèces paramagnétiques et donc de tout phénomène d'ionisation à ce stade de l'étude.

b. Photo-excitation du couple donneur/accepteur (PTP-DCB) dans les zéolithes non acides de type silicalite-1 et MZSM-5 ($M = \text{Na}^+$ et Cs^+).

i. Silicalite-1

L'irradiation de l'échantillon PTP-DCB@silicalite-1 à 295 nm ne conduit à aucun signal observable par les techniques spectroscopiques classiques et a été étudié grâce à

l'absorption UV-visible par réflexion diffuse résolue en temps sur l'échelle temporelle μ s-ms. Le spectre obtenu (Figure 28) montre principalement deux raies à 425 et 460 nm qui correspondent au radical cation $PTP^{\bullet+}$ et une bande de très faible intensité centrée à 325 nm qui, de par sa position, pourrait être attribuée au radical anion $DCB^{\bullet-}$. Cependant, la faible intensité de cette raie et les durées de vie limitées des espèces transitoires créées dans cet environnement ne permettent pas de compléter cette étude en utilisant une technique comme la RPE, beaucoup plus adaptée pour mettre en évidence la présence de radicaux. Il est donc difficile de conclure quant à un possible transfert d'électron du cation vers l'accepteur.

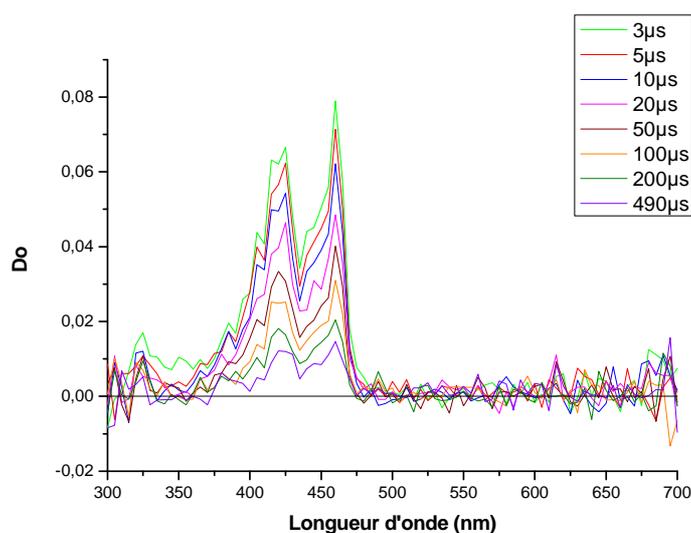


Figure 28 : Spectres d'absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse collectés à différents temps, de 3 μ s à 490 μ s après photo-excitation laser à 295 nm du PTP-DCB@silicalite-1.

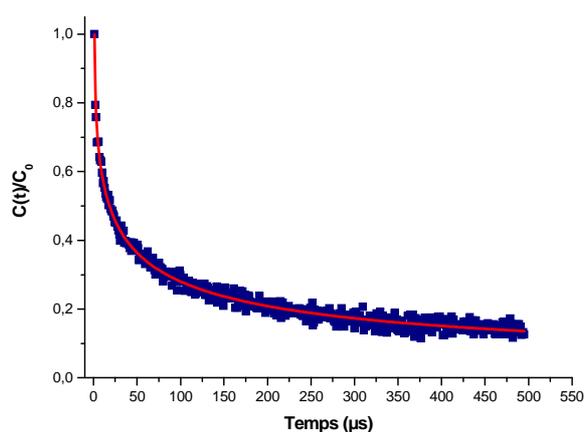


Figure 29 : Evolution temporelle de la concentration spectrale relative du radical cation $PTP^{\bullet+}$ - $DCB@silicalite-1^{\bullet-}$ ($\lambda = 460$ nm) après photo-excitation à 295 nm du PTP-DCB@silicalite-1. La ligne pleine (—) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d'Albery.

La figure 29 représente le déclin expérimental enregistré à 460 nm après excitation. La cinétique de recombinaison a été simulée par le modèle d'Albery et une bonne adéquation entre le modèle théorique et les valeurs expérimentales est obtenue pour $k = 0,0366 \mu\text{s}^{-1}$, soit une durée de vie apparente ($\tau=1/k$) de $\text{PTP}^{\bullet+}$ égale à 27 μs . Cette durée de vie est très légèrement supérieure à celle observée pour le système PTP-DCE. Cependant à la vue de la résolution temporelle et de l'hétérogénéité du système, il est très difficile de pouvoir tirer une conclusion. En effet les deux valeurs restent du même ordre de grandeur.

ii. PTP-DCB@NaZSM-5

Les spectres d'absorption UV-visible enregistrés après photo-excitation à 300 nm sont reportés sur la figure 30.

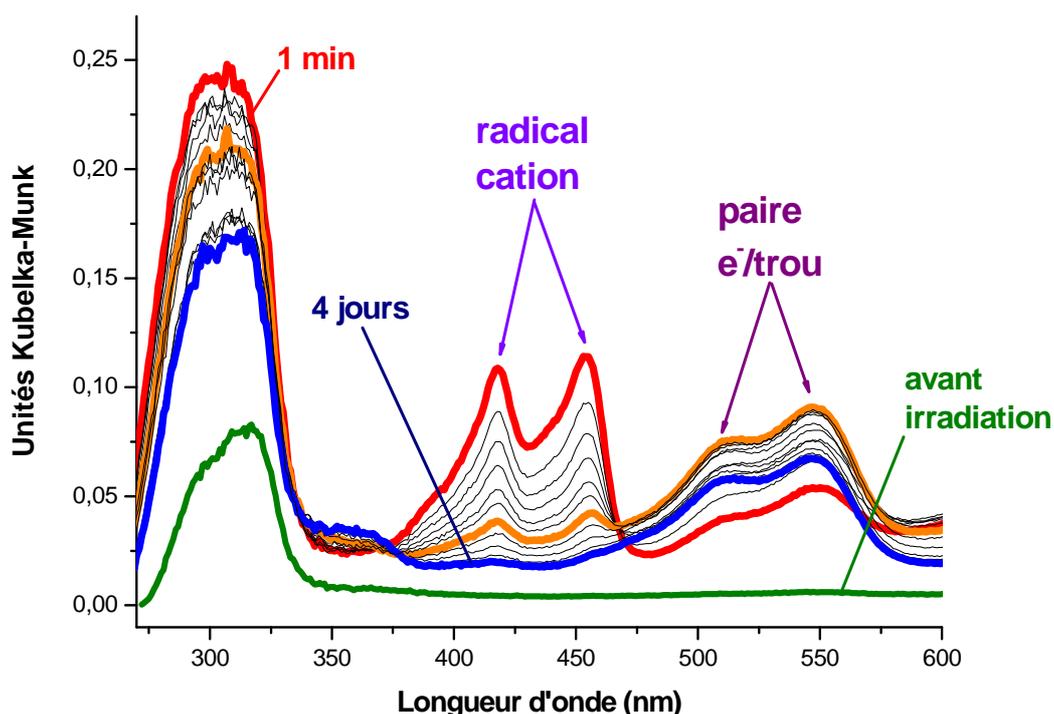


Figure 30 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après photo-excitation du PTP-DCB@NaZSM-5 (Si/Al = 13,5) à 300 nm à l'aide d'une lampe à irradiation : (vert) avant photo-excitation ; (rouge) 1 min après photo-excitation ; (bleu) 4 jours après. Le spectre orange correspond au spectre enregistré lorsque la paire électron-trou PTP-DCB@NaZSM-5^{•+} a atteint son intensité maximale (339 min).

Aussitôt après l'irradiation, de nouvelles bandes sont observées à 418 nm, 454 nm, 514 nm et 552 nm. L'intensité des bandes à 418 nm et 454 nm diminue progressivement au cours du temps après l'excitation alors que celle des bandes à 514 nm et 552 nm augmente pendant environ six heures avant de diminuer. Cette évolution est proche de celle observée pour le système PTP@NaZSM-5 en l'absence de molécule acceptrice. Par comparaison avec les spectres obtenus préalablement pour ce système et sur la base du mécanisme réactionnel associé, les raies situées à 418 nm et 454 nm sont attribuées au radical cation PTP^{•+}, tandis que celles situées à 514 nm et 552 nm correspondent à la paire électron-trou. L'augmentation de l'intensité des bandes de la paire électron-trou simultanément à la diminution de celles du radical cation témoigne en effet du processus de recombinaison du radical cation via la capture d'un autre électron de la zéolithe (voie indirecte). La présence d'un point isobestique à 467 nm atteste de ce mécanisme (Figure 31).

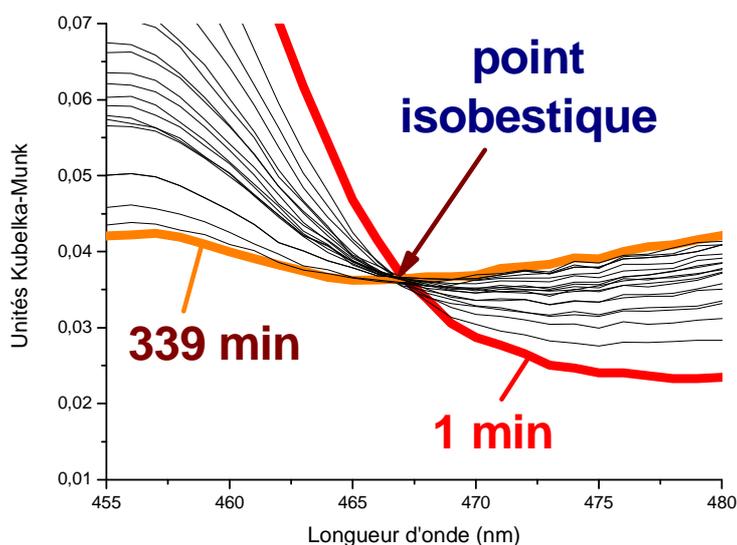


Figure 31 : Point isobestique formé à $\lambda = 467$ nm durant les 339 minutes suivant la photo-excitation du PTP-DCB@NaZSM-5 ($Si/Al = 13,5$), entre les bandes d'absorption du radical cation et celles du complexe de transfert de charge.

Aucune absorption caractéristique du radical anion DCB^{•-} n'est détectée dans le domaine du visible. De plus, la région spectrale autour de 300 nm est difficilement exploitable car elle contient les absorptions intenses des molécules de PTP et de DCB non ionisées, superposées à des contributions des formes radicalaires formées après excitation. Cependant, même si l'augmentation de l'intensité des bandes de la paire électron-trou se fait au détriment de celles du radical cation, l'examen de la gamme spectrale située entre 340 nm et 370 nm

montre que sur l'échelle de temps étudiée (soit 4 jours), une absorption à environ 350 nm augmente faiblement mais de manière continue depuis l'irradiation (Figure 32).

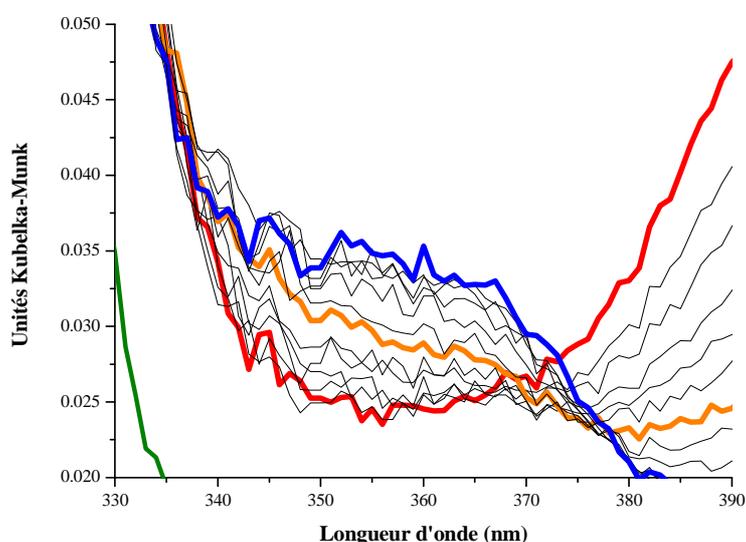


Figure 32 : Agrandissement partiel de la figure 30 pour mise en évidence de l'évolution spectrale de la zone 340-370 nm après photo-excitation: (rouge) 1 min après photo-excitation ; (orange) 339 minutes ; (bleu) 4 jours après.

Cette bande ne peut être attribuée ni au radical cation, dont la concentration diminue régulièrement depuis l'excitation, ni à la paire électron-trou, dont la concentration est passée par un maximum six heures après irradiation pour ensuite diminuer. Or, comme la position de cette bande est proche de celle attendue pour le radical anion $DCB^{\bullet-}$, nous pouvons envisager un possible transfert de l'électron éjecté du PTP vers la molécule acceptrice DCB. Même si la faible intensité de cette absorption ne permet pas de conclure de manière formelle, l'examen des cinétiques de recombinaison du $PTP^{\bullet+}$ et de la paire électron-trou, et surtout la comparaison avec celles obtenues pour l'échantillon préparé avec uniquement du PTP, sont intéressants.

Les figures 33 et 34 reproduisent les évolutions des concentrations spectrales de $PTP^{\bullet+}$ et de la paire électron-trou en présence de DCB (PTP-DCB@NaZSM-5) et en son absence (PTP@NaZSM-5). L'ensemble des valeurs cinétiques obtenues par simulation des déclinés à l'aide du modèle d'Albery est rassemblé dans le tableau 4. Les graphes et les constantes de vitesse illustrent clairement le ralentissement de la recombinaison en présence de DCB. La réaction de transfert d'électrons en lien avec la formation de la paire électron-trou est ainsi

encore observée après environ six heures (339 minutes) dans l'échantillon contenant l'accepteur, alors que le maximum de la concentration de cette espèce est atteint en 36 minutes lorsque le PTP est adsorbé seul.

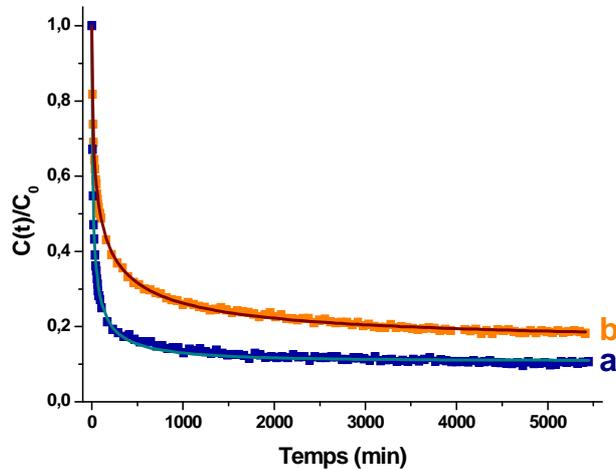


Figure 33 : Evolution temporelle des concentrations spectrales relatives des radicaux cations (a) $PTP^{•+}@NaZSM-5^{•-}$ et (b) $PTP^{•+}-DCB@NaZSM-5^{•-}$ après photo-excitation à 300 nm respectivement des échantillons $PTP@NaZSM-5$ et $PTP-DCB@NaZSM-5$ ($Si/Al = 13,5$). La ligne pleine (—) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d'Albery.

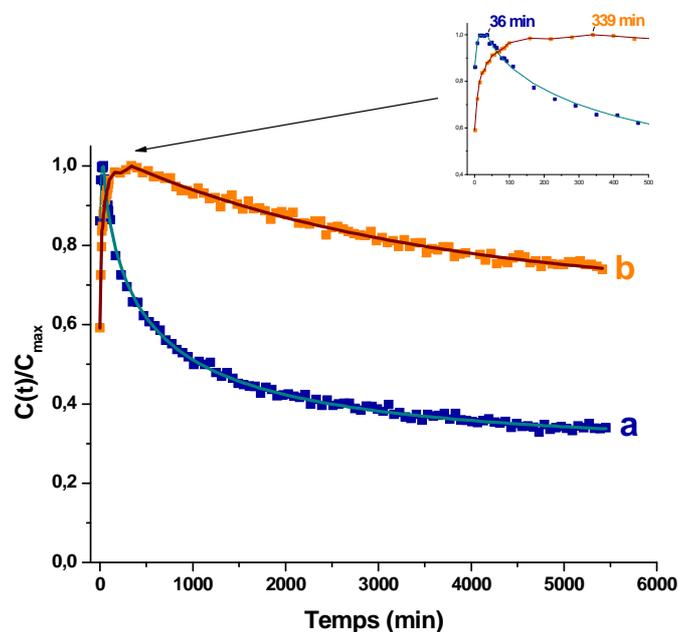


Figure 34 : Evolution temporelle des concentrations spectrales relatives des paires électron-trou (a) $PTP@NaZSM-5^{•+•-}$ et (b) $PTP-DCB@NaZSM-5^{•+•-}$ après photo-excitation à 300 nm respectivement des échantillons $PTP@NaZSM-5$ et $PTP-DCB@NaZSM-5$ ($Si/Al = 13,5$). La ligne pleine (—) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d'Albery.

Les durées de vie (Tableau 4) sont multipliées par 4 pour le radical cation et par 5 pour la paire électron-trou en présence de DCB. La plus grande durée de vie de ces espèces transitoires pourrait être due à un nombre d'électrons disponibles plus faible avec DCB en raison de leur capture pour former le radical anion. Par conséquent, en dépit de la faible stabilité supposée du radical anion (environ 200 μs pour DCB@NaZSM-5), l'attribution de la bande d'absorption observée vers 350 nm dont l'intensité augmente de façon continue sur la gamme de temps étudiée pourrait légitimement être attribuée au radical anion DCB \bullet^- .

Echantillon	radical cation PTP \bullet^+			paire électron-trou PTP(-DCB)@NaZSM-5 $\bullet^+\bullet^-$		
	τ (min)	γ	k (min $^{-1}$)	τ (min)	γ	k (min $^{-1}$)
PTP@NaZSM-5	20,70	2,846	0,04832	653,59	2,16	0,00153
PTP-DCB@NaZSM-5	83,33	3,38919	0,012	3333,33	1,32417	0,0003

Tableau 4 : Constantes de vitesses et durées de vie associées du radical cation et de la paire électron-trou observés après photo-ionisation du PTP et du couple PTP-DCB adsorbés dans la zéolithe NaZSM-5 (Si/Al = 13,5).

Cependant, de par la faible intensité de ce signal, la caractérisation de cet échantillon et la mise en évidence définitive de la formation du radical anion requièrent l'utilisation de la RPE, technique beaucoup plus sensible et parfaitement adaptée à l'observation de radicaux. Cette approche est décrite dans la suite de ce chapitre.

Le processus d'ionisation a également été suivi par diffusion Raman. Les spectres FT-Raman enregistrés au cours du temps avant et après irradiation sont représentés sur la figure 35. Le premier spectre enregistré après la photo-excitation met clairement en évidence la formation du radical cation par la disparition des bandes caractéristiques de la molécule de PTP à 1170 cm^{-1} et 1274 cm^{-1} et par l'observation de la raie à 1353 cm^{-1} correspondant au radical PTP \bullet^+ . Cette dernière raie disparaît progressivement au profit des bandes à 1000 cm^{-1} , 1236 cm^{-1} , 1296 cm^{-1} , 1336 cm^{-1} , et vers 1600 cm^{-1} caractéristiques de la paire électron-trou. Une raie de faible intensité est observée à 1635 cm^{-1} après excitation mais aucune donnée de la littérature ne permet de l'attribuer à une vibration du radical anion DCB \bullet^- .

Notons également que sous l'effet de l'irradiation, le mode de vibration d'élongation symétrique $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ semble partiellement s'éteindre pour ré-augmenter progressivement. Ce phénomène pourrait être expliqué par la formation du radical anion qui est supposée engendrer un affaiblissement de la liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ en raison du caractère antiliant de l'orbitale dans laquelle se trouve l'électron célibataire [25]. En effet, même si dans le cas de la molécule neutre, l'interaction entre les deux groupements $\text{C}\equiv\text{N}$ est supposée faible avec deux groupements vibrant quasi indépendamment l'un de l'autre [26], le couplage existe et le mode d'élongation symétrique intense en Raman pourrait ne plus être visible lors de la formation de l'anion en raison de la présence d'un électron célibataire localisé préférentiellement sur une des liaisons $\text{C}\equiv\text{N}$.

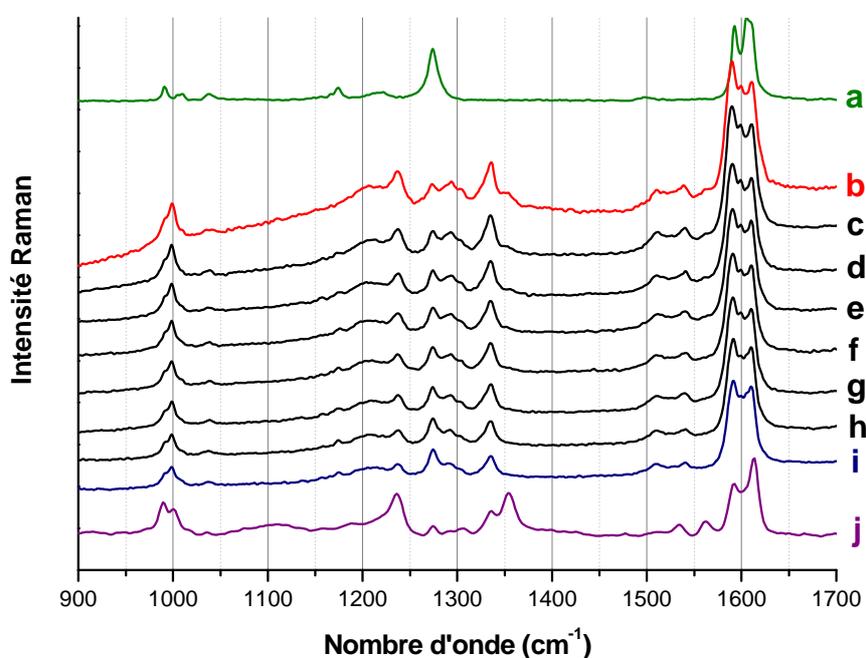


Figure 35 : Spectres FT-Raman ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) enregistrés avant et après photo-excitation du PTP-DCB@NaZSM-5 à 300 nm à l'aide d'une lampe à irradiation : (a) avant photo-excitation ; (b) 15 minutes après photo-excitation ; (c) 1 heure ; (d) 2 heures ; (e) 3 heures ; (f) 4 heures ; (g) 5 heures ; (h) 10 heures ; (i) 1 jour ; (j) 5 minutes après photo-excitation du PTP@NaZSM-5.

Les figures 36 et 37 montrent les spectres de vibration obtenus par DRIFTS. Les spectres de l'échantillon PTP-DCB@NaZSM-5 sont présentés avant et après irradiation et sont comparés avec les spectres des molécules à l'état solide et de la zéolithe NaZSM-5 enregistrés dans les mêmes conditions.

Après photo-excitation, nous constatons une forte diminution de l'intensité de la raie à 1451 cm^{-1} attribuée à la molécule de PTP. La diminution de cette raie qui apparaît alors à 1454 cm^{-1} est très certainement liée à la formation du radical cation. De nouvelles raies de faible intensité sont également observées à 1563 cm^{-1} et peut-être à 1592 cm^{-1} et correspondent probablement au radical cation. La raie initialement centrée à 1484 cm^{-1} et qui présente deux contributions à 1482 cm^{-1} et 1485 cm^{-1} voit une intensification de la composante de plus haute énergie (1485 cm^{-1}) après irradiation. De plus, d'après les résultats reportés dans la littérature, la possible formation du radical anion devrait se traduire par un déplacement conséquent de l'ordre de 130 cm^{-1} du mode de vibration d'élongation antisymétrique $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ observé vers 2235 cm^{-1} pour la molécule de DCB [27-29]. Or, seul un très petit déplacement est observé pour cette bande de l'ordre de 5 cm^{-1} que nous attribuons à un changement d'environnement. Les spectres enregistrés avant et après irradiation ne montrent donc pas clairement ce type de comportement et ne permettent pas de mettre en évidence ce transfert d'électrons.

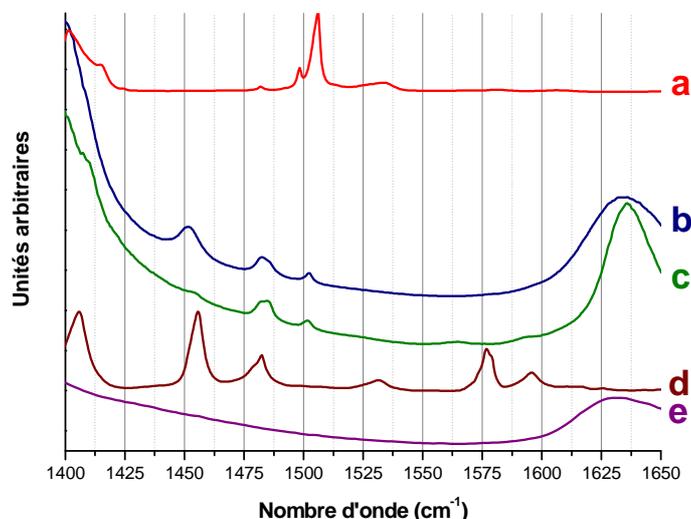


Figure 36 : Spectres DRIFTS de (a) DCB solide ; (b) PTP-DCB@NaZSM-5 avant photo-excitation ; (c) PTP-DCB@NaZSM-5 après photo-excitation ; (d) PTP solide et (e) NaZSM-5 (Si/Al = 13,5).

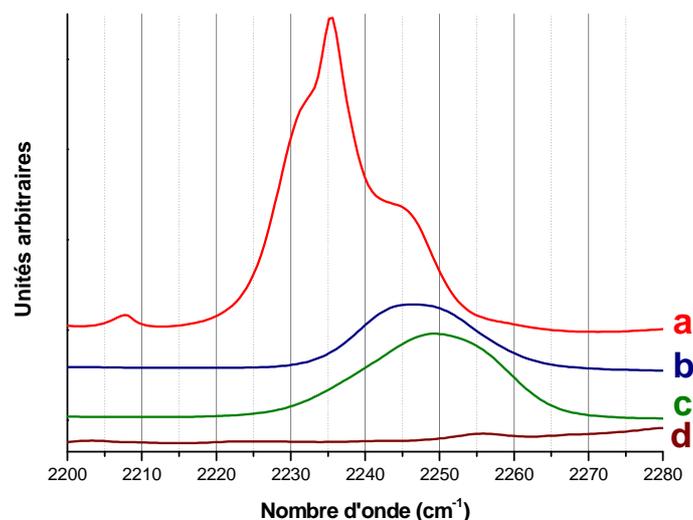


Figure 37 : Spectres DRIFTS de (a) *DCB solide* ; (b) *PTP-DCB@NaZSM-5* avant photo-excitation ; (c) *PTP-DCB@NaZSM-5* après photo-excitation et (d) *PTP solide* ($Si/Al = 13,5$).

Comme cela a été précisé précédemment, la mise en évidence de radicaux nécessite l'utilisation de la RPE. Cette technique a donc été mise en œuvre pour étudier le système PTP-DCB@NaZSM-5 après irradiation. Le spectre RPE de la zéolithe NaZSM-5 déshydratée ne montre aucun signal d'espèces paramagnétiques même après irradiation. Après photo-excitation de l'échantillon PTP-DCB@NaZSM-5, les spectres RPE enregistrés en onde continue montrent un signal centré sur $g=2$ (Figure 38 A). Le signal n'est pas structuré mais présente une anisotropie de facteur g . Sur la base des données spectrales obtenues par absorption UV-visible par réflexion diffuse, ce signal englobe les contributions du radical cation créé par photo-ionisation et de la paire électron-trou formée par transfert d'électrons. Notons que le signal décroît lentement au cours du temps tout en conservant cette structure anisotrope (figure 38 B). La formation du radical anion par transfert d'électrons vers la molécule acceptrice de DCB n'est pas mise en évidence. En effet, la formation du radical anion se serait traduite par l'observation de couplages hyperfins avec les noyaux de la molécule. De plus, le signal enregistré montre des bandes de faible intensité de part et d'autre de la raie principale. Ceci pourrait témoigner de la présence d'une autre contribution paramagnétique. Malheureusement, le trop faible rapport signal/bruit ne nous a pas permis de confirmer cette hypothèse.

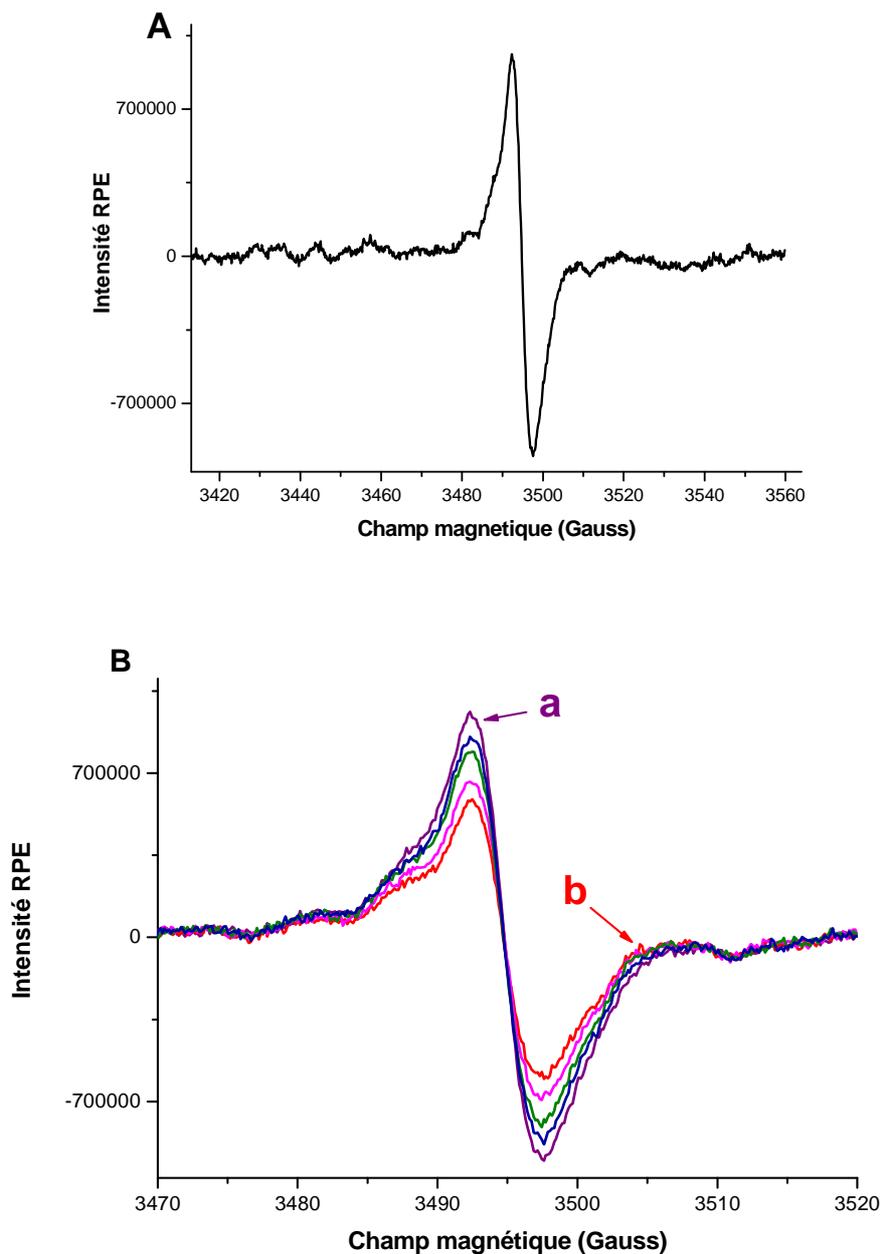


Figure 38 : (A) Spectre RPE CW enregistré à 4,2 K 5 min après photo-excitation du PTP-DCB@NaZSM-5 (Si/Al = 13,5). (B) Evolution en fonction du temps du spectre CW après photo-excitation du PTP-DCB@NaZSM-5: a) 5min ; b) 10 jours après photo-excitation.

La figure 39 montre aussi l'évolution de l'intensité doublement intégrée du signal RPE en fonction du temps pendant onze jours. Le signal décroît progressivement aussitôt après excitation et ionisation de la molécule de PTP, mais une ou plusieurs espèces paramagnétiques rémanentes sont observées pendant plusieurs jours. Ce résultat est en accord avec l'évolution obtenue en UV-visible.

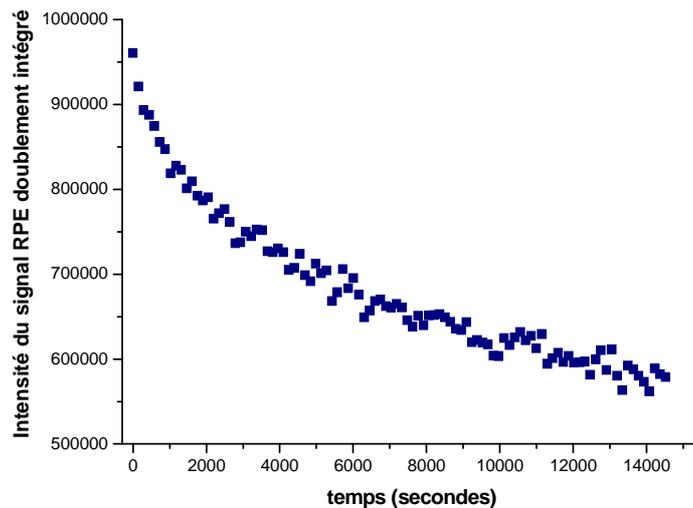


Figure 39 : Evolution du signal RPE doublement intégré en fonction du temps après photo-excitation du PTP-DCB@NaZSM-5.

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

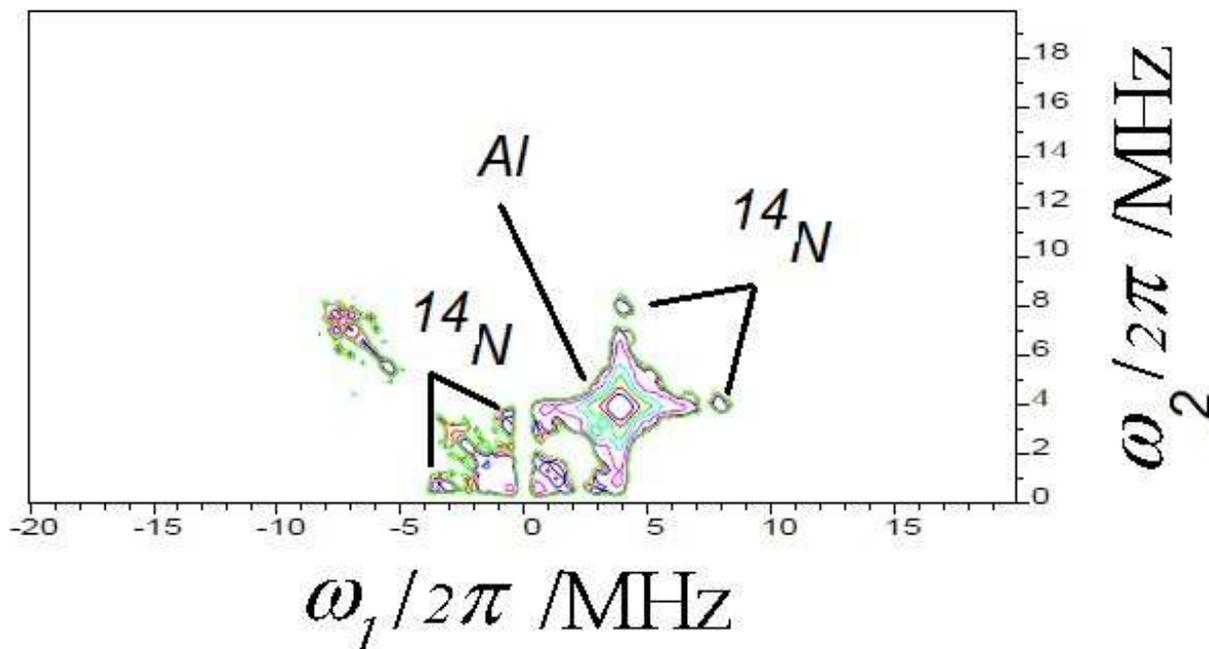


Figure 40 : Spectre expérimental 2D-HYSCORE (200 ns) enregistré à 4,2K après photo-excitation du PTP-DCB@NaZSM-5 (Si/Al = 13,5).

La figure 40 présente le spectre expérimental obtenu à la température de 4K enregistré après photo-excitation de l'échantillon PTP-DCB@NaZSM-5. Le spectre montre trois massifs dans le quadrant (+,+) dans lequel apparaissent les couplages faibles.

Tout d'abord, sur la diagonale, nous observons un signal intense centré à 3,9 MHz qui est caractéristique de la fréquence nucléaire de Larmor de ^{27}Al ($I=5/2$). Le fait que le pic de ^{27}Al se situe sur la diagonale et qu'il n'y ait aucune contribution transversale indique que le couplage entre les électrons non appariés et ce type d'atome reste faible et que son mécanisme de couplage se fait au travers de l'espace via l'interaction dipolaire. La large contribution de ^{27}Al masque une éventuelle contribution de ^{29}Si ($I=1/2$) dont la fréquence nucléaire de résonance est 2,9 MHz.

Sur la diagonale, nous observons également un signal de faible intensité vers 1,07 MHz, fréquence nucléaire de Larmor de ^{14}N . Le spectre montre en outre une paire de massifs dans le quadrant (+,+) dont les coordonnées sont (3,9 ; 8,5) et (8,5 ; 3,9) MHz. Ces massifs sont centrés sur la valeur $\nu = 6$ MHz et traduisent probablement une interaction avec des atomes d'azote. En effet, avec l'azote dont le spin nucléaire est $I=1$, les spectres expérimentaux deviennent plus complexes. Dans le cas de spins électroniques paramagnétiques interagissant magnétiquement avec des noyaux ^{14}N , les états de spin de l'électron sont éclatés en sous-états correspondant aux différents états quantiques possibles du noyau de ^{14}N . Dans le spectre HYSORE, la position des pics transversaux associée à la transition nucléaire simple quantum montre une forte dépendance à l'orientation. Ceci se traduit par un élargissement conséquent de ces pics et une intensité très faible de ces massifs. Au contraire, les pics transversaux qui correspondent à la transition double quantum sont très localisés et facilement détectables sur le spectre HYSORE en raison de leur plus forte intensité [30]. Ainsi, en présence de forts couplages hyperfins électron-noyau ($A \gg 2 \nu_N$), les pics à double quantum peuvent facilement être identifiés car la séparation entre les pics transversaux est de l'ordre de 4ν , soit ≈ 4 MHz. Dans le cas d'un faible couplage hyperfin, ($A \ll \nu_N$), les massifs sont localisés dans la région spectrale proche de la diagonale du quadrant (+,+). Les pics transversaux observés autour de la position centrale 6 MHz sont donc attribués à la contribution double quantum en lien avec une interaction relativement forte entre les électrons non appariés et des atomes de ^{14}N .

De plus, dans le quadrant (-,+), où sont observés les couplages forts, deux pics croisés de corrélation de coordonnées (-3,9 ; 0,4) et (-0,4 ; 3,9) MHz et centrés sur la valeur de 2 MHz sont détectés perpendiculairement à la direction diagonale. Ces signaux sont liés à un éclatement dû à l'interaction hyperfine et quadrupolaire. L'étendue de ce massif est de 1,7 MHz de part et d'autre de la diagonale. Cette valeur représente l'interaction $3P_{zz}$ avec un azote 14 , soit une valeur P_{zz} de 0,6 MHz. De plus, aucun couplage avec les atomes d'hydrogène n'est observé à 14,5 MHz, fréquence de Larmor de ^1H . Cette absence de couplage pourrait s'expliquer par l'absence de proton dans le voisinage.

Les résultats des expériences réalisées par RPE en onde impulsionnelle montrent clairement une interaction entre les électrons non appariés et les atomes d'azote (interaction hyperfine de l'ordre de 2 MHz soit 0,8 G). Cette interaction est une interaction superhyperfine qui semble provenir d'une interaction entre l'électron éjecté et la molécule organique. Cependant, les spectres enregistrés en onde continue ne montrent pas les caractéristiques du radical anion. En effet un radical anion avec un azote donnerait un couplage de plusieurs Gauss sur le spectre RPE et les informations obtenues par HYSORE indiquent que la densité d'électrons portée par l'azote n'est pas suffisante pour conduire à un radical anion, le couplage azote étant trop faible.

Ces résultats doivent être rapprochés de ceux reportés dans la littérature pour un système donneur-accepteur analogue adsorbé dans une zéolithe de type faujasite Y [13] présentant des ouvertures de pores et des cavités de dimensions plus larges que celles offertes par la ZSM-5. Bien que, dans cette étude, les auteurs aient adsorbé des molécules de *trans*-anethole comme donneurs d'électron, la molécule acceptrice est le DCB, ce qui nous permet d'établir un comparatif entre les mécanismes réactionnels observés pour ce système et pour le nôtre. Dans la faujasite, les auteurs ont clairement démontré la formation d'un radical anion DCB $^{\bullet-}$. Après photo-excitation et ionisation de la molécule de *trans*-anethole, l'électron éjecté, peut-être piégé de manière transitoire sous la forme de clusters Na_4^{3+} , n'est pas stabilisé par la structure et peut être capturé par la molécule de DCB pour conduire au radical anion. En revanche, après photo-ionisation du PTP dans la zéolithe NaZSM-5, l'électron ne semble pas disponible même si on observe un mécanisme de polarisation qui transfère une partie de la charge sur les atomes d'azote. Ce transfert n'est cependant que partiel, puisque le radical anion n'est pas mis en évidence expérimentalement par RPE. Ce résultat pourrait être expliqué par le pouvoir attracteur de la zéolithe NaZSM-5 qui semble prédominant par rapport

à celui de la molécule acceptrice DCB. Ainsi, l'électron piégé par la structure n'est alors plus disponible pour permettre la formation du radical anion dans cet environnement.

iii. PTP-DCB@CsZSM-5

L'étude du système PTP-DCB@CsZSM-5 par absorption UV-visible conduit à une évolution comparable à celle observée dans une zéolithe NaZSM-5. Les bandes observées aussitôt après irradiation sur le spectre d'absorption à 415 nm et 453 nm correspondent au radical cation PTP^{•+} alors que celles à 518 nm et 551 nm sont attribuées à la paire électron-trou (figure 41). Aucune absorption suggérant la formation du radical anion DCB^{•-} n'est détectée. L'intensité de ces bandes diminue progressivement au cours du temps et contrairement à ce qui a été observé dans la zéolithe NaZSM-5 pour ce même couple donneur/accepteur, nous n'observons pas la recombinaison du radical cation au profit de la formation de la paire électron-trou. L'examen des spectres montre également une plus faible concentration spectrale de ces radicaux dans la zéolithe CsZSM-5 par rapport à ce qui est observé dans NaZSM-5.

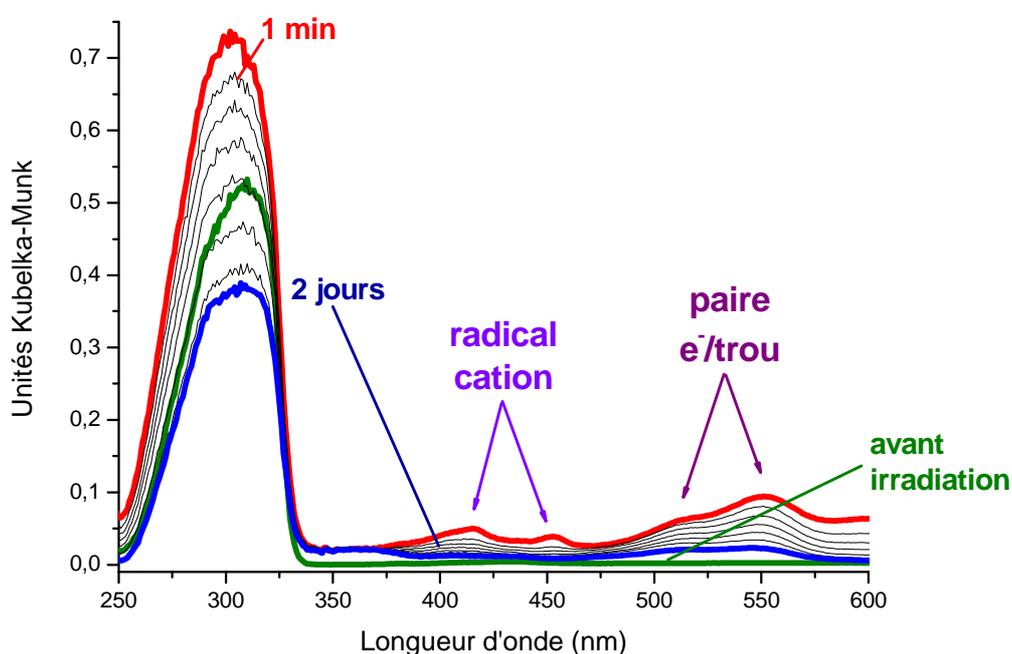


Figure 41 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après photo-excitation du PTP-DCB@CsZSM-5 (Si/Al = 13,5) après photo-excitation à 300 nm à l'aide d'une lampe à irradiation : (vert) avant photo-excitation ; (rouge) 1 min après photo-excitation ; (bleu) 2 jours après.

Les évolutions des concentrations spectrales de $\text{PTP}^{\bullet+}$ et de la paire électron-trou en présence de DCB (PTP-DCB@CsZSM-5) et en son absence (PTP@CsZSM-5) sont présentées sur les figures 42 et 43 et l'ensemble des valeurs cinétiques est résumé dans le tableau 5.

Les graphes et les constantes de vitesse démontrent à nouveau le ralentissement de la recombinaison en présence de DCB. Le radical cation $\text{PTP}^{\bullet+}$ est par exemple observé avec une durée de vie d'environ 21 min alors que cette espèce n'est pas ou à peine détectée en l'absence de l'accepteur, la durée de vie de la paire électron-trou étant multipliée par deux.

Les résultats obtenus pour le système donneur/accepteur présentent donc la même tendance que celle observée après irradiation de PTP adsorbé seul dans NaZSM-5 et CsZSM-5. Comme cela a été décrit précédemment après photo ionisation de PTP adsorbé en l'absence d'accepteur d'électrons, l'environnement interne moins ionisant de la zéolithe CsZSM-5 stabilise moins les intermédiaires réactionnels chargés positivement comme $\text{PTP}^{\bullet+}$. De plus, la plus faible affinité électronique de la zéolithe CsZSM-5 par rapport à NaZSM-5 se traduit par un processus de recombinaison de charges plus rapide en présence de Cs^+ .

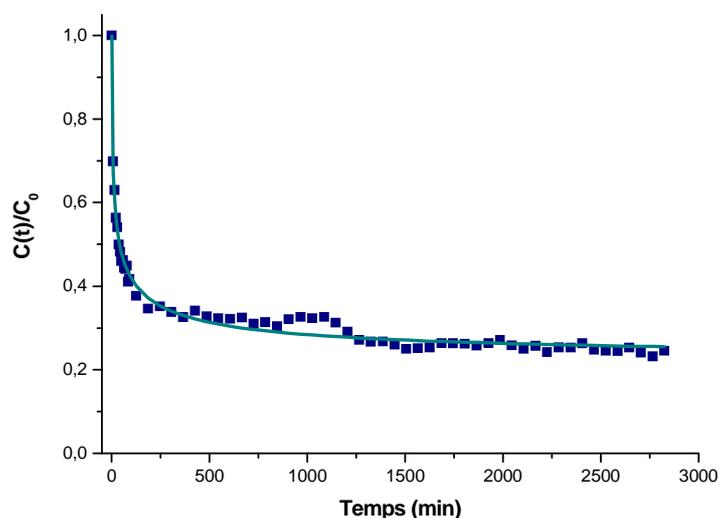


Figure 42 : Evolution temporelle de la concentration spectrale relative du radical cation $\text{PTP}^{\bullet+}$ - DCB@CsZSM-5^* après photo-excitation à 300 nm du PTP-DCB@CsZSM-5 ($\text{Si/Al} = 13,5$). La ligne pleine (—) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d'Albery.

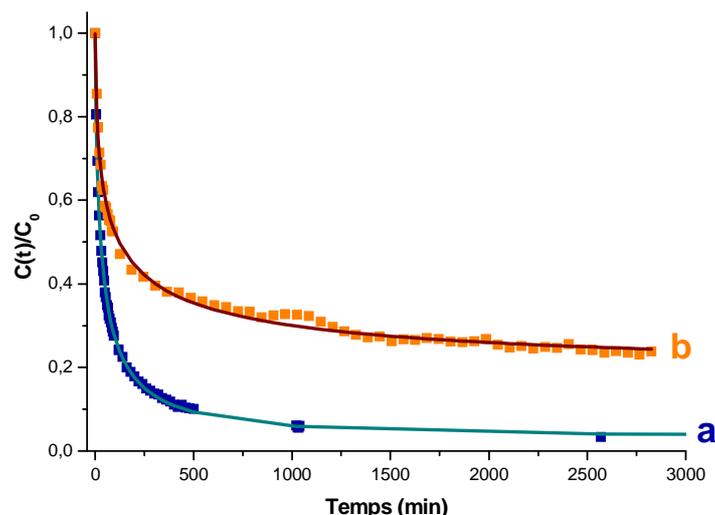


Figure 43 : Evolution temporelle des concentrations spectrales relatives des paires électron-trou (a) $PTP@CsZSM-5^{*+}$ et (b) $PTP-DCB@CsZSM-5^{*+}$ après photo-excitation à 300 nm respectivement des échantillons $PTP@CsZSM-5$ et $PTP-DCB@CsZSM-5$ ($Si/Al = 13,5$). La ligne pleine (—) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d'Albery.

Echantillon	radical cation			paire électron-trou		
	τ (min)	γ	k (min^{-1})	τ (min)	γ	k (min^{-1})
$PTP@CsZSM-5$				42,57	2,29188	0,02349
$PTP-DCB@CsZSM-5$	21,73	3,93355	0,04601	93,721	3,42373	0,01067

Tableau 5: Constantes de vitesses et durées de vie associées du radical cation et de la paire électron-trou observés après photo-ionisation du PTP et du couple PTP-DCB adsorbés dans la zéolithe $CsZSM-5$ ($Si/Al = 13,5$).

Les spectres enregistrés par DRIFTS avant et après irradiation sont présentés sur la figure 44. Après excitation, le spectre montre clairement une nouvelle raie à 1562 cm^{-1} , déjà observée avec Na^+ , et une de faible intensité à 1526 cm^{-1} . Aucune modification notable n'est observée pour la bande caractéristique de l'élongation $C\equiv N$ antisymétrique à 2240 cm^{-1} . Cette bande est constituée de 3 contributions à 2235 cm^{-1} , 2238 cm^{-1} et 2248 cm^{-1} . L'intensité de la bande à 2235 cm^{-1} diminue légèrement après excitation alors que les 2 autres ne sont pas modifiées.

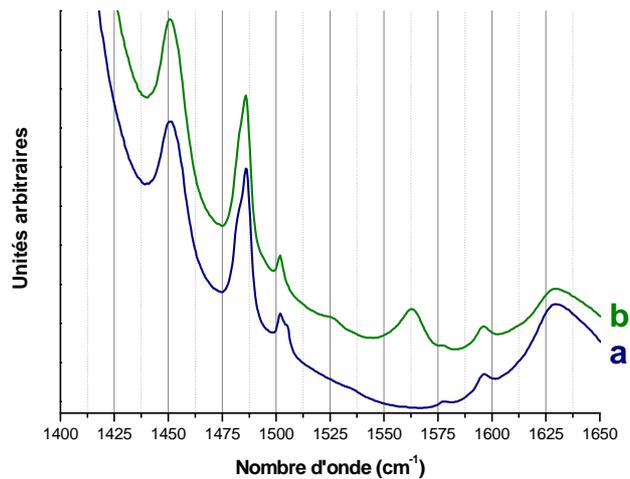


Figure 44 : Spectres DRIFTS du PTP-DCB@CsZSM-5 (a) avant photo-excitation ; (c) après photo-excitation.

Afin de compléter la caractérisation de cet échantillon, une étude par RPE pulsée a été réalisée à 4K. L'expérience a été mise en œuvre après photo-excitation de l'échantillon PTP-DCB@CsZSM-5. Le spectre HYSCORE enregistré à $g = 2$ est présenté sur la figure 45. Ce spectre montre un massif intense dans la quadrant (+,+) centré à 2 MHz, attribué au Cs^+ qui témoigne de l'interaction entre les électrons non appariés et le cation. Ce résultat met en évidence le rôle important du cation compensateur de charges sur les phénomènes observés.

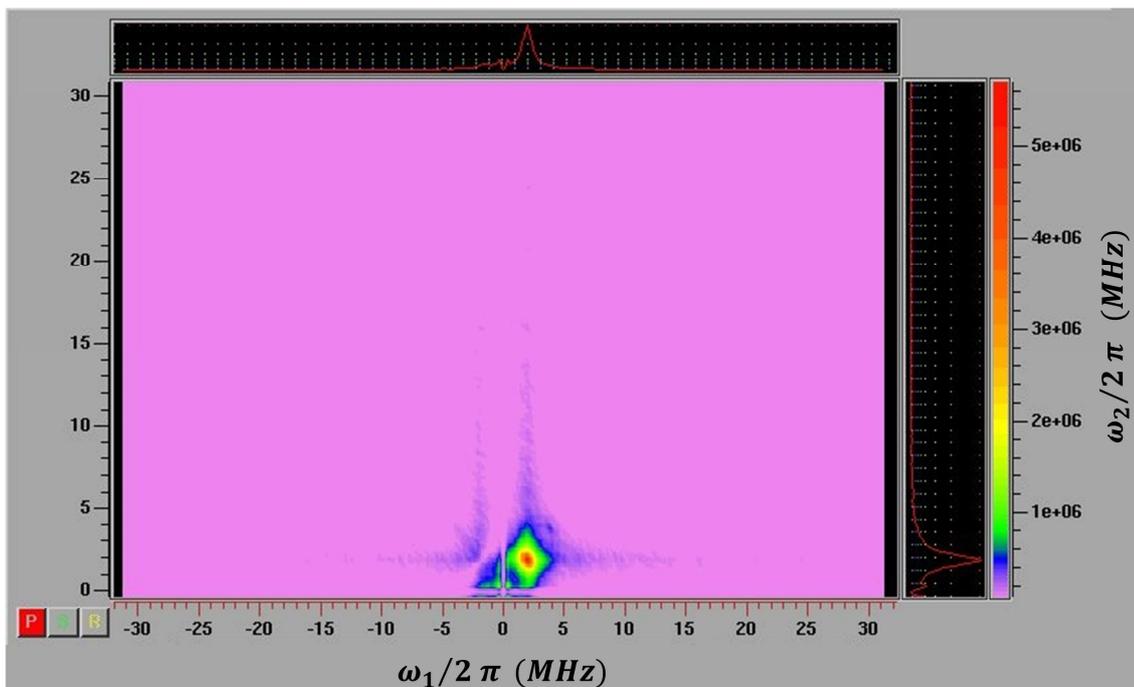


Figure 45 : Spectre expérimental 2D-HYSCORE enregistré après photo-excitation à 300 nm du PTP-DCB@CsZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 13,5$).

c. Adsorption du couple donneur/accepteur : PTP-DCB dans la zéolithe acide de type HZSM-5

Comme cela a été démontré et décrit au chapitre III, les processus de transferts d'électrons intra-zéolithe peuvent être initiés soit par irradiation photonique, soit spontanément si la composition chimique et la polarisation de l'environnement interne des canaux permet d'abaisser suffisamment le potentiel d'ionisation et induire la formation de radicaux cations. Ainsi, lors d'une étude précédente [31], il a été montré que la simple mise en contact d'une zéolithe acide de type HZSM-5 avec des molécules de PTP ayant un potentiel d'ionisation suffisamment bas (P.I. = 7,8 eV) induisait l'ionisation spontanée de la molécule et la formation de radicaux cations. Les spectroscopies d'absorption UV-visible et Raman ont montré que progressivement, les radicaux se recombinaient préférentiellement de manière indirecte pour former des paires électron-trou associées à des complexes de transfert de charges très stables et observables pendant plusieurs années. Sur la base de ces travaux, nous présentons dans cette partie les données expérimentales que nous avons obtenues après mélange des deux molécules de PTP et DCB avec la zéolithe HZSM-5. Bien que le processus d'ionisation soit différent, les mécanismes réactionnels induits spontanément ou par photo-excitation sont supposés être similaires et engendrer des espèces transitoires identiques mais de durées de vie très différentes.

Les spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés en fonction du temps après la mise en contact du PTP avec la HZSM-5, et du PTP et DCB avec la HZSM-5, sont présentés sur les figures 46 et 47. L'évolution des absorptions traduit le processus de transfert de charges conduisant à la paire électron-trou. Ces spectres sont similaires à ceux enregistrés avec le PTP seul et par conséquent, ne permettent pas d'identifier d'éventuelles contributions liées à la formation d'un radical anion $DCB^{\bullet-}$. La bande d'absorption centrée vers 350 nm est également observée pour l'échantillon dans lequel PTP est adsorbé seul. Dans cette zéolithe protonée, cette bande ne peut donc pas être attribuée à une contribution du radical anion, contrairement à ce que nous avons évoqué pour l'échantillon PTP-DCB@NaZSM-5. Rappelons cependant que pour les zéolithes non acides, les évolutions relevées en présence et en l'absence de la molécule acceptrice étaient alors différentes.

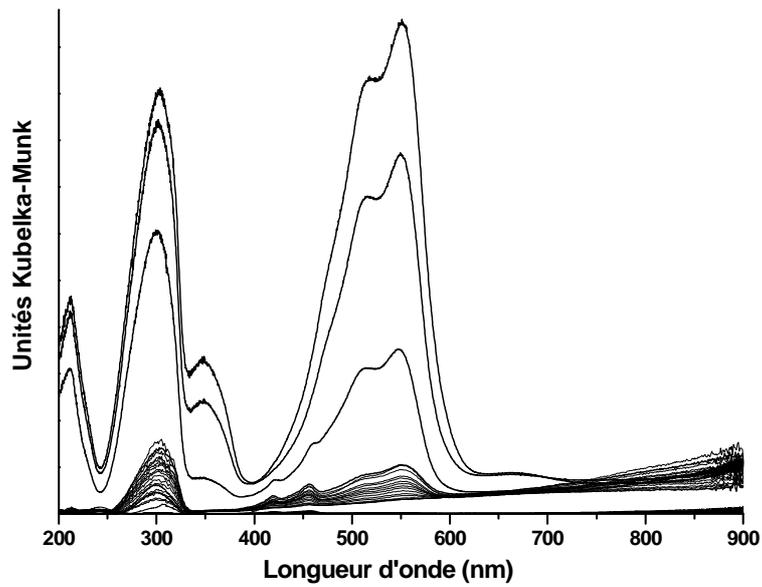


Figure 46 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse en fonction du temps après mise en contact de PTP avec la zéolithe HZSM-5.

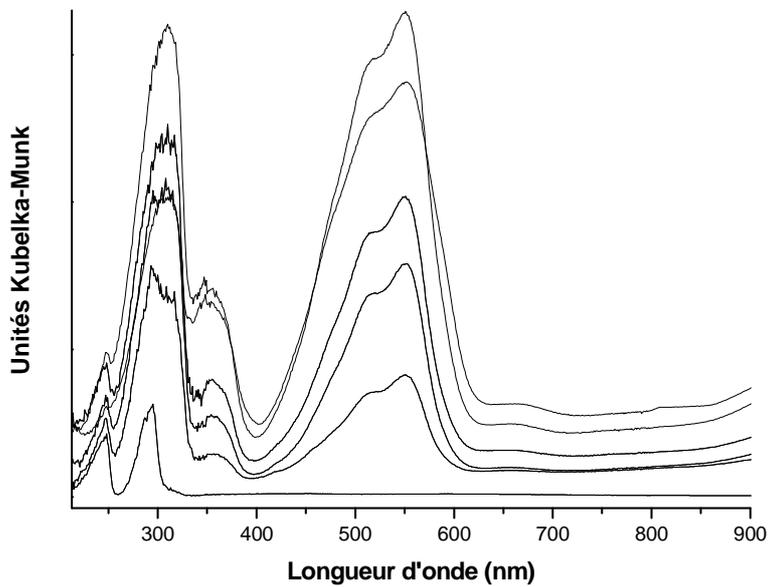


Figure 47: Evolution des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse en fonction du temps après mise en contact de PTP et DCB avec la zéolithe HZSM-5.

Le spectre Raman présenté sur la figure 48 a été enregistré un an après la mise en contact des molécules de PTP et de DCB avec la zéolithe HZSM-5. Le spectre est très semblable à celui obtenu après irradiation de PTP-DCB@NaZSM-5 et montre les caractéristiques spectrales de la paire électron-trou impliquant la molécule de PTP et la zéolithe à 998 cm^{-1} , 1210 cm^{-1} , 1235 cm^{-1} , 1290 cm^{-1} , 1332 cm^{-1} , et vers 1600 cm^{-1} . Ce spectre est également identique à celui reporté pour la paire électron-trou formée après mélange de PTP seul avec HZSM-5 [32]. Notons que dans l'échantillon PTP-DCB@HZSM-5, la signature spectrale du radical cation $\text{PTP}^{\bullet+}$, identifiable notamment par la raie à 1353 cm^{-1} , n'est plus observée après un an, en accord avec une stabilisation privilégiée de la paire électron-trou. De plus, la disparition totale des raies correspondant aux modes de vibrations de la molécule neutre de PTP indique un processus d'ionisation quasi-total. En outre, l'examen du spectre ne présente plus de raies indiquant la présence de la molécule de DCB. Ainsi, comme cela a été montré après la photo-ionisation du système PTP-DCB@NaZSM-5, le mode de vibration d'élongation symétrique $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ à 2245 cm^{-1} n'est plus observé. Cependant, deux nouvelles raies sont observées à 1444 cm^{-1} (faible) et à 1635 cm^{-1} . Cette dernière raie à 1635 cm^{-1} , également observée mais avec une plus faible intensité après photo-excitation de PTP-DCB@NaZSM-5, n'a jamais été mise en évidence dans les zéolithes (H^+ ou Na^+) comportant uniquement le PTP. Par conséquent, bien qu'aucune attribution ne soit disponible dans la littérature, son attribution à une espèce issue de DCB est tout à fait plausible.

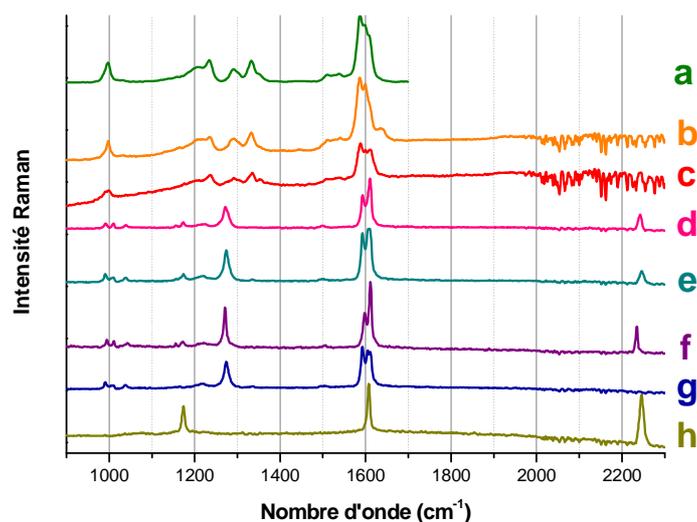


Figure 48 : Spectres FT-Raman ($\lambda = 1064\text{nm}$) de (a) $\text{PTP@H}_3\text{ZSM-5}$; (b) $\text{PTP-DCB@H}_6\text{ZSM-5}$; (c) $\text{PTP-DCB@Na}_6\text{ZSM-5}$ après photo-excitation ; (d) $\text{PTP-DCB@Cs}_6\text{ZSM-5}$; (e) $\text{PTP-DCB@Na}_6\text{ZSM-5}$; (f) $\text{PTP-DCB@silicalite-1}$; (g) $\text{PTP@Na}_6\text{ZSM-5}$; (h) $\text{DCB@Na}_6\text{ZSM-5}$.

Les spectres DRIFTS obtenus 2 ans après la mise en contact sont présentés sur la figure 49. De nouvelles bandes intenses sont observées à 1551 cm^{-1} , 1703 cm^{-1} , et d'autres plus faibles sont visibles à 1511 cm^{-1} et 1596 cm^{-1} . On note également que la bande observée à 1502 cm^{-1} dans NaZSM-5 a disparu. De plus, comme nous l'avons remarqué après photo-ionisation dans NaZSM-5, nous constatons que la contribution à 1485 cm^{-1} , issue de la bande vers 1484 cm^{-1} présentant 2 maxima, est nettement plus intense que la composante de plus basse énergie à 1482 cm^{-1} .

La raie caractéristique de l'élongation $\text{C}\equiv\text{N}$ observée à 2248 cm^{-1} démontre la présence de DCB au sein de l'échantillon mais cette raie est peu intense. En outre, la signature du radical anion $\nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{N})$ attendue vers 2100 cm^{-1} n'étant pas observée, nous ne pouvons pas conclure quant à un éventuel transfert d'électrons vers la molécule de DCB. La forme sous laquelle cette espèce est adsorbée ne peut donc pas être déduite de ces expériences.

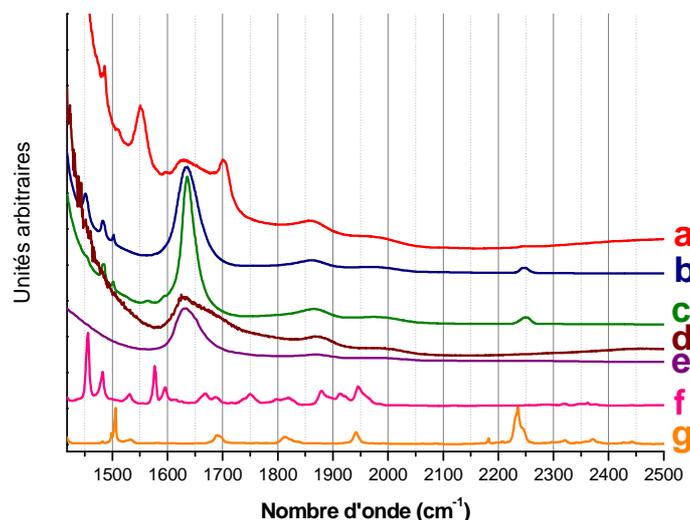


Figure 49 : Spectres DRIFTS de (a) *PTP-DCB@H₆ZSM-5* ; (b) *PTP-DCB@Na₆ZSM-5* avant photo-excitation ; (c) *PTP-DCB@Na₆ZSM-5* après photo-excitation ; (d) *H₆ZSM-5* ; (e) *NaZSM-5* ; (f) *PTP solide* et (g) *DCB solide*.

Le spectre HYSCORE présenté sur la figure 50 a été enregistré à 4K, un an après la mise en contact des molécules de PTP et de DCB avec une zéolithe acide de type HZSM-5. Sur la base des spectres d'absorption UV-visible et de diffusion Raman enregistrés après cette même période, ce spectre est caractéristique d'un état de charges séparées stabilisé sous la forme de paires électron-trou.

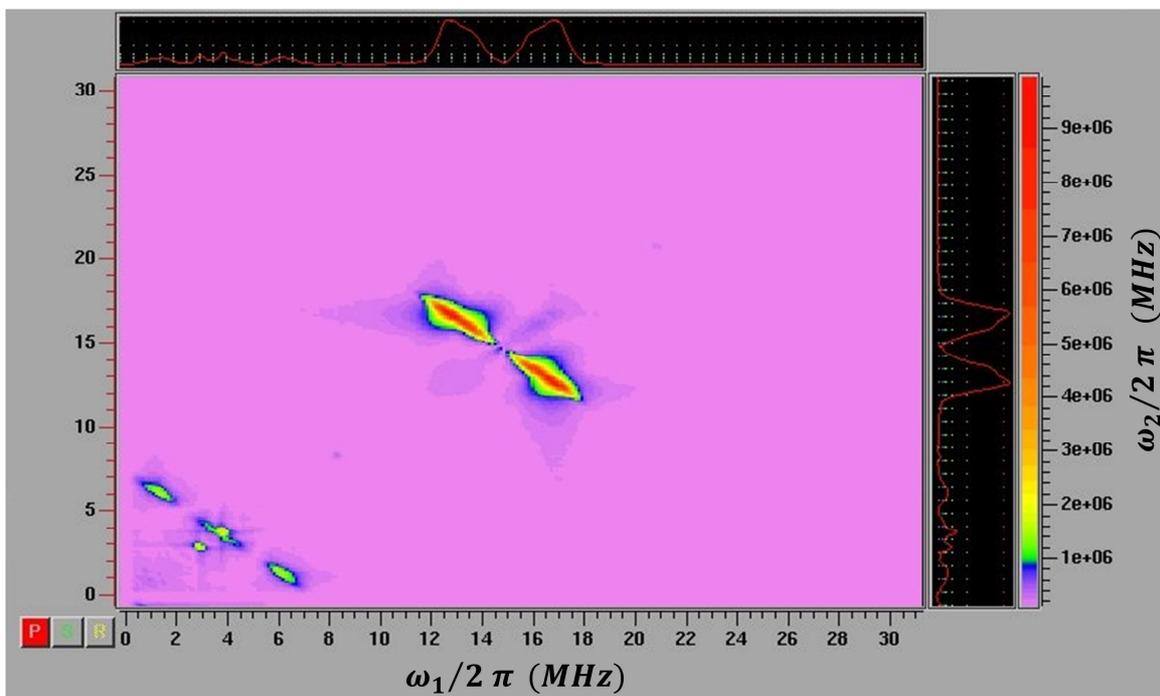


Figure 50 : Spectre expérimental 2D-HYSCORE enregistré à 4,2K du PTP-DCB@HZSM-5^{••} (Si/Al = 13,5).

Le spectre montre trois massifs dans le quadrant (+,+). Le premier, centré à 14,5 MHz, est caractéristique de la fréquence nucléaire de Larmor du proton ^1H . Le second, à 3,9 MHz, correspond à l'aluminium ^{27}Al , alors que le dernier à 2,9 MHz est représentatif du silicium ^{29}Si . Les contributions transversales des pics centrés à 14,5 MHz et 3,9 MHz indiquent la présence de couplage de type superhyperfine entre l'électron et le noyau d'un des atomes du système (^1H et ^{27}Al). Concernant les protons en interaction avec ces électrons, il est clair que le couplage provient à la fois des protons de la zéolithe et de ceux de la molécule organique de PTP. Le couplage électron/noyau (environ 8 MHz), mis en évidence par les pics de part et d'autre de la diagonale à 14,5 MHz et de coordonnées (11 ; 18) (14 ; 15) et (15 ; 14) (18 ; 11) MHz, est analogue à ceux reportés pour divers systèmes décrivant la formation de la paire électron-trou et, par conséquent, est en accord avec la stabilisation de cette espèce dans cet échantillon. Le couplage électron/proton représente l'interaction majoritaire du système car étant la plus intense (cercle concentrique rouge).

Pour l'aluminium, les couplages électron/noyau, mis en évidence par la présence de pics de part et d'autre de la diagonale, montrent aussi l'existence d'interactions entre les électrons et l'aluminium, mais dans des proportions beaucoup plus faibles que ce qui est observé pour le proton. L'interaction est majoritairement dominée par une interaction de type

contact de Fermi (5,5 MHz), traduisant la proximité des électrons avec une partie des atomes d'Al. Une interaction plus diffuse à plus grande distance est aussi observée (1,2 MHz). Une partie des électrons constituant les états de charges séparées, formés lors de l'ionisation spontanée, semble donc localisée près de l'aluminium.

Il est à noter que, contrairement aux systèmes étudiés après photo-ionisation dans une zéolithe non acide de type NaZSM-5, la signature de l'azote n'est jamais observée. Le transfert de l'électron ne se fait donc pas vers la molécule acceptrice, même après plusieurs mois voire plusieurs années. Ceci tend à indiquer que le caractère accepteur de la zéolithe acide HZSM-5 est nettement plus fort que celui de la molécule de DCB, mais également plus important que celui des zéolithes non acides NaZSM-5 pour lesquelles nous avons observé un transfert partiel de la charge sur l'azote.

IV. Discussion

1) Mécanismes réactionnels de recombinaison

Comme cela a été discuté précédemment, en l'absence de molécules acceptrices d'électrons au sein de la zéolithe, le radical cation disparaît selon deux voies réactionnelles distinctes. La première consiste en une recombinaison de charge directe (Eq. 10) du radical cation avec l'électron éjecté lors de la photo-ionisation (Eq. 9) :



La deuxième voie réactionnelle fait intervenir le pouvoir oxydant du radical cation et l'aptitude de la zéolithe à pouvoir céder un électron (propriétés donneuses d'électrons démontrées pour le DCB@NaZSM-5). Elle consiste en un transfert de charge entre le radical cation et la zéolithe, conduisant à la formation d'une paire électron-trou (Eq. 11) :



En présence de DCB, un nouveau chemin réactionnel doit être envisagé à travers le possible transfert de l'électron éjecté vers la molécule acceptrice de DCB, avec formation d'un radical anion. Ce transfert peut avoir lieu directement suite à la formation du radical cation et la capture immédiate de l'électron éjecté (Eq. 12), ou par le biais de la zéolithe qui joue le rôle d'intermédiaire (Eq. 13 et 14) :



A ce stade, deux voies de recombinaison sont possibles, soit par disparition concertée du radical anion et du radical cation avec reformation d'un système électriquement neutre (Eq. 15), soit selon un mécanisme de transfert de charges similaire à celui décrit précédemment pour la création de la paire électron-trou avec la capture d'un autre électron de la zéolithe par le radical cation (Eq. 16) :



Notons que si le transfert de l'électron éjecté vers le DCB n'a pas lieu, ce système se comportera alors comme celui du PTP seul, et l'état final de charges séparées sera uniquement $\text{PTP-DCB@ZSM-5}^{\bullet+\bullet-}$, la recombinaison ayant lieu selon l'équation 17 :



Dans l'hypothèse où un radical anion est impliqué dans le mécanisme réactionnel, le système radical anion - trou électronique positif se recombine pour revenir à l'état initial, après un temps plus ou moins long suivant les échantillons (Eq. 18) :



Au vu de l'ensemble des réactions possibles, il apparaît que ces systèmes sont très complexes, et qu'il est difficile de proposer un mécanisme réactionnel. Néanmoins, en première approximation, le transfert direct d'électron du PTP au DCB (Eq. 12) sans stabilisation préalable par la zéolithe peut être négligé.

En effet, si nous analysons les résultats obtenus après irradiation du système PTP-DCB adsorbé dans la silicalite-1, seul le radical cation est observé sur une échelle de temps de quelques μs . Aucun transfert d'électron pour former l'anion ou la paire électron-trou n'a pu être mis en évidence y compris par les techniques résolues en temps.

La recombinaison rapide et directe du radical cation sans passer par un état de charges séparées a déjà été observée pour d'autres molécules adsorbées dans la silicalite-1. L'explication repose sur le fait qu'il faut un champ électrostatique interne suffisamment fort pour stabiliser les électrons non appariés et les radicaux. Or, en l'absence d'aluminium, le champ électrostatique à l'intérieur des canaux demeure trop faible pour maintenir un état de charges séparées.

En ce qui concerne la formation du radical anion $\text{DCB}^{\bullet-}$, celui-ci a déjà été observé, sur une échelle de temps de l'ordre de la nano-microseconde, après ionisation d'une molécule donneuse d'électron incorporée dans une zéolithe faujasite aluminée [33]. Dans les cavités de ce type de zéolithe, l'influence du champ local sur la molécule adsorbée est significativement moins marquée que dans une ZSM-5 aluminée où la molécule est confinée. Mais il permet cependant le transfert direct de l'électron pour former l'anion. Cette étude antérieure démontre donc que, contrairement à ce qui est observé pour la paire électron-trou, la force du gradient de champ n'est pas décisive pour permettre le passage direct de l'électron vers l'accepteur.

Ainsi, si le transfert de l'électron éjecté du PTP vers le DCB avait lieu immédiatement après la photo-excitation, ce processus serait probablement observable. Par conséquent, il semble plus raisonnable d'écarter ce transfert direct et de privilégier une réaction en deux étapes avec d'abord un transfert de l'électron éjecté du PTP vers la zéolithe puis un transfert de cet électron vers le DCB, pour former, s'il y a lieu, le radical anion.

D'autre part, malgré une approche analytique basée sur l'utilisation de techniques complémentaires, nous n'avons jamais pu démontrer la formation du radical anion. Les résultats de la RPE indiquent cependant un couplage fort entre des électrons célibataires et les noyaux de ^{14}N de la molécule de DCB, ce qui témoigne d'un transfert partiel de la charge sur l'accepteur, après photo-ionisation du donneur. Même si les caractéristiques spectrales de l'anion ne sont pas détectées par RPE, les spectres d'absorption UV-visible enregistrés après

excitation du système PTP-DCB dans la zéolithe NaZSM-5 montrent une signature qui pourrait être attribuée à du radical anion, mais en très faible concentration. De plus, le léger déplacement de l'élongation $C\equiv N$ à 2240 cm^{-1} observé par diffusion Raman dans le cas du système NaZSM-5 montre un changement d'environnement du DCB. Cette perturbation attribuée à la présence de l'électron éjecté à proximité de la molécule, confirme les spectres RPE. Le « piégeage » de l'électron, même partiel, perturbe donc sa disponibilité et influence l'ensemble des processus de transfert de charges.

Ainsi, comme le transfert d'électron vers le DCB n'a pas réellement lieu, les équations de la réaction associée au système PTP-DCB décrivent un mécanisme réactionnel similaire à celui reporté pour le PTP seul. Cependant, les cinétiques des mécanismes de transferts sont fortement affectées par les environnements internes très différents dans les systèmes PTP seul et PTP-DCB. L'électron éjecté dans le cas du PTP seul est localisé à proximité d'un aluminium du réseau et reste donc relativement disponible, tandis qu'en présence d'un accepteur d'électron comme le DCB, l'électron est probablement plus stabilisé car en interaction directe avec le DCB.

2) Cinétique de recombinaison

L'étude comparative réalisée avec et sans accepteur d'électrons montre clairement que les durées de vie des espèces transitoires dans les zéolithes NaZSM-5 et CsZSM-5 sont nettement plus importantes en présence de l'accepteur DCB. Dans la zéolithe NaZSM-5, les durées de vie des espèces transitoires sont 4 à 5 fois plus longues en présence de l'accepteur, ce qui indique que l'électron nécessaire à la recombinaison n'est pas aussi disponible qu'en l'absence de DCB. La formation du radical anion, supposée au regard des spectres d'absorption UV-visible n'est cependant pas attestée par RPE impulsionnelle qui indique que la densité d'électrons portée par l'azote n'est pas suffisante pour conduire à la formation d'un radical anion. Le spectre HYSCORE témoigne néanmoins clairement d'un transfert partiel d'électrons sur les noyaux ^{14}N , ce qui peut expliquer le ralentissement du processus de recombinaison de charges par rapport au système ne comportant pas d'accepteur d'électrons. Les données obtenues par les différentes techniques dans la zéolithe échangée par du Cs^+ conduisent à des résultats similaires, même si les concentrations spectrales en espèces transitoires sont moins grandes et les durées de vie moins longues.

Le spectre HYSCORE ne permet que de mettre en évidence une interaction entre les électrons non appariés et le Cs⁺ extra réseau.

Pour compléter cette étude et obtenir davantage d'informations sur ces espèces transitoires, une approche thermodynamique a été suivie pour déterminer les énergies d'activation associées aux recombinaisons du radical cation et de la paire électron-trou.

$$k = A \times e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad \text{Eq. 19}$$

A cette fin, les cinétiques de recombinaison ont été étudiées à plusieurs températures après irradiation de l'échantillon PTP-DCB@NaZSM-5, et nous avons tracé l'évolution de la constante de vitesse en fonction de (1/T) pour le radical cation et la paire électron-trou (Figure 51). Cette étude a été réalisée uniquement pour la zéolithe NaZSM-5, car elle n'a pas abouti dans le cas de la zéolithe CsZSM-5 en raison de vitesses de recombinaison trop rapides.

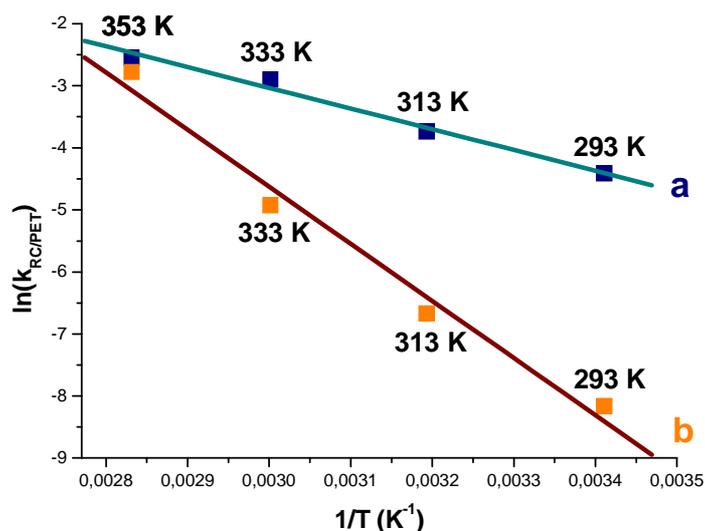


Figure 51 : Evolution des constantes de vitesse de recombinaison en fonction de 1/T en vue du calcul de l'énergie d'activation pour (a) PTP^{•+}-DCB@NaZSM-5^{•-} et (b) PTP-DCB@NaZSM-5^{•+•-}.

L'exploitation des droites d'Arrhénius tracées nous a permis de calculer les énergies d'activation de la recombinaison du radical cation et de la paire électron-trou pour le système PTP-DCB@NaZSM-5. Les résultats obtenus pour ce système ainsi que les valeurs trouvées pour le système PTP@NaZSM-5 sont regroupées dans le tableau 6.

Echantillon	radical cation PTP ^{•+} (-DCB)			paire électron-trou PTP(-DCB)@NaZSM-5 ^{•+•-}		
	Pente	ln(A)	Ea (eV.molécule ⁻¹)	Pente	ln(A)	Ea (eV.molécule ⁻¹)
PTP@NaZSM-5	-853,83	0,28733	0,07	- 6005,2	15,58	0,52
PTP-DCB@NaZSM-5	-3341,62	6,9927	0,29	-9203,2	22,9824	0,79

Tableau 6 : Energies d'activation et facteurs pré-exponentiels de la recombinaison de PTP^{•+}(-DCB)@NaZSM-5^{•-} et PTP(-DCB)@NaZSM-5^{•+•-}.

Il apparaît à la vue des résultats que l'ajout d'une molécule acceptrice d'électron comme le DCB a pour conséquence une augmentation de l'énergie d'activation (Ea) et du terme pré-exponentiel (A).

Dans le modèle d'Arrhénius, la valeur du terme pré-exponentiel va directement influencer sur la valeur de la constante de vitesse k et ce, de manière proportionnelle. Ainsi une augmentation de ce terme va engendrer une augmentation de la vitesse de recombinaison. Or, nous avons montré précédemment dans ce chapitre que les constantes de vitesse de recombinaison, mesurées à 20°C, du radical cation et de la paire électron-trou sont plus faibles en présence de l'accepteur (tableau 4). Par conséquent, comme la présence de l'accepteur ralentit la réaction de recombinaison, cette variation des constantes de vitesse ne peut être liée qu'à une modification de l'énergie d'activation. En effet, plus l'énergie d'activation est importante, plus la vitesse de recombinaison sera lente, ce qui correspond à nos observables.

Nous allons maintenant tenter d'interpréter ces résultats en utilisant la théorie de Marcus en regardant de manière séparée le terme pré-exponentiel et l'énergie d'activation.

3) Théorie de Marcus : terme pré-exponentiel

Le modèle de Marcus découle de la discrétisation de l'énergie d'activation en deux termes ΔG° et λ . ΔG° correspond à l'énergie libre du système, tandis que λ est l'énergie de

réorganisation. De plus, dans cette théorie, la variation du terme pré-exponentiel A peut-être attribuée en première approximation à la variation de deux termes: l'énergie de réorganisation λ et le terme de couplage électronique H^2 (Eq. 20).

$$A = \left[\frac{4 \pi^3}{\hbar^2 \lambda k_B T} \right]^{\frac{1}{2}} |H|^2 \quad \text{Eq. 20}$$

Ce terme H traduit le couplage électronique entre le donneur et l'accepteur d'électrons. Le terme H^2 indique qu'il existe une dépendance exponentielle de la distance r séparant les états donneur et accepteur :

$$H^2 = H_0^2 \exp[-\beta r] \quad \text{Eq. 21}$$

où β est fonction de la hauteur de la barrière d'énergie.

De manière à poursuivre la discussion, il est nécessaire d'effectuer un certain nombre d'hypothèses dont la pertinence repose sur les connaissances de l'équipe dans ce domaine. Dans un souci de clarté, la justification de chaque hypothèse est proposée en accord avec les études précédentes et la littérature disponible.

L'équipe a récemment démontré que l'augmentation du terme pré-exponentiel pour un système donné était étroitement liée à la distance des porteurs de charge. En effet, lorsque la distance augmente il apparaît que la recombinaison est plus lente (principe de compartimentalisation des charges au sein des zéolithes) [32, 13]. Sur la base de ces travaux, il n'est pas totalement exclu que l'ajout d'une molécule acceptrice d'électrons comme le DCB puisse limiter cet état de compartimentalisation des charges par « capture » (même partielle) de l'électron éjecté en raccourcissant la distance entre le donneur et l'accepteur d'électrons pour la recombinaison du radical cation. L'augmentation du terme pré-exponentiel pourrait, en effet, indiquer une distance plus courte entre les porteurs de charge [12].

La deuxième hypothèse en lien avec le terme pré-exponentiel concerne l'énergie de réorganisation λ . En effet, il est maintenant établi que le confinement et l'encombrement du système entraînent une diminution de l'énergie de réorganisation [33]. A la lumière de ces travaux antérieurs, il est raisonnable de supposer que le système plus encombré de PTP-DCB@ZSM-5 peut conduire à une valeur plus faible de λ , impliquant derechef une augmentation du terme pré-exponentiel (λ étant au dénominateur).

Il est évident que nous ne pouvons avancer de conclusion définitive sur la base de ces commentaires qualitatifs pour justifier l'augmentation de ce facteur pré-exponentiel. L'explication est certainement très complexe et nécessiterait des études beaucoup plus ciblées.

4) Théorie de Marcus : énergie d'activation

Comme énoncé précédemment, l'énergie d'activation d'un système peut être décomposée en deux termes (Eq. 22).

$$Ea = \frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda} \quad \text{Eq. 22}$$

L'énergie de réorganisation du système va tenir compte du changement de géométrie entre les réactifs et les produits mais va aussi prendre en considération la réponse du « solvant » à la nouvelle distribution des charges. Ce terme n'est pas déterminable expérimentalement, et est, à notre sens, extrêmement difficile à calculer par la théorie car la zéolithe intervient aussi bien comme réactif que comme solvant. Aussi est-il uniquement possible de se référer à la littérature qui explique que l'augmentation du confinement d'un système implique une diminution de λ comme cela est expliqué dans le paragraphe précédent. L'énergie libre du système, quant à elle, correspond à la différence entre le potentiel d'oxydation du donneur et le potentiel de réduction de l'accepteur (Eq. 23).

$$\Delta G^0 = E^\circ(D) - E^\circ(A) \quad \text{Eq. 23}$$

Si nous nous trouvions dans un cas d'échange d'électrons entre deux molécules, le calcul de l'énergie libre du système serait accessible. Malheureusement, dans notre cas, il n'y a, a priori, pas de transfert d'électrons entre les molécules donneuse et acceptrice et donc, les transferts d'électrons s'effectuent dans tous les cas entre la molécule de PTP et la zéolithe. La zéolithe joue en effet le rôle d'accepteur d'électrons lors de la photo-ionisation mais aussi le rôle de donneur d'électrons lors de la formation de la paire électron-trou ; la recombinaison de cette dernière faisant intervenir les deux rôles. Cette double réactivité intervient de manière concomitante et correspond à des phénomènes localisés au sein de la zéolithe qui ne peuvent pas être pris en compte dans d'éventuels calculs.

Les résultats montrent donc que pour le système avec accepteur d'électron, l'énergie d'activation est plus élevée aussi bien pour la recombinaison du radical cation que la recombinaison de la paire électron-trou. Pour rappel, la disparition du radical cation au cours du temps résulte de deux mécanismes distincts que sont la recombinaison directe et le transfert de charge donnant la paire électron-trou.

Les spectres d'absorption UV-visible enregistrés pendant 6 heures après photo-excitation du système PTP-DCB@NaZSM-5 montrent un point isobestique (Figure 31) entre la signature spectrale du radical cation et celle de la paire électron-trou. Il est donc raisonnable de supposer que, durant ces quelques heures, la cinétique de formation de la paire électron-trou (transfert de charges) correspond à la cinétique de disparition du radical cation. Ainsi, la recombinaison directe du radical cation, même si elle est présente, est supposée rapide et peut être négligée au regard de la réaction globale. L'apparition de ce point isobestique montre donc que l'électron éjecté n'est pas ou très peu disponible pour une recombinaison directe sur cette échelle de temps. Or, il a été précédemment mis en évidence que le radical anion n'apparaissait pas au sein de la zéolithe. Il s'agit donc d'une très grande stabilisation de l'électron éjecté en directe interaction avec le DCB. De ce fait nous pouvons supposer que l'énergie d'activation obtenue pour la recombinaison du radical cation dans le cas du PTP-DCB correspond à celle de la réaction du transfert de charge soit 0,29 eV (environ 30 kJ.mol⁻¹).

Dans le cas du PTP seul, l'énergie d'activation trouvée est nettement moins importante et vaut environ 0,07 eV (soit 6,7 kJ.mol⁻¹). Cependant, les spectres ne montrent pas de point isobestique comme pour le système PTP-DCB et nous ne pouvons pas avancer une hypothèse analogue à celle proposée pour le système donneur/accepteur. La cinétique de disparition du radical cation correspond probablement à la superposition des deux processus ayant lieu simultanément : la recombinaison directe et le transfert de charges vers la paire électron-trou.

Dans ce contexte, nous pouvons comparer ces deux valeurs d'énergie d'activation à la valeur trouvée pour la recombinaison directe du radical cation du diphenylhexatriène (DPH) dans une zéolithe NaZSM-5 [32]. La valeur trouvée (0,899 eV) est très nettement supérieure à celle du PTP. L'explication repose sur la valeur du potentiel d'oxydo-réduction des différentes molécules. En effet, en supposant une énergie de réorganisation similaire (milieu

fortement confiné, molécules structurellement proches et zéolithe identique), il est aisé de supposer que le terme significatif induisant cette différence d'énergie d'activation correspond à $E^\circ(\text{PTP}^{\bullet+}/\text{PTP})$ (1,79V/calomel). Pour le DPH, $E^\circ(\text{DPH}^{\bullet+}/\text{DPH})$ est égal à 1,02 V/calomel. De ce fait, l'augmentation du potentiel d'oxydo-réduction induit une augmentation de la valeur absolue de l'énergie libre du système (système exergonique). En poursuivant sur ce postulat, l'énergie d'activation de la recombinaison par transfert de charges (paire électron-trou) étant supérieure, cela indiquerait que le potentiel d'oxydo-réduction de la zéolithe $E^\circ(\text{Zeo}^{\bullet+}/\text{Zeo})$ se situe entre les valeurs du PTP et du DPH, le système DPH ne faisant pas intervenir de paires électron-trou.

En ce qui concerne la recombinaison de la paire électron-trou, l'énergie d'activation est toujours supérieure à celle de la recombinaison du radical cation, indiquant que la réaction est plus difficile à réaliser. Cela nous indique donc que l'énergie libre de la réaction de recombinaison de la paire électron-trou est plus petite. Cela vient probablement d'un écart de valeur faible entre les deux potentiels de la zéolithe, à savoir $E^\circ(\text{Zeo}^{\bullet+}/\text{Zeo})$, potentiel pour le transfert de charge et $E^\circ(\text{Zeo}/\text{Zeo}^{\bullet-})$, potentiel de stabilisation de l'électron éjecté. L'ajout de DCB engendre une stabilisation accrue de la paire électron-trou par le biais d'une stabilisation plus importante de l'électron éjecté au voisinage du DCB. Cette stabilisation va engendrer une modification locale du potentiel $E^\circ(\text{Zeo}/\text{Zeo}^{\bullet-})$ mais il n'est pas possible à notre sens, de pousser les interprétations plus en avant.

V. Conclusion

Afin d'investiguer et de comprendre les mécanismes de transfert de charges ayant lieu après ionisation de molécules adsorbées dans des zéolithes de type MFI, nous avons mené une étude comparative entre deux systèmes constitués pour l'un, d'une molécule donneuse d'électrons adsorbée dans le réseau poreux, et pour l'autre, de cette même molécule donneuse co-adsorbée avec une molécule acceptrice d'électron. Cette double approche a été suivie par diverses techniques spectroscopiques complémentaires adaptées à l'étude de tels mécanismes réactionnels.

Dans les zéolithes non acides de type MZSM-5 ($M = \text{Na}^+, \text{Cs}^+$), l'ionisation photo-induite de la molécule de para-terphényl (PTP) entraîne la formation du radical cation $\text{PTP}^{\bullet+}$ qui évolue vers une paire électron-trou par transfert d'électron. Ce comportement est observé aussi bien en l'absence d'un accepteur d'électron qu'en présence du dicyanobenzène (DCB), la molécule acceptrice que nous avons sélectionnée. Néanmoins, lorsque le DCB est co-adsorbé avec le PTP, les cinétiques de recombinaison du radical cation comme de la paire électron-trou sont ralenties de manière significative par rapport au cas où le PTP est adsorbé seul. Ce résultat démontre que les électrons célibataires présents dans le réseau sont moins disponibles en présence de l'accepteur. En effet, l'étude de la cinétique de recombinaison en fonction de la température montre que pour le système avec accepteur d'électrons, l'énergie d'activation est plus élevée aussi bien pour la recombinaison du radical cation que pour celle de la paire électron-trou. De plus, l'énergie d'activation associée à la recombinaison de la paire électron-trou est toujours supérieure à celle de la recombinaison du radical cation, indiquant que la réaction est plus difficile à réaliser.

Dans ce contexte, l'hypothèse logique de capture par le DCB de l'électron éjecté et de formation d'un radical anion $\text{DCB}^{\bullet-}$ a été poursuivie par de multiples expériences qui ont conduit à la conclusion que cette espèce ne se formait pas réellement. Néanmoins, les analyses par RPE pulsée ont mis en évidence une augmentation significative de la densité de charge électronique à proximité du DCB, à travers un couplage fort de l'électron avec les noyaux ^{14}N . Ce résultat peut témoigner d'un transfert d'électrons partiel vers l'azote mais qui demeure insuffisant pour permettre la formation d'un radical anion. Le piégeage des électrons au contact du DCB peut expliquer le ralentissement du processus de recombinaison de charges par rapport au système ne comportant pas d'accepteur d'électrons. L'absence de formation du radical anion reste toutefois surprenante si l'on se réfère aux travaux antérieurs pour lesquels l'anion est clairement mis en évidence avec ce même accepteur dans des zéolithes de type faujasite, présentant des ouvertures de pores plus larges et des cavités dans lesquelles les molécules adsorbées ne sont pas confinées. L'explication de cette différence peut éventuellement résider dans le caractère accepteur d'électrons de la ZSM-5, si l'on se base sur le fait que celle-ci se comporte aussi bien comme un donneur d'électrons que comme un accepteur. Ce comportement est en effet particulièrement marqué avec les zéolithes ZSM-5, dans lesquelles l'influence du confinement est importante, et qui permettent de stabiliser des états de charges séparées durant plusieurs jours après photo-excitation, alors que la durée de vie des espèces transitoires n'est de l'ordre que de quelques μs dans la faujasite.

Ce caractère accepteur d'électrons est observé de manière encore plus marquée lorsque le PTP est co-adsorbé avec le DCB dans une zéolithe acide HZSM-5. En effet, dans ce cas, l'ionisation a lieu spontanément et les mêmes espèces transitoires formées sont stabilisées pendant des mois. Cependant, à la différence de ce qui est observé après photo-ionisation de ce même système dans la zéolithe NaZSM-5, aucun couplage électronique avec l'azote, donc avec le DCB, n'est observé ; ce qui indique qu'il n'y a aucun transfert partiel vers l'accepteur et que les électrons restent piégés dans la zéolithe.

A ce stade de l'étude, nous avons maintenant une connaissance plus précise et une maîtrise des mécanismes réactionnels se produisant après ionisation. Afin de valoriser ces données, l'étape suivante, présentée dans le chapitre V, sera consacrée au couplage de tels systèmes donneur/accepteur d'électrons adsorbés dans la zéolithe, avec un matériau semi-conducteur de type TiO_2 , susceptible de capter les électrons. L'objectif, à terme (dans le cadre d'une autre étude) est de pouvoir convertir ces électrons en énergie électrique. Ceci fait l'objet du chapitre suivant.

Références

- [1] A. Moissette, F. Belhadj, C. Brémard, H. Vezin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 11022-11032.
- [2] A. Moissette, R. F. Lobo, H. Vezin, C. Brémard, *ChemPhysChem* 12 (2011) 1378-1388.
- [3] T. Majima, C. Pac, A. Nakasone, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4499-4508.
- [4] H. Hayashi, S. Nagakura, *Chem. Phys. Lett.* 53 (1978) 201-205.
- [5] W. J. Albery, P. N. Bartlett, P. C. Wilde, J. R. Darwent, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1854-1858.
- [6] D. Pines, D. Huppert, D. Avnir, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 1177-1180.
- [7] J. K. Thomas, *Chem. Rev.* 93 (1993) 301-320.
- [8] I. Gener, G. Buntinx, C. Brémard, *Microporous and Mesoporous Materials* 41 (2000) 253-268.
- [9] A. Moissette, M. Hureau, S. Carré, H. Vezin, P. Col, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 20625-20635.
- [10] S. Marquis, A. Moissette, H. Vezin, C. Brémard, *C. R. Chimie* 8 (2005) 419-440.
- [11] M. Hureau, A. Moissette, K. Smirnov, H. Jobic, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 15510-15518.
- [12] S. Marquis, A. Moissette, H. Vezin, C. Brémard, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3723-3726.
- [13] A. E. Keirstead, N. P. Schepp, F. L. Cozens, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 14247-14252.
- [14] V. Ramamurthy, R. J. Robbins, K. J. Thomas, P. H. Lakshminarasimhan, in *Organized Molecular Assemblies in the Solid State* ; J. K. Whitesell (ed.) ; John Wiley: Chichester (1999) 63-140.
- [15] R. C. Deka, K. Hirao, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 181 (2002) 275-282.
- [16] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* 811 (1985) 265-322.
- [17] K. G. Thomas, V. Biju, P. V. Kamat, M. V. George, *Chem. Phys. Chem.* 4 (2003) 1299-1307.
- [18] Shida, Tadamasu. *Electronic absorption spectra of radical ions*. Elsevier Science Ltd, 1988.
- [19] H. Masuhara, T. Saito, Y. Maeda, N. Mataga *J. Mol. Struct.* 47 (1978) 243-259.
- [20] S. Hashimoto, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 4401-4408.
- [21] M. A. O'Neill, F. L. Cozens, N. P. Schepp, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 12746-12758.
- [22] K. K. Iu, J. K. Thomas, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 506-509.

- [23] J. A. Lercher, A. Jentys, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 168 (2007) 435–476.
- [24] G. Delahay, A. Guzmán-Vargas, B. Coq, *Appl. Catal. B Environ.* 70 (2007) 45–52.
- [25] I. N. Juchnovski, I. G. Binev, *J. Mol. Struct.* 7 (1971) 485-490.
- [26] I. N. Juchnovski, I. G. Binev, *Chem. Phys. Lett.* 12 (1971) 40-43.
- [27] J. F. Arenas, J. I. Marcos, F. J. Ramírez, *Spectrochimica acta Part A* 44 (1988) 1045-1051.
- [28] O. F. Mohammed, N. Banerji, B. Lang, E. T. J. Nibbering, E. Vauthey, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 13676-13680.
- [29] S. Narra, Y. Nishimura, H. A. Witek, *Chem. Phys. Chem.* 15 (2014) 2945-2950.
- [30] R. Chatterjee, S. Milikisiyants, K. V. Lakshmi, *Phys. Chem. Chem. Phys* 14 (2012) 7090-7097.
- [31] F. Belhadj, A. Moissette, C. Brémard, M. Hureau, Z. Derriche, *Chem. Phys. Chem.* 12 (2011) 1378-1388.
- [32] M. Hureau, A. Moissette, J. Gaillard, C. Brémard, *Photochem. Photobiol. Sci.* 11 (2012) 1515–1519.
- [33] M. Hureau, A. Moissette, A. Legrand, F. Luche, M. Sliwa, C. Brémard, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 9092–9105.

CHAPITRE V

CHAPITRE V : NANOFEUILLETS DE ZSM-5 / GREFFAGE TiO₂-CBC213

1) NANOFEUILLETS DE ZSM-5	213
<i>a. Intérêt des nanofeuillets</i>	213
<i>b. Procédé de fabrication des nanofeuillets</i>	214
<i>c. Caractérisation des nanofeuillets</i>	215
i. Diffraction des Rayons X (DRX).....	216
ii. Imagerie MEB.....	216
iii. Isotherme de sorption.....	217
iv. Analyses thermiques.....	218
<i>d. Adsorption du PTP dans les nanofeuillets</i>	219
<i>e. Incorporation du TiO₂ dans l'échantillon PTP@nanofeuillets</i>	225
2) ETUDE DU COUPLE PTP-CBC	228
<i>a. Etude de la molécule de CBC</i>	229
<i>b. Etude du couple PTP-CBC</i>	231
i. Adsorption du couple donneur/accepteur : PTP-CBC dans les zéolithes non acides de type silicalite-1 et NaZSM-5.....	231
ii. Photo-excitation du couple donneur/accepteur (PTP-CBC) dans les zéolithes non acides de type silicalite-1 et NaZSM-5.....	233
3) GREFFAGE DE LA MOLECULE DE CBC SUR LE TiO₂	240
<i>a. Etape du greffage</i>	240
i. Mise au point d'un protocole expérimental.....	240
ii. Analyse par infrarouge.....	242
iii. Analyse Raman.....	244
iv. Conclusion.....	246
<i>b. Photoréactivité des assemblages CBC/TiO₂-PTP@nanofeuillets</i>	246
4) CONCLUSION	249

Chapitre V : Nanofeuillets de ZSM-5 / greffage TiO₂-CBC

Ce chapitre est constitué de trois parties distinctes mais complémentaires, dont la finalité est d'associer les systèmes donneur/accepteur d'électrons adsorbés dans les zéolithes avec un matériau semi-conducteur, le dioxyde de titane TiO₂. Dans la première partie, afin d'optimiser les transferts de charges, nous décrivons les mécanismes réactionnels se produisant lorsque des nanofeuillets de ZSM-5 sont utilisés en remplacement de microcristaux. La deuxième partie est consacrée à l'étude d'une molécule acceptrice d'électrons, l'acide cyanobenzoïque (CBC), capable d'effectuer une liaison chimique avec le TiO₂, et donc propice au greffage sur le semi-conducteur. Enfin, la troisième partie traite du greffage de cette molécule sur le TiO₂ puis de l'adsorption de l'ensemble dans les nanofeuillets de ZSM-5.

1) Nanofeuillets de ZSM-5

a. Intérêt des nanofeuillets

Les cristaux de ZSM-5 habituellement utilisés pour la préparation des échantillons étudiés durant ce travail de thèse sont de tailles assez importantes, de l'ordre de quelques micromètres, et sont issus d'une synthèse « classique » [1]. Les canaux droits d'un cristal (suivant l'axe b) mesurent ainsi une longueur d'environ 2 μm (Figure 1). Au vu de la taille d'une molécule de PTP, nous estimons alors la quantité de molécules adsorbées à environ 1000 par canal. Notre but étant de sortir les électrons photo-éjectés hors des canaux où ils sont créés, seules les molécules de PTP situées à proximité des bouches de pores pourront réellement permettre cette récupération d'électrons. Les électrons issus des molécules adsorbées plus loin dans les canaux ont en effet trop de chemin à parcourir et peuvent donc être considérés comme perdus.

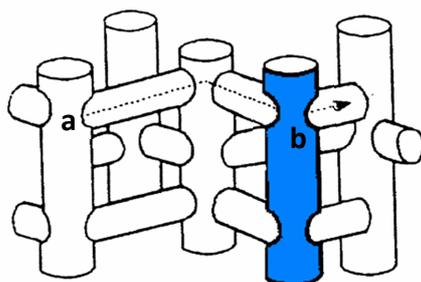


Figure 1 : Schéma d'une zéolithe de type ZSM-5 avec : (a) canal sinusoidal et (b) canal droit. Représentation schématique du volume poreux d'une zéolithe de type ZSM-5 avec (a) canal sinusoidal et (b) canal droit.

Ainsi, une voie possible pour réduire cette perte est d'utiliser des cristaux de zéolithes caractérisés par une longueur de canaux droits plus faible, ce qui diminuerait fortement la distance à parcourir par les photo-électrons pour sortir des canaux intrazéolithes. Les nanofeuillets de ZSM-5 représentent donc pour nos recherches un fort potentiel. En effet, la longueur d'un canal droit y est d'environ 2 nm (Figure 2). Cette faible longueur abaisse donc la quantité de molécules adsorbées à approximativement 2 molécules par canal. Dans ces conditions, nous pouvons considérer qu'une grande majorité, voire l'ensemble, des électrons photo-éjectés peuvent être extraits des canaux. Le système apparaît ainsi fortement optimisé.

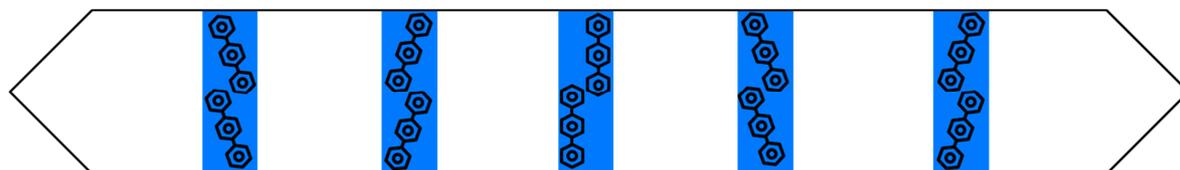


Figure 2 : Schéma simplifié d'un nanofeuillet de ZSM-5, contenant deux molécules de PTP adsorbées dans ses canaux droits.

b. Procédé de fabrication des nanofeuillets

Les nanofeuillets de ZSM-5 ont été synthétisés au sein de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), dans le cadre d'une collaboration avec Monsieur Jean Daou [2-5].

Dans le domaine des zéolithes, la formation d'une structure cristalline spécifique est dirigée par l'utilisation de composés organiques bien définis. Ces composés sont appelés agents structurants. Ici, le processus de fabrication est caractérisé par l'utilisation de molécules structurantes bloquant la croissance des cristaux selon l'axe b (canal droit).

Les cristaux se développant uniquement suivant les axes a et c, le produit obtenu se présente ainsi sous la forme de nanofeuillets de zéolithe (Figure 3). La molécule structurante utilisée ici est un cation surfactant de type ammonium di-quaternaire : $C_{22}H_{45}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13}$.

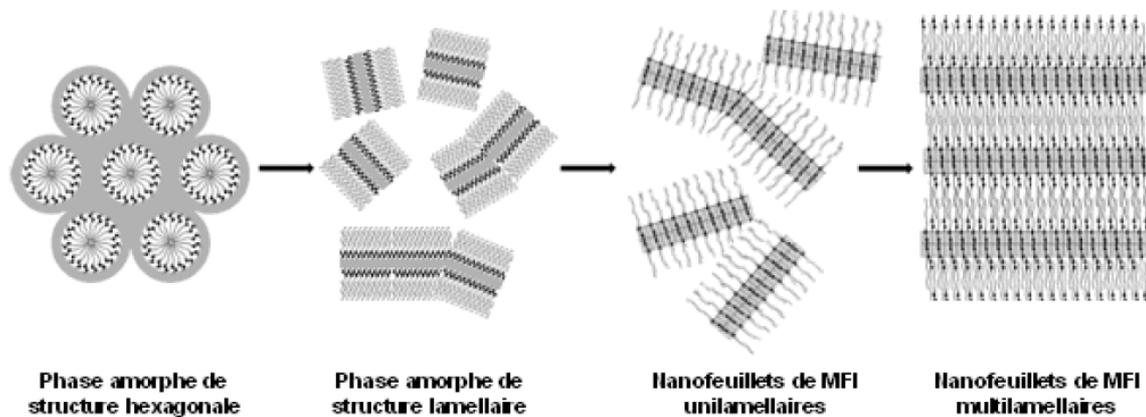


Figure 3 : Mécanisme de transformation de phases proposé par l'équipe de Ryoo dans le cas de la synthèse de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 [6].

Une fois les nanofeuillets de ZSM-5 obtenus, il est nécessaire d'éliminer l'excédent de molécules structurantes, puis de calciner l'ensemble afin d'obtenir des nanofeuillets prêts à être utilisés pour nos systèmes. Pour cela, il faut effectuer un lavage dans un mélange éthanol/HCl chauffé à reflux à 80°C pendant huit heures. Le produit est récupéré par centrifugation à 7500 tours/min pendant une durée de cinq minutes. Le produit recueilli est lavé à l'éthanol puis centrifugé selon les mêmes conditions que précédemment, l'opération est répétée trois fois. A ce stade, le produit récupéré ne contient plus que 19% de molécules structurantes. Une calcination, à 600°C, sous flux d'oxygène, puis d'argon permet alors d'éliminer les molécules organiques restantes et ainsi d'obtenir des nanofeuillets prêts à l'emploi.

c. Caractérisation des nanofeuillets

Les nanofeuillets de ZSM-5, synthétisés à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, ont été analysés au sein de l'IS2M par diverses techniques analytiques afin de caractériser au mieux les produits de synthèse formés. Les résultats obtenus sont présentés ci-après.

i. Diffraction des Rayons X (DRX)

À l'issue d'une synthèse, les solides obtenus sont systématiquement analysés par diffraction de rayons X sur poudre, à température ambiante. Cette technique d'analyse permet l'identification des phases cristallines, l'estimation du taux de cristallisation des échantillons, la semi-quantification de certaines phases cristallines ainsi que l'évaluation du rapport molaire Si/Al des charpentes zéolithiques.

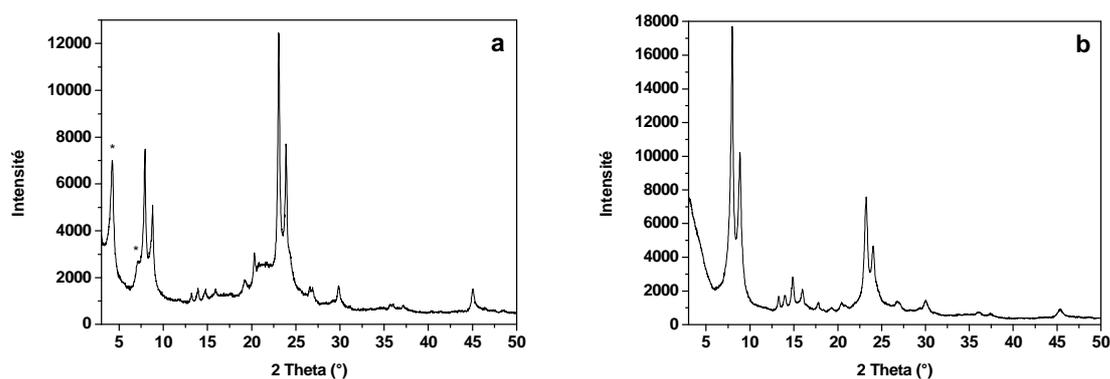


Figure 4 : Diffractogrammes DRX des nanofeuillets de ZSM-5 multilamellaires (a) avant calcination ; (b) après calcination.

Les diffractogrammes obtenus (Figure 4) sont caractéristiques de la MFI multilamellaire. Ils ont permis d'établir que les nanofeuillets sont caractérisés par un rapport Si/Al de 48.

ii. Imagerie MEB

La microscopie électronique à balayage permet d'obtenir une image agrandie et à forte résolution d'un échantillon, grâce à l'utilisation d'un faisceau d'électrons accélérés qui balaye la surface. Cette technique est principalement utilisée pour analyser la taille et la morphologie d'un échantillon, mais aussi pour détecter la présence de phases cristallines annexes ou amorphes. La microscopie électronique à balayage permet ainsi de vérifier l'aspect des nanofeuillets.

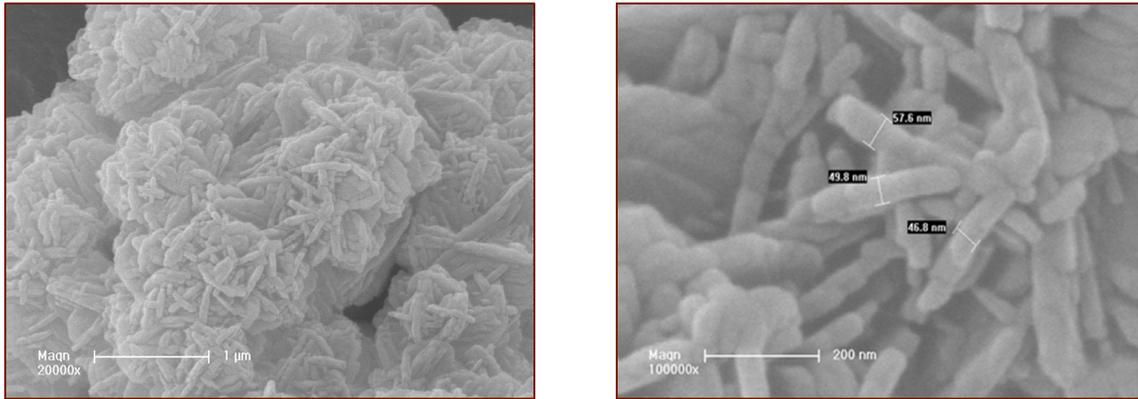


Figure 5 : Images MEB de nanofeuillets de ZSM-5.

Sur les résultats présentés figure 5, il est possible d’observer la présence de « bâtonnets » de quelques dizaines de nanomètres d’épaisseurs. Ces derniers sont constitués de nanofeuillets de ZSM-5 d’une épaisseur de 2 nm (résultat obtenu par MET).

iii. Isotherme de sorption

Quand un gaz ou un atome est en contact avec un solide, un équilibre s’établit entre l’adsorbat (l’atome ou molécule adsorbé) et l’adsorbant sur la surface duquel il est lié. Le phénomène de physisorption est une conséquence de l’énergie de surface qui connaît un excès d’énergie due au déséquilibre entre les forces atomiques. L’énergie est minimisée lorsque chaque atome est entouré de ses voisins. On utilise généralement le diazote N_2 gazeux comme sonde pour mesurer l’aire de surface spécifique de l’échantillon, car la molécule est chimiquement inerte et sa taille appropriée lui permet de pénétrer dans la plupart des pores. Généralement, les équilibres de physisorption sont représentés par des courbes isothermes, où le volume adsorbé est fonction de la pression relative P/P_0 (où P est la pression à l’équilibre et P_0 la pression de vapeur saturante de l’adsorbat à la température de la mesure, soit 77K pour le diazote). Ainsi, cette technique permet de déterminer les caractéristiques texturales des solides préalablement calcinés, à l’échelle des micropores (taille de pore < 2 nm) et des mésopores (2 nm $<$ taille de pore < 50 nm).

L’isotherme d’adsorption et de désorption d’azote à 77 K des nanofeuillets de ZSM-5 est représentée sur la figure 6.

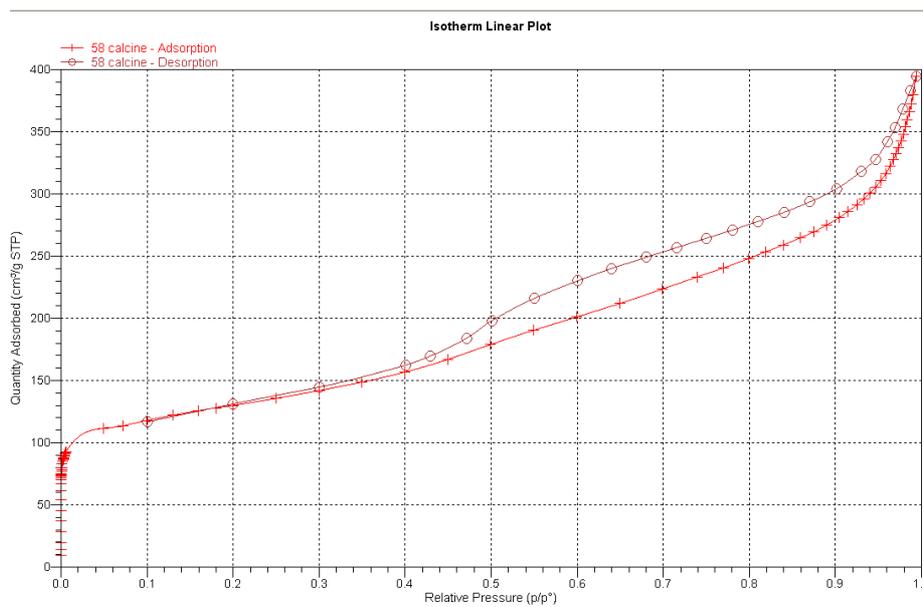


Figure 6 : Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote dans les nanofeuillets de ZSM-5, à 77 K.

L'isotherme obtenue est de type IV, avec une hystérésis entre la courbe d'adsorption et de désorption qui montre que le phénomène n'est pas réversible. Ceci indique la présence de mésopores (espace entre les nanofeuillets).

L'équation BET (méthode Brunauer, Emmett, Teller) est une fonction linéaire qui permet de calculer la surface spécifique du matériau étudié [7] :

$$\frac{P}{(P_0 - P)V} = \left[1 + \frac{P}{P_0} (C - 1) \right] \frac{1}{CV_0} \quad \text{Eq. 1}$$

Dans notre cas, la surface BET est de $465,2838 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, dont une surface externe de $282,7039 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. En comparaison, des gros cristaux de ZSM-5 synthétisés également à l'IS2M présentent une surface externe de seulement $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour une surface BET de $394 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

iv. Analyses thermiques

La quantité de matière organique présente au sein des nanofeuillets, permettant de déduire le nombre de composés occlus par maille de zéolithe, a été évaluée par analyse thermogravimétrique (ATG), sous flux d'air. Cette technique permet en effet de mesurer les pertes de masse au cours d'une montée progressive en température d'un échantillon, ce qui donne ainsi lieu à la quantification des différents teneurs en eau et en matières organiques au sein du matériau étudié. L'analyse a été effectuée sur le matériau brut de synthèse, lavé abondamment à l'eau déionisée. La figure 7 présente la perte de masse observée pour les nanofeuillets de ZSM-5, en fonction de la température.

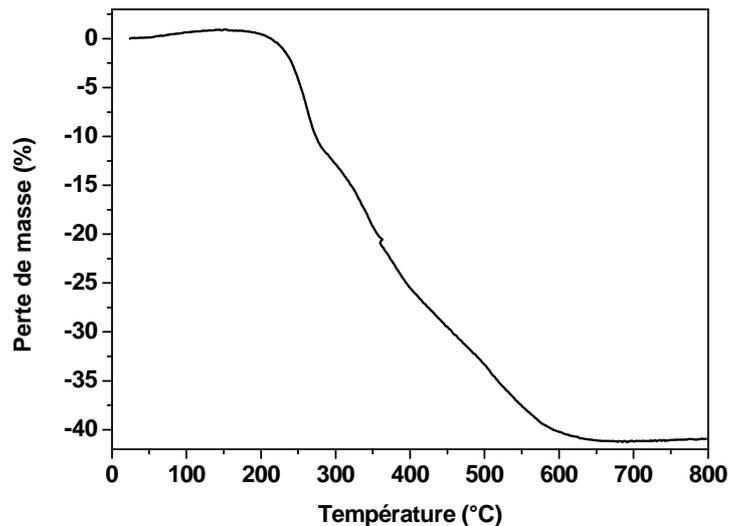


Figure 7 : Analyse thermogravimétrique des nanofeuillets de ZSM-5.

Il est possible d'observer une forte perte de masse, de l'ordre de 41,8 %, entre 200°C et 700°C. Celle-ci est caractéristique de la combustion des composés organiques (phénomène exothermique par analyse thermique différentielle ou ATD).

d. Adsorption du PTP dans les nanofeuillets

Les nanofeuillets de ZSM-5 sont des solides pulvérulents de couleur blanche. La cellule est préparée à partir du mélange sous argon d'une masse pesée de PTP broyé (à raison de 0,5 unité / maille cristallographique) et de nanofeuillets préalablement calcinés. Un suivi par spectroscopie UV-visible par réflexion diffuse est effectué dès les premières heures qui succèdent la préparation, puis régulièrement durant les semaines suivantes.

Dans un premier temps, l'adsorption du PTP se fait lentement, ce qui a pour conséquence une intensité très faible du massif d'absorption du PTP, centré à 300 nm (Figure 8). Cependant, au fil du premier mois, ce dernier croît progressivement jusqu'à atteindre une intensité importante.

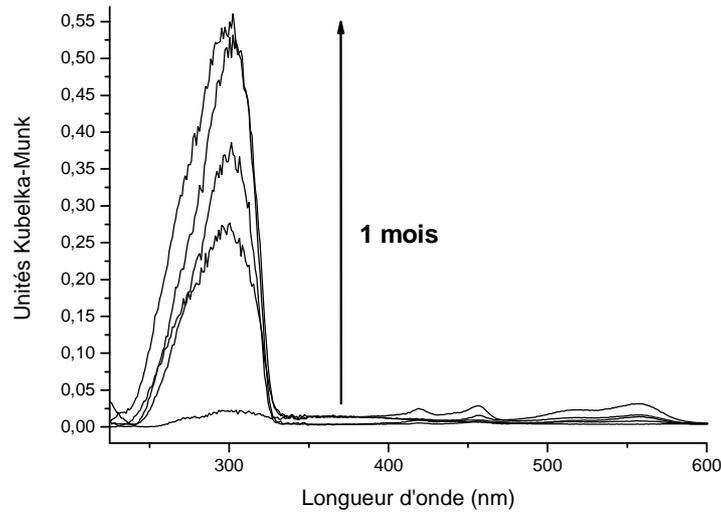


Figure 8 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés en fonction du temps après la mise en contact du PTP avec les nanofeuillets.

Une semaine après le mélange, nous pouvons observer (Figure 9) la naissance des massifs d'absorption caractéristiques du radical cation $PTP^{\bullet+}$ (419 nm et 456 nm) et de la paire électron-trou (515 nm et 557 nm). Au bout de 15 jours, l'intensité de la bande d'absorption du radical cation atteint un maximum avant de décroître. Seule l'intensité du massif d'absorption de la paire électron-trou continue d'augmenter, comme le montre le spectre enregistré 30 jours après le mélange du PTP avec les nanofeuillets.

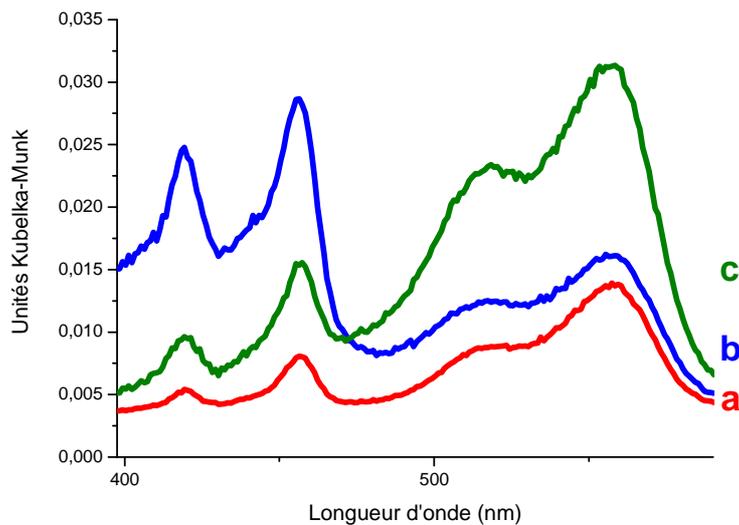


Figure 9 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés en fonction du temps après la mise en contact du PTP avec les nanofeuillets (a) 7 jours ; (b) 15 jours ; (c) 30 jours. La figure 9 correspond au zoom de la gamme spectrale 400 nm – 600 nm de la figure 8.

Ce phénomène va de pair avec l'apparition d'une très légère coloration rose de l'échantillon. Ceci est caractéristique d'une ionisation spontanée du PTP adsorbé. En effet, avec un potentiel d'ionisation assez bas (P.I. = 7,8 eV), le PTP s'ionise spontanément lorsqu'il est adsorbé dans une zéolithe acide (cf chapitre IV). Or, dans le cas des nanofeuillets de ZSM-5 utilisés ici, caractérisés par un rapport Si/Al de 48, chaque maille cristallographique comprend deux protons H⁺ comme cation compensateur de charge. Cependant, le phénomène reste très limité en raison du faible taux d'aluminium au sein des nanofeuillets, qui a pour conséquence une ionisation lente et peu marquée. Le processus peut ainsi être décrit par les deux équations suivantes :



et



Au bout de 3 mois, le spectre d'absorption UV-visible par réflexion diffuse de l'échantillon ne présente plus aucun signal du radical cation (Figure 10). Seule la paire électron-trou est visible, mais d'intensité relativement faible encore en comparaison du massif d'absorption du PTP neutre, à 300 nm.

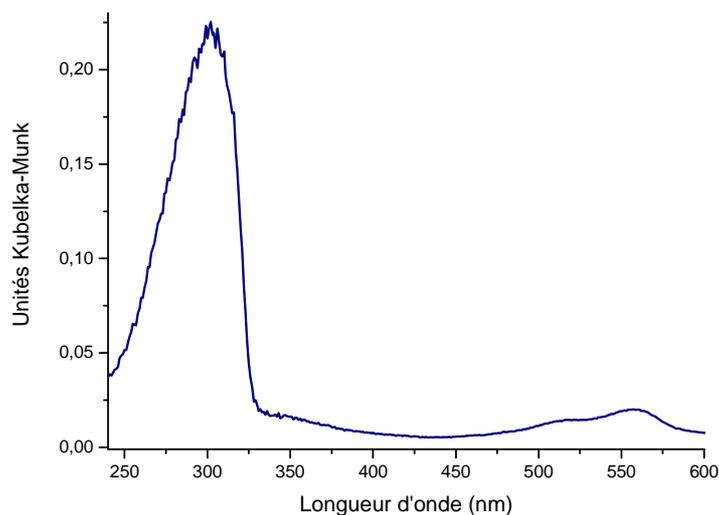


Figure 10 : Spectre d'absorption UV-visible par réflexion diffuse obtenu 3 mois après le mélange de PTP avec les nanofeuillets de ZSM-5 préalablement déshydratés.

Une photo-excitation à 300 nm, maximum d'absorption du PTP, est ainsi effectuée à l'aide d'une lampe à irradiation sur l'échantillon, au vu de la très faible ionisation spontanée observée. Cette irradiation provoque une coloration rose plus soutenue de l'échantillon. Les spectres UV-visible enregistrés en fonction du temps après photo-excitation sont présentés sur la figure 11 ci-dessous.

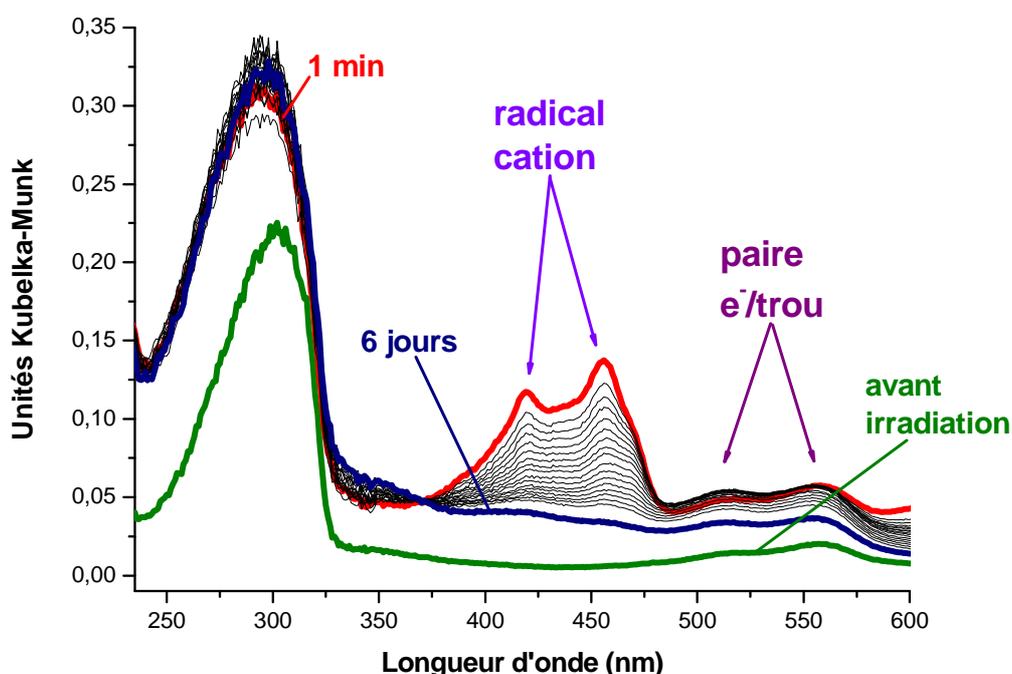


Figure 11 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après photo-excitation à 300 nm du PTP@nanofeuillets (Si/Al = 48) à 300 nm à l'aide d'une lampe à irradiation : (vert) avant photo-excitation ; (rouge) 1 min après photo-excitation ; (bleu) 6 jours après.

Aussitôt après excitation de l'échantillon, nous pouvons tout de suite constater, l'apparition, bien marquée, du massif d'absorption du radical cation PTP^{•+} (419 nm et 456 nm), d'intensité élevée. Ainsi, l'équation de formation du radical cation après irradiation peut se noter :



En revanche, la signature spectrale de la paire électron-trou, déjà présente en faible quantité avant irradiation, n'est pas intensifiée après excitation (515 nm et 557 nm).

Ce résultat montre que dans les nanofeuillets, contrairement à ce que l'on rencontre dans les microcristaux, la recombinaison indirecte provoquant la formation d'une paire électron-trou n'est pas favorisée. Le processus majoritaire de recombinaison du radical cation peut donc être décrit par l'équation :



Le spectre complet sur la gamme spectrale 250-1800 nm est présentée sur la figure 12. On peut y observer un massif d'absorption très intense, centré à 936 nm. Celui-ci correspond à une contribution du radical cation $\text{PTP}^{\bullet+}$.

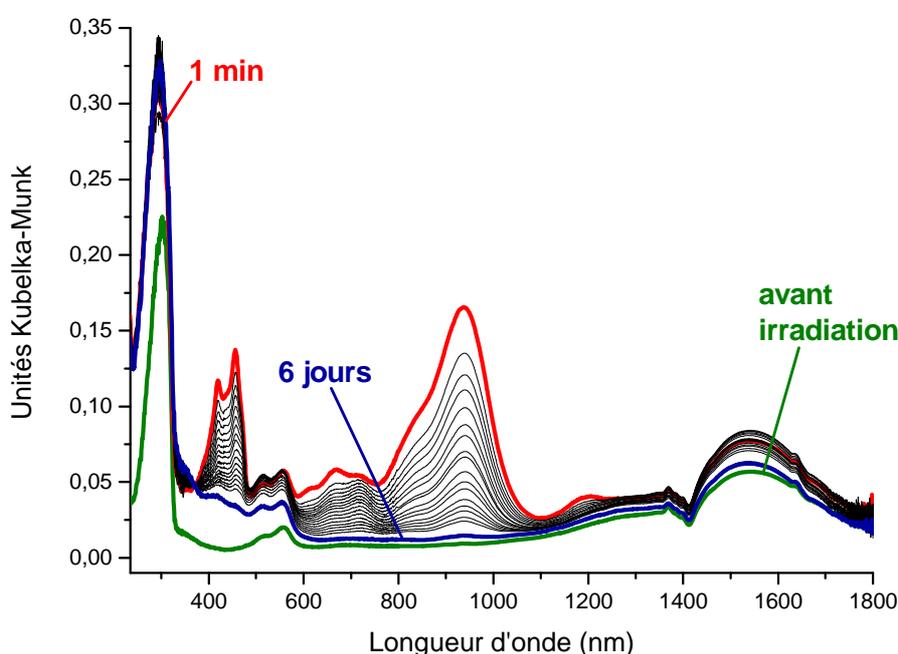


Figure 12 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après photo-excitation à 300 nm du $\text{PTP}@\text{nanofeuillets}$ ($\text{Si}/\text{Al} = 48$) à 300 nm à l'aide d'une lampe à irradiation : (vert) avant photo-excitation ; (rouge) 1 min après photo-excitation ; (bleu) 6 jours après.

Le fait que le radical cation reste stabilisé durablement est surprenant si nous nous référons à ce qui est observé après ionisation dans les gros cristaux. Cette différence de comportement montre que l'épaisseur des cristaux influence fortement les phénomènes de transferts de charges intra zéolithe. La quasi absence de formation de paires électron-trou peut s'expliquer par la plus faible épaisseur des cristaux diminuant la migration et l'éloignement des électrons photo-éjectés au sein des canaux.

En effet, si l'électron reste à proximité du radical cation, la recombinaison directe est favorisée face à la capture d'un électron de la zéolithe par le $\text{PTP}^{\bullet+}$. L'intensité élevée du massif d'absorption du $\text{PTP}^{\bullet+}$ peut aussi s'expliquer par davantage de molécules de PTP irradiées en raison de la faible épaisseur des feuillets de zéolithes.

Les cinétiques de déclin de ces espèces, simulées par le modèle d'Albery sont présentées sur la figures 13.

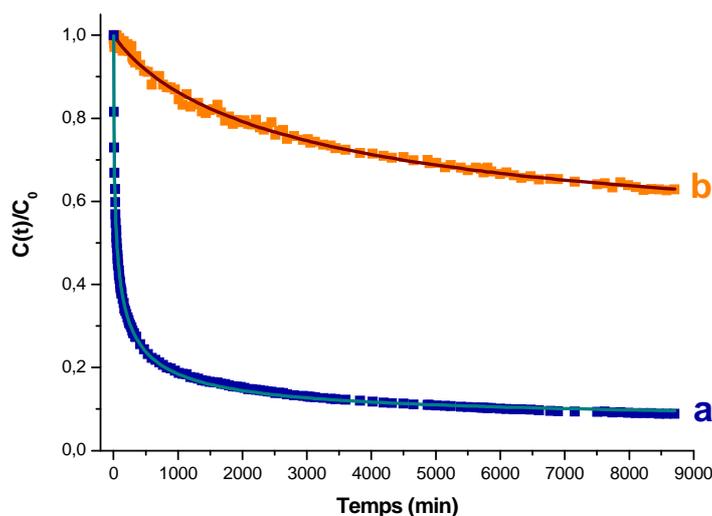


Figure 13 : Evolution temporelle des concentrations spectrales relatives du radical cation (a) $\text{PTP}^{\bullet+}@\text{nanofeuillets}^{\bullet}$ et de la paire électron/trou (b) $\text{PTP}@\text{nanofeuillets}^{\bullet+}$ après photo-excitation à 300 nm du $\text{PTP}@\text{nanofeuillets}$. La ligne pleine (—) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d'Albery.

Les valeurs des constantes de vitesse k correspondant à une bonne adéquation entre la courbe calculée et le déclin expérimental sont reportées dans le tableau 1.

Echantillon	radical cation $\text{PTP}^{\bullet+}$			paire électron-trou $\text{PTP}@\text{nanofeuillets}^{\bullet+}$		
	τ (min)	γ	k (min^{-1})	τ (min)	γ	k (min^{-1})
PTP@nanofeuillets	65,45	3,55165	0.01528	4348,83	1,69309	0,00023

Tableau 1 : Constantes de vitesses et durées de vie associées du radical cation et de la paire électron-trou observées après photo-ionisation du PTP adsorbé dans les nanofeuillets de ZSM-5.

Le temps de vie τ du radical cation $PTP^{\bullet+}$ est de 65,5 minutes. Cette durée de vie est supérieure à celle observée précédemment, dans la NaZSM-5 à gros cristaux (20,70 min, cf chapitre IV). Cependant, les deux valeurs ne sont en réalité pas comparables car le rapport Si/Al des nanofeuillets est différent de celui des gros cristaux (respectivement 48 et 13,5). De plus, le cation compensateur de charge ici est le proton, qui va a priori favoriser une stabilisation des états de charges séparées du fait du caractère spontanée de l'ionisation qui se rajoute à celle issue de la photo-excitation.

Le temps de vie τ de la paire électron-trou est très élevé (> 4000 min) ; néanmoins cette valeur est à considérer avec attention puisque l'intensité du massif d'absorption de la paire électron-trou est très faible et peu exploitable. Il faut également tenir compte de l'aspect ionisation spontanée de l'échantillon, qui génère d'autant plus d'erreurs.

e. Incorporation du TiO_2 dans l'échantillon

PTP@nanofeuillets

A partir de la cellule préparée de PTP@nanofeuillets, nous avons préparé une nouvelle cellule contenant en supplément des nanoparticules de TiO_2 de diamètre de l'ordre de 5 nm, sous la forme anatase. Le but est d'observer si les particularités des nanofeuillets favorisent un transfert vers la bande de conduction du TiO_2 . Pour cela, nous avons réalisé une photo-excitation de la nouvelle cellule dans les mêmes conditions que précédemment (300 nm avec une lampe à irradiation). Le processus de recombinaison a été suivi par absorption UV-visible par réflexion diffuse pendant plusieurs jours et les spectres sont présentés sur les figures 14 (gamme 250-600 nm) et 15 (gamme 250-1800 nm).

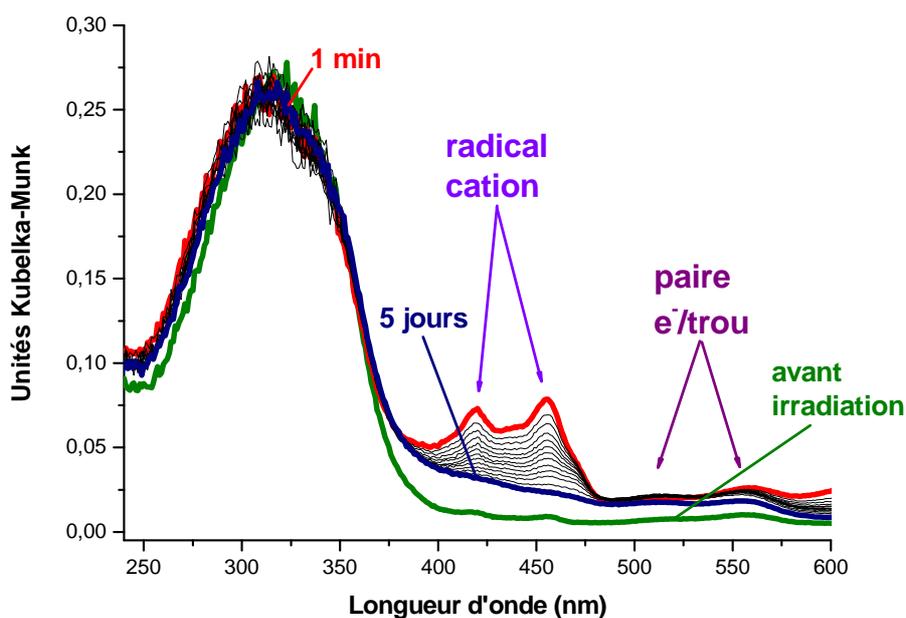


Figure 14 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après photo-excitation à 300 nm du $\text{TiO}_2\text{-PTP@nanofeuillets}$ ($\text{Si/Al} = 48$) à 300 nm à l'aide d'une lampe à irradiation : (vert) avant photo-excitation ; (rouge) 1 min après photo-excitation ; (bleu) 6 jours après.

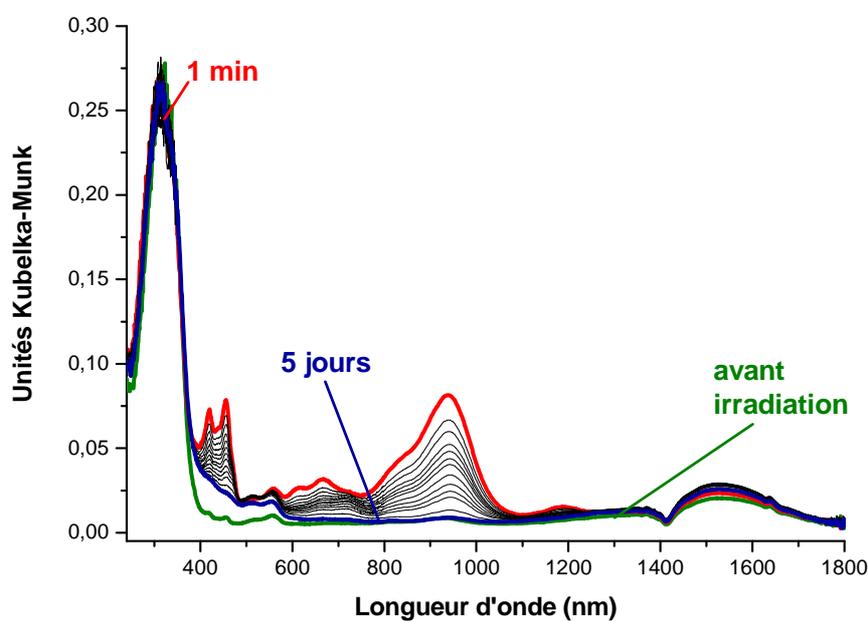


Figure 15 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après photo-excitation à 300 nm du $\text{TiO}_2\text{-PTP@nanofeuillets}$ ($\text{Si/Al} = 48$) à 300 nm à l'aide d'une lampe à irradiation : (vert) avant photo-excitation ; (rouge) 1 min après photo-excitation ; (bleu) 6 jours après.

Comme dans le cas du PTP seul, nous retrouvons les bandes d'absorption du radical cation $\text{PTP}^{\bullet+}$ à 419 nm, 456 nm et 939 nm. Les intensités sont légèrement plus faibles que celles observées après excitation du PTP en l'absence de TiO_2 . Ceci est très certainement lié à la dilution de la zéolithe dans l'échantillon global lors du rajout de TiO_2 dans la cellule. La bande située à 300 nm contenant une contribution de TiO_2 [8] reste très intense. Les bandes d'absorption de la paire électron-trou sont très faibles et témoignent d'un processus négligeable. La recombinaison directe du $\text{PTP}^{\bullet+}$ (équation 5) est donc davantage marquée ici.

La cinétique de déclin du radical cation, simulée par le modèle d'Albery, est présentée sur la figure 16. Les caractéristiques spectrales de la paire électron-trou sont trop faibles pour qu'un déclin correct puisse être tracé.

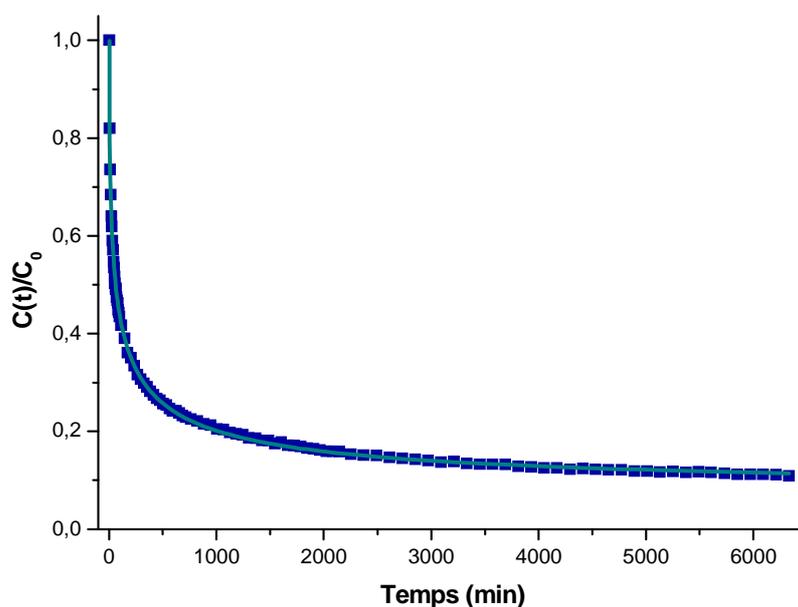


Figure 16 : Evolution temporelle de la concentration spectrale relative du radical cation $\text{TiO}_2\text{-PTP@nanofeuillets}^{\bullet+}$ après photo-excitation à 300 nm du $\text{TiO}_2\text{-PTP@nanofeuillets}$. La ligne pleine (—) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d'Albery.

Les valeurs des constantes de vitesse k correspondant à une bonne adéquation entre la courbe calculée et le déclin expérimental sont reportées dans le tableau 2.

Echantillon	radical cation PTP ^{•+}		
	τ (min)	γ	k (min ⁻¹)
PTP@nanofeuillets	65,45	3,55165	0,01528
TiO ₂ -PTP@nanofeuillets	75,24	3,57922	0,01329

Tableau 2 : Constantes de vitesses et durées de vie associées du radical cation observées après photo-ionisation du PTP adsorbé dans les nanofeuillets de ZSM-5.

La durée de vie obtenue en présence du TiO₂ est très légèrement supérieure à celle sans TiO₂. Cependant, l'ordre de grandeur reste le même et il nous semble plus qu'audacieux d'attribuer cette augmentation de durée de vie à l'ajout du semi-conducteur. Il ressort donc que le radical cation n'est pas particulièrement plus stabilisé, indiquant ainsi que le transfert d'électrons du PTP vers le TiO₂ n'est a priori pas favorisé par l'utilisation des nanofeuillets. Comme énoncé plus haut, la paire électron-trou ne semble pas se former avec l'ajout du TiO₂. Cette observation nécessite de plus amples expériences pour tenter de comprendre l'influence de la structuration des nanofeuillets sur les phénomènes de transferts de charge connus dans les microcristaux.

2) Etude du couple PTP-CBC

L'étude précédente sur les nanofeuillets nous a montré que ces derniers possèdent un potentiel intéressant dans l'exploitation de nos systèmes. Cependant, la plus grande proximité des molécules de PTP par rapport au TiO₂ ne suffit pas à obtenir un transfert efficace des électrons photo-éjectés vers la bande de conduction du semi-conducteur. Ainsi, il apparaît intéressant de coupler à la fois l'utilisation des nanofeuillets et d'un couple donneur-accepteur d'électrons pour faciliter l'acheminement vers le TiO₂ externe. Les travaux présentés dans le chapitre IV ont démontré que le dicyanobenzène (DCB) avait un effet positif sur la stabilisation des états de charges séparées, contrairement au dicyanoéthylène (DCE). Cependant, de par la nature des groupements fonctionnels le constituant, il n'est pas possible de greffer la molécule de DCB sur le TiO₂.

C'est pourquoi nous avons choisi de tester une autre molécule de structure identique au DCB, mais avec une fonction carboxyle permettant une liaison chimique avec le TiO_2 : l'acide cyanobenzoïque (CBC, Figure 17).

Ainsi, dans un premier temps, nous avons étudié cette molécule seule, puis associée au PTP (sans inclure le TiO_2), adsorbés dans une ZSM-5 à gros cristaux afin de pouvoir effectuer un comparatif avec les résultats obtenus avec le DCB.

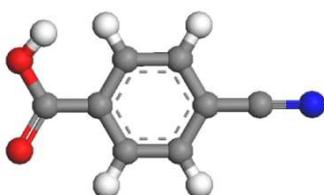


Figure 17 : Représentation schématique de l'acide cyanobenzoïque (CBC).

a. Etude de la molécule de CBC

Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement du CBC adsorbé seul dans la zéolithe NaZSM-5 prise comme référence. Six mois après la mise en contact, les molécules de CBC sont totalement adsorbées et le spectre d'absorption UV-visible présente une double bande d'absorption, la principale étant centrée à 295 nm (Figure 18).

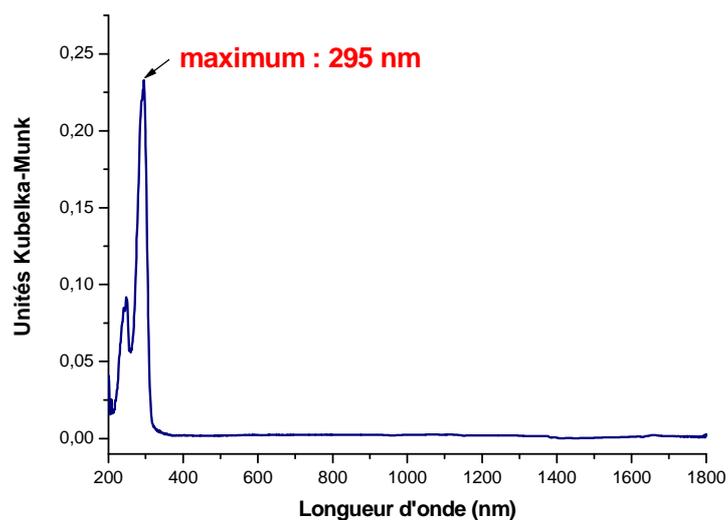


Figure 18 : Spectre d'absorption UV-visible par réflexion diffuse du CBC@NaZSM-5 (Si/Al = 13,5) après adsorption.

Le spectre FT-Raman de la molécule de CBC adsorbée dans la NaZSM-5 est présenté sur la figure 19. Ce spectre présente notamment une raie à 1185 cm^{-1} , une autre à 1614 cm^{-1} , caractéristique de l'élongation de la double liaison C=C, et enfin une raie centrée à 2245 cm^{-1} , caractéristique de l'élongation de la triple liaison C≡N.

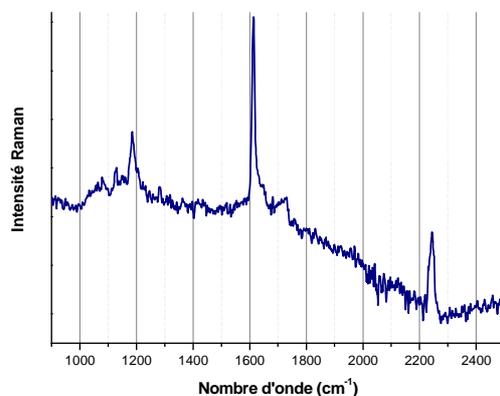


Figure 19 : Spectre FT- Raman du CBC@NaZSM-5 après adsorption.

Après irradiation UV à 300 nm de l'échantillon CBC@NaZSM-5, aucune espèce transitoire de durée de vie suffisamment longue pour être observée par les techniques spectroscopiques classiques n'a pu être mise en évidence à température ambiante. C'est pourquoi, la spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse résolue en temps a été mise en œuvre. Le spectre obtenu après irradiation de l'échantillon à 295 nm ne montre aucune absorption sur la gamme spectrale 300 nm- 700 nm (Figure 20).

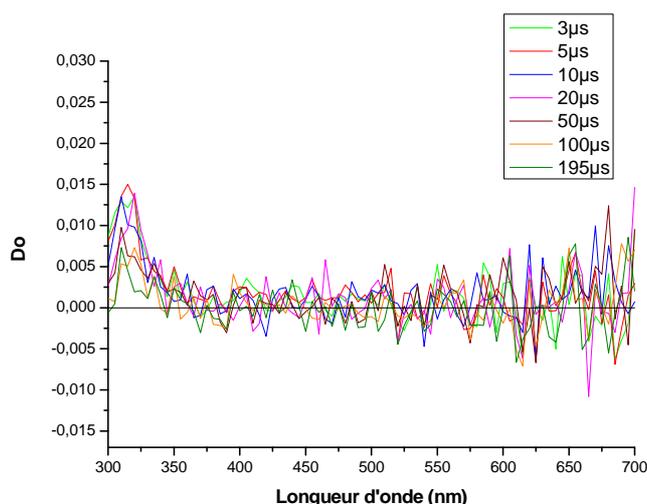


Figure 20 : Spectre d'absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse du CBC@NaZSM-5 après photo-excitation à 295 nm (Si/Al = 13,5).

b. Etude du couple PTP-CBC

i. Adsorption du couple donneur/accepteur : PTP-CBC dans les zéolithes non acides de type silicalite-1 et NaZSM-5

Les échantillons ont été préparés par mélange sous argon de PTP solide (0,5 PTP/maille cristallographique) et de CBC solide (0,5 CBC/maille cristallographique) avec la zéolithe traitée thermiquement à 450°C. Les spectres d'absorption UV-visible enregistrés par réflexion diffuse montrent une augmentation importante d'une bande centrée à 300 nm dans laquelle nous retrouvons les deux contributions provenant du PTP et du CBC. Nous pouvons remarquer également la présence d'un épaulement vers 310 nm. Après adsorption complète et mise en équilibre, le spectre présenté sur la figure 21 du couple PTP-CBC mélangé avec la NaZSM-5 est caractéristique du système donneur/accepteur adsorbé pour l'ensemble des zéolithes étudiées.

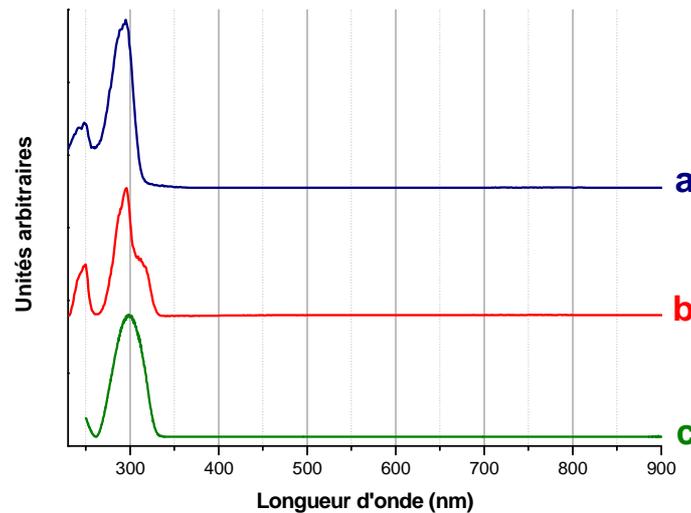


Figure 21 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse de (a) $CBC@NaZSM-5$; (b) $PTP-CBC@NaZSM-5$; (c) $PTP@NaZSM-5$ ($Si/Al = 13,5$).

Le processus d'adsorption s'effectue sans modification chimique et peut être décrit par les réactions :



et



Les spectres FT-Raman enregistrés au bout de plusieurs mois, lorsque le processus d'adsorption est finalisé, sont caractéristiques des différentes molécules adsorbées. Les spectres correspondant au système donneur/accepteur sont présentés sur la figure 22 en comparaison de ceux enregistrés pour PTP et CBC adsorbés en tant que molécules seules dans NaZSM-5.

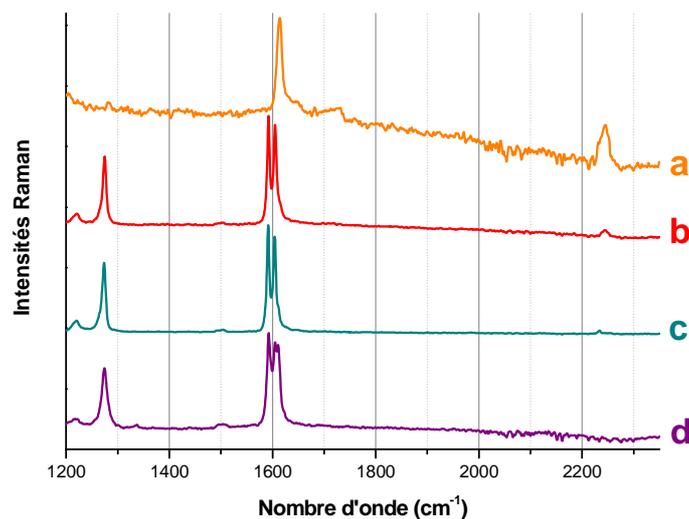


Figure 22 : Spectres FT-Raman de (a) CBC@NaZSM-5 ; (b) PTP-CBC@NaZSM-5 ; (c) PTP-CBC@silicalite-1 ; (d) PTP@NaZSM-5.

Les spectres FT-Raman obtenus pour le couple PTP-CBC adsorbé dans la NaZSM-5 et dans la silicalite-1 sont assez similaires en termes de positions, de largeurs de bandes et d'intensités relatives. En effet, nous retrouvons les raies situées à 1274 cm^{-1} , 1592 cm^{-1} et 1604 cm^{-1} , caractéristiques de la molécule de PTP. La seule différence se situe dans le positionnement et l'intensité de la raie du mode de vibration $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, où un déplacement en nombre d'onde important est observé sur le spectre de l'échantillon PTP-CBC@silicalite-1. En effet, dans le cas du CBC seul et du couple PTP-CBC dans la NaZSM-5, celui-ci se situe à 2245 cm^{-1} , tandis qu'il est observé à 2232 cm^{-1} dans la silicalite-1. Ce déplacement pourrait être le signe d'une éventuelle interaction entre le PTP et le CBC, qui engendrerait alors un déplacement vers les plus faibles nombres d'onde ; ou encore par les interactions entre les cations extra réseau et la molécule adsorbée en présence de Na^+ .

Enfin, les spectres enregistrés par RPE pour l'ensemble des échantillons ne présentent aucun signal et démontrent l'absence d'espèces paramagnétiques et donc de tout phénomène d'ionisation à ce stade de l'étude.

ii. Photo-excitation du couple donneur/accepteur (PTP-CBC) dans les zéolithes non acides de type silicalite-1 et NaZSM-5

→ PTP-CBC@silicalite-1

L'irradiation de l'échantillon PTP-CBC@silicalite-1 à 295 nm ne conduit à aucun signal observable par les techniques spectroscopiques classiques. Nous avons donc choisi de l'étudier grâce à la technique d'absorption UV-visible par réflexion diffuse résolue en temps, sur une échelle temporelle de l'ordre de la micro-milliseconde. Le spectre obtenu (Figure 23) montre un massif entre 400 nm et 450 nm avec deux contributions vers 420 nm et 445 nm attribuées au radical cation $\text{PTP}^{\bullet+}$.

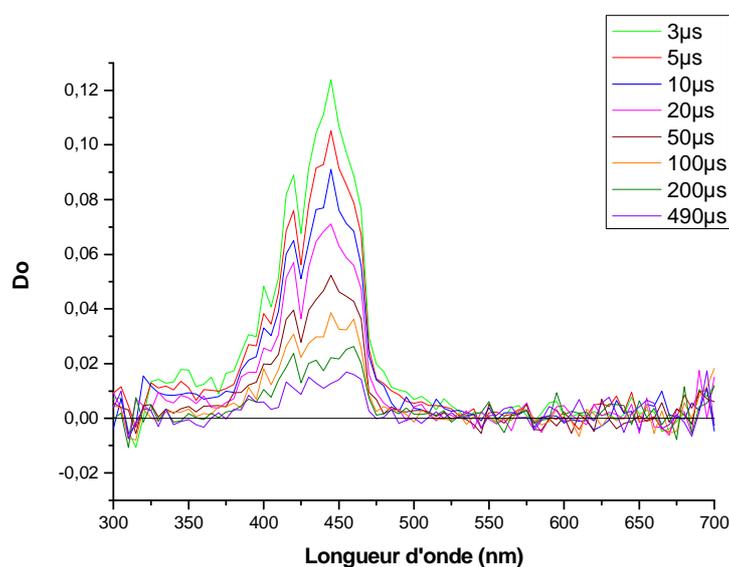


Figure 23 : Spectre d'absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse du PTP-CBC@silicalite-1 après photo-excitation à 295 nm.

La figure 24 représente le déclin expérimental enregistré à 445 nm après excitation. La cinétique de recombinaison a été simulée par le modèle d'Albery et une bonne adéquation entre le modèle théorique et les valeurs expérimentales est obtenue pour $k = 0,012783 \mu\text{s}^{-1}$, soit une durée de vie apparente τ ($1/k$) de $\text{PTP}^{\bullet+}$ égale à 7,8 μs . Cette valeur est inférieure à celle enregistrée dans le cas du PTP-DCB@silicalite-1 (27 μs).

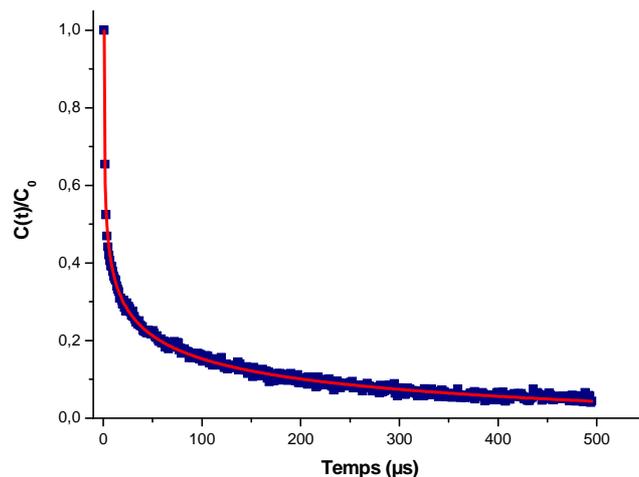


Figure 24 : Evolution temporelle de la concentration spectrale relative du radical cation $PTP^{\bullet+}$ -CBC@silicalite $^{\bullet}$ ($\lambda = 445$ nm) après photo-excitation à 295 nm du PTP-CBC@silicalite-1. La ligne pleine (—) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d'Albery.

→ PTP-CBC@NaZSM-5

Les spectres d'absorption UV-visible enregistrés après photo-excitation à 300 nm sont reportés sur la figure 25.

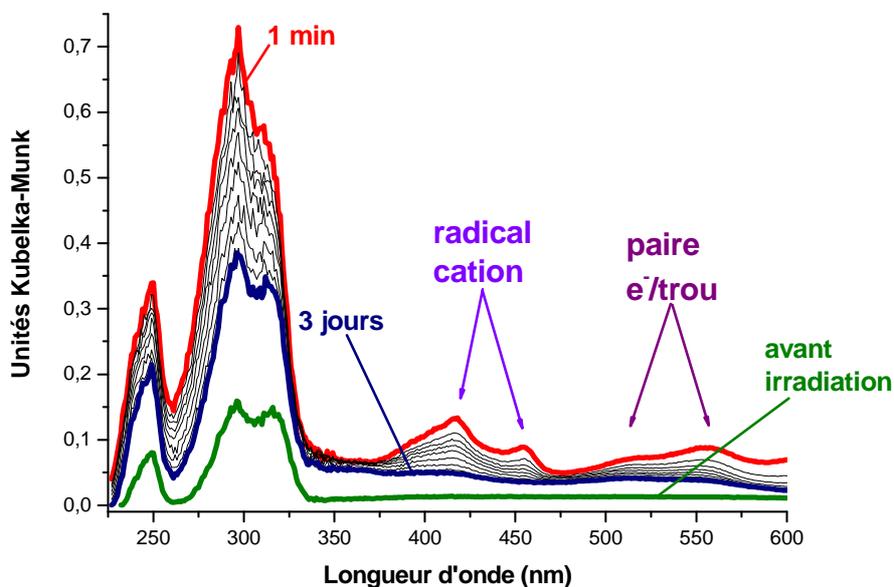


Figure 25 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après photo-excitation du PTP-CBC@NaZSM-5 à 300 nm à l'aide d'une lampe à irradiation : (vert) avant photo-excitation ; (rouge) 1 min après ; (bleu) 3 jours après.

Aussitôt après l'irradiation, nous pouvons observer l'apparition de nouveaux massifs d'absorption. Par analogie avec le PTP@NaZSM-5 et le PTP-DCB@NaZSM-5, les bandes situées à 417 nm et 455 nm sont attribuées au radical cation $\text{PTP}^{\bullet+}$, tandis que celles situées à 515 nm et 555 nm sont attribuées à la paire électron-trou. Les deux massifs d'absorption voient leurs intensités décroître progressivement au fil du temps. Contrairement au cas du PTP-DCB@NaZSM-5, ici, aucune absorption n'a lieu dans la région des 350 nm.

La figure 26 montre les évolutions des concentrations spectrales, après photo-excitation, du $\text{PTP}^{\bullet+}$ et de la paire électron-trou dans le cas du couple PTP-CBC adsorbé dans la NaZSM-5.

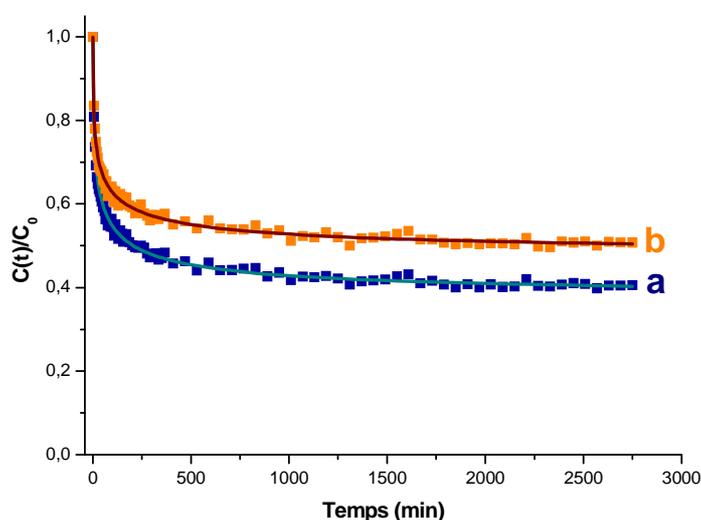


Figure 26 : Evolution temporelle des concentrations spectrales relatives du radical cation (a) $\text{PTP}^{\bullet+}$ -CBC@NaZSM-5 $\bullet-$ et de la paire électron/trou (b) $\text{PTP-CBC@NaZSM-5}^{\bullet+}\bullet-$ après photo-excitation à 300 nm du PTP-CBC@NaZSM-5 (Si/Al = 13,5). La ligne pleine (—) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d'Albery.

La figure 27 compare les évolutions des concentrations spectrales du $\text{PTP}^{\bullet+}$ (Figure 27 A) et de la paire électron-trou (Figure 27 B) en présence de CBC (PTP-CBC@NaZSM-5), en présence de DCB (PTP-DCB@NaZSM-5), et en l'absence de molécule acceptrice d'électrons.

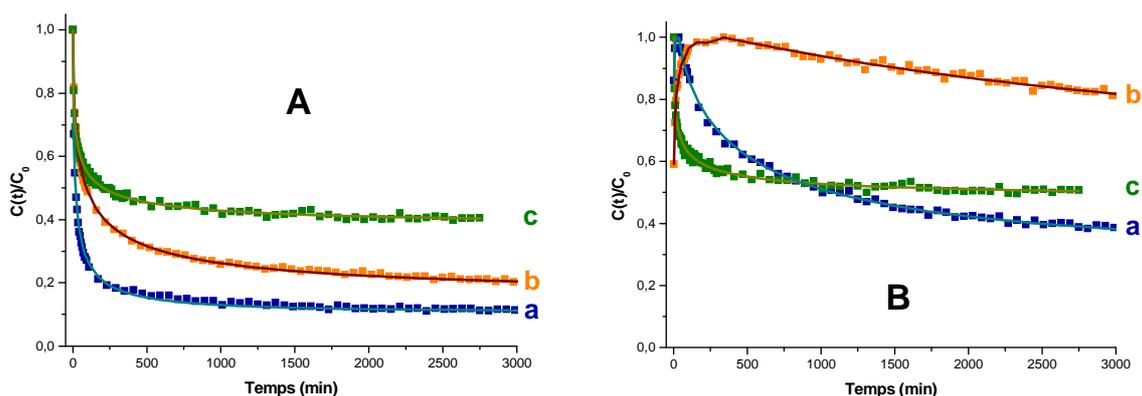


Figure 27 : Evolution temporelle des concentrations spectrales relatives après photo-excitation à 300 nm A : du radical cation (a) $PTP^{\bullet+}@NaZSM-5^{\bullet-}$; (b) $PTP^{\bullet+}-DCB@NaZSM-5$ et (c) $PTP^{\bullet+}-CBC@NaZSM-5$; B : de la paire électron/trou (a) $PTP@NaZSM-5^{\bullet+\bullet-}$; (b) $PTP-DCB@NaZSM-5^{\bullet+\bullet-}$ et (c) $PTP-CBC@NaZSM-5^{\bullet+\bullet-}$. La ligne pleine (—) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d'Albery.

Si dans le cas du radical cation, il est possible de constater que le déclin en présence du CBC semble proche du déclin en l'absence de molécule acceptrice (PTP seul), les différences concernant les déclins de la paire électron-trou sont assez marquées. En effet, tandis que le massif caractéristique de la paire électron-trou connaît une croissance d'intensité dans le cas du PTP seul et du couple PTP-DCB, il décroît rapidement en présence du CBC. Ceci induit le fait que la molécule de CBC ne stabilise et ne favorise pas la formation de la paire électron-trou.

Toutes les valeurs cinétiques obtenues par simulation des déclins à l'aide du modèle d'Albery sont rassemblées dans le tableau 3 ci dessous.

Echantillon	radical cation			paire électron-trou		
	τ (min)	γ	k (min^{-1})	τ (min)	γ	k (min^{-1})
PTP@NaZSM-5	20,70	2,846	0,04832	653,59	2,16	0,00153
PTP-DCB@NaZSM-5	83,33	3,38919	0,012	3333,33	1,32417	0,0003
PTP-CBC@NaZSM-5	28,58	3,80188	0,03499	29,61	4,13642	0,03377

Tableau 3 : Constantes de vitesses et durées de vie associées du radical cation et de la paire électron-trou observés après photo-ionisation du PTP et des couples PTP-DCB et PTP-CBC adsorbés dans la zéolithe NaZSM-5 (Si/Al = 13,5).

Le tableau 3 regroupe les différentes durées de vie obtenues pour l'échantillon PTP-CBC@NaZSM-5. A titre de comparaison, les valeurs obtenues dans le chapitre IV sont rappelées pour les systèmes PTP@NaZSM-5 et PTP-DCB@NaZSM-5. Il apparaît, à la vue des résultats, que l'ajout du CBC au PTP n'augmente que très légèrement la durée de vie du radical cation. Ces deux durées de vie restent du même ordre de grandeur. La différence la plus notable vient de la contribution de la paire électron-trou, très défavorisée dans le cas du rajout de CBC. Cette différence peut venir d'une modification très localisée des différents potentiels d'oxydo-réduction de la zéolithe suite à l'ajout du CBC, modification qui pourrait s'expliquer par la fonction COOH du CBC. D'autres études sont en cours pour justement clarifier le rôle de ce groupement sur les modifications de cinétique réactionnelle.

Comme dans le cas du PTP-DCB, une approche thermodynamique a été entreprise par la détermination des énergies d'activation des réactions de recombinaison des espèces transitoires. Dans ce but, les cinétiques de recombinaison ont été étudiées à diverses températures après photo-excitation de l'échantillon PTP-CBC@NaZSM-5. Nous avons ensuite tracé l'évolution de la constante de vitesse en fonction de $(1/T)$ pour le radical cation et la paire électron-trou (Figure 28).

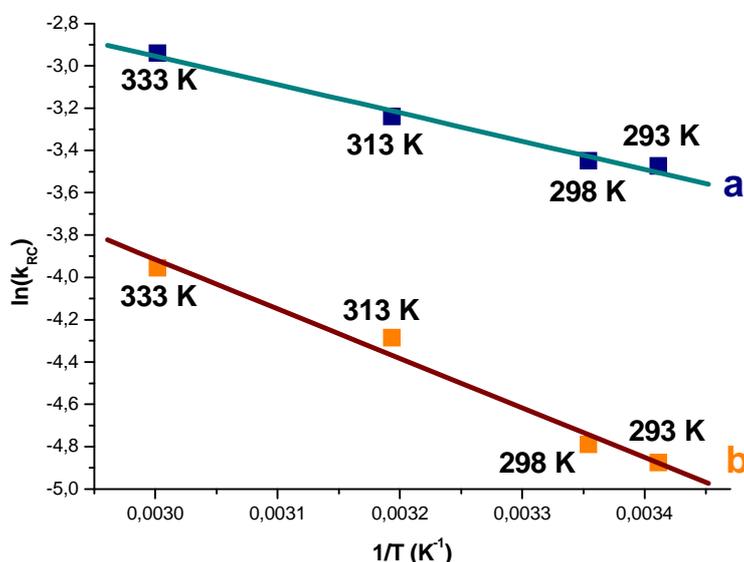


Figure 28 : Evolution des constantes de vitesse de recombinaison en fonction de $1/T$ en vue du calcul de l'énergie d'activation pour (a) PTP^{•+}-CBC@NaZSM-5^{•-} et (b) PTP-CBC@NaZSM-5^{•+}.

Les valeurs des énergies d'activation pour le système PTP-CBC, trouvées à partir des droites d'Arrhénius, sont regroupées dans le tableau 4, ainsi que les valeurs précédemment déterminées pour le PTP et le couple PTP-DCB.

Echantillon	radical cation PTP ^{•+} (-DCB)			paire électron-trou PTP(-DCB)@NaZSM-5 ^{•+•-}		
	Pente	ln(A)	Ea (eV.molécule ⁻¹)	Pente	ln(A)	Ea (eV.molécule ⁻¹)
PTP@NaZSM-5	-853,83	0,28733	0,07	- 6005,2	2,16	0,52
PTP-DCB@NaZSM-5	-3341,62	6,9927	0,29	-9203,2	22,9824	0,79
PTP-CBC@NaZSM-5	-1336,37	1,05418	0,12	-2347,05	3,12684	0,20

Tableau 4 : Energies d'activation et facteurs pré-exponentiels de la recombinaison de PTP^{•+}(-DCB/CBC)@NaZSM-5^{•-} et PTP(-DCB/CBC)@NaZSM-5^{•+•-}.

Il ressort de l'observation des valeurs d'énergie d'activation que celles obtenues dans le cas du CBC pour la réaction de recombinaison du radical cation sont intermédiaires entre le PTP et le PTP-DCB. Il est donc raisonnable de penser que cette observation reste en accord avec les phénomènes observés précédemment dans le chapitre IV. De même la discussion de ces résultats reste valable en supposant que la « capture » de l'électron éjecté est moins efficace dans le cas du CBC car la molécule présente un pouvoir mésomère attracteur plus faible que le DCB, en raison de la présence de la fonction acide carboxylique.

En ce qui concerne la paire électron-trou, les interprétations sont plus compliquées puisqu'il est évident que cette voie réactionnelle n'est ni favorisée ni majoritaire.

Afin de compléter la caractérisation de l'échantillon PTP-CBC@NaZSM-5, une étude par RPE pulsée a été réalisée à 4K. L'expérience a été mise en œuvre 15 minutes après photo-excitation de l'échantillon à 300 nm. Le spectre HYSORE enregistré à $g = 2$ est présenté sur la figure 29.

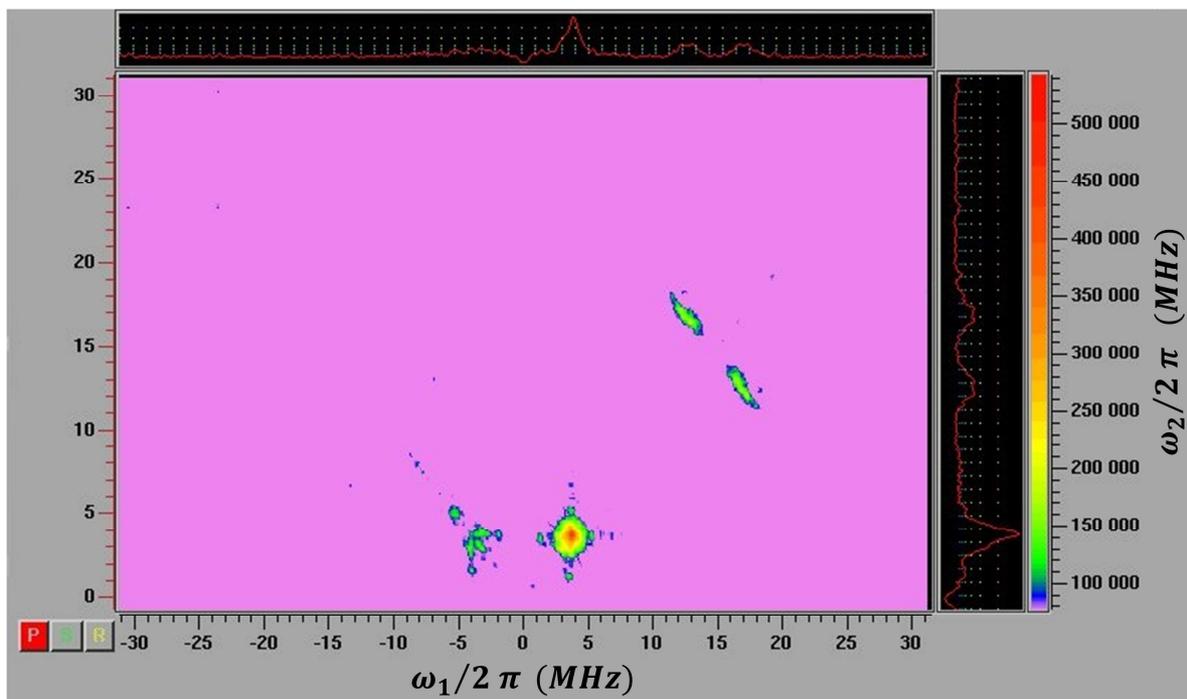


Figure 29 : Spectre expérimental 2D-HYSCORE enregistré à 4,2K du PTP-CBC@NaZSM-5^{•+}•⁻ (Si/Al = 13,5).

Le spectre obtenu montre clairement deux massifs dans le quadrant (+,+). Le premier, très intense, à 3,9 MHz, correspond à ^{27}Al . De part et d'autre de la diagonale, nous observons aussi deux pics croisés de corrélation de coordonnées (1,1 ; 3,9) et (3,9 ; 1,1) MHz centrés sur la valeur de 2 MHz. Ces signaux sont attribués à un couplage avec ^{14}N . Nous retrouvons ce signal dans le quadrant (-,+) où sont observés les couplages forts avec deux pics croisés de corrélation de coordonnées (-3,9 ; 1,1) et (-1,1 ; 3,9) MHz, centrés également sur la valeur de 2 MHz. Ce spectre HYSCORE est très similaire à celui obtenu après photo-excitation de PTP-DCB@NaZSM-5, avec la mise en évidence de couplages forts des électrons non appariés avec ^{14}N en lien avec un piégeage partiel des électrons sur l'azote, sans formation du radical anion.

La seule différence entre les spectres de ces deux échantillons est liée à l'observation d'une interaction entre les électrons non appariés et des protons dans le cas de PTP-CBC@NaZSM-5. En effet nous observons un massif d'intensité moyenne, centré à 14,5 MHz, caractéristique de la fréquence nucléaire de Larmor du proton ^1H . Les contributions transversales des pics centrés à 14,5 MHz indiquent la présence de couplage de type superhyperfine entre l'électron et le noyau d'un des atomes du système (^1H).

Sur la base des spectres d'absorption UV-visible enregistrés 15 minutes après irradiation, ce spectre est caractéristique d'un mélange de radical cation et de paire électron/trou. Ce couplage, qui reste relativement faible si nous nous basons sur l'intensité de ces raies, pourrait être dû à une interaction avec le proton de la fonction acide COOH, présente dans CBC mais absente dans la molécule de DCB. Cependant, ce couplage avec les protons peut aussi provenir des ^1H de la molécule de PTP ou du radical cation.

3) Greffage de la molécule de CBC sur le TiO_2

a. Etape du greffage

i. Mise au point d'un protocole expérimental

La suite logique de l'étude du CBC co-adsorbé avec le PTP, avec pour but de transférer les électrons célibataires vers le semi-conducteur, est la mise au point d'un protocole de greffage entre le CBC et les nanoparticules de TiO_2 . En effet, il est préférable de mélanger à la zéolithe un système préalablement greffé CBC- TiO_2 (Figure 30) plutôt que d'ajouter isolément le CBC puis le TiO_2 .

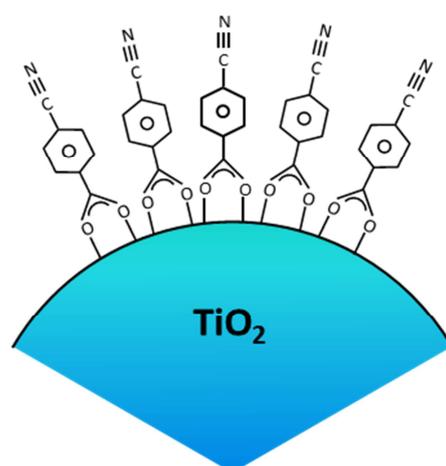


Figure 30 : Représentation schématique de molécules de CBC greffées sur une nanoparticule de TiO_2 .

Lors de l'élaboration du protocole, nous nous sommes intéressés à plusieurs paramètres tels que :

- Le choix du solvant
 - eau
 - éthanol
 - acétonitrile
- La concentration relative en produits
 - rapport 1
 - rapport ...
 - rapport 5
- La durée de mise en contact
 - 1 à 2 h
 - 1 journée
- La méthode d'agitation
 - par agitation magnétique
 - par sonication
- La méthode de récupération du produit final
 - par filtration
 - par centrifugation

Différents essais ont été menés afin de déterminer les paramètres les mieux adaptés au greffage du CBC sur le TiO₂. Chaque échantillon obtenu a été caractérisé par spectroscopie infrarouge et Raman et comparé aux signatures spectrales du CBC et du TiO₂ seuls. Les résultats du produit final que nous avons jugé le plus en adéquation avec nos attentes sont présentés ici. Les paramètres retenus pour son élaboration sont affichés dans le tableau 5.

Solvant	Concentration	Durée	Agitation	Récupération
éthanol	5 CBC / 1 TiO ₂	1 à 2h	sonication	centrifugation

Tableau 5 : Paramètres optimaux du protocole du produit de greffage CBC-TiO₂.

Les spectres infrarouge et Raman caractéristiques de l'échantillon choisi comme produit final sont présentés ci-après.

ii. Analyse par infrarouge

L'analyse a été effectuée avec un spectromètre ATG Bruker Tensor 27. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 31. Nous pouvons tout de suite affirmer la présence importante du TiO_2 dans l'échantillon. En effet, celui-ci est caractérisé par une large bande centrée à 424 cm^{-1} , et il est possible d'observer sur le spectre de l'échantillon une large bande centrée à 429 cm^{-1} (léger déplacement).

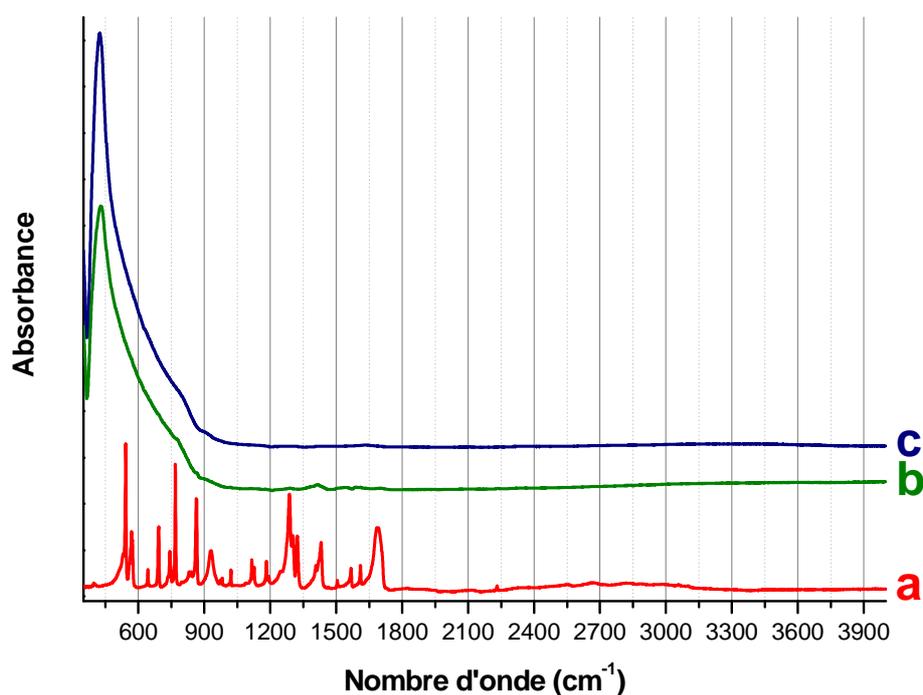


Figure 31 : Spectres d'absorption infrarouge (a) du CBC ; (b) de l'échantillon étudié ; (c) du TiO_2 .

Afin de mettre en évidence les pics pouvant provenir du CBC, nous avons effectué un grossissement de 100 fois (Figure 32).

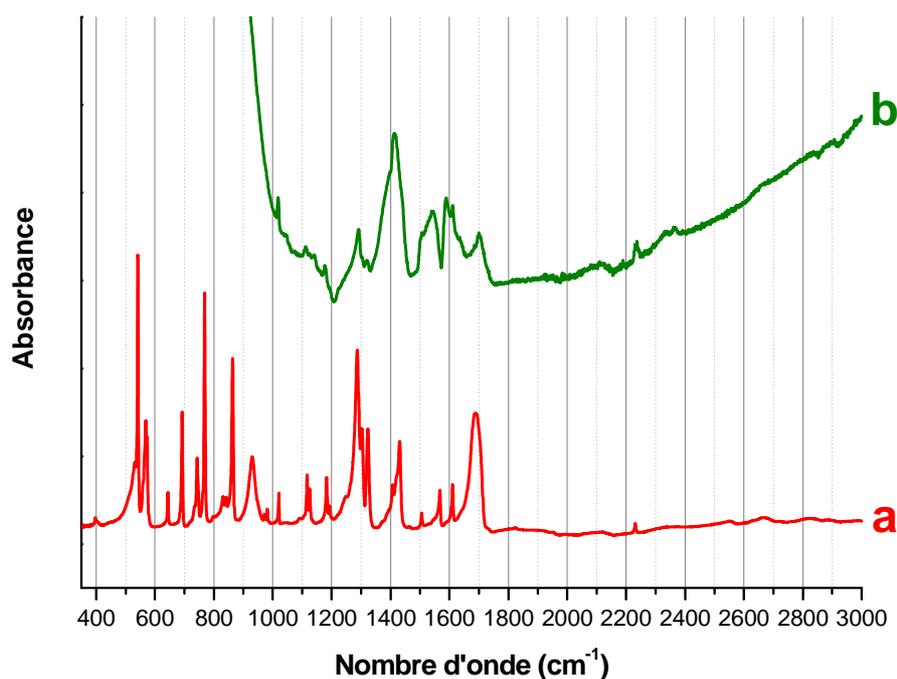


Figure 32 : Spectres d'absorption infrarouge (a) du CBC ; (b) de l'échantillon étudié (grossi 100 fois).

Sur le spectre infrarouge de l'échantillon, nous pouvons observer de nombreuses raies :

- Des pics caractéristiques du CBC à :
 - ❖ 1609 cm^{-1} (C aromatiques)
 - ❖ 2232 cm^{-1} ($\text{C} \equiv \text{N}$)

- Des pics caractéristiques du CBC modifiés par rapport au spectre du CBC seul :
 - ❖ $1183\text{ cm}^{-1} \xrightarrow{\text{déplacement}} 1176\text{ cm}^{-1}$
 - ❖ différence d'intensité : 1288 cm^{-1} , 1303 cm^{-1} , 1320 cm^{-1}
 - ❖ $1407 + 1431\text{ cm}^{-1} \xrightarrow{\text{déplacement}} 1414\text{ cm}^{-1}$
 - ❖ $1567\text{ cm}^{-1} \xrightarrow{\text{déplacement}} 1589\text{ cm}^{-1}$
 - ❖ $1688\text{ cm}^{-1} \xrightarrow{\text{déplacement}} 1700\text{ cm}^{-1}$

iii. Analyse Raman

L'analyse a été effectuée avec un spectromètre à transformée de Fourier ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) de type Bruker RFS 100/S. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 33. Comme en infrarouge, nous pouvons également affirmer la présence importante du TiO_2 dans l'échantillon en raison de la présence de ses quatre raies caractéristiques : 144 cm^{-1} , 394 cm^{-1} , 517 cm^{-1} et 635 cm^{-1} . Cette fois, il est à noter que nous n'observons pas de déplacement de raies.

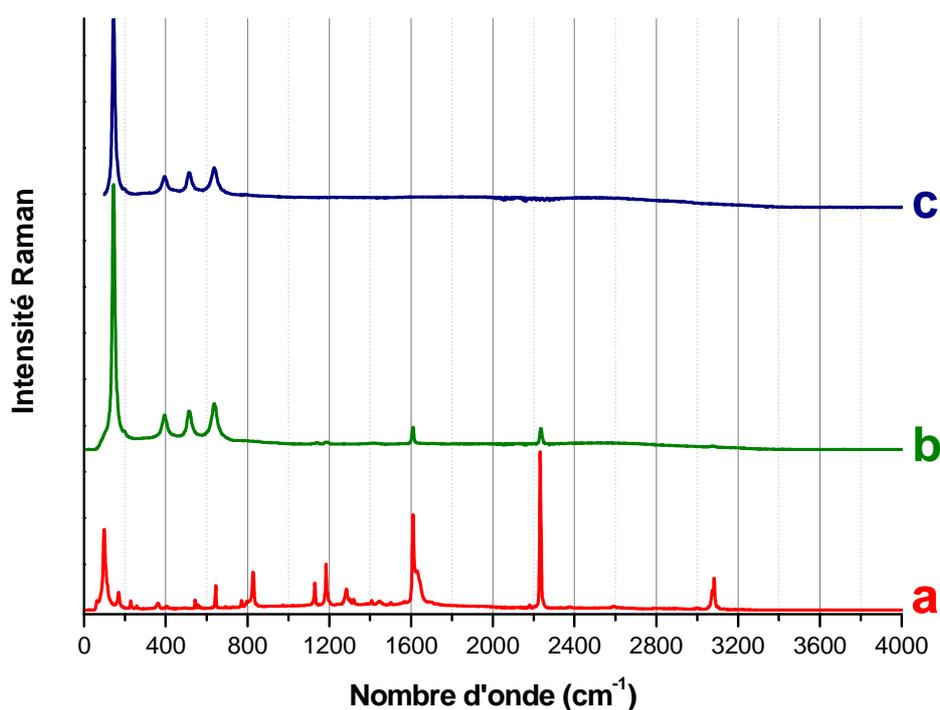


Figure 33 : Spectres FT Raman (a) du CBC ; (b) de l'échantillon étudié ; (c) du TiO_2 .

Là encore, dans le but de visualiser correctement les pics pouvant correspondre au signal du CBC, le spectre de l'échantillon a été grossi 100 fois (Figure 34).

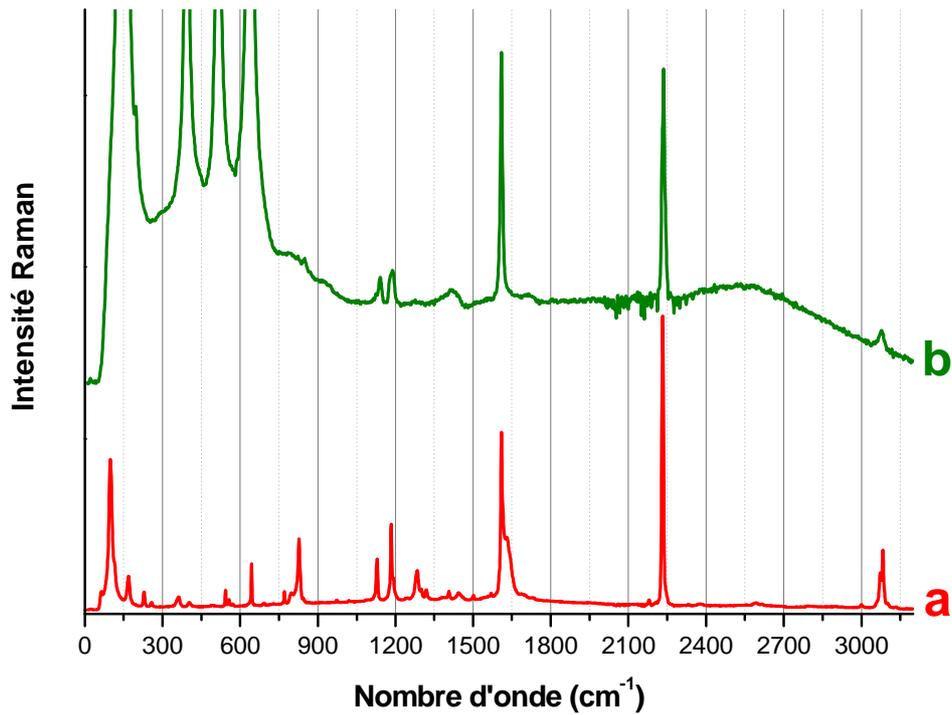


Figure 34 : Spectres FT Raman (a) du CBC ; (b) de l'échantillon étudié (grosi 100 fois).

Sur ce spectre Raman agrandi de l'échantillon, nous pouvons observer, comme en infrarouge, de nombreuses raies :

- Des pics caractéristiques du CBC à :
 - ❖ 1609 cm^{-1} (C aromatiques)
 - ❖ 2234 cm^{-1} (C \equiv N)

- Des pics caractéristiques du CBC qui disparaissent... :
 - ❖ 1284 cm^{-1} - 1300 cm^{-1} - 1320 cm^{-1}
 - ❖ 1631 cm^{-1}

- ... ou qui sont modifiés :
 - ❖ $1129\text{ cm}^{-1} \xrightarrow{\text{déplacement}} 1141\text{ cm}^{-1}$
 - ❖ 1183 cm^{-1} + épaulement à $1192\text{ cm}^{-1} \xrightarrow{\text{déplacement}} 1190\text{ cm}^{-1}$ + épaulement à 1180 cm^{-1} .

iv. Conclusion

Les résultats obtenus avec les deux techniques montrent qu'un phénomène a bien eu lieu après mise en contact des molécules de CBC avec les nanoparticules de TiO₂. Bien que d'autres analyses soient nécessaires pour comprendre en détail le mécanisme réactionnel, ceux-ci semblent indiquer un greffage de la molécule acceptrice sur le semi-conducteur.

b. Photoréactivité des assemblages CBC/TiO₂-

PTP@nanofeuillets

Une fois le greffage effectué et le matériau caractérisé, nous avons voulu tester ces nouveaux assemblages et tenter d'observer si nous avons des différences notables sur les stabilisations des états de charges séparées. Nous avons donc réalisé une nouvelle expérience en partant d'un échantillon de PTP@nanofeuillets déjà adsorbé.

Pour cela nous avons mélangé de manière mécanique cet échantillon avec les nanoparticules de TiO₂ fonctionnalisées avec le CBC. En proportion, nous avons 0,47 g de PTP@nanofeuillets et 0,45 g de CBC/TiO₂. Ce mélange mécanique a été effectué sous atmosphère inerte d'argon et l'échantillon a été stabilisé sous Ar à 50°C pendant plusieurs mois. De manière à « mélanger » les échantillons de manière homogène, ces derniers ont été « secoués » à intervalles réguliers pendant 3 mois.

Les spectres enregistrés après ajout du CBC/TiO₂ ne montrent aucune évolution notable de l'échantillon. De ce fait, nous avons photo-excité cet échantillon comme décrit précédemment, et avons enregistré les spectres en fonction du temps. Ces derniers sont représentés sur la figure 35.

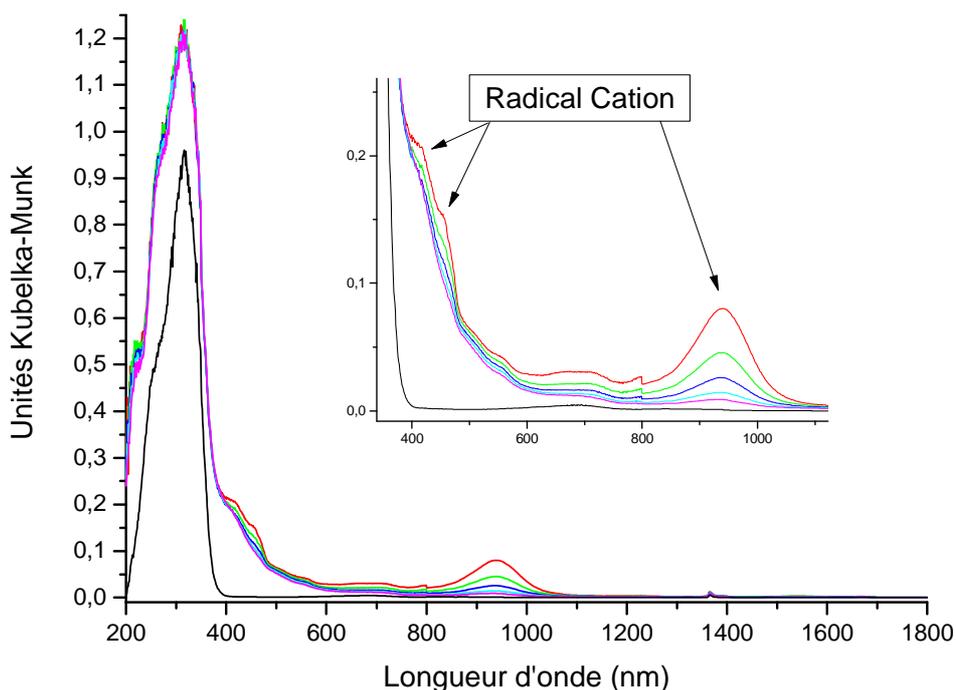


Figure 35 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après photo-excitation du CBC/TiO₂-PTP@nanofeuillets à 300 nm à l'aide d'une lampe à irradiation : (noir) avant photo-excitation ; (rouge) 1 min après ; (violet) 2 jours après.

Après photo-excitation, les bandes caractéristiques du radical cation sont essentiellement visibles dans la région 800 nm - 1000 nm. En effet, après irradiation, une contribution intense apparaît entre 350 et 550 nm. Ce massif empêche la bonne visualisation du radical cation. De plus, la formation de la paire électron-trou n'est pas visible. Ainsi, en première approximation, nous n'observons pas de différences notables excepté une diminution des intensités relatives (phénomènes de dilution).

De manière à obtenir une durée de vie du radical cation, nous avons tracé l'évolution de l'intensité de la bande centrée à 936 nm en fonction du temps (Figure 36).

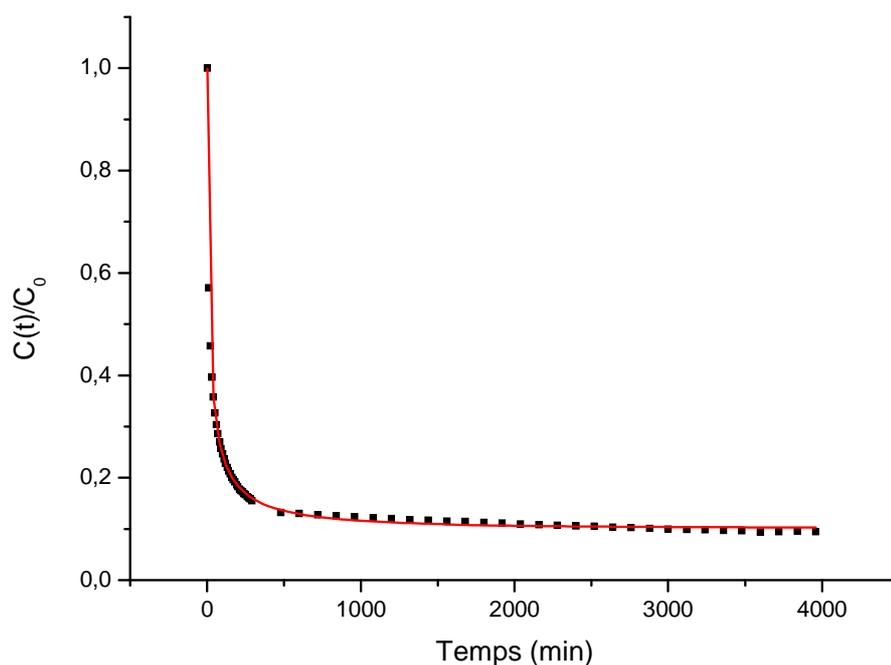


Figure 36 : Evolution temporelle des concentrations spectrales relatives du radical cation $CBC/TiO_2-PTP^{\bullet+}@nanofeuillets^{\bullet}$ après photo-excitation à 300 nm du $CBC/TiO_2-PTP @nanofeuillets$. La ligne pleine (—) représente le meilleur déclin des points expérimentaux (■), simulé par le modèle d'Albery.

L'exploitation de cette courbe nous permet de déterminer que la durée de vie du radical cation est de l'ordre d'une vingtaine de minutes dans le système $CBC/TiO_2-PTP @nanofeuillets$.

Echantillon	radical cation $PTP^{\bullet+}$		
	τ (min)	γ	k (min^{-1})
PTP@nanofeuillets	65,45	3,55165	0,01528
$TiO_2-PTP@nanofeuillets$	75,24	3,57922	0,01329
$CBC/TiO_2-PTP@nanofeuillets$	19,05	2,66129	0,05248

Tableau 6 : Constantes de vitesses et durées de vie associées du radical cation observées après photo-ionisation du PTP, du PTP avec TiO_2 et du PTP avec l'ensemble greffé CBC/TiO_2 adsorbés dans les nanofeuillets de ZSM-5.

Il apparaît au vu des résultats cinétiques que le radical cation $\text{PTP}^{\bullet+}$ est nettement moins stabilisé que précédemment. L'explication de ce phénomène n'est pas encore comprise. L'ajout du CBC greffé au TiO_2 entrainerait donc une recombinaison plus rapide du radical cation alors que nous nous attendions à avoir des états de charges séparées encore plus longs. Cette étude est à poursuivre car il manque beaucoup d'expériences pour conclure convenablement sur les phénomènes présents. Une chose certaine est le fait que la structuration en nanofeuillets impacte directement les cinétiques réactionnelles des phénomènes observés.

4) Conclusion

L'objectif de ce chapitre est de déterminer si les transferts d'électrons induits par photoexcitation de systèmes donneurs/accepteurs d'électrons adsorbés dans les zéolithes peuvent être utilisés par couplage avec un matériau semi-conducteur, le dioxyde de titane TiO_2 . Nous avons obtenu plusieurs résultats intéressants qu'il sera nécessaire d'approfondir dans des recherches futures afin de comprendre au mieux les mécanismes engendrés et pouvoir les optimiser dans la mesure du possible.

Dans un premier temps, l'adsorption du PTP dans des nanofeuillets de ZSM-5, puis sa photo-excitation, ont montré des comportements différents en comparaison du PTP adsorbé et irradié dans une ZSM-5 à microcristaux. Il apparaît que le radical cation $\text{PTP}^{\bullet+}$ reste fortement stabilisé, mais que sa voie de recombinaison privilégiée n'intervient plus par formation de paires électron-trou, mais plutôt par recombinaison directe via la recapture de son électron photo-éjecté. La présence de paires électron-trou dans le système est donc très faible. De plus, lorsque nous rajoutons des nanoparticules de 5 nm de TiO_2 à ce système, le radical cation n'est certes pas mieux stabilisé, mais la formation de la paire électron-trou disparaît presque totalement, ce qui pourrait indiquer un éventuel transfert directement vers la bande de conduction du semi-conducteur.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié l'adsorption et la photo-réactivité du couple PTP-CBC dans une zéolithe NaZSM-5. Dans l'optique de greffer la molécule de CBC au TiO_2 pour faciliter l'acheminement des électrons, nous avons tout d'abord choisi

d'observer le comportement de cette molécule acceptrice d'électrons lorsqu'elle est co-adsorbée avec le PTP. Le CBC a été choisi pour sa structure proche du DCB, molécule acceptrice qui donne des résultats encourageants dans la stabilisation d'états de charges séparées, ainsi que pour sa fonction carboxyle (greffage TiO_2). Néanmoins, il apparaît que le CBC stabilise beaucoup moins bien les espèces transitoires formées que le DCB. L'hypothèse la plus probable expliquant ces résultats est la présence du COOH , fonction qui a tendance à réduire l'effet attracteur global de la molécule.

Enfin, dans la dernière partie sont présentés les premiers résultats exploratoires concernant le greffage du CBC sur le TiO_2 , puis leur mise en application dans nos systèmes zéolithiques. La caractérisation du produit le plus abouti par spectroscopie infrarouge et Raman a montré la présence du TiO_2 et du CBC avec cependant quelques différences dans les signatures spectrales (déplacement, disparition de raies...), semblant indiquer un possible greffage du CBC. Le mélange de ce produit avec le système PTP@nanofeuillets n'a cependant pas montré de stabilisation particulière du radical cation, mais il est tout de même à noter l'absence totale de formation de paires électron-trou dans ce système. Cette dernière partie, et de façon plus générale, l'ensemble de ce chapitre, sont sources de nombreuses expériences complémentaires. Il reste en effet beaucoup d'éléments à analyser et à comprendre pour savoir s'il est possible de tirer parti de ces états de charges séparées de longues durées.

Références :

- [1] F. J. Van Der Gaag, J. C. Jansen, H. Van Bekkum, *Applied Catalysis* 17 (1985) 261-271.
- [2] J. Schick, T. J. Daou, P. Caullet, J.-L. Paillaud, J. Patarin, C. Mangold-Callarec, *Chem. Commun.* 47 (2011) 902-904.
- [3] J. Dhainaut, T. J. Daou, Y. Bidal, N. Bats, B. Harbuzaru, G. Lapisardi, H. Chaumeil, A. Defoin, L. Rouleau, J. Patarin, *CrystEngComm* 15 (2013) 3009-3015.
- [4] M. Boltz, P. Losch, B. Louis, G. Rioland, L. Tzanis, T. J. Daou, *RSC Adv.* 4 (2014) 27242-27249.
- [5] I. Kabalan, G. Rioland, H. Nouali, B. Lebeau, S. Rigolet, M.-B. Fadlallah, J. Toufaily, T. Hamiyeh, T. J. Daou, *RSC Adv.* 4 (2014) 37353-37358.
- [6] K. Na, M. Choi, W. Park, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 4169-4177.
- [7] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
- [8] J. Zhang, M. Li, Z. Feng, J. Chen, C. Li, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 927-935.

CONCLUSION

Conclusion et perspectives

L'ensemble des expériences présentées dans ce mémoire de thèse s'articule autour d'un objectif final qui est la récupération extérieure, par le biais d'un semi-conducteur, d'électrons photo-éjectés dans des canaux de zéolithes de type ZSM-5. Le travail de recherche a été divisé en plusieurs étapes successives, chacune étant développée sur la base des résultats obtenus précédemment.

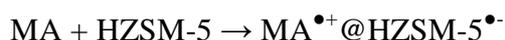
Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié les mécanismes réactionnels de transferts de charges induits par ionisation de molécules donneuses d'électrons adsorbées au sein du volume poreux. En particulier, nous nous sommes concentrés sur deux molécules appartenant à la famille des oligomères poly(p-phénylène) : le para-quaterphényl (PQP) et le para-terphényl (PTP). Leur potentiel d'ionisation relativement bas (respectivement 7,8 eV et 8,08 eV) leur confère en effet une bonne aptitude à donner des électrons. Dans un second temps, nous avons couplé l'adsorption du donneur avec celle d'un accepteur d'électrons afin de stimuler des transferts d'électrons intra zéolithe, ceci afin de faciliter le transfert d'électrons vers un semi-conducteur. Les molécules acceptrices que nous avons choisies comportent un ou deux groupes cyano mésomères attracteurs : le dicyanoéthylène (DCE), le dicyanobenzène (DCB) et l'acide cyano benzoïque (CBC).

Dans un premier temps, nous avons mené une étude comparative des mécanismes d'ionisations spontanée et photo-induite avec le PQP, comme molécule sonde adsorbée seule dans des zéolithes acides et non acides. Cette approche nous a permis de correctement cibler les mécanismes de formation des espèces transitoires créées au sein des canaux de différentes ZSM-5. Dans les mêmes conditions de réaction, le mélange du PQP solide avec la zéolithe acide HZSM-5 induit un lent processus d'ionisation spontanée, tandis que le mélange du PQP solide avec la zéolithe NaZSM-5 entraîne uniquement l'adsorption de la molécule intacte, ce qui réclame la photo-excitation laser de l'échantillon pour obtenir une ionisation. Néanmoins, les différentes techniques spectroscopiques mises en œuvre ont permis de mettre en évidence une similitude du comportement et des mécanismes réactionnels.

Par exemple, la spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse a démontré la concordance des caractéristiques spectrales obtenues dans le cas d'une ionisation spontanée et dans celui d'une ionisation photo-induite. En effet, dans les deux situations, le PQP va en premier lieu perdre un électron, formant ainsi le radical cation $\text{PQP}^{\bullet+}$, dont la signature spectrale se caractérise par un massif d'absorption constitué de deux bandes à 475 nm et 505 nm, mais également par deux contributions dans le proche infrarouge à 990 nm et 1150 nm. Ce radical cation pourrait se recombiner directement en récupérant son électron éjecté telle la recombinaison géminée rencontrée en solution. Cependant, au sein de zéolithes de type ZSM-5, cette voie de recombinaison n'est pas privilégiée, et intervient plutôt selon un mécanisme de recombinaison indirecte. La molécule neutre de PQP est ainsi réobtenue via la capture par le radical cation d'un autre électron issu de la structure zéolithique, ce qui a pour conséquence un déficit de charge localisé dans la zéolithe et donc la formation d'un trou électronique positif. L'électron initialement éjecté et le trou positif formé constituent alors une paire électron-trou. Celle-ci est associée à un complexe de transfert de charges, essentiellement caractérisé par un massif d'absorption visualisé dans le domaine du visible vers 540-560 nm. La formation de ces deux espèces transitoires, très stables dans le temps (plusieurs jours à plusieurs mois) est confirmée en spectroscopie RPE par la présence d'un signal intense qui se développe en parallèle des bandes en UV-visible ainsi qu'en spectroscopie Raman de résonance par l'identification des caractéristiques spectrales du radical cation et du complexe de transfert de charges qui apparaissent successivement dans le temps. A long terme, ces états de charges séparées finissent néanmoins par se recombiner pour donner de nouveau la molécule neutre adsorbée dans un environnement neutre.

Pour une molécule aromatique (notée MA) telle que le PQP, le mécanisme de réaction, par ionisation spontanée ou après photo-excitation, peut ainsi être résumé par la séquence réactionnelle suivante :

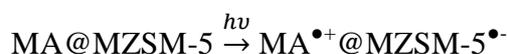
→ Ionisation spontanée ou photo-induite et formation du radical cation :



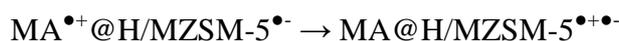
ou



+



→ Formation de paires électron-trou (complexe de transfert de charges) :



→ Recombinaison de la paire électron-trou et retour à un état neutre :



Le comparatif entre les deux systèmes nous a également permis de démontrer que, même si les mécanismes sont identiques, les cinétiques de réaction correspondant à la formation des espèces transitoires dépendent significativement du type de processus induisant l'ionisation. Par exemple, l'ionisation spontanée est associée au processus d'adsorption des molécules, qui est ici très lent en raison de la taille de la molécule de PQP. Cette même raison permet la stabilisation des radicaux cations créés avec un haut rendement et sur des temps très longs, supérieurs à ce qui a pu être observé avec des molécules de dimensions plus faibles.

Ainsi, au vu des résultats obtenus avec le PQP et plus particulièrement des mécanismes extrêmement lents observés, nous avons logiquement préféré étudier les couples donneur/accepteur d'électrons via l'utilisation du PTP, molécule proche du PQP et dont les mécanismes de transferts de charges sont similaires, mais dont la plus petite dimension permet une cinétique plus rapide. La démarche d'étudier des couples donneur/accepteur adsorbés dans une ZSM-5, en effectuant l'insertion d'une seconde molécule acceptrice d'électrons en supplément du PTP, se justifie par un choix stratégique permettant de favoriser le transfert vers l'extérieur des électrons célibataires. En utilisant ces molécules acceptrices, le but est en effet de favoriser la capture des électrons éjectés lors de l'ionisation du PTP, ce qui devrait conduire à un ralentissement de la cinétique de recombinaison du PTP, mais aussi faciliter un transfert progressif des électrons vers le TiO_2 externe.

Pour cela, une étude comparative a été effectuée entre le système PTP seul, et deux systèmes donneur/accepteur : PTP-DCE et PTP-DCB. Dans les zéolithes non acides de type MZSM-5 (avec $M = \text{Na}^+$ et Cs^+), l'ionisation photo-induite de la molécule de PTP entraîne la formation du radical cation $\text{PTP}^{\bullet+}$ (caractérisé en spectroscopie UV-visible par deux bandes à 418 nm et 455 nm) qui lui-même évolue vers une paire électron-trou (caractérisée par deux bandes à 514 nm et 551 nm). Le même comportement est observé dans le cas des deux couples donneur/accepteur.

Cependant, en présence du DCE, les différentes expérimentations menées tendent à montrer que la stabilisation des états de charges séparées n'est pas notablement améliorée par rapport au PTP seul. Ce constat est par ailleurs contraire à celui observé en présence du DCB. En effet, lorsque ce dernier est co-adsorbé avec le PTP, les cinétiques de recombinaison des deux espèces transitoires sont ralenties de manière significative par rapport au cas où le PTP est adsorbé seul. C'est pour cette raison que nous avons choisi de nous concentrer davantage sur cette molécule acceptrice. L'étude des cinétiques en fonction de la température du radical cation $\text{PTP}^{\bullet+}$ et de la paire électron-trou nous a permis de déterminer les énergies d'activation de recombinaison des deux espèces transitoires. Dans les deux cas, les valeurs obtenues sont supérieures pour le couple PTP-DCB (0,29 et 0,79 eV/molécule) par rapport au PTP seul (0,07 et 0,52 eV/molécule). Ces résultats indiquent donc que les électrons photo-éjectés présents dans les canaux de la zéolithe sont moins disponibles pour la recombinaison en présence de l'accepteur DCB. Ce ralentissement du processus de recombinaison de charges par rapport au système ne comportant pas d'accepteur d'électrons peut s'expliquer par un piégeage des électrons à proximité du DCB, donnant lieu à la formation du radical anion associé : le $\text{DCB}^{\bullet-}$. Ce dernier a d'ailleurs été observé dans le cas d'une faujasite, zéolithe dont l'entrée des pores et le diamètre des cavités sont supérieurs à ceux de la ZSM-5. Contrairement à ce qui a été observé dans les faujasites, les résultats des expériences menées par RPE indiquent que cette espèce ne se forme pas réellement dans les ZSM-5. Néanmoins, les analyses par RPE pulsée ont montré une augmentation significative de la densité de charge électronique à proximité du DCB, à travers un couplage fort de l'électron avec les noyaux ^{14}N . Ceci peut témoigner d'un transfert partiel vers l'azote, mais tout de même insuffisant pour provoquer la formation du radical anion. Le comportement particulier de la ZSM-5, qui montre à la fois un caractère donneur et accepteur d'électrons (particulièrement observé dans la HZSM-5), ainsi que le fort confinement qu'elle impose aux molécules adsorbées peuvent également expliquer en partie l'absence du radical anion malgré une stabilisation des états de charges séparées grandement améliorée.

Pour valoriser les résultats précédemment obtenus, le transfert vers des nanoparticules de TiO_2 des électrons visiblement localisés à proximité de la molécule acceptrice représente une voie intéressante. Pour faciliter cet acheminement, il est préférable que la molécule acceptrice forme une liaison chimique avec le semi-conducteur. Cependant, comme la molécule de DCB ne possède pas de fonction lui permettant un greffage avec le TiO_2 , nous avons choisi de substituer le DCB par une molécule de structure similaire (cycle benzénique)

mais possédant un groupe carboxyle (COOH) autorisant ce greffage : l'acide cyanobenzoïque (CBC). Afin de connaître le comportement dans la zéolithe de cette nouvelle molécule, l'adsorption et la photo-ionisation du couple PTP-CBC, d'abord sans ajout de TiO₂, a donc fait l'objet d'une étude par plusieurs techniques spectroscopiques. Le suivi effectué par spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse montre que le CBC stabilise nettement moins efficacement les espèces transitoires formées que le DCB. Néanmoins, ce résultat est certainement lié au fait que le groupe carboxyle a tendance à réduire l'effet attracteur de la molécule, d'autant plus que celle-ci ne comporte qu'un seul groupe cyano attracteur. L'effet mésomère est donc fortement diminué par rapport au DCB. L'utilisation d'autres molécules en forme de tiges mais possédant un groupe carboxyle éloigné du cycle benzénique et du groupe cyano peut représenter un moyen de pallier ce problème.

En parallèle de l'étude du CBC, nous avons également étudié le comportement du PTP seul adsorbé dans un nouveau matériau zéolithique à fort potentiel : les nanofeuillets de ZSM-5. Ces composés synthétisés à l'IS2M dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de M. Jean Daou ont été testés afin de déterminer si leur taille réduite peut favoriser des transferts d'électrons et permettre d'optimiser le rendement de la réaction. La photo-excitation du PTP adsorbé dans ces feuillettes a mis en évidence des mécanismes de transferts de charges, différents de ceux observés précédemment dans une zéolithe ZSM-5 à microcristaux. En effet, il apparaît ici que le radical cation PTP^{•+}, par ailleurs fortement stabilisé, ne tend que très peu vers la formation de paires électron-trou. L'ajout de nanoparticules de TiO₂ à ce système renforce cette observation, avec cette fois une formation de paires électron-trou quasi inexistantes, ce qui suggère un possible transfert vers la bande de conduction du semi-conducteur. Néanmoins, la présence de TiO₂ ne stabilise apparemment pas mieux le radical cation, dont la durée de vie est du même ordre de grandeur qu'en absence du semi-conducteur.

Enfin, dans une dernière étape, nous nous sommes attachés à mettre en contact un couple de molécules donneur/accepteur (PTP/CBC), les nanofeuillets de ZSM-5 et des nanoparticules de TiO₂. L'objectif est de déterminer si les transferts, au sein d'un couple donneur/accepteur, d'électrons photo-induits dans ce milieu présentent un intérêt en association avec un matériau semi-conducteur.

Ainsi, dans un premier temps, nous avons élaboré un protocole de greffage entre le CBC et le TiO_2 . Le produit obtenu le plus abouti montre par spectroscopie infrarouge et Raman la présence du TiO_2 et du CBC avec cependant quelques différences dans les signatures spectrales (déplacement, disparition de raies...), semblant indiquer un possible greffage entre les deux molécules. Des études complémentaires doivent être envisagées afin de mieux comprendre les mécanismes engendrés durant ce greffage. Les premières données obtenues après le mélange de l'entité CBC/ TiO_2 au système PTP@nanofeuillets et la photo-excitation de l'ensemble n'ont pas montré de stabilisation améliorée du radical cation. Cependant, il est intéressant de noter que la formation de paires électron-trou n'est pas observée.

Cette étude a permis de nouvelles avancées dans la compréhension des mécanismes de transferts de charges et dans le contrôle des paramètres intervenant dans ces systèmes. Cependant, même si nous avons ouvert de nouvelles pistes en essayant de coupler les états de charges séparées stabilisés dans les zéolithes avec un matériau semi-conducteur, l'utilisation potentielle et la valorisation de ces électrons piégés ne sont pas encore suffisamment maîtrisées pour conduire à la préparation de dispositifs utilisables. Il reste encore un long chemin à parcourir et de nouvelles expériences doivent être menées pour déterminer si les états de charges séparées peuvent être valorisés pour la récupération des électrons via un semi-conducteur. L'étape suivante devra également permettre de déterminer s'il est possible de récupérer les électrons en adaptant des microélectrodes. Cette approche passe peut-être par l'utilisation de zéolithes sous forme de couches minces plus facilement exploitables pour aboutir à un système appliqué.

SYSTEMES ARTIFICIELS DE TYPE DONNEUR-ACCEPTEUR D'ELECTRONS : LES ZEOLITHES POUR LA CONVERSION DE L'ENERGIE LUMINEUSE

Une propriété remarquable des zéolithes est d'initier, spontanément ou après photo-excitation de molécules adsorbées, des états de charges séparées de très longues durées de vie potentiellement valorisables. C'est dans cet objectif que s'inscrit ce travail de thèse avec, dans un premier temps, l'étude de l'adsorption et ionisation du para-quaterphényl dans les canaux d'une ZSM-5. Ceci conduit à la formation d'un radical cation, puis d'une paire électron-trou très stable, par recombinaison indirecte du radical. Dans le but de récupérer les électrons éjectés durablement, nous avons ensuite couplé une autre molécule donneuse d'électrons (para-terphényl) à deux molécules acceptrices : le dicyanoéthylène et le dicyanobenzène. Les échantillons, notamment caractérisés par spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse, spectroscopie de diffusion Raman et résonance paramagnétique électronique, ont montré que la structure du dicyanobenzène permettait une stabilisation accrue des états de charges séparées, avec une localisation des électrons éjectés à proximité de la molécule. Afin de valoriser ces résultats, un transfert des électrons vers des nanoparticules de TiO_2 représente une voie intéressante. Dans cette optique, nous avons utilisé une molécule acceptrice d'électrons de structure similaire au dicyanobenzène, mais capable de former une liaison chimique avec le TiO_2 par le biais d'un groupe carboxyle : l'acide cyanobenzoïque. Une partie de l'étude est ainsi consacrée au greffage de l'accepteur sur le TiO_2 . Dans le même temps, nous avons également étudié l'adsorption du para-terphényl dans des nanofeuillets de ZSM-5, nouveau matériau zéolithique à fort potentiel.

ELECTRON DONOR-ACCEPTOR ARTIFICIAL SYSTEMS: ZEOLITES FOR CONVERSION OF LIGHT

An interesting property of zeolites is to generate long-lived charge separated states after spontaneous or photoinduced ionization of adsorbed molecules. The objective of this PhD work is to valorize this phenomenon. At first, we study the adsorption and the ionization of para-quaterphenyl adsorbed in the channels of ZSM-5. This one induces the formation of a radical cation, and a very stable electron-hole pair by indirect recombination of the radical. Then, in order to recover the ejected electrons, we use another electron donor molecule (para-terphenyl) with two electron acceptor molecules: dicyanoethylene and dicyanobenzene. The samples, in particular characterized by diffuse reflectance UV-visible absorption spectroscopy, Raman scattering spectroscopy, and electron paramagnetic resonance showed that the structure of dicyanobenzene allows increasing stabilization of charge separated states, with a location of the ejected electron near molecule. In order to enhance these results, it's very interesting to transfer electrons to nanoparticles of TiO_2 plugged at the pore entry. Thus, we used an electron acceptor molecule with similar structure of dicyanobenzene but able to form a chemical bond with TiO_2 through a carboxyl group: the cyanobenzoic acid. One part of the study is thus the acceptor grafting on the TiO_2 nanoparticles. We also studied the adsorption of para-terphenyl in nanosheets ZSM-5, a new zeolitic material with great potential.