

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DE LILLE – FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR

Mention : Chimie théorique, physique, analytique

Présentée par

Lucie Duplouy

**ETUDE SPECTROSCOPIQUE UV-vis ET INFRAROUGE DE LA
PHOTOSEPARATION DE CHARGES DE MOLECULES ADSORBEES DANS
DES MATERIAUX ZEOLITHIQUES DE TYPE MFI : CAS DE DERIVES
CYANO-AROMATIQUES ET DU *TRANS*-STILBENE**

Soutenue le 2 décembre 2019

Rapporteurs : **Pr. Jean Daou** (PR, Université Haute-Alsace)
Dr. Maciej Lorenc (DR CNRS, Université de Rennes)

Examineurs : **Dr. Isabelle Batonneau-Gener** (MCF, Université de Poitiers)
Pr. Mehran Mostafavi (PR, Université Paris-Sud 11)

Présidente du jury : **Dr. Christa Fittschen** (DR CNRS, Université de Lille)

Directeur de thèse : **Pr. Alain Moissette** (PR, Université de Lille)

Co-directeur de thèse : **Dr. Vincent De Waele** (CR/HDR CNRS)

Co-encadrant : **Dr. Matthieu Hureau** (MCF, Université de Lille)

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier le Professeur Jean Daou de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) de l'Université Haute-Alsace ainsi que le Docteur Maciej Lorenc, Directeur de Recherches au CNRS et responsable du département « Matériaux et Lumière » de l'Institut de Physique de Rennes pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs.

Je remercie également le Docteur Isabelle Batonneau-Gener, Maître de Conférences à l'Université de Poitiers, le Docteur Christa Fittschen, Directeur de Recherches au CNRS, et le Professeur Mehran Mostafavi, Directeur du laboratoire de Chimie Physique de l'Université Paris-Sud 11 d'avoir accepté de faire partie de ce jury afin d'examiner mes travaux de thèse.

Merci également à la Région Hauts-de-France ainsi qu'à l'Université de Lille pour avoir sélectionné ce projet de recherche et pour avoir accepté de le financer.

Un grand merci à Hervé Vezin, directeur du LASIR, pour sa bienveillance et pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire pendant la durée de ma thèse.

J'aimerais aussi remercier mon équipe d'encadrement en commençant par mes directeurs de thèse, Alain Moissette et Vincent De Waele ainsi que mon co-encadrant, Matthieu Hureau, pour m'avoir choisie en tant que doctorante et pour avoir dirigé ces travaux de recherche durant ces trois ans. Tout n'a pas été tout rose mais c'est grâce à votre encadrement que je suis enfin arrivée à l'aboutissement de ce projet. Vos conseils et votre disponibilité m'ont permis de prendre petit à petit confiance en moi malgré mes constantes remises en question.

Merci à Diksha, mon binôme de thèse. Ces trois années remplies d'émotions n'auraient pas été les mêmes sans toi. On a pu être là l'une pour l'autre dans les bons moments comme dans les mauvais. Merci pour ton soutien, merci pour ton aide, merci pour tout et surtout ne change pas. T'es au top Chaton !

Je remercie également Samantha et Cécilia, mes colocataires de bureau. Je n'aurais pas pu rêver mieux ! Votre expérience du terrain m'a permis de m'adapter rapidement et a été une aide précieuse tout au long de cette thèse.

J'aimerais ensuite remercier les membres de l'équipe du LASIR pour leur accueil, leur sympathie et pour les innombrables débats et fous rires que nous avons partagés autour d'un repas, d'un café ou d'un verre. Merci à Myriam, Jérémy, Vincent, Raffaele, Jean-Pierre, Pascal, Matthieu (encore), Jean-

Paul, Alain (encore), Aurélien, Julien et Isabelle. Et merci également aux doctorants, mes compagnons de galère. Merci à Lucas, Henry, Guillaume, Junias, Alessandro, Balint, Yevheniia, Nicole et Pratima.

Un grand merci à ma famille et à mes amis toujours présents malgré les hauts et les bas. Merci à Matilde, Camille et Camille, mes poulettes de toujours, pour leur soutien indéfectible durant ces 25 ans d'amitié. Merci également à Edouard, Vincent, Fabien, Tomy, Ilyasse et Rémi, la bande de potos de l'IUT. J'aimerais aussi remercier mes parents, mon frère et ma sœur, qui, grâce à leurs encouragements, ont contribué au bon achèvement de cette thèse. Un grand merci à mes grands-parents et en particulier à mon grand-père maternel, Nicolas, pour m'avoir transmis cet intérêt pour la science. Merci à Alexandre, Victoria, Louis, Corentin, Azeddine et Clara, mes amis de toujours, ma famille.

Un dernier merci à mon chéri...

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART SUR LES TRANSFERTS DE CHARGES DANS LES ZEOLITHES	
I. ADSORPTION DES MOLECULES AROMATIQUES.....	10
II. IONISATION DES MOLECULES ADSORBEES.....	12
II. 1. IONISATION DE MOLECULES ADSORBEES DANS LES ZEOLITHES PUREMENT SILICIQUES.....	12
II. 2. IONISATION DE MOLECULES ADSORBEES DANS LES ZEOLITHES NON ACIDES ET CONTENANT DE L'ALUMINIUM.....	13
II. 3. ADSORPTION ET IONISATION SPONTANEE DANS LES ZEOLITHES ACIDES.....	20
III. UTILISATION DES TECHNIQUES DE SPECTROSCOPIE ULTRARAPIDES POUR L'ETUDE DES TRANSFERTS DE CHARGES INTRAZEOLITHIQUES.....	33
III. 1. SPECTROSCOPIES D'ABSORPTION ET D'EMISSION UV-VIS RESOLUES EN TEMPS.....	33
III. 2 SPECTROMETRIE RAMAN DE RESONANCE RESOLUE EN TEMPS.....	36
CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET METHODES	
I. MATERIAUX ETUDIES.....	51
I. 1. LES ZEOLITHES.....	51
I. 2. LES PRODUITS D'INSERTION.....	61
I. 3. PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	63
II. TECHNIQUES D'ANALYSES.....	66
II. 1. ABSORPTION ELECTRONIQUE UV-VIS PAR REFLEXION DIFFUSE.....	66
II. 2. SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE DE FLUORESCENCE.....	73
II. 3. SPECTROSCOPIE VIBRATIONNELLE.....	77

CHAPITRE 3 : EFFET DE LA MORPHOLOGIE DES ZEOLITHES ET DE LA TAILLE DES PARTICULES SUR LES MECANISMES DE SEPARATION DE CHARGES – ETUDE DU *TRANS*-STILBENE

INTRODUCTION.....	89
I. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX ZEOLITHIQUES.....	89
I. 1. MICROCRISTAUX DE ZEOLITHES DE TAILLES DIFFÉRENTES.....	89
I. 2. NANOFEUILLETS ET NANOEPONGES.....	94
II. ADSORPTION DU <i>T</i> -STILBENE DANS LES ZEOLITHES ZSM-5 DE TYPES MICROCRISTAUX, NANOFEUILLETS ET NANOEPONGES.....	102
III. ETUDE DES ÉTATS DE CHARGES SÉPARÉES STABILISÉES DANS LES ZEOLITHES PAR SPECTROSCOPIE.....	105
III. 1. MICROCRISTAUX DE ZEOLITHES DE TAILLES DIFFÉRENTES.....	105
III. 2. NANOFEUILLETS ET NANOEPONGES.....	113
CONCLUSIONS.....	122

CHAPITRE 4 : EFFETS DE LA TENEUR EN ALUMINIUM ET DU TYPE DE CATION COMPENSATEUR DE CHARGE SUR LES PROCESSUS DE TRANSFERTS DE CHARGES – ETUDE DU 1,4-DICYANOENZÈNE

INTRODUCTION.....	129
I. EFFET DE LA TENEUR EN ALUMINIUM ET DE LA NATURE DU CATION COMPENSATEUR DE CHARGE SUR LA DURÉE DE VIE DU RADICAL ANION DU DCB.....	130
I. 1. CARACTÉRISATION DU DCB SOLIDE ET DU DCB ADSORBÉ PAR SPECTROSCOPIE UV-VIS EN RÉFLEXION DIFFUSE.....	130
I. 2. ETUDE DU DCB ADSORBÉ DANS LES ZSM-5 ET LA SILICALITE-1 PAR SPECTROSCOPIE UV-VIS EN RÉFLEXION DIFFUSE RÉVOLUE À LA NANOSECONDE.....	131
I. 3. ETUDE CINÉTIQUE DE LA RECOMBINAISON ÉLECTRON-TROU – ÉVOLUTION DU RADICAL ANION EN MOLECULE NEUTRE.....	133
I. 4. ETUDE ÉNERGÉTIQUE DE LA RECOMBINAISON DU RADICAL ANION.....	135
I. 5. UTILISATION DE LA THÉORIE DE MARCUS.....	137
II. ETUDE DES ÉTAPES PRIMAIRES DE FORMATION DU RADICAL ANION DU DCB.....	140

II. 1. ETUDE DU DCB SEUL PAR SPECTROSCOPIE IR RESOLUE A LA FEMTOSECONDE.....	141
II. 2. ETUDE DU DCB ADSORBE DANS LA NaZSM-5 PAR SPECTROSCOPIE IR RESOLUE A LA FEMTOSECONDE.....	146
CONCLUSIONS.....	147
 CHAPITRE 5 : ETUDE PHOTOPHYSIQUE DES CRISTAUX MOLECULAIRES DE 9,10-DICYANOANTHRACENE FORMES A LA SURFACE DE ZEOLITHES DE TYPE ZSM-5	
INTRODUCTION.....	157
I. ETUDE DU DCA PAR SPECTROSCOPIES ELECTRONIQUES D'ABSORPTION ET D'EMISSION.....	159
I. 1. ETUDE STATIONNAIRE DU DCA.....	159
I. 2. ETUDE DU DCA PAR SPECTROSCOPIE D'EMISSION RESOLUE EN TEMPS.....	161
II. ETUDE DU DCA PAR SPECTROSCOPIE IR RESOLUE A LA FEMTOSECONDE.....	166
II. 1. SPECTRE STATIONNAIRE FTIR DU DCA.....	166
II. 2. SPECTRES TRANSITOIRES IR DU DCA.....	169
III. ETUDE DU DCA@NaZSM-5 PAR SPECTROSCOPIES ELECTRONIQUES D'ABSORPTION ET D'EMISSION.....	176
III. 1. ETUDE STATIONNAIRE DU DCA ADSORBE.....	176
III. 2. ETUDE DU DCA ADSORBE PAR COMPTAGE DE PHOTONS.....	176
IV. ETUDE DU DCA@NaZSM-5 PAR SPECTROSCOPIE IR RESOLUE A LA FEMTOSECONDE.....	179
IV. 1. SPECTRES STATIONNAIRES FTIR DU DCA ADSORBE.....	179
IV. 2. SPECTRES RESOLUS EN TEMPS DU DCA@NaZSM-5.....	181
V. COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS POUR LE DCA SEUL ET ADSORBE.....	185
CONCLUSIONS.....	192
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	201
 ANNEXES	

INTRODUCTION

L'étude et le développement de nouveaux matériaux hybrides constituent un domaine de recherche très vaste et en expansion constante dans la chimie des matériaux en raison de la grande variété de leur composition et de leurs propriétés. Ces matériaux peuvent présenter des propriétés nouvelles ou améliorées en raison de la synergie entre les parties organiques et inorganiques, généralement combinées à l'échelle nanométrique, offrant de nombreuses possibilités pour un large éventail d'applications dans des domaines tels que l'optique, l'électronique, la mécanique, l'énergie, l'environnement, la médecine¹⁻³. Parmi ces matériaux, les zéolithes présentent beaucoup d'intérêt en raison de leurs excellentes caractéristiques structurales. Il existe en effet 248 types de matériaux zéolithiques qui sont constitués pour la plupart d'une charpente alumino-silicatée chargée négativement et dont la charge est contrebalancée par la présence de cations dans le volume poreux. Les propriétés physico-chimiques d'une zéolithe dépendent donc de l'architecture de son réseau, de la composition chimique de sa charpente et de la nature des cations compensateurs de charge. L'architecture zéolithique forme un assemblage cristallin tridimensionnel de cages et de canaux interconnectés par des pores dont la taille est comparable aux dimensions moléculaires (0,2 - 1 nm). En conséquence, une molécule insérée dans le volume poreux d'une zéolithe subit des effets de confinement d'origine stérique et électrostatique qui modifient ses propriétés électroniques et sa réactivité. Ces effets de confinements auxquels s'ajoute la restriction des mouvements moléculaires sont à l'origine des propriétés de sélectivité chimiques des zéolithes⁴. Ainsi, les espaces vides intracristallins de la structure agissent comme des micropores jouant le rôle de microréacteurs dans lesquels peuvent s'adsorber des molécules actives ou photo-actives^{1,2}. De par le grand nombre de systèmes de tamis moléculaires offerts, les zéolithes s'avèrent être des matériaux hôtes très polyvalents et appropriés pour l'encapsulation d'un large éventail de molécules avec des bandes d'absorption dans les régions ultraviolettes visibles, ou proche infrarouge du spectre électromagnétique. Dans de tels systèmes, la matrice inorganique protège non seulement de la photo-décomposition, des décompositions thermique et chimique, mais permet également la modulation de la (photo)réponse de l'espèce adsorbée⁵⁻⁸. Par exemple, pour améliorer les propriétés d'émission d'un fluorophore, une bonne adéquation entre la taille moléculaire du colorant et les dimensions des pores est généralement requise. Ainsi, l'environnement contraint, imposé par la structure zéolithique aux colorants adsorbés, limite leurs mouvements moléculaires et évite la formation d'agrégats moléculaires, qui sont des causes importantes de l'activation des voies non radiatives, provoquant une extinction spectaculaire de l'efficacité de la luminescence.

En plus de leur excellente capacité d'adsorption des composés organiques, l'aspect essentiel de l'utilisation des zéolithes comme matériau hôte avec une espèce active ou photo-active réside en leur environnement favorable pour le transfert efficace des porteurs de charge induits ou photoinduits dans le système. Ces propriétés assurent aux zéolithes de pouvoir participer aux processus de transfert électronique, comme donneur et accepteur des électrons. La structure complexe des zéolithes facilite également la délocalisation des électrons excités dans le système et prolonge la durée de vie des porteurs de charge excités⁹⁻¹¹.

D'autre part, afin de répondre aux attentes exigées par les contraintes environnementales actuelles, les procédés chimiques doivent privilégier l'utilisation d'étapes réactionnelles pouvant être photo-activées, de sorte à abaisser la température des réacteurs pour plus de sélectivité avec un coût énergétique moins élevé tout en garantissant la sécurité du système. Les zéolithes présentent ainsi un intérêt grâce à leur capacité d'adsorber des molécules de type photo-catalyseurs, c'est-à-dire des systèmes photosensibles pouvant sous l'action de la lumière activer une réaction par un acte chimique élémentaire, souvent un transfert de charge. Le premier paramètre qui détermine l'efficacité du photo-catalyseur est ainsi la durée de vie de l'état de séparation de charges photoinduit, c'est-à-dire le temps pendant lequel le photo-catalyseur est actif. Or, même si les zéolithes favorisent la séparation des charges, le transport des réactants à l'intérieur des microcanaux peut limiter la performance de ces matériaux en photocatalyse. Cependant, grâce aux progrès dans la synthèse des matériaux poreux, il est maintenant possible de préparer des cristaux de zéolithes de dimensions nanométriques (2 - 100 nm) sous la forme de nanocristaux, de nanofeuillets voire même de nanoéponges. L'influence de ces nouveaux matériaux sur le transport des réactants et l'accessibilité des sites photo-actifs doit ainsi être déterminée.

L'étude de matériaux photo-actifs basés sur la fonctionnalisation de nanozéolithes par des sites photo-catalytiques est ainsi attractive pour le développement des procédés de conversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique. Dans ce contexte, ce travail de thèse est consacré à l'étude de la photo-dynamique réactionnelle d'un état de charges séparées induit par l'excitation de composés aromatiques dérivés du phényle adsorbés sur ou dans le réseau poreux de zéolithes. L'excitation de molécules confinées dans les zéolithes ou adsorbées en surface génère la formation d'un radical cation qui est un bon oxydant pour les alcènes et qui réagit selon des schémas réactionnels d'intérêt catalytique. A ce jour, les mécanismes qui gouvernent cette réactivité ne sont pas totalement élucidés et dépendent des effets de confinement, de l'accessibilité des états de charges séparées et de leur localisation dans la zéolithe. En particulier, en vue de l'optimisation de ces systèmes photo-catalytiques, il est nécessaire d'optimiser le compromis entre la durée de vie du cation et l'efficacité du transport des réactants.

Le présent manuscrit, développé en cinq chapitres, s'ouvre sur une présentation du contexte bibliographique de cette étude. En particulier, il est présenté un état des connaissances sur les processus de transferts de charges dans les zéolithes, de la formation et de la stabilité des états de charges séparées et de leur caractérisation.

Le second chapitre présente les matériaux utilisés et leurs caractéristiques structurales ainsi que des molécules étudiées comme donneur et accepteur d'électrons. L'ensemble des techniques expérimentales utilisées ainsi que les principes fondamentaux sur lesquels elles reposent sont également décrits.

L'objectif du troisième chapitre est d'étudier puis comparer les processus de séparation de charges qui s'opèrent après photo-excitation de la molécule de *t*-stilbène (*t*-St) dans des particules de zéolithes ZSM-5 de tailles et morphologies différentes synthétisées sous la forme de micro et nanocristaux, de nanofeuillets et de nanoéponges. Les différents intermédiaires réactionnels photoinduits sont étudiés sur une échelle de temps allant des μ s à plusieurs jours grâce à des techniques spectroscopiques classiques et résolues en temps.

Dans le chapitre IV, nous étudions le comportement de la molécule 1,4-dicyanobenzène (DCB) confinée dans les zéolithes de type ZSM-5. Cette molécule présente deux substituants nitriles qui lui confèrent les propriétés acceptrices d'électrons nécessaires à la formation d'un radical anion. Nous présentons, dans un premier temps, les effets du cation compensateur de charge et de la teneur en aluminium sur la durée de vie du radical anion puis nous avons cherché à observer les processus de formation du radical anion en utilisant la technique de spectroscopie IR résolue à la femtoseconde.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous présentons une étude consacrée à la détermination des étapes primaires des processus de séparation de charges notamment grâce à l'utilisation des techniques spectroscopiques électroniques et vibrationnelles résolues en temps. Nous nous sommes concentrés sur le cas de la molécule de 9,10-dicyanoanthracène (DCA) cristallisée en surface de zéolithes ZSM-5. Au-delà de l'étude de ce système photo-actif particulier, ce travail avait pour objectif la mise en place au laboratoire de protocoles d'étude de la photo-réactivité de molécules confinées dans les zéolithes au moyen de la spectroscopie pompe-sonde infrarouge femtoseconde, encore très peu appliquée à ce domaine de recherche.

1. Nicole, L., Laberty-Robert, C., Rozes, L. & Sanchez, C. Hybrid materials science: a promised land for the integrative design of multifunctional materials. *Nanoscale* **6**, 6267–6292 (2014).
2. Kickelbick, G. Introduction to Hybrid Materials. in *Hybrid Materials* (ed. Kickelbick, G.) 1–48 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006). doi:10.1002/9783527610495.ch1.
3. Parola, S., Julián-López, B., Carlos, L. D. & Sanchez, C. Optical Properties of Hybrid Organic-Inorganic Materials and their Applications. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 6506–6544 (2016).
4. Rhodes, C. J. Zeolite Mediated Reactions: Mechanistic Aspects and Environmental Applications. *Prog. React. Kinet. Mech.* **33**, 1–79 (2008).
5. Schulz-Ekloff, G., Wöhrle, D., van Duffel, B. & Schoonheydt, R. A. Chromophores in porous silicas and minerals: preparation and optical properties. *Microporous Mesoporous Mater.* **51**, 91–138 (2002).
6. Calzaferri, G. Nanochannels: Hosts for the Supramolecular Organization of Molecules and Complexes. *Langmuir* **28**, 6216–6231 (2012).
7. Luz Cano, M., Chrétien, M. N., García, H. & Scaiano, J. C. Photophysical properties of dibenzotropylium cation incorporated within acidic ZSM-5 zeolite. *Chem. Phys. Lett.* **345**, 409–414 (2001).
8. Ramamurthy, V., Jockusch, S. & Porel, M. Supramolecular Photochemistry in Solution and on Surfaces: Encapsulation and Dynamics of Guest Molecules and Communication between Encapsulated and Free Molecules. *Langmuir* **31**, 5554–5570 (2015).
9. Hashimoto, S. Zeolite photochemistry: impact of zeolites on photochemistry and feedback from photochemistry to zeolite science. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **4**, 19–49 (2003).
10. Moissette, A., Hureau, M., Carré, S., Vezin, H. & Col, P. Comparison between Spontaneous and Photoinduced Ionization Mechanisms for p-Quaterphenyl in M-ZSM-5 (M = H⁺, Na⁺) Zeolites. *J. Phys. Chem. C* **117**, 20625–20635 (2013).
11. Hureau, M., Moissette, A., Legrand, A., Luchez, F., Sliwa, M., Bremard, C. Chemical Control of Photoinduced Charges under Confinement in Zeolites. *J. Phys. Chem. C* **116**, 9092–9105 (2012).

CHAPITRE 1

ETAT DE L'ART SUR LES TRANSFERTS DE CHARGES
DANS LES ZEOLITHES

TABLE DES MATIERES

I. Adsorption des molécules aromatiques.....	10
II. Ionisation des molécules adsorbées.....	12
II. 1. Ionisation de molécules adsorbées dans les zéolithes purement siliciques	12
II. 2. Ionisation de molécules adsorbées dans les zéolithes non acides et contenant de l'aluminium.....	13
II. 3. Adsorption et ionisation spontanée dans les zéolithes acides.....	20
II. 3. A. Encombrement stérique des molécules.....	27
II. 3. B. Effet de la présence d'atomes de Al, Ga et B de structure sur l'ionization et l'acidité des zéolithes	28
II. 3. C. Signature spectrale de l'électron dans la region du proche infrarouge.....	30
II. 3. D. Facteurs influençant l'évolution du radical cation en paire électron/trou.....	31
II. 3. E. Rôle donneur d'électron et rôle accepteur d'électron de la zéolithe	32
III. Utilisation des techniques de spectroscopie ultrarapides pour l'étude des transferts de charges intrazéolitiques.....	33
III. 1. Spectroscopies d'absorption et d'émission UV-vis résolues en temps.....	33
III. 2. Spectrométrie Raman de résonance résolue en temps	36

Les zéolithes sont des minéraux poreux aluminosilicatés. Elles ont une structure cristalline tridimensionnelle constituée de tétraèdres de SiO_4 et de AlO_4 . L'arrangement de ces tétraèdres aboutit à la formation de canaux et de cages dont la forme et la taille sont bien définies et permettent l'adsorption de molécules. Les propriétés et la réactivité intrazéolithe sont intimement liées à la nature de la zéolithe.

La génération d'états de charges séparées par ionisation de molécules confinées dans le réseau poreux des zéolithes est déjà bien décrite dans la littérature¹⁻¹⁴. Les zéolithes se comportent comme des solvants solides. En effet, les cages et les canaux constituant le réseau poreux des zéolithes agissent comme des microréacteurs dans lesquels les espèces radicalaires, normalement instables en solution ou en phase gaz, peuvent être stabilisées sur de longues durées pouvant aller jusqu'à plusieurs mois, alors que les temps de vie enregistrés en solution sont de l'ordre de quelques microsecondes¹⁵⁻¹⁸. Les zéolithes présentent ainsi un intérêt majeur notamment dans la conversion de l'énergie solaire¹⁹⁻²⁵. Elles fournissent un environnement favorable au piégeage et au transfert d'électrons vers des systèmes semi-conducteurs après ionisation des molécules adsorbées au sein du volume poreux²⁶. Cela nous permet d'en apprendre davantage sur ces espèces radicalaires et sur les mécanismes auxquels elles participent notamment dans le domaine de la catalyse en milieu hétérogène. L'utilisation de zéolithes pourrait, par exemple, nous faire comprendre pourquoi l'activité d'un catalyseur supposé désactivé augmente. Ce phénomène a été observé dans le cas de zéolithes cokéfiées. Les espèces radicalaires formées dans le volume poreux jouent un rôle essentiel au niveau des processus catalytiques impliqués dans la réaction de transformation du méthanol en oléfines²⁷ ou dans la réaction d'oxydation des composés organiques volatiles (COV)²⁸. La compréhension des transferts d'électrons au sein de structures poreuses nous permettrait ainsi d'améliorer l'activité et la sélectivité dans le domaine de la chimie catalytique des hydrocarbures.

Dans les cas où le confinement prodigué est assez important et que le potentiel d'ionisation des molécules adsorbées est assez bas, il est possible d'assister au phénomène d'ionisation spontanée. C'est notamment le cas des zéolithes acides de types zeolite socony mobil-5 ou ZSM-5 (MFI) et ferriérite (FER) dans lesquelles le champ électrostatique interne est très élevé. Quand la polarisation du champ électrostatique n'est pas suffisante pour générer ce processus, il est possible d'initier l'ionisation par photoexcitation ou par radiolyse. Les propriétés physicochimiques des molécules adsorbées et leur confinement dans le réseau poreux justifient la stabilité de ces radicaux. Depuis plusieurs années, notre équipe a réussi à comprendre et à contrôler les mécanismes de réaction conduisant à la formation d'états de charges séparées de longues durées de vie. Qu'ils soient formés de manière spontanée ou par photoexcitation, les comportements vont dépendre des processus induits par la matrice zéolithique dans laquelle ils ont été formés, notamment le rapport Si/Al, la nature

du cation compensateur de charges, la topologie de la zéolithe ou encore l'acidité. Ce chapitre rassemble les résultats importants obtenus après plusieurs études sur les transferts de charges intrazéolithiques.

I. ADSORPTION DES MOLECULES AROMATIQUES

Dans le cadre de ce chapitre, les résultats présentés ont été obtenus essentiellement avec des zéolithes commerciales mais aussi plus ponctuellement avec des zéolithes synthétisées à dessein pour étudier des propriétés spécifiques de la réactivité intrazéolithique. Les zéolithes socony Mobil-Five (ZSM-5 / MFI) proviennent de VAW aluminum (Schwandorf, Germany). Les ZSM-5 (MFI) étudiées présentent des rapports Si/Al de 13,5 ($M_{6,6}$ ZSM-5 avec $M = NH_4^+$) et de 27,5 ($M_{3,4}$ ZSM-5 avec $M = NH_4^+$). Elles ont été synthétisées à l'aide d'un agent structurant en milieu alcalin. Les ferriérites (FER, Si/Al = 10) et les mordénites (MOR, Si/Al = 10) ayant l'ion NH_4^+ comme cation compensateur de charges nous ont été fournies par Zeolyst International (Conshohocken, PA, USA). Pour obtenir les zéolithes acides, les zéolithes contrebalancées par l'ammonium ont été complètement échangées par les ions H^+ par calcination sous flux d'air à 723 K pendant 6h. La silicalite-1, MFI purement silicique, a été obtenue après synthèse en milieu fluoré. Cette synthèse a été réalisée par l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) UMR CNRS 7361, France. La zéolithe bêta aluminée (*BEA, Si/Al \approx 15) a été synthétisée à l'aide d'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) et d'hydroxyde de tétraéthylammonium (TEAOH) en milieu aqueux et de triéthoxyde d'aluminium. Pour étudier les effets de la substitution des atomes d'aluminium par d'autres atomes trivalents sur les transferts de charges, les MFI et les *BEA ont également été synthétisées avec des atomes de gallium (Ga) ou de bore (B) pour former des sites acides analogues à ceux normalement formés avec Al. Le mode de synthèse a été décrit par Lobo *et al.*²⁹. Pour tester l'influence des cations compensateurs de charges, les ions ammonium ont été échangés par des ions Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ and Cs^+ en utilisant le sel de chlorure correspondant.

La diffraction rayons X sur poudre, la RMN du solide à rotation à l'angle magique pour ^{29}Si et ^{27}Al , l'absorption IR et la diffusion Raman sont les techniques d'analyse qui ont été utilisées pour caractériser les matériaux et vérifier leur niveau de pureté et de cristallinité. Les résultats présentés ici ont été obtenus principalement sur des zéolithes commerciales. Elles ont systématiquement été contrôlées en les comparant à leurs homologues de haute pureté synthétisées par l'IS2M. La présence d'aluminium extra-réseau (EFAL) a été détectée à hauteur de 9 % dans les MFI riches en Al (Si/Al = 13,5) et également dans les *BEA (Si/Al = 27,5) mais seulement à un taux inférieur à 3 %. Dans le cas des zéolithes non acides, le rapport Al/M^+ est d'environ 0,9 dans les MFI riches en Al (Si/Al = 13,5) à

cause de la présence des EFAL ; il devient proche de 1 pour les MFI plus riches en Si (Si/Al = 27,5). Les analyses FTIR montrent que la présence de sites acides de Brønsted est négligeable.

Pour conserver les zéolithes sous atmosphère inerte, elles ont été stockées sous argon (Ar) pur et sec. Les molécules à adsorber étudiées par notre équipe peuvent être classées dans les groupes suivants : les diphenylpolyènes (le *trans*-Stilbène, *t*-St et le diphenylhexatriène, DPH), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (le naphthalène, l'anthracène, le diméthylantracène, le phénanthrène et le tétracène), les hydrocarbures aromatiques (le biphenyle, le *para*-terphenyle et le *para*-quaterphenyle) et les amines aromatiques (la phénothiazine, la méthylphénothiazine, l'éthylphénothiazine, la propylphénothiazine et la N,N,N',N'-tétraméthyl-*p*-phénylènediamine). Toutes ces molécules sont représentées Figure 1. Toutes les molécules ont été purifiées par sublimation avant adsorption.

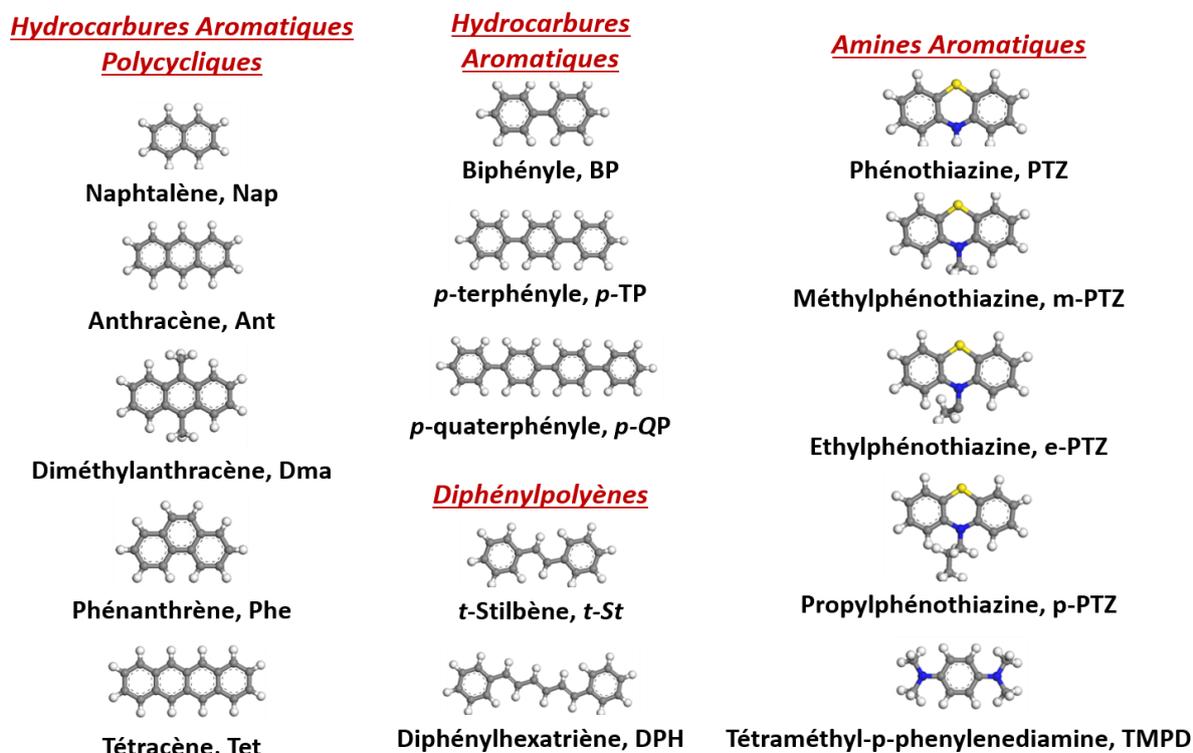


Figure 1 – Molécules adsorbées dans les zéolithes étudiées.

Dans un premier temps, les zéolithes doivent être déshydratées. Les MFI, les FER et les *BEA se présentent sous la forme de microcristaux de 1-2 μm alors que les MOR présentent de plus gros cristaux (5 μm) (Figure 2). Les cristaux de zéolithes sont introduits dans un réacteur tubulaire en silice, lui-même placé dans un four vertical. La température est augmentée progressivement jusqu'à atteindre 500 °C et le réacteur tubulaire est maintenu sous flux d'Ar pendant 12h, puis refroidi à température ambiante. L'ajout de l'adsorbat se fait de manière à obtenir une molécule par maille de

zéolithe et doit être réalisé dans le réacteur toujours sous Ar sec. Le mélange des poudres de zéolithes et d'adsorbat est homogénéisé d'abord mécaniquement puis par plusieurs cycles de vide/Ar. La mixture obtenue est ensuite transférée dans une cellule en quartz Suprasil, le tout maintenu sous Ar. Cette cellule peut être utilisée directement pour des analyses de type UV-vis en réflexion diffuse ou Raman. Pour les analyses RPE, les échantillons ont dû être transférés dans des tubes spécifiques en quartz sous Ar. Toutes les conditions expérimentales, l'instrumentation, le traitement des données et les calculs réalisés sont détaillés dans des travaux précédents⁸. Les adsorptions réalisées ont lieu en l'absence totale de solvant. Elles ne se font que par sublimation et diffusion des molécules dans les canaux des zéolithes étudiées.

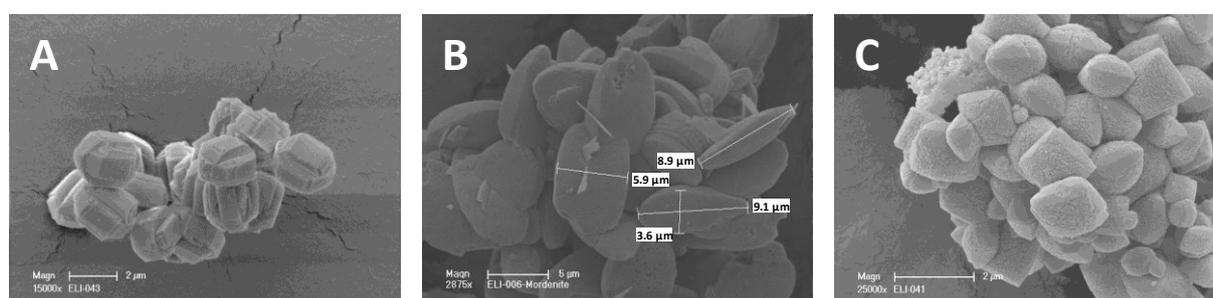


Figure 2 – Images MEB représentatives des cristaux de zéolithes étudiés. (A) zéolithe socony Mobil-Five (MFI) ; (B) mordénite (MOR) ; (C) beta (*BEA)

II. IONISATION DES MOLECULES ADSORBEES

II. 1. IONISATION DE MOLECULES ADSORBEES DANS LES ZEOLITHES PUREMENT SILICIQUES

Dans cette situation, deux cas peuvent être envisagés. Quand la molécule organique adsorbée dans la zéolithe purement silicique possède un potentiel d'ionisation (PI) suffisamment bas, ce qui est le cas des amines aromatiques, le processus d'ionisation spontanée peut avoir lieu. Il est également nécessaire que le confinement soit assez important pour observer ce phénomène. Ces conditions sont respectées dans les cas du TMPD (PI = 6,6 eV)³⁰ ou du PTZ (PI = 6,7 eV)³¹ adsorbés dans la silicalite-1 (MFI purement silicique). Les radicaux générés par l'ionisation spontanée ne sont présents qu'en très petite quantité mais ils ont de très longues durées de vie pouvant aller jusqu'à plusieurs mois. Dans le deuxième cas, il faut considérer les molécules ayant un PI plus élevé. Ici, le phénomène d'ionisation spontanée n'est pas observé et la molécule adsorbée reste sous forme neutre. Il faut donc provoquer cette ionisation par photoexcitation, par exemple, pour générer les espèces radicalaires. Ces radicaux photoinduits sont cependant très peu stables et subissent une recombinaison directe (ou gémée) en

quelques micro ou millisecondes. Pour pouvoir observer ces radicaux, il faut donc avoir recours aux techniques de spectroscopie résolues en temps. Dans les deux cas, même si la molécule a pu pénétrer le volume poreux de la zéolithe, l'efficacité de l'ionisation et la stabilité du radical cation restent très faibles². Cela signifie d'une part que le confinement n'est pas le seul facteur jouant sur la stabilité du radical cation et d'autre part que l'absence d'un champ polarisant généré par l'aluminium et les cations compensateurs de charges, ne favorise pas l'ionisation et la stabilité du radical. Dans ces cas-là, la recombinaison directe se produit sans impliquer d'autres transferts de charges.

II. 2. IONISATION DE MOLECULES ADSORBEES DANS LES ZEOLITHES NON ACIDES ET CONTENANT DE L'ALUMINIUM

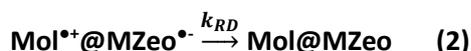
La substitution des atomes de silicium par des atomes d'aluminium induit un excès de charge négative qui nécessite d'être contrebalancé par la présence de cations compensateurs de charges. Généralement, ces cations compensateurs appartiennent aux métaux alcalins ou alcalino-terreux. Après la mise en contact, la molécule va diffuser graduellement pendant plusieurs semaines ou plusieurs mois dans le réseau poreux des zéolithes jusqu'à atteindre un site préférentiel d'adsorption. Selon la modélisation de Monte-Carlo, après minimisation de l'énergie du système, la molécule viendrait se positionner à proximité d'un cation compensateur de charge, lui-même à proximité d'un atome d'aluminium du réseau^{32,33}. Malgré cette proximité, si le PI de la molécule adsorbée est trop élevé – ce qui est le cas de la plupart des molécules aromatiques – le champ polarisant généré par le cation compensateur et l'atome d'aluminium ne suffira pas pour ioniser la molécule. Dans ce cas-là, il sera nécessaire de photoexciter la molécule pour initier les processus de transfert d'électrons. La photoexcitation se fait dans le domaine de l'UV. En effet la gamme spectrale couverte par l'UV correspond à la plupart des maxima d'absorption des molécules étudiées et permet l'éjection d'un électron de la molécule (Mol) vers la zéolithe (MZeo, avec M = cation compensateur de charge) selon la réaction suivante :



avec Mol^{•+} correspondant au radical cation stabilisé dans le volume poreux de la zéolithe et MZeo^{•-} l'électron piégé dans la structure de la zéolithe.

Le phénomène de séparation de charge conduisant à la formation du radical cation est de l'ordre de la picoseconde. Après ionisation, l'électron est éjecté de la molécule et se retrouve piégé dans la structure de la zéolithe. La recombinaison peut alors avoir lieu de deux façons :

- **La recombinaison directe (RD)** : comme expliqué dans le paragraphe précédent, l'électron éjecté se recombine directement avec le radical cation selon la réaction suivante :



- **La recombinaison indirecte** : Il a été observé expérimentalement que la recombinaison directe n'était pas la voie de recombinaison majeure. La plupart des systèmes étudiés évolue de la paire radical cation/électron vers un complexe de transfert de charge (CTC) associé à une paire électron/trou^{2,33}. La formation du CTC est rendue possible grâce au pouvoir oxydant du radical cation qui va permettre la capture d'un autre électron, arraché à un site donneur de la zéolithe. Ce transfert d'électron va provoquer l'apparition d'un trou électronique positif dans la structure de la zéolithe. La Figure 3 illustre les mécanismes décrits précédemment et intervenant dans le système *t*-St@MZeO.

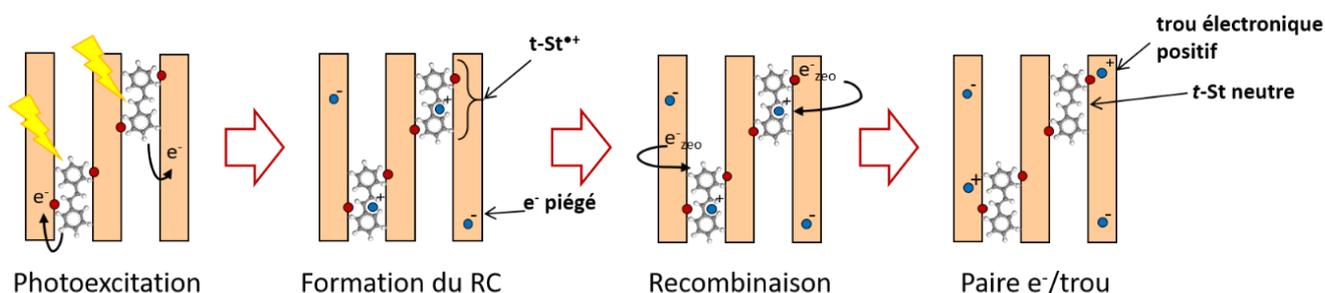


Figure 3 – Représentation des mécanismes de transferts de charges après adsorption du *t*-St dans une zéolithe à canaux.

L'électron initialement éjecté et le trou électronique positif constituent la paire électron/trou stabilisée dans la zéolithe. Elle se forme par transfert de charge (TC) selon la réaction suivante :



La paire électron/trou est caractérisée par une bande de transfert de charge large et intense absorbant dans le domaine du visible. L'évolution du système vers cette paire électron/trou peut donc être observée directement sur l'échantillon qui va progressivement se colorer. Elle va finalement se recombiner afin que le système retrouve sa neutralité électronique selon la réaction suivante :



avec k_{RC} la constante de vitesse associée à la recombinaison de charges (RC).

Le complexe de transfert de charge associé à la paire électron/trou est en fait constitué de la molécule neutre en interaction forte avec le trou électronique positif. La longue durée de vie de cette espèce pourrait être expliquée par l'éjection de l'électron initial à proximité d'un atome d'oxygène du groupe

$\text{AlO}_4^{\bullet-}$ mais suffisamment loin du site d'ionisation pour empêcher sa recombinaison directe avec le radical cation. Pour confirmer cette explication, la spectrométrie RPE pulsée peut être utilisée pour obtenir une description détaillée du microenvironnement autour de l'électron éjecté. Elle permet de mettre en évidence les modifications spectrales liées aux modulations subies par les noyaux atomiques et ainsi d'attribuer les différents couplages mis en jeu. Différentes méthodes peuvent être employées et parmi elles figure la spectroscopie de corrélation des sous-niveaux hyperfins (HYSCORE) qui utilise plusieurs séquences d'impulsions et la transformée de Fourier du domaine temporel. Elle permet d'obtenir des spectres de fréquences en deux dimensions. Les données collectées sur les molécules polyaromatiques montrent que l'électron célibataire se délocalise dans un espace restreint autour du cation compensateur de charge et à proximité des groupes Si-O-Al du réseau³⁴. Cela peut être dû au phénomène de compartimentalisation de l'électron provoqué par sa délocalisation le long du réseau par « saut d'électron » d'un site $-\text{Al-O}(\text{M}^+)-\text{Si}-$ à l'autre^{8,9,35,36}. La photoexcitation du naphthalène adsorbé dans la LiZSM-5 a montré que la distance moyenne entre les entités $\text{AlO}_4^{\bullet+}$ et $\text{AlO}_4^{\bullet-}$ était de 1,3 nm, ce qui correspond à la plus proche distance entre deux atomes d'aluminium dans les MZSM-5 (Si/Al = 13,5) alors que les électrons ont été détectés à proximité des atomes d'oxygène des groupes $-\text{Al-O}(\text{M}^+)-\text{Si}-$ ³³.

Les espèces radicalaires observées ont pu être complètement caractérisées par spectroscopie UV-vis et Raman. La Figure 4 illustre l'évolution du système $t\text{-St@NaZSM-5}$ après photoionisation³⁷.

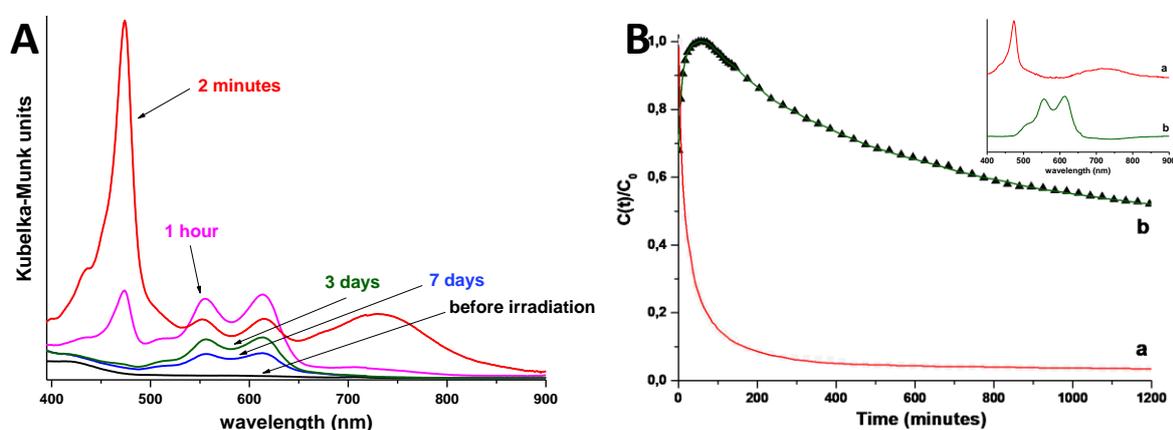


Figure 4 – (A) Spectres UV-vis enregistrés après photo-excitation du $t\text{-St}$ adsorbé dans la NaZSM-5. (B) Déclins de concentration relative spectrale (a) du radical cation (RC) et (b) de la paire électron/trou (PET) formés après photo-excitation du $t\text{-St@NaZSM-5}$. Le spectre des espèces pures apparaît en inset : (a) RC et (b) PET³⁷.

Le graphe A montre les spectres UV-vis de réflexion diffuse enregistrés entre deux minutes et une semaine après photo-excitation. Le graphe B présente les déclins des concentrations relatives du radical cation et du complexe de transfert de charge (CTC) en fonction du temps.

Le radical cation ($t\text{-St}^{\bullet+}$) est caractérisé par la bande à 475 nm alors que les bandes du CTC ($t\text{-St}/\text{AlO}_4^{\bullet+}$) apparaissent vers 560 et 620 nm. Il est intéressant de noter que l'écart entre les deux bandes du CTC est d'environ $1500\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$. Cette zone du proche infrarouge est associée aux élongations des doubles liaisons C=C aromatiques. Ces bandes d'absorption pourraient donc correspondre aux élongations des C=C du $t\text{-St}$ à l'état excité. La molécule hôte serait donc impliquée dans la formation du CTC.

Le comportement du $t\text{-St}$ adsorbé dans la NaZSM-5 a été observé pour beaucoup d'autres molécules aromatiques comme le biphényle³⁸, le p -terphényle³², le p -quaterphényle³⁹, le naphthalène³³ ou le tetracène⁴⁰. Dans chacun des cas, les transferts d'électrons ont conduit à la formation du CTC dont la signature spectrale apparaissait vers 1600 cm^{-1} .

Les constantes de vitesse k_{RD} , k_{TC} et k_{RC} dépendent des propriétés physicochimiques des zéolithes et de molécules adsorbées. Selon la théorie de Marcus, la constante de vitesse de transfert d'électron est donnée par la formule suivante :

$$k_{ET} = \left[\frac{4\pi^3}{h^2 \lambda k_B T} \right]^{1/2} |H|^2 \exp \left[\frac{-(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right] \quad (5)$$

où H représente le terme de couplage électronique entre le donneur et l'accepteur d'électron, ΔG^0 représente l'énergie libre de la réaction et où λ représente l'énergie de réorganisation^{41,42}.

Le terme H^2 indique une dépendance exponentielle entre la distance r séparant le donneur de l'accepteur d'électrons :

$$H^2 = H_0^2 \exp(-\beta r) \quad (6)$$

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

L'équation (5) montre que k_{ET} dépend de trois paramètres : H^2 , ΔG^0 et λ . ΔG^0 correspond à la différence d'énergie libre entre le potentiel d'oxydation (E^0) de la molécule et l'énergie de la plus haute couche de valence occupée de la zéolithe. Il a cependant été observé que cette différence en énergie libre augmentait selon la séquence suivante : $\text{Cs}^+ < \text{Rb}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^{+2}$. Ce résultat est lié à l'augmentation de l'affinité électronique de la zéolithe quand la taille du cation compensateur de charge diminue, par exemple, quand Cs^+ est remplacé par Li^+ . Autrement dit, l'électron va se rendre plus disponible dans les zéolithes échangées avec Cs^+ que dans celles échangées avec Li^+ , ce qui résulte en une recombinaison de charge plus rapide dans le cas de $\text{Cs}^{+9,43}$. Les durées de vie du radical cation et du complexe de transfert de charge ont pu être calculées à l'aide du modèle d'Albery appliqué aux déclinés des concentrations relatives après photo-excitation (Figure 4, B). Les valeurs obtenues ont été reportées dans le Tableau 1.

Tableau 1 – Durées de vie (min^{-1}) du radical cation (RC) et de la paire électron/trou (PET) extraites des déclin des concentrations relatives après photo-excitation des molécules adsorbées dans les $M_n\text{ZSM-5}$ ($M = \text{H, Li, Na, K, Rb, Cs}$ et $n = 6,6/3,4/0$), dans les MOR et dans les FER.

	Nap RC	Nap PET	Ant RC	Ant PET	Tet RC	Tet PET
	min^{-1}					
HZSM-5	I.S.	I.S.	I.S.	Non obs.	I.S.	I.S.
Li_{6,6}ZSM-5	0,27	<< 0,001	I.S.	Non obs.	-	-
Na_{6,6}ZSM-5	0,038	0,0023	I.S.	Non obs.	-	-
K_{6,6}ZSM-5	0,27	0,018	0,0047	Non obs.	-	-
Rb_{6,6}ZSM-5	0,26	0,017	0,0168	Non obs.	-	-
Cs_{6,6}ZSM-5	1	0,028	0,031	Non obs.	-	-
H_{3,4}ZSM-5	I.S.	I.S.	I.S.	Non obs.	I.S.	I.S.
Li_{3,4}ZSM-5	0,05	< 0,001	I.S.	-	-	-
Na_{3,4}ZSM-5	0,15	Très faible	0,0029	-	-	-
K_{3,4}ZSM-5	3,3	Non obs.	0,0104	-	-	-
Rb_{3,4}ZSM-5	0,24	Non obs.	0,07	-	-	-
Cs_{3,4}ZSM-5	-	-	> 0,5	-	-	-
	BP RC	BP PET	<i>p</i> -TP RC	<i>p</i> -TP PET	<i>p</i> -QP RC	<i>p</i> -QP PET
	min^{-1}					
HZSM-5	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	-	-
Li_{6,6}ZSM-5	0,077	0,00042	0,036	0,0018	-	-
Na_{6,6}ZSM-5	0,059	0,0065	0,031	0,0015	-	-
K_{6,6}ZSM-5	0,25	0,02	0,043	0,0031	-	-
Rb_{6,6}ZSM-5	0,25	0,0083	0,51	0,0319	-	-
Cs_{6,6}ZSM-5	> 0,5	0,0077	Non obs.	0,0229	-	-
H_{3,4}ZSM-5	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.
Li_{3,4}ZSM-5	-	-	Non obs.	0,0252	-	-
Na_{3,4}ZSM-5	-	-	Non obs.	0,0602	0,0045	0,0022
K_{3,4}ZSM-5	-	-	Non obs.	0,0388	-	-
Rb_{3,4}ZSM-5	-	-	Non obs.	-	-	-
Cs_{3,4}ZSM-5	-	-	Non obs.	-	-	-

A suivre

	t-St RC	t-St PET	DPH RC	DPH PET
	min⁻¹			
HZSM-5	I.S.	I.S.	I.S.	Non obs.
Li_{6,6}ZSM-5	-	-	-	-
Na_{6,6}ZSM-5	0,0456	0,000498	0,00026	Non obs.
K_{6,6}ZSM-5	0,0498	0,00126	-	-
Rb_{6,6}ZSM-5	0,0588	0,0036	-	-
Cs_{6,6}ZSM-5	0,084	0,00552	-	-
H_{3,4}ZSM-5	I.S.	I.S.	-	-
Na_{3,4}ZSM-5	0,06	0,0043	-	-
K_{3,4}ZSM-5	0,09	0,0057	-	-
Rb_{3,4}ZSM-5	Non obs.	0,0126	-	-
Cs_{3,4}ZSM-5	Non obs.	0,0196	-	-
Silicalite-1	4920	-	-	-
HMOR	I.S.	I.S.	I.S.	Non obs.
NaMOR	120	0,027	-	-
KMOR	144	0,0414	-	-
RbMOR	402	-	-	-
CsMOR	900	-	-	-
HFER	I.S.	Très faible	I.S.	Non obs.
LiFER	I.S.	Non obs.	-	-
NaFER	I.S.	Non obs.	-	-
KFER	0,00168	Non obs.	-	-
RbFER	0,0078	Non obs.	-	-
CsFER	0,0168	Non obs.	-	-

Nap, naphthalène ; Ant, anthracène ; Tet, tétracène ; BP, biphényle ; p-TP, para-terphényle ; p-QP, para-quaterphényle ; t-St, trans-stilbène ; DPH, diphenylhexatriène ; I.S., ionisation spontanée ; non obs., non observée.

La littérature rapporte également une baisse de la concentration des espèces transitoires lorsque la taille du cation compensateur augmente. Ceci pourrait être dû à l'affaiblissement de la densité de charge quand la taille du cation prend de l'ampleur. Cette diminution de densité de charge est observée, par exemple, en échangeant Na⁺ par Cs⁺. Cet échange influe sur l'environnement qui devient moins polarisant et induit une baisse de la stabilité des espèces chargées positivement telle que le radical cation. De plus, le gradient du champ électrostatique est fortement dépendant du rayon de Van

der Waals des cations compensateurs. En effet, le champ local est plus intense dans le cas de petits cations tels que Na^+ , ce qui entraîne une meilleure stabilisation des états de charges séparées dans le cas de Na^+ que dans le cas de Cs^+ . Enfin, l'apparition d'un état de charges séparées génère immédiatement un nouveau potentiel électrique conduisant à un gradient de champ local plus intense.

Concernant les autres paramètres influençant la cinétique des transferts de charges (ΔG^0 et H^2), aucune information fiable n'a été trouvée. Néanmoins, la littérature montre que le terme d'énergie de réorganisation λ reste faible dans une structure rigide. Il dépend du confinement de la molécule dans les canaux et cages de la zéolithe mais aussi de la nature du cation compensateur de charge^{12,44,45}. En effet, l'impact du confinement et donc de l'énergie de réorganisation sur la stabilité des espèces transitoires est clairement démontré dans le Tableau 1 où les durées de vie sont reportées pour le radical cation et le complexe de transfert de charge (paire électron-trou). Ces données illustrent le remarquable ralentissement de la recombinaison du radical cation avec l'augmentation du confinement de la MOR vers la ZSM-5 et de la ZSM-5 vers la FER.

Il faut également noter que le phénomène d'ionisation spontanée est aussi observé dans des zéolithes non acides avec des adsorbats dont le PI < 7,8 eV et générant des champs polarisant suffisamment forts. C'est le cas de l'antracène, par exemple, quand il est adsorbé dans une LiZSM-5 ou celui du *t*-Stilbène adsorbé dans une LiFER ou une NaFER dont les pores sont plus étroits^{2,34}. Dans ces cas-là, la présence de petits cations hautement polarisants couplée au fort confinement apporté par la zéolithe, permet la génération d'un champ électrostatique interne suffisamment fort pour induire une ionisation spontanée. Ces résultats montrent que les processus d'ionisation spontanée ne dépendent pas uniquement de l'acidité de Brønsted mais également des propriétés de l'environnement. Cependant, la structure et la nature des sites responsables de la capacité de la zéolithe à générer cette ionisation spontanée ne sont pas encore bien claires. Pour certains cas, l'ionisation semble être due à la présence de l'oxygène et de son rôle dans la génération de sites actifs par déshydratation thermique. En effet, des études ont montré un lien entre la présence de l'oxygène et une augmentation de la concentration en radicaux cations⁴⁶. L'explication la plus probable reste la présence de sites acides qui peuvent être de deux types :

- **L'acidité de Brønsted** : générée par un site formé d'un proton compensateur de charge lié à un atome d'oxygène apical lui-même lié à un atome de Si et de Al. Le groupement hydroxyle de pontage est responsable de l'acidité du site.
- **L'acidité de Lewis** : induite par la présence d'Al générée par hydrolyse de la liaison Al-O lors de la calcination ou par d'autres traitements post-synthèse.

II. 3. ADSORPTION ET IONISATION SPONTANEE DANS LES ZEOLITHES ACIDES

La présence d'un cation compensateur de charge H^+ va générer de l'acidité de type Brønsted. La polarisation interne du volume poreux est alors assez forte pour induire une ionisation spontanée des molécules polyaromatiques ayant un PI < 8,15 eV. Elle se produit selon la réaction suivante :



où $\text{Mol}^{\bullet+}@\text{HZeo}^{\bullet-}$ correspond au radical cation adsorbé dans le volume poreux de la zéolithe acide. HZeo correspond à la zéolithe protonée. Les transferts d'électrons impliqués dans les mécanismes suivant l'ionisation spontanée sont identiques à ceux décrits dans le paragraphe précédent (II. 2.) :



L'énergie d'ionisation des molécules en phase condensée est donnée par la relation suivante :

$$I_e = I_g + P_+ + V_0 \quad (10)$$

où P_+ est l'énergie de polarisation de l'environnement, I_g est le potentiel d'ionisation (PI) en phase gaz et V_0 est l'énergie de la bande de conduction en phase gaz⁴⁷. L'énergie de polarisation P_+ , est très forte aux alentours de la molécule adsorbée à proximité du proton (ou de cations fortement polarisants). Elle est supposée induire l'ionisation spontanée en abaissant l'énergie d'ionisation. De plus, il a été démontré très récemment que les transferts d'électrons et la stabilisation des états de charges séparées créés après l'ionisation initiale sont intimement liés à des paires de sites acides formées par l'association de sites acides forts de Lewis à proximité de sites acides de Brønsted (Figure 5). Le rôle des sites acides de Lewis est clairement mis en évidence, ils sont nécessaires pour l'ionisation initiale et la formation de CTC et constituent un facteur clé dans l'augmentation de la quantité de CTC. La force et la distribution des sites acides sont également d'une grande importance pour la stabilisation des états de charge séparées. Cependant, même si ces paires de sites acides favorisent le transfert et la stabilisation des électrons, il est montré qu'une trop grande proportion de ces sites par rapport aux sites de Lewis a l'effet contraire en défavorisant la formation et/ou la stabilisation des CTC. Ces travaux ont permis de proposer un mécanisme réactionnel pour expliquer la formation du radical cation puis du complexe de transfert de charge^{48,49}.

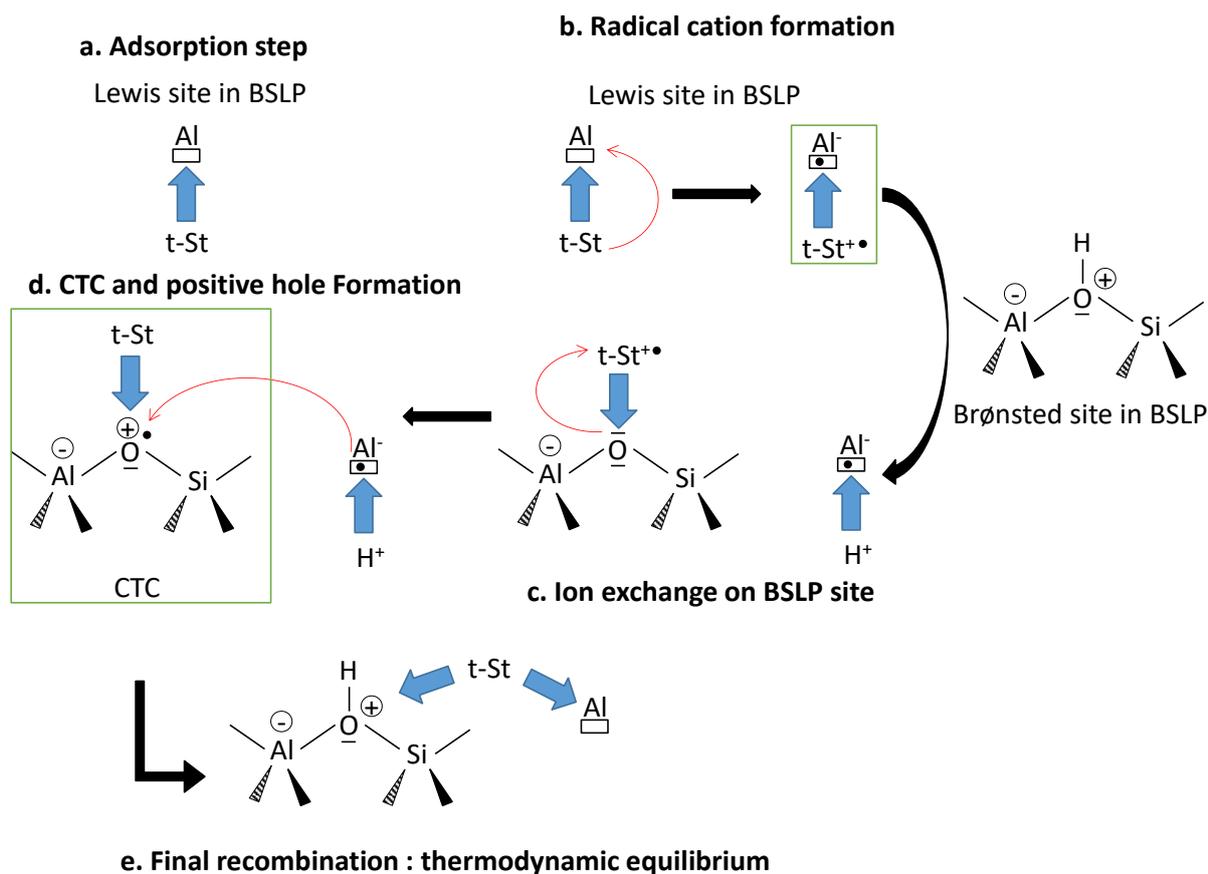


Figure 5 – Mécanisme proposé pour la formation du radical cation net du CTC⁴⁹.

BSLP : Bronsted/Strong Lewis pairs

Dans les zéolithes acides, l'ionisation spontanée a lieu en parallèle de la diffusion des molécules dans les canaux. Comme la diffusion se fait par sublimation, le processus est lent et peut durer plusieurs mois avant d'atteindre un état de pseudo-équilibre. La Figure 6 nous montre, par spectroscopie UV-vis en réflexion diffuse, l'évolution de l'adsorption et de l'ionisation suivies des transferts de charges impliqués pour des molécules de *t*-St adsorbées dans les zéolithes HFER, HZSM-5 et HMOR ayant des diamètres de pores de plus en plus larges.

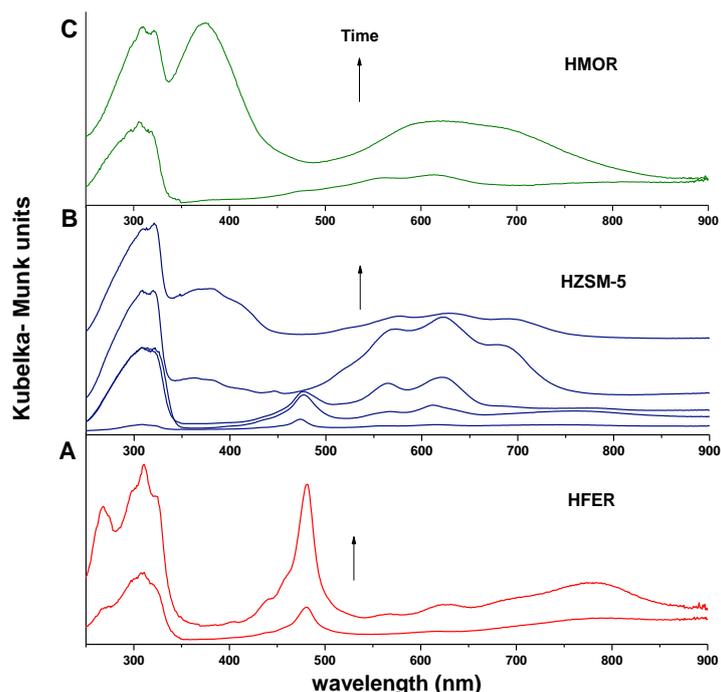


Figure 6 – Spectres UV-vis en réflexion diffuse enregistrés à différents temps après mise en contact du *t*-St avec (A) HFER, (B) HZSM-5 et (C) HMOR⁸.

La stabilité des espèces transitoires dans les zéolithes acides a permis l'étude de l'influence du rapport Si/Al de manière plus détaillée, de la topologie de la structure de la zéolithe et des propriétés chimiques de la molécule sur le comportement des états de charges séparées. Il a été remarqué qu'en augmentant le taux d'aluminium et par conséquent le nombre de sites acides, le champ polarisant induit favorisait l'ionisation et ainsi, augmentait la concentration en radicaux. Ce phénomène est illustré Figure 7 où la concentration du radical cation de l'anthracène adsorbé dans la H_n ZSM-5 est tracée en fonction du temps pour des rapports Si/Al compris entre 560 et 13,5 (pour $n = 0,17/6,6$)⁵⁰. L'importance de la teneur en Al et son effet sur les processus d'ionisation spontanée et de transferts d'électrons ont été confirmés récemment après adsorption du *t*-st dans les zéolithes acides HZSM-5 et H*BEA en étudiant une série de zéolithes de rapports Si/Al⁴⁹ différents.

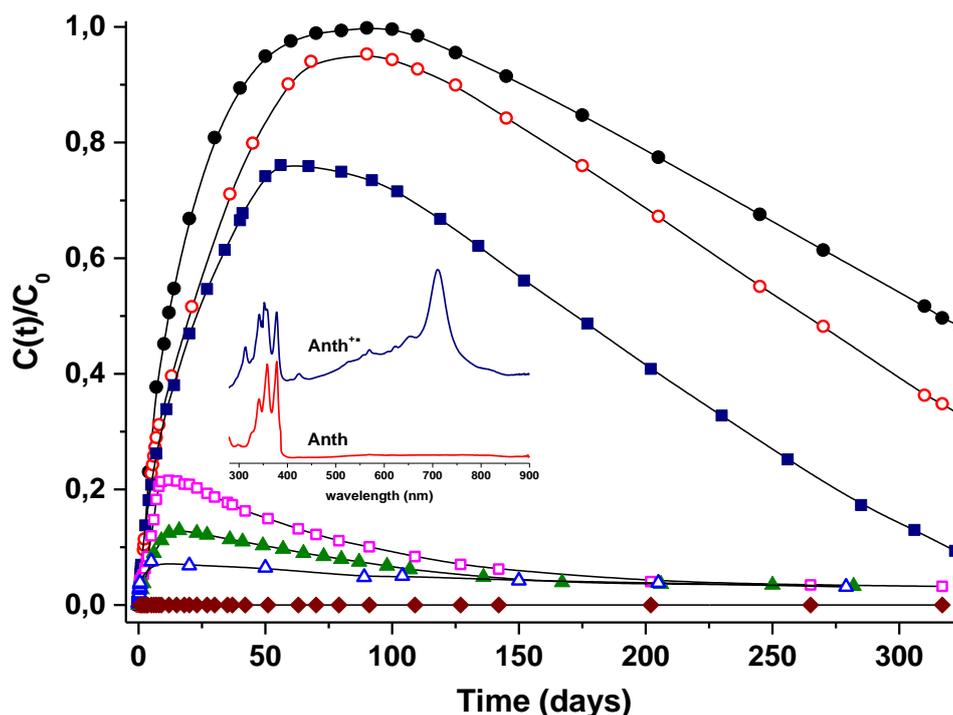


Figure 7 – Concentration relative de $\text{Ant}^{*+}@\text{H}_n\text{ZSM-5}^*$ tracée en fonction du temps pour sept densités d'acidité de Brønstedt différentes : (●) $n = 6,6$; (○) $n = 3,4$; (■) $n = 2,0$; (□) $n = 0,95$; (▲) $n = 0,57$; (△) $n = 0,17$ et (◆) $n = 0^{50}$.

Deux paramètres peuvent affecter le confinement de la molécule adsorbée : la topologie de la structure de la zéolithe et la conformation de la molécule. Pour tester l'effet de la topologie sur les transferts de charges, le *t*-Stilbène, le *p*-terphényl et la PTZ ont été adsorbés dans le volume poreux de la FER, de la ZSM-5 et de la MOR ayant toute un rapport Si/Al $\approx 10^{8,36,51}$. Les données spectrales et les calculs de modélisation effectués montrent que les molécules sondées se positionnent à proximité du cation compensateur de charge dans la FER – zéolithe comportant les canaux les plus étroits ($0,42 \times 0,54 \text{ nm}^2$) – la ZSM-5 – comportant des canaux un peu plus larges ($0,53 \times 0,56 \text{ nm}^2$) – et dans la MOR – zéolithe possédant les canaux les plus larges ($0,67 \times 0,56 \text{ nm}^2$). Précédemment, il a été mentionné que l'effet de confinement avait beaucoup d'influence sur l'adsorption du *t*-stilbène dans la NaFER. En effet, le phénomène d'ionisation spontanée a été observé en l'absence de proton. En revanche, l'ionisation spontanée n'est pas détectée dans le cas du *t*-stilbène adsorbé dans la NaZSM-5 ou la NaMOR. Cet effet de confinement est particulièrement important dans le cas des zéolithes acides dans lesquelles les transferts d'électrons et les recombinaisons de charges sont ralentis quand le confinement augmente de la MOR à la ZSM-5 et de la ZSM-5 à la FER. Malgré des rapports Si/Al équivalents, le radical cation est formé en large quantité dans la FER et reste stable sur des mois. Très peu de ces cations évoluent vers la paire électron/trou. Dans le cas des MFI, le radical cation sert

d'intermédiaire réactionnel ; il évolue totalement vers la paire électron/trou. Enfin dans les cas de MOR, il n'est presque pas détecté à cause de sa courte durée de vie. Cependant, il évolue bien vers la paire électron-trou^{8,36}. La Figure 6 illustre l'évolution de ces espèces transitoires en fonction de la topologie de la zéolithe. Ces caractéristiques sont aussi valables pour les zéolithes analogues non acides après photo-excitation (Tableau 1). Cette tendance est également observée quand le *t*-stilbène est adsorbé dans la H-AI BEA (0,67 x 0,66 nm²) dans laquelle le confinement est plus faible que dans les HFER, les HMF1 et les HMOR²⁹. Si le potentiel d'ionisation (PI) est suffisamment bas pour induire l'ionisation spontanée, la force du champ électrostatique local au niveau du site d'adsorption du *t*-St n'est, quant à elle, pas assez grande pour stabiliser *t*-St^{•+} par interactions non covalentes. De cette manière, les transferts d'électrons sont beaucoup plus rapides et aboutissent à la formation, en grande quantité, de complexes de transferts de charges de longue durée de vie par compartimentalisation de l'électron. De plus, les larges pores de la BEA pourraient permettre la formation de dimères ou de polymères au sein des canaux. Cette observation sera cependant rejetée à cause de la présence d'un signal RPE persistant. De plus, les données spectrales obtenues ne corroborent pas la présence de telles espèces. Après ionisation spontanée de la PTZ dans les pores étroits de la HFER et de la HZSM-5, la correspondance entre la taille des pores et la géométrie de la molécule engendre un confinement important et permet une deuxième oxydation de la molécule hôte. Autrement dit, le radical cation se retrouve oxydé pour former un dication. En comparaison, un confinement plus faible, comme celui de la HMOR ne permet pas cette double oxydation et empêche ainsi la formation du dication. Dans ce cas, le radical cation reste l'espèce stable prédominante⁵¹.

En présence d'électrons célibataires, la spectroscopie RPE permet une description détaillée de composés paramagnétiques. C'est une technique très efficace pour la caractérisation d'électrons non-appariés impliqués dans la paire radical cation /électron éjecté et dans la paire électron/trou. Après adsorption et ionisation totale de l'anthracène dans la HZSM-5, il a été montré que le système se stabilise sous la forme radical cation/électron éjecté à température ambiante. L'utilisation d'une excitation par séquence à deux impulsions en écho de l'échantillon met en évidence un processus à deux spins correspondant à deux espèces magnétiques distinctes : le radical cation (free induction decay : FID) et l'électron éjecté (écho). Il est important de noter qu'après chauffage à 200 °C, l'équilibre est déplacé et le radical cation évolue totalement vers la paire électron/trou. La séquence à deux impulsions en écho envoyé sur l'échantillon chauffé montre la disparition du processus FID en accord avec la recombinaison du radical cation. Il a permis la mesure d'un écho identique à celui obtenu pour l'électron de la paire radical cation/électron éjecté. Par conséquent, ces données expérimentales démontrent que l'électron éjecté pour la formation du radical cation et les électrons célibataires impliqués dans la paire électron/trou ont des temps de relaxation identiques et des signatures

spectrales semblables⁵². De plus, une double intégration du signal RPE en onde continue dans la région $g = 2$ apporte la quantité de spin et semble être une bonne méthode pour obtenir des informations sur le taux d'ionisation (> 90% pour la plupart des molécules adsorbées dans des zéolithes acides). Pour obtenir une description de l'environnement des électrons non-appariés et plus particulièrement pour pouvoir distinguer l'environnement de la paire radical cation/électron éjecté de celui de la paire électron/trou, les échantillons ont aussi été caractérisés à différents temps après la mise en contact de la molécule avec la zéolithe acide par RPE pulsée. Que le système soit à l'étape de formation de la paire RC/électron ou celle de la PET, des résultats similaires ont été observés pour la plupart des molécules étudiées. Les spectres 2D HYSORE enregistrés à 4,2 K pour les radicaux cations montrent une crête symétrique caractérisée par une série de pics centrés vers $\nu = 14,5$ MHz. Ce signal correspond à la fréquence nucléaire de Larmor de ^1H . Les autres pics, centrés vers 2,9 et 3,8 MHz, correspondent aux fréquences nucléaires libres le Larmor de ^{29}Si et ^{27}Al respectivement. Ces signaux résultent du couplage de ces deux éléments avec l'électron. Prenons l'exemple du *t*-St adsorbé dans la HFER et la HMOR ; le HYSORE 2D obtenu à 4,2 K montre des motifs nucléaires très différents concernant la paire RC/électron et la paire électron/trou (Figure 8).

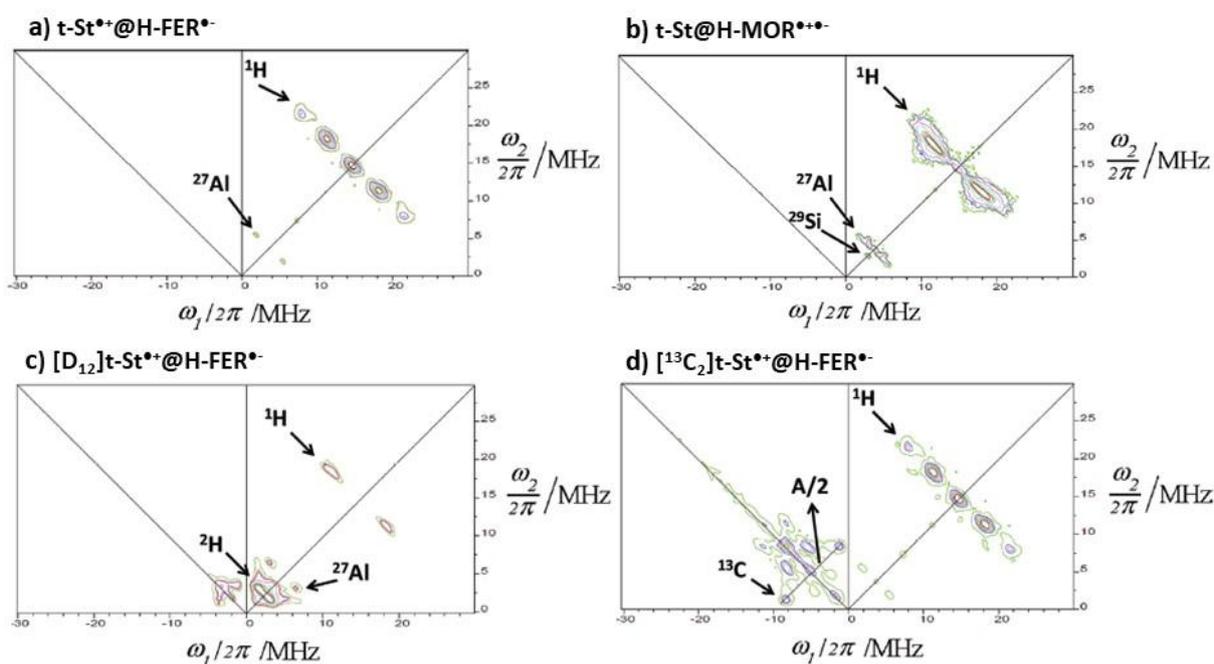


Figure 8 – Spectres HYSORE 2D de (A) *t*-St**@HFER* enregistré 2 mois après mise en contact du *t*-St avec la HFER déshydratée. (B) *t*-St@HMOR** enregistré 2 mois après mise en contact. (C) [D₁₂]*t*-St**@HFER* enregistré 2 mois après mise en contact et (D) [¹³C₂]*t*-St**@HFER* enregistré 2 mois et demi après mise en contact⁸.

La différence majeure concerne les pics centrés vers 14,5 MHz pour lesquels la constante anisotropique de ^1H décroît de manière significative. Il est intéressant de remarquer que les spectres

de la paire électron-trou montrent également les contributions de l'électron éjecté et du trou électronique positif. Malheureusement, il est impossible de discriminer leurs contributions respectives. Les motifs correspondant au ^1H du proton de la zéolithe acide et ceux associés à la molécule encapsulée peuvent se superposer. Par conséquent, d'autres expériences ont été réalisées en incorporant des molécules (biphényle, *t*-stilbène) totalement deutérées ou marquées au ^{13}C pour lever le doute sur l'origine de modulations dues aux protons^{8,53}. Les données (Figure 8, C et D) recueillies pour le *t*-St adsorbé dans la HFER permettent de discriminer les différentes contributions grâce à la substitution des protons par le deutérium qui présente un signal fort confirmant que les protons de la molécule sont les principaux contributeurs au signal.

La spectroscopie Raman est également une technique appropriée pour suivre l'adsorption des molécules, leur ionisation et les transferts d'électrons qu'elles subissent. Elle donne des informations sur les modes de vibrations de la molécule hôte et par conséquent sur son environnement. Elle permet également l'identification d'espèces générées après ionisation spontanée et de démontrer la conversion totale des molécules adsorbées dans les zéolithes acides contenant de l'Al en radical cation et/ou en paire électron/trou de longue durée de vie. La Figure 9 montre l'évolution des molécules de *t*-St et de *p*-TP à différents temps après leur mise en contact avec les zéolithes acides. Les spectres montrent la disparition totale des bandes correspondant aux molécules neutres, soit la bande à 1639 cm^{-1} pour le *t*-St et celle à 1274 cm^{-1} pour le *p*-TP.

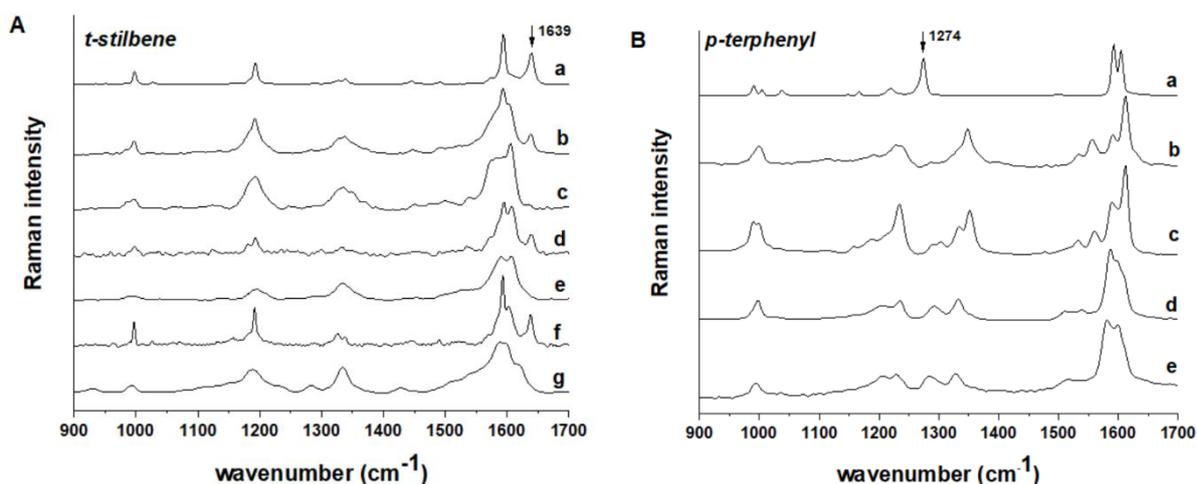


Figure 9 – (A) Spectres FT Raman enregistrés après mise en contact du *t*-St et des zéolithes acides à canaux : a) *t*-St solide, b) *t*-St@HFER (1 semaine) ; c) *t*-St@HFER (9 mois) ; d) *t*-St@HZSM-5 (3 semaines) ; e) *t*-St@HZSM-5 (5 mois) ; f) *t*-St@HMOR (1 semaine) ; g) *t*-St@HMOR (6 mois)⁸. (B) Spectres FT Raman enregistrés après mise en contact du *p*-TP et de la HZSM-5 : a) *p*-TP solide ; b) 2 mois ; c) 3 mois ; d) 5 mois ; e) 6 mois³⁶.

Cela signifie que les molécules adsorbées ne sont plus sous leur forme neutre^{8,36}. La molécule est donc soit stabilisée sous forme de radical cation comme c'est le cas dans HFER, soit perturbée par la présence d'un électron piégé voisin comme dans le cas d'un complexe de transfert de charge pour lequel la molécule est à proximité d'un groupement $\text{AlO}_4^{\bullet+}$ comme c'est le cas dans HMOR.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que l'adsorption dans les ZSM-5 acides pour des molécules ayant un potentiel d'ionisation élevé ($\text{PI} \approx 8,15$ eV) comme le biphenyle ou le naphthalène, conduit à une faible ionisation si la déshydratation de la zéolithe est réalisée sous Ar⁴⁶. En comparaison, le taux d'ionisation devient plutôt important quand la calcination est effectuée sous O_2 . En effet, le traitement thermal sous O_2 permet la déshydrogénation d'une grande partie des sites acides de Brønsted pour les remplacer par des sites acides de Lewis qui sont très électroattracteurs et qui rendent plus facile l'ionisation spontanée. Néanmoins, l'adsorption d'un grand nombre molécules ayant un PI plus bas dans une zéolithe acide thermiquement traitée sous Ar, induit spontanément une forte ionisation. Par conséquent, cette caractéristique montre que O_2 n'est pas nécessaire à l'activation du processus. Par déduction, l'ionisation spontanée doit faire partie des propriétés intrinsèques des zéolithes et doit être relative à l'adsorption de la molécule ayant un PI adéquat.

II. 3. A. ENCOMBREMENT STERIQUE DES MOLECULES

L'autre facteur pouvant être exploité pour modifier la correspondance entre les molécules et les canaux des zéolithes est le paramètre de taille et donc d'encombrement stérique de la molécule étudiée. L'exemple le plus parlant est l'étude des différents niveaux de réactivité observés après mise en contact de l'anthracène, du 9,10-diméthylanthracène et du phénanthrène avec la HZSM-5⁵⁴. Ces trois molécules ont des PI très proches les uns des autres. L'anthracène diffuse dans les canaux ; les données spectrales et les calculs de modélisation moléculaire montre que le diméthylanthracène et le phénanthrène restent adsorbés en bouche de pore ou sur la surface externe à cause de l'encombrement stérique excessif. Dans le cas de l'anthracène, le taux d'ionisation est très élevé alors que la formation du radical cation reste un processus mineur dans les deux autres. Ces résultats démontrent que les processus de séparation de charges et de transferts d'électrons sont favorisés à l'intérieur du volume poreux et que l'association de l'effet de confinement et de la polarisation de l'environnement reste un facteur déterminant. Comme abordé précédemment, pour des molécules ayant un potentiel d'ionisation plutôt bas ($\text{PI} < 6,7$ eV) comme la PTZ, l'ionisation spontanée est facilitée ; une fois mise en contact avec la surface externe de la zéolithe, la molécule s'ionise⁵¹. Cette observation a été démontrée dans une étude comparative réalisée sur la PTZ et des molécules voisines

(alkylphénouthiazine) plus ou moins encombrées par des groupements alkyles (méthyle ou propyle) liés à l'atome d'azote de la PTZ⁵⁵. L'étude explique qu'à cause de la longue chaîne alkyle les molécules peuvent rester bloquées en bouche de pore ou simplement s'adsorber sur la surface externe ou dans un volume mésoporeux résiduel. Ces molécules, présentant un encombrement stérique, peuvent s'ioniser mais le processus reste modéré en comparaison des molécules adsorbées à l'intérieur des canaux. Dans les cas de la PTZ et de la méthyl-PTZ, qui toutes deux peuvent pénétrer dans les canaux, une ionisation très importante est observée. Elle l'est tellement dans le cas de la PTZ que la molécule est oxydée sous la forme d'un dication (Figure 10).

II. 3. B. EFFET DE LA PRESENCE D'ATOMES DE AL, GA ET B DE STRUCTURE SUR L'IONIZATION ET L'ACIDITE DES ZEOLITHES

Quand les molécules adsorbées dans les canaux sont très proches des sites acides de Brønsted, le phénomène de séparation de charges spontanée se produit. Il est dû à la présence d'un gradient de champ Coulombique fort à proximité du groupement Si-O(H⁺)-Al dans le volume poreux. Pour tester l'effet de l'acidité de la zéolithe sur l'ionisation, les atomes d'Al de structure trivalents ont été remplacés par d'autres atomes trivalents tels que B^{III} et Ga^{III}. Les sites acides contenant les atomes de bore et de gallium ont exactement la même structure que ceux contenant les atomes d'aluminium. L'acidité de ces sites diffère légèrement dans le cas de Ga ; elle est comparable à celle de Al mais elle est légèrement plus faible^{56,57}. Dans le cas du bore, l'acidité du site est très faible⁵⁸⁻⁶⁰. Dans ces études, le *t*-stilbène a été adsorbé dans deux zéolithes acides : GaBEA et GaZSM-5. Le taux d'ionisation spontanée de la molécule s'est révélé très élevé dans les deux cas mais toujours inférieur à celui obtenu dans les zéolithes contenant de l'aluminium²⁹. En revanche, les spectres RPE « echo field sweep » enregistrés à 4,2 K plusieurs mois après la mise en contact du *t*-St avec les zéolithes acides montrent que le taux d'ionisation est très faible dans le cas du bore (Figure 11).

Il a été remarqué que l'évolution du taux d'ionisation suivait celle de l'acidité relative des sites acides de Brønsted induite par les cations trivalents de structure. Elle décroît légèrement entre Al et Ga, puis plus drastiquement entre Ga et B dans l'ordre suivant : B << Ga < Al. La coordination entre un atome de bore et la structure de la zéolithe se fait différemment qu'avec Al et Ga. Cela pourrait expliquer le très faible taux d'ionisation observé pour les zéolithes borées. Il faut également noter que les transferts d'électrons et la formation des espèces transitoires ne sont pas impactés par le type de cation trivalent.

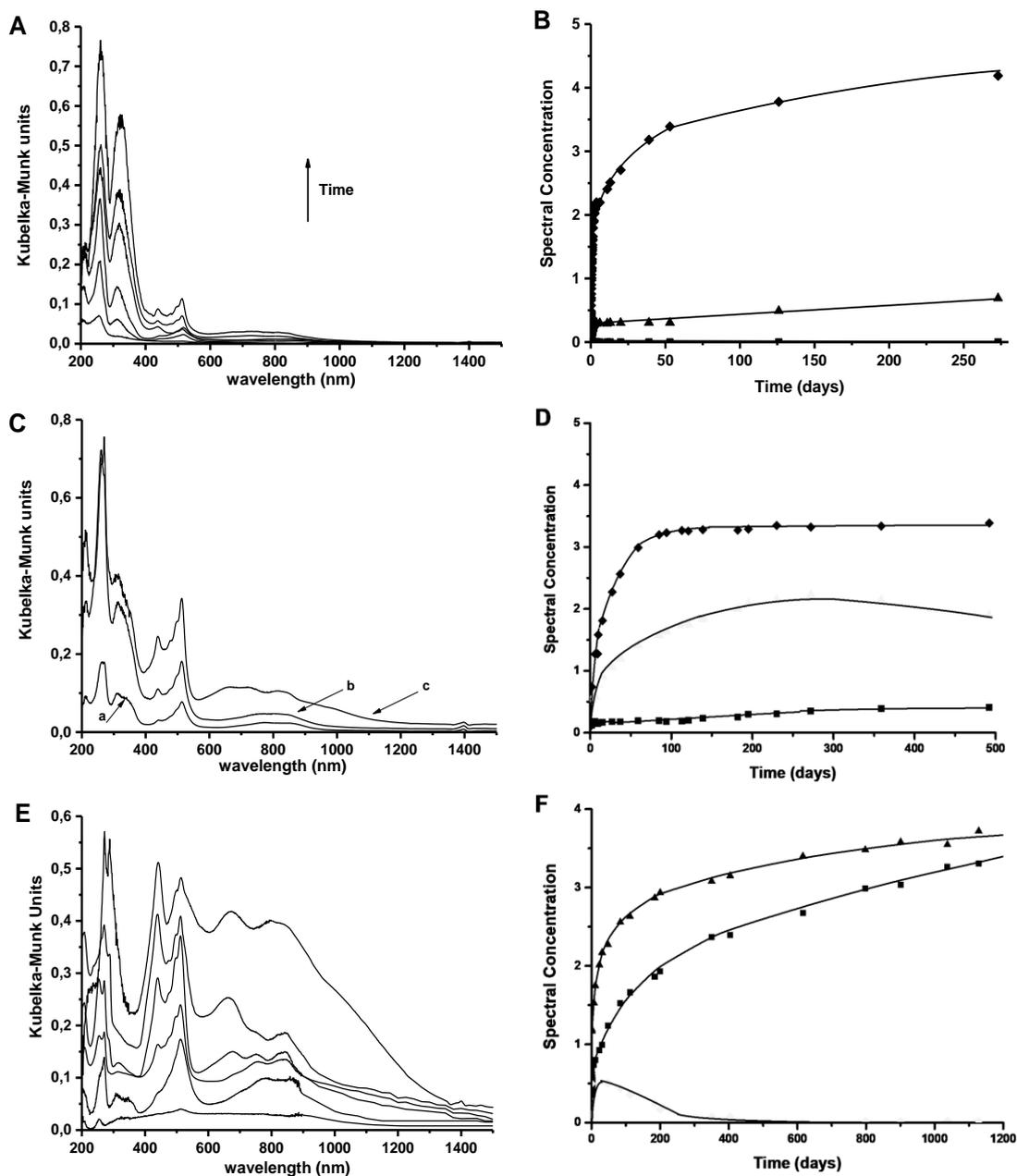


Figure 10 – (A, C et E) Spectres UV-vis en réflexion diffuse enregistrés à des temps différents après mise en contact d'alkylphénothiazine et de HMFI déshydratée à 723 K under Ar : (A) p-PTZ : propylphénothiazine ; (C) e-PTZ : éthylphénothiazine ; (E) m-PTZ : méthylphénothiazine. (B, D et F) Evolution des concentrations spectrales extraites des spectres UV-vis en réflexion diffuse : (B) p-PTZ ; (D) e-PTZ ; (F) m-PTZ avec (♦) alkyl-PTZ@HMFI ; (▲) alkyl-PTZ^{o+}@HMFI^{o-} ; (■) alkyl-PTZ²⁺@HMFI²⁻ 55.

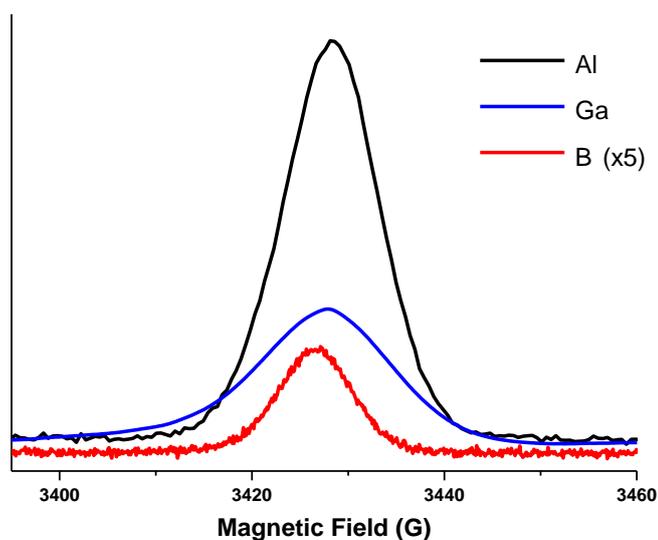


Figure 11 – Spectres RPE « echo field sweep » enregistrés à 4,2K plusieurs mois après la mise en contact du *t*-St avec H-AlBEA (6 mois), H-GaBEA (6 mois) et H-BBEA (7 mois)²⁹.

II. 3. C. SIGNATURE SPECTRALE DE L'ELECTRON DANS LA REGION DU PROCHE INFRAROUGE

Les états de charges séparées de longue durée de vie présentent des bandes caractéristiques dans la région du proche IR des spectres UV-vis-PIR. Les zéolithes ont également des bandes caractéristiques dans l'IR, notamment autour de 1400 nm. Ces bandes sont des transitions vibrationnelles correspondant aux harmoniques de l'élongation des groupements hydroxyle présents dans la structure de la zéolithe. Ces bandes sont normalement de faible intensité mais elles évoluent considérablement après ionisation ou transfert de charges. De larges bandes ont été observées entre 1100 et 1600 nm en plus de celles qui avaient été précédemment attribuées au radical cation et au complexes de transfert de charges dans la région du visible⁶¹(Figure 12).

Ces nouvelles contributions sont supposées être dues aux interactions entre la molécule incorporée et/ou l'électron piégé dans le groupement Si-OH-T (T=Ga ou Al) mais également à la perturbation vibrationnelle des mouvements de la liaison Si-OH appartenant au groupement pontant Si-OH-T. Cette bande du proche IR va évoluer par étapes dont la première correspond à la formation du radical cation avec éjection de l'électron. L'étape suivante illustre l'apparition du trou électronique positif impliqué dans le complexe de transfert de charges. Ainsi, dans la première étape, l'évolution de la bande a été supposément attribuée à l'éjection de l'électron, suffisamment loin du site d'éjection pour que la recombinaison directe n'ait pas lieu^{62,63}. Dans la deuxième étape, l'évolution de la bande a été présumée assignée à la signature spectrale du trou électronique piégé à proximité de la molécule⁶¹.

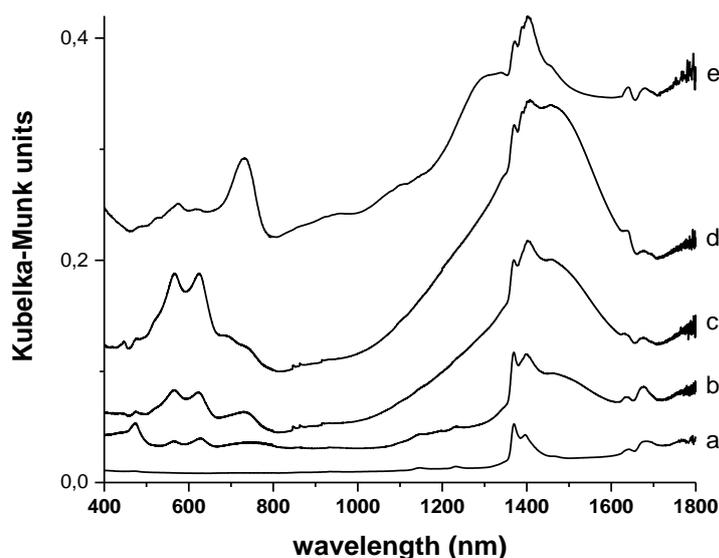


Figure 12 – Spectres UV-vis de réflexion diffuse enregistrés à température ambiante en fonction du temps au cours de l'adsorption du *t*-St dans la zéolithe acide $H_{2,2}(GaO_2)_{2,2}(SiO_2)_{93,8}$ déshydratée. Le *t*-St (1 *t*-St/maille) a été mis en contact avec la $H_{2,2}GaZSM-5$ (déshydratée à 673 K) sous Ar. Les spectres ont été enregistrés : a) 5 min, b) 5 jours, c) 15 jours, d) 30 jours et e) 6 mois après mise en contact⁶¹.

II. 3. D. FACTEURS INFLUENÇANT L'EVOLUTION DU RADICAL CATION EN PAIRE ELECTRON/TROU

La formation de la paire électron/trou par capture d'un autre électron provenant de la structure de la zéolithe dépend du pouvoir oxydant du radical cation. En effet, lorsque le potentiel est bas, dans les cas de l'antracène ($E_{ox} = 1,1$ V/ECS) et du diphenylhexatriène ($E_{ox} = 1,02$ V/ECS) par exemple, la forme la plus stable reste celle du radical cation^{34,64}. A l'inverse, si le potentiel d'oxydation du radical est suffisamment élevé, le transfert d'électron de la zéolithe au radical cation se produit. C'est ce transfert qui conduit à la formation de la paire électron-trou dans les canaux de la zéolithe. Cette étape est observée dans les cas du *t*-stilbène ($E_{ox} = 1,75$ V/ECS), du *p*-terphényle ($E_{ox} = 1,78$ V/ECS) et du biphenyle ($E_{ox} = 1,9$ V/ECS)^{8,36,38}. Comme expliqué précédemment, l'augmentation de la température peut déplacer l'équilibre vers le complexe de transfert de charge comme dans le cas de l'antracène pour qui le radical cation se forme de manière spontanée à température ambiante dans la HZSM-5. En effet, en augmentant la température à 200 °C, le radical cation est totalement converti en paire électron/trou⁵². Ce phénomène est complètement réversible en abaissant la température.

L'influence de la taille des particules de zéolithes sur les transferts de charges a également été testée. Des molécules de *p*-terphényle ont été adsorbées dans des nanofeuillets et des microcristaux conventionnels de MFI. Les résultats obtenus sur les nanofeuillets montrent que la formation de la

paire électron/trou n'est pas favorisée après formation du radical cation⁶⁵. L'absence de compartimentalisation de l'électron dans les nanofeuillets pourrait expliquer pourquoi la paire électron/trou ne se forme pas. En effet, si l'électron ne s'éloigne pas assez de son lieu d'éjection, le complexe de transfert de charge ne peut pas se former car la recombinaison directe est favorisée.

II. 3. E. ROLE DONNEUR D'ELECTRON ET ROLE ACCEPTEUR D'ELECTRON DE LA ZEOLITHE

L'ensemble des résultats présentés précédemment met clairement en lumière le caractère accepteur d'électrons des zéolithes à canaux par leur capacité à piéger et à stabiliser des électrons éjectés lors de l'ionisation de molécules adsorbées et la formation de radicaux cations. En revanche, la formation des complexes de transferts de charges lors de la capture par le radical cation d'un autre électron de la zéolithe illustre cette fois le caractère donneur d'électron de cette même zéolithe. Cette propriété de donneur d'électron a été notamment démontrée lors de la photo-excitation de la molécule de 1,4-dicyanobenzène (DCB) adsorbée dans la zéolithe NaZSM-5. En effet, même si l'irradiation ne conduit à aucune espèce de longue durée de vie observable par les spectroscopies conventionnelles, la spectroscopie UV-vis par réflexion diffuse résolue en temps a montré la formation d'un radical anion dont la durée de vie ne dépasse pas 200 μ s (Figure 13, Eq. 11).

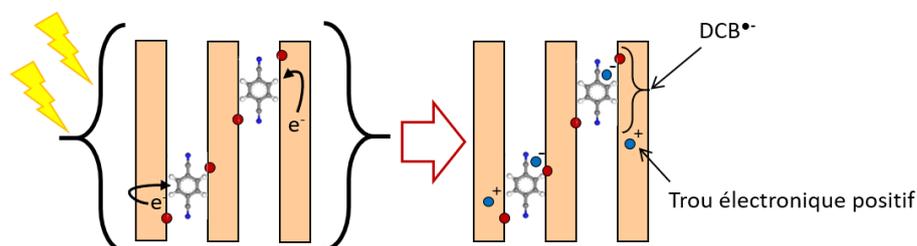


Figure 13 - Représentation des mécanismes de transferts de charges après adsorption du DCB dans une zéolithe à canaux.



Ainsi, pour expliquer la formation de radicaux anions, il faut tenir compte de la capacité de la zéolithe à donner des électrons. Le comportement donneur dépend de la nature de l'environnement de la molécule dans les canaux. Comme cela a été rappelé précédemment, il est généralement admis que, dans les zéolithes, les atomes d'oxygène électronégatifs agissent comme des sites basiques et que la basicité augmente avec la quantité d'aluminium de la structure. L'absence d'aluminium et donc le caractère donneur d'électrons très limité sont mis en avant pour expliquer le fait que le radical anion

n'a jamais été observé après photo-excitation du DCB incorporé comme espèce unique dans la silicalite-1, l'analogue structural de la ZSM-5 ne contenant pas d'Al⁶⁶.

III. UTILISATION DES TECHNIQUES DE SPECTROSCOPIE ULTRARAPIDES POUR L'ETUDE DES TRANSFERTS DE CHARGES INTRAZEOLITQUES

Nous avons vu précédemment que dans certains cas, l'étude des transferts de charges intrazéolithiques nécessitait l'utilisation de techniques de spectroscopies résolues en temps. Dans la majorité des cas présentés jusqu'alors, les espèces transitoires formées ont pu être détectées à l'aide de techniques de spectroscopies stationnaires classiques du fait de leur longue durée de vie (minutes/jours/mois). Cependant, les propriétés des zéolithes étudiées ne permettent pas toujours de ralentir suffisamment les transferts de charges à l'origine de la formation des espèces radicalaires. Les techniques de spectroscopies résolues en temps permettent alors l'étude de transferts de charges ultrarapides pouvant aller de la centaine de femtoseconde à la microseconde. Ainsi, cette partie sera donc orientée vers les différentes techniques de spectroscopies ultrarapides utilisées pour étudier les transferts de charges initiés dans le volume poreux des zéolithes.

III. 1. SPECTROSCOPIES D'ABSORPTION ET D'EMISSION UV-VIS RESOLUES EN TEMPS

Dans la majorité des études menées sur les transferts d'électrons, les spectroscopies d'émission et d'absorption UV-vis sont utilisées de manière complémentaire. Par exemple, parmi les études, réalisées sur ces transferts de charges intrazéolithiques, de nombreux travaux traitent du transfert d'électron métal-ligand entre le tris(2,2'-bipyridyl)ruthénium(II), ou une molécule analogue, et l'ion méthylviologène (MV²⁺)⁶⁷⁻⁷². Le ruthénium bipyridine ([Ru(bpy)₃]²⁺), étant trop gros pour entrer dans les pores de certaines zéolithes, il s'adsorbe sur la surface extérieure alors que le MV²⁺, molécule linéaire, peut s'adsorber à l'intérieur des canaux/pores des zéolithes étudiées^{67,69}. Dans d'autres études, le [Ru(bpy)₃]²⁺ a pu être synthétisé directement à l'intérieur des pores de la zéolithe d'intérêt (zéolithes Y)^{68,70,71}. Le transfert de charges s'effectue donc à travers la matrice zéolithique du [Ru(bpy)₃]²⁺ qui s'oxyde en [Ru(bpy)₃]³⁺ vers le MV²⁺ qui lui est réduit en MV^{•+}. Dans ces études, le transfert de charge s'effectue entre deux molécules. La zéolithe sert de connecteur entre les deux entités. La fluorescence résolue en temps permet de mesurer la durée de vie de l'espèce [Ru(bpy)₃]²⁺ qui varie en fonction du type de zéolithe et de la concentration en ion méthylviologène. Les résultats

obtenus sont sous forme de déclin d'émission enregistrés en fonction du temps (Figure 14). Les spectres de fluorescence résolus en temps peuvent être reconstitués à partir de ces déclin.

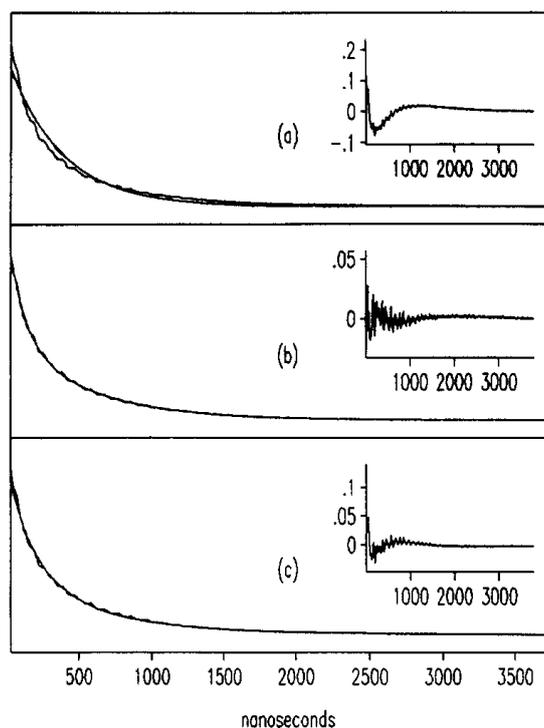


Figure 14 – Modèles exponentiels représentatifs du déclin d'émission du système 33 $\mu\text{mol/g}$ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ - 98 $\mu\text{mol/g}$ MV^{2+} - zéolithe Y. (a) Monoexponentiel, $\tau = 424,9$ ns. (b) Biexponentiel, $\tau_1 = 506$ ns, $\tau_2 = 172,1$ ns. (c) Modèle d'Albery, $\tau = 426,3$ ns. Les résidus sont illustrés en encart⁷¹.

Le $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ a été largement utilisé pour sa capacité à donner des électrons. Il est ainsi mentionné dans d'autres études sur les transferts de charges dans lesquelles il est étudié seul ou avec un accepteur d'électron différent⁷³⁻⁷⁶. Dans tous les cas, la fluorescence résolue en temps permet d'obtenir la même information, le temps de vie de l'espèce émissive, l'ion $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Il en est de même pour le méthylviologène qui, à l'inverse, est bien connu pour ses propriétés acceptrices d'électrons. Il a, entre autre, été utilisé dans le cadre d'un transfert d'électron depuis une solution d'EDTA en contact avec une porphyrine adsorbé en bouche de canal d'une zéolithe L dans laquelle les ions MV^{2+} diffusent⁷². Cette chaîne de transfert d'électron ainsi formée, permet la production d'hydrogène à partir de molécules d'eau par *quenching* de la pophyrine à l'état excité.

De manière générale, la fluorescence résolue en temps permet d'obtenir des spectres d'espèces émissives de courtes durées de vie. Ces spectres sont le résultat d'enregistrements de déclin de fluorescence observés à différentes longueurs d'onde au travers desquels il est possible d'extraire les durées de vie des états impliqués dans le phénomène observé⁷⁷⁻⁸⁵.

Parmi les études mentionnées ci-avant, les analyses de fluorescence résolue en temps ont été complétées par des analyses d'absorption résolues en temps. De manière générale, ce type d'analyse est réalisé en réflexion diffuse^{2,29,39,67-72,74,75,78,81,86-90} en raison de la nature pulvérulente des échantillons. Pour les études réalisées sur les transferts de charges du complexe de Ru vers l'ion méthylviologène, l'absorption UV-vis en réflexion diffuse résolue en temps a été utilisée, en général, pour la détection d'espèces non émissives. Dans ces études on retrouve souvent des spectres résolus en temps de méthylviologène sous forme de radical cation ($MV^{\bullet+}$)^{68,69,71} ou du $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ ⁶⁹ (Figure 15). La spectroscopie d'absorption résolue en temps permet donc la détection d'espèces radicalaires sous forme de cations ou d'anions incorporés au sein d'une matrice zéolithique^{2,29,39,68-71,75,78,81,88-91}. Cette technique est utilisée par ailleurs pour observer des molécules dans différents états excités. On retrouve ainsi assez fréquemment dans la littérature, des spectres d'absorption de molécules dans leur premier état triplet^{72,75,78,88,89,91}. Dans ce contexte, la molécule de biphenyle a souvent été étudiée car elle peut former, après excitation bi-photonique, un radical cation, un radical anion et un état triplet^{88,89,91}. En outre, les électrons piégés dans le réseau poreux ont été aussi mis en évidence par cette technique, notamment dans le cas de la formation de clusters de Na^+ sous forme de Na_4^{3+} ^{81,91}.

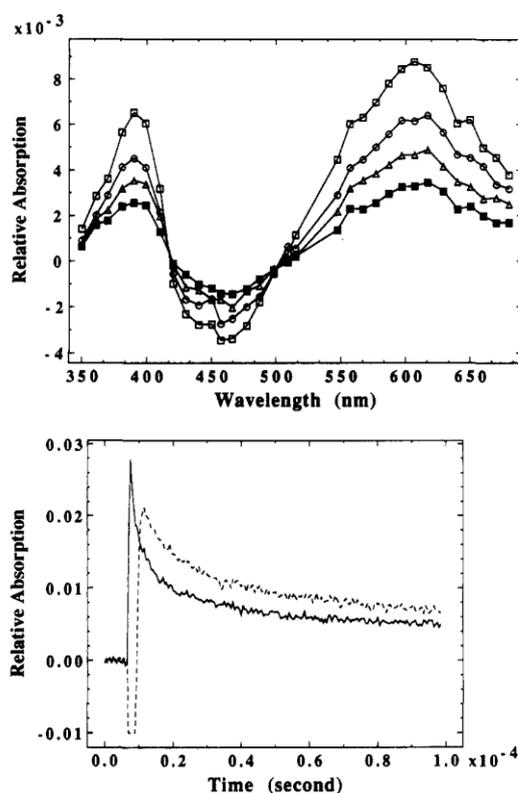


Figure 15 – (En haut) Spectres d'absorption en réflexion diffuse résolus en temps du système $Ru(bpy)_3^{2+}(1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1})/(3,0 \times 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1})MV^{2+}/\text{zéolithe L}$ enregistrés à (\square) 5,0 ; (\circ) 13,5 ; (\triangle) 27,25 et (\blacksquare) 67,25 ms après photo-excitation. (En bas) Déclins d'absorbance enregistrés à (ligne pleine) 400 et (ligne pointillée) 600 nm. Les deux bandes positives correspondent à $MV^{\bullet+}$ et la bande négative à $Ru(bpy)_3^{2+}$ ⁶⁷.

III. 2. SPECTROMETRIE RAMAN DE RESONANCE RESOLUE EN TEMPS

L'utilisation de la spectrométrie Raman de résonance résolue en temps permet d'obtenir des informations supplémentaires d'ordre structural. En effet, les techniques de spectroscopie vibrationnelles nous donnent des renseignements sur les groupements fonctionnels des molécules et leur environnement. Cette technique vient généralement compléter les analyses réalisées par spectroscopie électronique résolue en temps. Elle a notamment été utilisée dans les études réalisées sur le biphenyle incorporé dans des ZSM-5 ou des faujasites en plus de la spectroscopie en réflexion diffuse résolue en temps (Figure 16)^{88,89,91}. La photo-excitation du biphenyle permet la génération du radical cation, du radical anion et de l'état triplet. Les spectres de spectroscopie de réflexion diffuse résolue en temps montrent que les bandes de ces trois espèces se superposent dans les basses longueurs d'onde du spectre ce qui rend leur attribution compliquée. La spectrométrie Raman résolue en temps permet de discriminer ces trois espèces car seuls le radical cation et l'état triplet sont détectés, chacun ayant des bandes bien identifiées. On retrouve également cette technique dans l'étude des transferts de charges entre le complexe de Ru et de méthylviologène⁷¹. Elle permet l'identification du méthylviologène sous forme de radical $MV^{\bullet+}$ et du transfert de charge métal-ligand du complexe de Ru à l'état triplet.

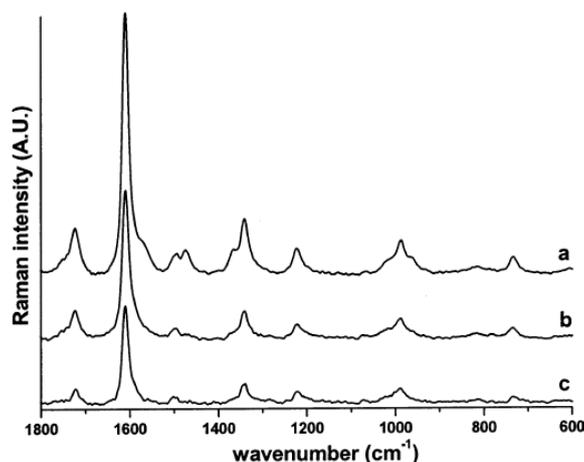


Figure 16 – Spectres Raman de résonance résolus en temps du biphenyle photoexcité incorporé dans $Na_{85}FAU$ enregistré à 370 nm à différents retards pompe-sonde : (a) 50 ns ; (b) 1 μs et (c) 10 μs ⁸⁹.

1. Castagnola, N. & Dutta, P. K. 28-O-02 Artificial photosynthesis using zeolites. in *Studies in Surface Science and Catalysis* vol. 135 174 (Elsevier, 2001).
2. Hureau, M. *et al.* Chemical Control of Photoinduced Charges under Confinement in Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 9092–9105 (2012).
3. Hashimoto, S., Mutoh, T., Fukumura, H. & Masuhara, H. Diffuse reflectance laser photolytic studies of naphthalene, biphenyl and some aromatic hydrocarbons adsorbed in the cavities of faujasitic zeolites. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **92**, 3653 (1996).
4. Yoon, K. Byung. Electron- and charge-transfer reactions within zeolites. *Chemical Reviews* **93**, 321–339 (1993).
5. Lim, H., Choi, S.-E., Cheong, H. & Lee, J. S. Energy transfer in dye molecule-containing zeolite monolayers. *Microporous and Mesoporous Materials* **192**, 89–94 (2014).
6. Ramamurthy, V., Lakshminarasimhan, P., Grey, C. P. & Johnston, L. J. Energy transfer, proton transfer and electron transfer reactions within zeolites. *Chemical Communications* 2411–2424 (1998) doi:10.1039/a803871f.
7. García, H. & Roth, H. D. Generation and Reactions of Organic Radical Cations in Zeolites. *Chemical Reviews* **102**, 3947–4008 (2002).
8. Hureau, M., Moissette, A., Vezin, H., Brémard, C. & Orio, M. Influence of Confinement Effect on Electron Transfers Induced by *t*-Stilbene Sorption in Medium Pore Acidic Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 1812–1825 (2012).
9. Keirstead, A. E., Schepp, N. P. & Cozens, F. L. Influence of the Alkali Metal Cation on the Distance of Electron Migration in Zeolite Y: A Nanosecond Laser Photolysis Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 14247–14252 (2007).
10. Scaiano, J. C. & García, H. Intrazeolite Photochemistry: Toward Supramolecular Control of Molecular Photochemistry. *Accounts of Chemical Research* **32**, 783–793 (1999).
11. Ellison, E. H. & Thomas, J. K. Photoinduced reaction of arene singlets with carbon tetrachloride in zeolite Y. *Microporous and Mesoporous Materials* **49**, 15–24 (2001).

12. Fukuzumi, S., Itoh, A., Ohkubo, K. & Suenobu, T. Size-selective incorporation of donor–acceptor linked dyad cations into zeolite Y and long-lived charge separation. *RSC Advances* **5**, 45582–45585 (2015).
13. Kim, Y., Das, A., Zhang, H. & Dutta, P. K. Zeolite Membrane-Based Artificial Photosynthetic Assembly for Long-Lived Charge Separation. *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 6929–6932 (2005).
14. Hashimoto, S. Zeolite photochemistry: impact of zeolites on photochemistry and feedback from photochemistry to zeolite science. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **4**, 19–49 (2003).
15. Fujitsuka, M., Cho, D. W., Choi, J., Tojo, S. & Majima, T. Detection of Structural Changes upon One-Electron Oxidation and Reduction of Stilbene Derivatives by Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy during Pulse Radiolysis and Theoretical Calculations. *The Journal of Physical Chemistry A* **119**, 6816–6822 (2015).
16. Lakshminarasimhan, P. H. *et al.* Direct and sensitized (energy and electron transfer) geometric isomerization of stilbene within zeolites: a comparison between solution and zeolite as reaction media. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **153**, 41–53 (2002).
17. Ebbesen, T. W. One-way photoisomerization of stilbene cation and anion radicals in solution. *The Journal of Physical Chemistry* **92**, 4581–4583 (1988).
18. Lednev, I. K. *et al.* Photosensitized cis–trans isomerization of stilbene via cation radical mechanism in micellar solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **63**, 201–209 (1992).
19. Álvaro, M., Carbonell, E., Atienzar, P. & García, H. A Novel Concept for Photovoltaic Cells: Clusters of Titanium Dioxide Encapsulated within Zeolites as Photoactive Semiconductors. *ChemPhysChem* **7**, 1996–2002 (2006).
20. Calzaferri, G. *et al.* Designing Dye–Nanochannel Antenna Hybrid Materials for Light Harvesting, Transport and Trapping. *ChemPhysChem* **12**, 580–594 (2011).

21. Calzaferri, G., Li, H. & Brühwiler, D. Dye-Modified Nanochannel Materials for Photoelectronic and Optical Devices. *Chemistry - A European Journal* **14**, 7442–7449 (2008).
22. Calzaferri, G., Huber, S., Maas, H. & Minkowski, C. Host–Guest Antenna Materials. *Angewandte Chemie International Edition* **42**, 3732–3758 (2003).
23. Alarcos, N., Cohen, B., Ziótek, M. & Douhal, A. Photochemistry and Photophysics in Silica-Based Materials: Ultrafast and Single Molecule Spectroscopy Observation. *Chemical Reviews* **117**, 13639–13720 (2017).
24. Dutta, P. K. & Severance, M. Photoelectron Transfer in Zeolite Cages and Its Relevance to Solar Energy Conversion. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2**, 467–476 (2011).
25. Atienzar, P., Valencia, S., Corma, A. & García, H. Titanium-Containing Zeolites and Microporous Molecular Sieves as Photovoltaic Solar Cells. *ChemPhysChem* **8**, 1115–1119 (2007).
26. Legrand, A. *et al.* Electron transfers in a TiO₂-containing MOR zeolite: synthesis of the nanoassemblies and application using a probe chromophore molecule. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 13145–13155 (2014).
27. Seo, G., Kim, J.-H. & Jang, H.-G. Methanol-to-Olefin Conversion over Zeolite Catalysts: Active Intermediates and Deactivation. *Catalysis Surveys from Asia* **17**, 103–118 (2013).
28. Biomorgi, J., Oliveros, E., Coppel, Y., Benoit-Marquié, F. & Maurette, M.-T. Effect of V-UV-radiation on VOCs-saturated zeolites. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **214**, 194–202 (2010).
29. Lobo, R. F. *et al.* Electron Transfers Induced by *t*-Stilbene Sorption in Acidic Aluminum, Gallium, and Boron Beta (BEA) Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 14480–14490 (2012).
30. Marquis, S., Moissette, A., Brémard, C. & Vezin, H. Ionization and protonation of aromatic diamines by sorption in zeolites. *Journal of Molecular Structure* **651–653**, 305–314 (2003).
31. Moissette, A., Luchez, F., Brémard, C., Vezin, H. & Hureau, M. Spontaneous charge separation induced by phenothiazine sorption within acidic HnZSM-5. *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 4286 (2009).

32. Moissette, A., Belhadj, F., Brémard, C. & Vezin, H. Kinetics and characterization of photoinduced long-lived electron–hole pair of p-terphenyl occluded in ZSM-5 zeolites. Effects of aluminium content and extraframework cation. *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 11022 (2009).
33. Moissette, A., Marquis, S., Cornu, D., Vezin, H. & Brémard, C. Long-Lived Spin-Correlated Pairs Generated by Photolysis of Naphthalene Occluded in Non-Brønsted Acidic ZSM-5 Zeolites. *Journal of the American Chemical Society* **127**, 15417–15428 (2005).
34. Marquis, S., Moissette, A., Vezin, H. & Brémard, C. Long-Lived Radical Cation–Electron Pairs Generated by Anthracene Sorption in Non Brønsted Acidic Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 3723–3726 (2005).
35. O'Neill, M. A., Cozens, F. L. & Schepp, N. P. Photogeneration and Migration of Electrons and Holes in Zeolite NaY. *The Journal of Physical Chemistry B* **105**, 12746–12758 (2001).
36. Belhadj, F., Moissette, A., Brémard, C., Hureau, M. & Derriche, Z. Effects of Spatial Constraints and Brønsted Acid Site Locations on *para* -Terphenyl Ionization and Charge Transfer in Zeolites. *ChemPhysChem* **12**, 1378–1388 (2011).
37. Moissette, A., Brémard, C., Hureau, M. & Vezin, H. Slow Interfacial Electron Hole Transfer of a *trans* -Stilbene Radical Cation Photoinduced in a Channel of Nonacidic Aluminum Rich ZSM-5 Zeolite. *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 2310–2317 (2007).
38. Gener, I., Moissette, A. & Brémard, C. Kinetics of electron–hole pair trapping via photoionization of biphenyl occluded in aluminium-rich ZSM-5 zeolites. Effects of extra-framework cations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 3732–3738 (2004).
39. Moissette, A., Hureau, M., Carré, S., Vezin, H. & Col, P. Comparison between Spontaneous and Photoinduced Ionization Mechanisms for p-Quaterphenyl in M-ZSM-5 (M = H⁺, Na⁺) Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 20625–20635 (2013).
40. Marquis, S., Moissette, A., Hureau, M., Vezin, H. & Brémard, C. Spontaneous Charge Separation and Recombination Induced by Tetracene Incorporation in Pores of Acidic H⁺ ZSM-5 Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 17346–17356 (2007).

41. Marcus, R. A. Electron transfer reactions in chemistry theory and experiment. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **438**, 251–259 (1997).
42. Marcus, R. A. & Sutin, N. Electron transfers in chemistry and biology. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Reviews on Bioenergetics* **811**, 265–322 (1985).
43. Deka, R. Lewis acidity and basicity of cation-exchanged zeolites: QM/MM and density functional studies. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **181**, 275–282 (2002).
44. Thomas, K. G., Biju, V., Kamat, P. V., George, M. V. & Guldi, D. M. Dynamics of Photoinduced Electron-Transfer Processes in Fullerene-Based Dyads: Effects of Varying the Donor Strength. *ChemPhysChem* **4**, 1299–1307 (2003).
45. Garcia, N. A. & Kowalczyk, T. Extension of Intramolecular Charge-Transfer State Lifetime by Encapsulation in Porous Frameworks. *The Journal of Physical Chemistry C* **121**, 20673–20679 (2017).
46. Marquis, S., Moissette, A., Vezin, H. & Brémard, C. Spontaneous ionization and electron transfer of polyaromatics by sorption in ZSM-5 zeolites. *Comptes Rendus Chimie* **8**, 419–440 (2005).
47. Mataga, N. & Hirata, Y. Photoinduced Electron Transfer, Electron Photoejection and Related Phenomena in Solutions – Femtosecond ~ Nanosecond Laser Photolysis Studies. in *Advances in Multi-Photon Processes and Spectroscopy* vol. 5 175–276 (WORLD SCIENTIFIC, 1989).
48. Crémoux, T. *et al.* Influence of hierarchization on electron transfers in structured MFI-type zeolites. *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**, 26903–26917 (2018).
49. Crémoux, T. *et al.* Influence of framework Si/Al ratio and topology on electron transfers in zeolites. *Physical Chemistry Chemical Physics* **21**, 14892–14903 (2019).
50. Hureau, M., Moissette, A., Marquis, S., Brémard, C. & Vezin, H. Incorporation and electron transfer of anthracene in pores of ZSM-5 zeolites. Effect of Brønsted acid site density. *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 6299 (2009).

51. Luchez, F., Carré, S., Moissette, A. & Poizat, O. Sorption and spontaneous ionization of phenothiazine within channel type zeolites: Effect of the confinement on the electron transfers. *RSC Advances* **1**, 341 (2011).
52. Vezin, H., Moissette, A. & Brémard, C. Temperature-Dependent Interconversion of an Anthracene Radical Cation/Electron Moiety to an Electron–Hole Pair in the Pores of Al-ZSM-5 Zeolites. *Angewandte Chemie International Edition* **42**, 5587–5591 (2003).
53. Moissette, A., Vezin, H., Gener, I., Patarin, J. & Brémard, C. Electron-Hole Pairs Stabilized in Al-ZSM-5 Zeolites. *Angewandte Chemie* **114**, 1289–1292 (2002).
54. Moissette, A., Marquis, S., Gener, I. & Brémard, C. Sorption of anthracene, phenanthrene and 9,10-dimethylantracene on activated acid HZSM-5 zeolite. Effect of sorbate size on spontaneous ionization yield. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 5690–5696 (2002).
55. Carré, S., Luchez, F., Moissette, A., Poizat, O. & Batonneau-Gener, I. Spontaneous Ionization of N-Alkylphenothiazine Molecules Adsorbed in Channel-Type Zeolites: Effects of Alkyl Chain Length and Confinement on Electron Transfer. *ChemPhysChem* **13**, 504–513 (2012).
56. Otero Areán, C., Turnes Palomino, G., Geobaldo, F. & Zecchina, A. Characterization of Gallosilicate MFI-Type Zeolites by IR Spectroscopy of Adsorbed Probe Molecules. *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 6678–6690 (1996).
57. Lamberti, C. *et al.* EXAFS studies on MFI-type gallosilicate molecular sieves. *Catalysis Letters* **63**, 213–216 (1999).
58. Fild, C., Shantz, D. F., Lobo, R. F. & Koller, H. Cation-induced transformation of boron-coordination in zeolites. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2**, 3091–3098 (2000).
59. Scarano, D. *et al.* Fourier-transform infrared and Raman spectra of pure and Al-, B-, Ti- and Fe-substituted silicalites: stretching-mode region. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **89**, 4123 (1993).
60. Koller, H., Fild, C. & Lobo, R. F. Variable anchoring of boron in zeolite beta. *Microporous and Mesoporous Materials* **79**, 215–224 (2005).

61. Moissette, A., Lobo, R. F., Vezin, H., Al-Majnouni, K. A. & Brémard, C. Long Lived Charge Separated States Induced by *trans* -Stilbene Incorporation in the Pores of Brønsted Acidic HZSM-5 Zeolites: Effect of Gallium on the Spontaneous Ionization Process. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 10280–10290 (2010).
62. Li, Z., Yang, J., Hou, J. G. & Zhu, Q. Inorganic Electrdes. *Chemistry - A European Journal* **10**, 1592–1596 (2004).
63. Wernette, D. P., Ichimura, A. S., Urbin, S. A. & Dye, J. L. Inorganic Electrdes Formed by Alkali Metal Addition to Pure Silica Zeolites. *Chemistry of Materials* **15**, 1441–1448 (2003).
64. Hureau, M., Moissette, A., Gaillard, J. & Brémard, C. Photoinduced electron transfers in zeolites: impact of the aluminum content on the activation energies. *Photochemical & Photobiological Sciences* **11**, 1515 (2012).
65. Hureau, M., Moissette, A., Tzanis, L. & Daou, T. J. Effects of the zeolite particle size on the charge separated states. *Microporous and Mesoporous Materials* **254**, 121–127 (2017).
66. Moissette, A., Hureau, M., Col, P. & Vezin, H. Electron Transfers in Donor–Acceptor Supramolecular Systems: Highlighting the Dual Donor and Acceptor Role of ZSM-5 Zeolite. *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 17372–17385 (2016).
67. Kim, Y. I. & Mallouk, T. E. Dynamic electron-transfer quenching of the tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) MLCT excited state by intrazeolitic methylviologen ions. *The Journal of Physical Chemistry* **96**, 2879–2885 (1992).
68. Coutant, M. A., Sachleben, J. R. & Dutta, P. K. Effect of Rotational Mobility on Photoelectron Transfer: Comparison of Two Zeolite Topologies. *The Journal of Physical Chemistry B* **107**, 11000–11007 (2003).
69. Corma, A., Fornés, V., Galletero, M. S., García, H. & Scaiano, J. C. Evidence for through-framework electron transfer in intrazeolite photochemistry. Case of Ru(bpy)₃²⁺ and methylviologen in novel delaminated ITQ-2 zeolite. *Chemical Communications* 334–335 (2002) doi:10.1039/b110440c.

70. Vitale, M. *et al.* Intrazeolitic Photochemical Charge Separation for Ru(bpy)₃²⁺–Bipyridinium System: Role of the Zeolite Structure. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 2408–2416 (1999).
71. Dutta, P. K. & Turbeville, W. Intrazeolitic photoinduced redox reactions between tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(2+) and methylviologen. *The Journal of Physical Chemistry* **96**, 9410–9416 (1992).
72. Persaud, L. *et al.* Photochemical hydrogen evolution via singlet-state electron-transfer quenching of zinc tetra(N-methyl-4-pyridyl)porphyrin cations in a zeolite L based system. *Journal of the American Chemical Society* **109**, 7309–7314 (1987).
73. Incavo, J. A. & Dutta, P. K. Zeolite host-guest interactions: optical spectroscopic properties of tris(bipyridine)ruthenium(II) in zeolite Y cages. *The Journal of Physical Chemistry* **94**, 3075–3081 (1990).
74. Taira, N., Saitoh, M., Hashimoto, S., Moon, H. R. & Yoon, K. B. Effect of electron-acceptor strength of zeolite on the luminescence decay rate of Ru(bpy)₃²⁺ incorporated within zeolites. *Photochemical & Photobiological Sciences* **5**, 822 (2006).
75. Cosa, G. *et al.* Photocatalytic Activity of a Multicomponent System Assembled within Zeolites: Case of 2,4,6-Triphenylpyrylium or Ruthenium Tris(bipyridyl) Photosensitizers and Titanium Dioxide Relays within Zeolite Y. *The Journal of Physical Chemistry B* **106**, 2460–2467 (2002).
76. Bossart, O., De Cola, L., Welter, S. & Calzaferri, G. Injecting Electronic Excitation Energy into an Artificial Antenna System through an Ru²⁺ Complex. *Chemistry - A European Journal* **10**, 5771–5775 (2004).
77. Stucky, G. D. *et al.* Framework chemistry and structure involving electron transfer and europium in zeolites. *Journal of Molecular Catalysis* **27**, 71–80 (1984).
78. Liu, X., Lu, K.-K. & Thomas, J. K. Photophysical Properties of Pyrene in Zeolites: A Direct Time-Resolved Diffuse Reflectance Study of Pyrene Anion Radicals in Zeolites X and Y. *The Journal of Physical Chemistry* **98**, 7877–7884 (1994).

79. Park, J., Kang, W.-K., Ryoo, R., Jung, K.-H. & Jang, D.-J. A study on the photophysical properties of anthracene in zeolite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **80**, 333–339 (1994).
80. Sarkar, N., Das, K., Nath, D. N. & Bhattacharyya, K. Twisted charge transfer processes of nile red in homogeneous solutions and in faujasite zeolite. *Langmuir* **10**, 326–329 (1994).
81. Brancaloni, L., Brousmiche, D., Rao, V. J., Johnston, L. J. & Ramamurthy, V. Photoinduced Electron Transfer Reactions within Zeolites: Detection of Radical Cations and Dimerization of Arylalkenes¹. *Journal of the American Chemical Society* **120**, 4926–4933 (1998).
82. Marquis, S., Ferrer, B., Alvaro, M., García, H. & Roth, H. D. Photoinduced Electron Transfer in Ionic Liquids: Use of 2,4,6-Triphenylthiapyrylium as a Photosensitizer Probe. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 14956–14960 (2006).
83. di Nunzio, M., Perenlei, G. & Douhal, A. Confinement Effect of Micro- and Mesoporous Materials on the Spectroscopy and Dynamics of a Stilbene Derivative Dye. *International Journal of Molecular Sciences* **20**, 1316 (2019).
84. Martinez-Haya, R. *et al.* Photocatalytic degradation of phenolic pollutants using N-methylquinolinium and 9-mesityl-10-methylacridinium salts. *Catalysis Today* **328**, 243–251 (2019).
85. Fron, E. *et al.* Structural and Photophysical Characterization of Ag Clusters in LTA Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C* **123**, 10630–10638 (2019).
86. Yoon, K. B., Hubig, S. M. & Kochi, J. K. Charge-Transfer Excitation of Electron Donor-Acceptor Complexes in Zeolite Matrixes: Direct Observation of Radical ion Pairs from Picoseconds to Milliseconds by Diffuse-Reflectance Laser Flash Photolysis. *The Journal of Physical Chemistry* **98**, 3865–3871 (1994).
87. Liu, X., Zhang, G. & Thomas, J. K. Spectroscopic Studies of Electron and Hole Trapping in Zeolites: Formation of Hydrated Electrons and Hydroxyl Radicals. *The Journal of Physical Chemistry B* **101**, 2182–2194 (1997).

88. Gener, I., Buntinx, G. & Brémard, C. Photoionization and Electron Transfer of Biphenyl within the Channels of Al-ZSM-5 Zeolites. *Angewandte Chemie International Edition* **38**, 1819–1822 (1999).
89. Gener, I., Buntinx, G., Moissette, A. & Brémard, C. Photochemistry of Biphenyl Occluded within X Faujasite Type Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry B* **106**, 10322–10329 (2002).
90. Tachikawa, T., Tojo, S., Fujitsuka, M. & Majima, T. Formation of the Dimer Radical Cation of Aromatic Sulfide on the TiO₂ Surface during Photocatalytic Reactions. *Langmuir* **20**, 4327–4329 (2004).
91. Batonneau-Gener, I., Moissette, A., Brémard, C. & Buntinx, G. Time resolved resonance Raman, transient diffuse reflectance and kinetic studies of species generated by UV laser photolysis of biphenyl occluded within dehydrated Y-faujasite zeolites. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **195**, 156–166 (2008).

CHAPITRE 2

MATERIAUX ET METHODES

TABLE DES MATIERES

I. Matériaux étudiés	51
I. 1. Les zéolithes	51
I. 1. A. Généralités	51
I. 1. B. Les zéolithes de type MFI	52
I. 1. C. Cations compensateurs de charges et échange cationique	58
I. 1. D. Caractérisation de la ZSM-5 anhydre	58
I. 2. Les produits d'insertion	61
I. 2. A. Une molécule donneuse d'électrons, le <i>trans</i> -Stilbène	62
I. 2. B. Les molécules acceptrices d'électrons, le 9,10-dicyanoanthracène et le 1,4-dicyanobenzène.....	62
I. 3. Préparation des échantillons.....	63
I. 3. A. Déshydratation des zéolithes.....	63
I. 3. B. Adsorption des molécules aromatiques.....	64
I. 3. C. Cellule d'analyse.....	65
I. 3. D. Préparation des échantillons sous forme de pastilles	65
II. Techniques d'analyses.....	66
II. 1. Absorption électronique UV-vis par réflexion diffuse	66
II. 1. A. Régime stationnaire	66
II. 1. B. Absorption transitoire nanoseconde par réflexion diffuse	68
II. 2. Spectroscopie électronique de fluorescence	73
II. 2. A. Spectroscopie de Fluorescence stationnaire	73
II. 2. B. Spectroscopie de fluorescence résolue en temps par la technique de Comptage de photons uniques en corrélation temporelle (TCSPC).....	74
II. 3. Spectroscopie vibrationnelle	77
II. 3. A. Spectroscopie infrarouge et Raman stationnaire	77
II. 3. B. Spectroscopie d'absorption infrarouge femtoseconde.....	77

I. MATERIAUX ETUDIES

I. 1. LES ZEOLITHES

I. 1. A. GENERALITES

Les zéolithes sont des minéraux poreux appartenant à la famille des aluminosilicates hydratés et dont le nom provient du grec *zeô-lithos* qui signifie « pierre qui bout ». Ce type de matériau a été découvert en 1756 par Alex Frederik Cronstedt qui les baptise ainsi car ces minéraux semblent bouillir sous la flamme d'un chalumeau¹⁻³. Nous comptons à ce jour une cinquantaine de zéolithes existant à l'état naturel, et 248 zéolithes de synthèse.

Les cristaux de zéolithes ont une structure tridimensionnelle constituée de tétraèdres de SiO_4^{4-} ou AlO_4^{5-} reliés entre eux par des ponts oxo (Figure 1)⁴. Cet arrangement aboutit à la formation de cages et/ou de canaux dans lesquels il est possible d'adsorber des atomes ou de petites molécules. La présence d'atomes d'aluminium, Al(III) , induit un excès de charge négative qui doit être compensée par des cations. De manière générale, ces cations compensateurs de charges appartiennent aux familles des alcalins, alcalino-terreux ou encore aux métaux de transition^{2,3,5}. Le nombre d'atomes d'aluminium va donc déterminer le nombre de cations compensateurs et ainsi influencer d'une part sur la polarité de la surface interne de nos zéolithes et d'autre part sur la stabilité chimique et thermique de ces matériaux.

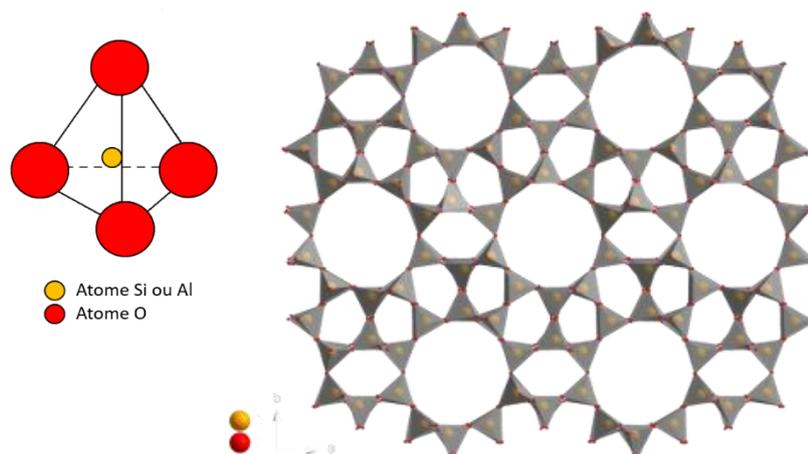


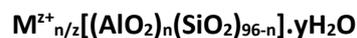
Figure 1 – En haut à gauche : tétraèdre de TO_4 ($\text{T} = \text{Si}$ ou Al), élément de base constituant la structure poreuse des zéolithes. A droite : exemple d'une structure zéolithique de type MFI.

Ces aluminosilicates peuvent avoir un rapport Si/Al compris en 1 et l'infini. Ce taux va dépendre de la nature et donc de la structure de la zéolithe. Les atomes d'aluminium et de silicium possédant un rayon ionique pratiquement similaire, cela permet une substitution isomorphe des deux atomes.

I. 1. B. LES ZEOLITHES DE TYPE MFI

Pour notre étude, nous avons sélectionné les zéolithes de type MFI (Mobil Five) qui existent sous différentes formes. Nous avons retenu la ZSM-5 (Zeolite Sacony Mobil n°5) et la Silicalite-1 qui possèdent une structure identique. La Silicalite-1 est une zéolithe purement silicique alors que la ZSM-5 peut avoir des rapports Si/Al très variés.

Une ZSM-5 aura ainsi pour formule générale :



Avec : $[\]$: composition de la structure aluminosilicatée caractérisée par le rapport Si/Al.

M^{z+} : cation compensateur de charge z.

y : nombre de molécules d'eau adsorbée.

I. 1. B. a. SYNTHÈSE

La synthèse de la ZSM-5 est réalisée par voie hydrothermale généralement à l'aide d'un agent structurant organique appelé agent directeur de structure. L'utilisation de cet agent permet d'obtenir des cristaux de ZSM-5 purs. Sans cet agent, la synthèse peut aboutir à la formation d'impuretés, d'autres types minéraux comme le quartz⁶. L'ion tétrapropylammonium est un agent organique très utilisé pour la synthèse des ZSM-5⁷⁻⁹. En milieu alcalin, il permet la synthèse de cristaux de zéolithes $Na_n(TPAOH)_4ZSM-5$. L'élimination de l'agent organique structurant se fait par calcination de la zéolithe brute de synthèse pour finalement obtenir le matériau poreux Na_nZSM-5 . Mise en solution d'ions ammonium, la zéolithe subit un échange cationique lors duquel les ions Na^+ sont remplacés par les ions NH_4^+ . Pour un échange total des ions NH_4^+ par les ions Na^+ il est parfois nécessaire d'effectuer plusieurs échanges. Ceci aboutit à la formation de la zéolithe $(NH_4)_nZSM-5$ qui une fois calcinée donne la zéolithe acide H_nZSM-5 .

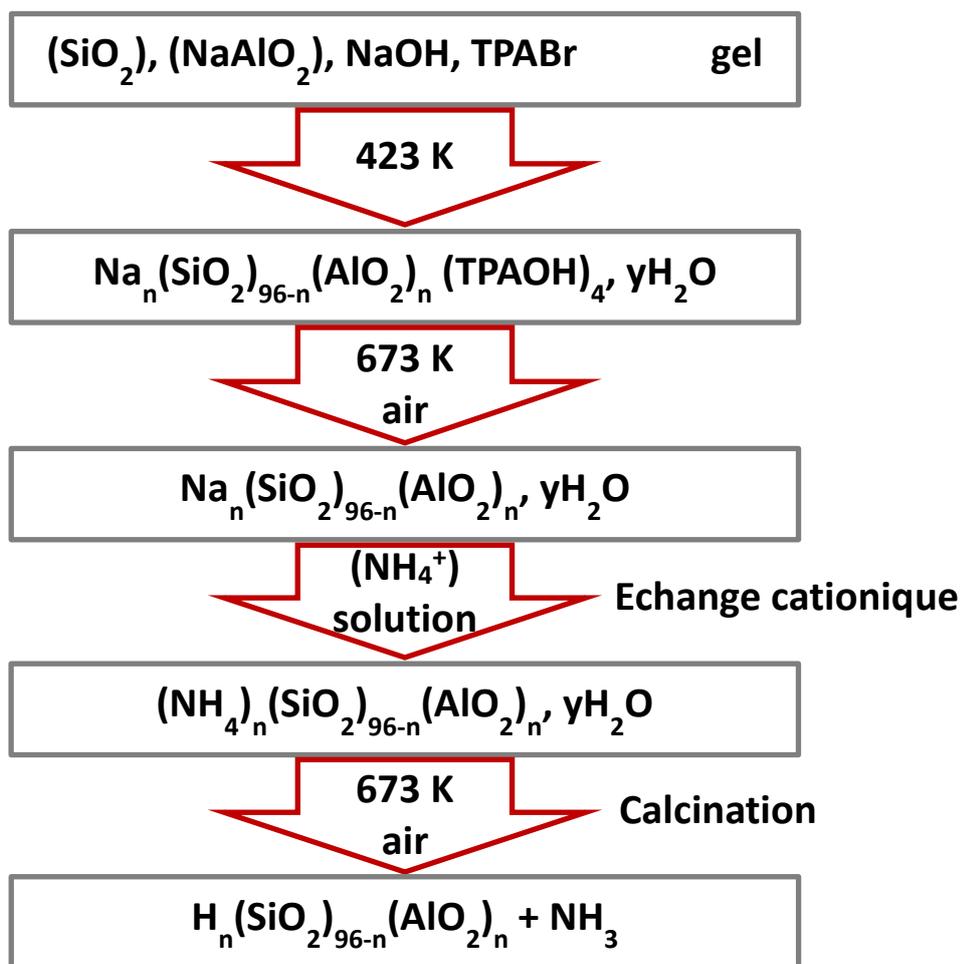


Figure 2 – Protocole expérimental de la synthèse hydrothermale en milieu alcalin et du traitement thermique de la zéolithe $\text{H}_n\text{ZSM-5}$. Le template utilisé est le TPABr.

Une seconde voie de synthèse peut être utilisée pour former ces zéolithes. Elle est cette fois ci réalisée en milieu fluoré et permet d’obtenir des cristaux ayant un rapport Si/Al compris entre ~ 30 et ∞ – un rapport inférieur à 30 peut être également obtenu. Les différents traitements thermiques nécessaires à la synthèse peuvent cependant conduire à une désalumination du réseau et à la formation de composés d’aluminium extra réseau de type Al^{3+} (AlO^+ , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlO}(\text{OH})$, $\text{Al}_2\text{O}_3\dots$).

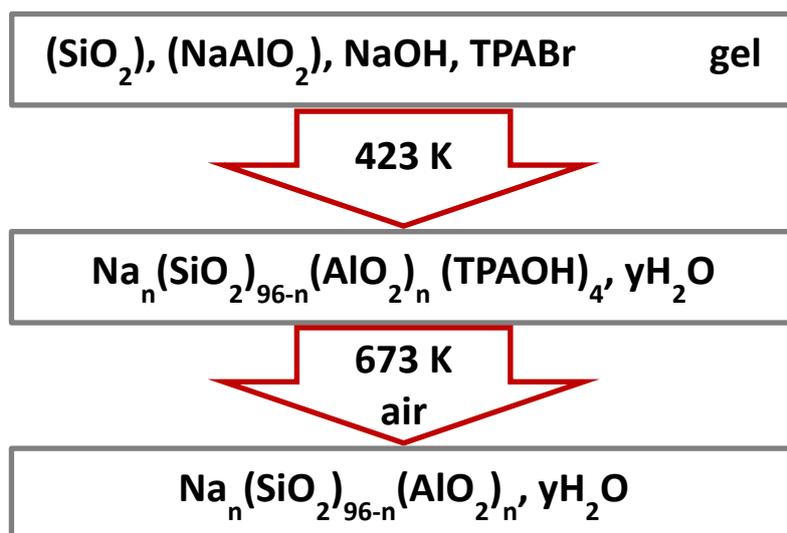


Figure 3 – Protocole expérimental de la synthèse hydrothermale en milieu fluoré et du traitement thermique de la zéolithe $\text{H}_n\text{ZSM-5}$. Le template utilisé est le TPABr.

L'élimination de l'agent structurant et la déshydratation par calcination des zéolithes brutes de synthèse conduisent à l'obtention de matériaux poreux sans destruction de la structure aluminosilicatée et n'affectent que très peu la morphologie de la zéolithe^{6,10,11}.

1. 1. B. b. MORPHOLOGIE DES CRISTAUX DE ZSM-5

Les zéolithes synthétisées à l'aide d'un agent structurant, les $(\text{NH}_4)_n(\text{SiO}_2)_{96-n}(\text{AlO}_2)_n\text{F}_{4-n}$, se présentent sous forme de cristaux de quelques micromètres pouvant avoir des morphologies différentes en fonction des conditions de la synthèse utilisée¹².

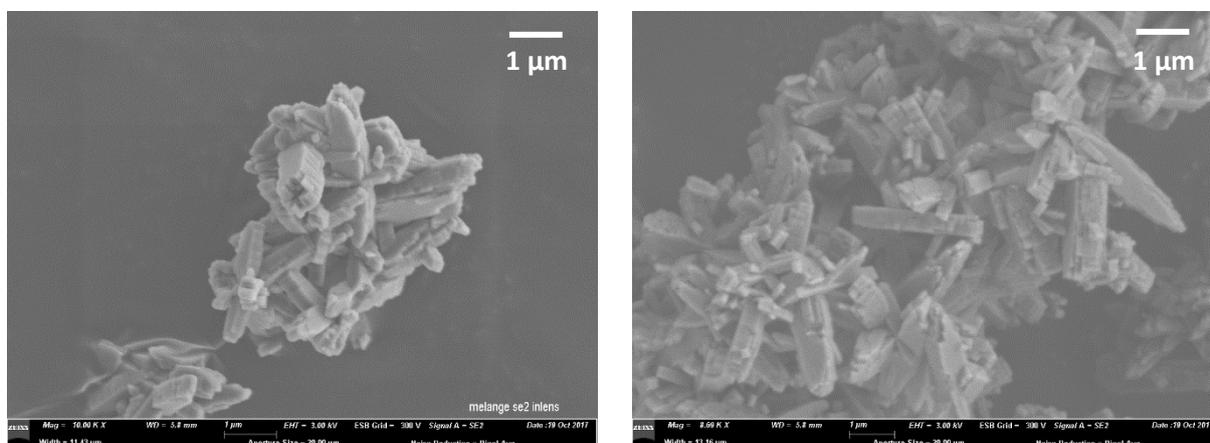


Figure 4 – Images de cristaux de NaZSM-5 obtenues par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

Les deux modes de synthèse décrits ci-dessus aboutissent à la formation de cristaux de zéolithes similaires. Des fissures peuvent cependant se former à cause des traitements pyrolytiques et oxydants¹⁰.

I. 1. B. c. STRUCTURE ET POROSITE

Le réseau poreux des ZSM-5 est constitué de deux types de canaux interconnectés (Figure 7) constitués d'une série de cycles contenant 10 tétraèdres :

- **Les canaux droits** : canaux quasi circulaires parallèles à la direction [010] de dimensions $0,53 \times 0,56 \text{ nm}^2$ considérant un rayon de Van der Waals de l'atome d'oxygène de $0,135 \text{ nm}$.

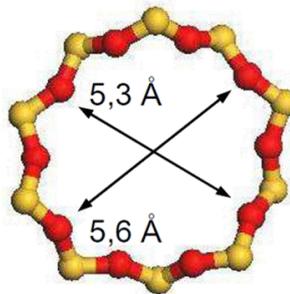


Figure 5 – Cycle de 10 tétraèdres selon l'axe [010] constituant les canaux droits.

- **Les canaux sinusoïdaux** : canaux elliptiques perpendiculaires aux canaux droits et donc parallèles à la direction [100] de dimensions $0,51 \times 0,55 \text{ nm}^2$.

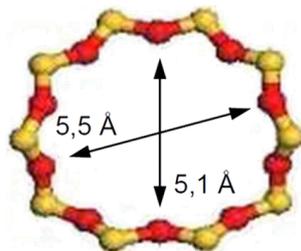


Figure 6 – Cycle de 10 tétraèdres selon l'axe [100] constituant les canaux sinusoïdaux.

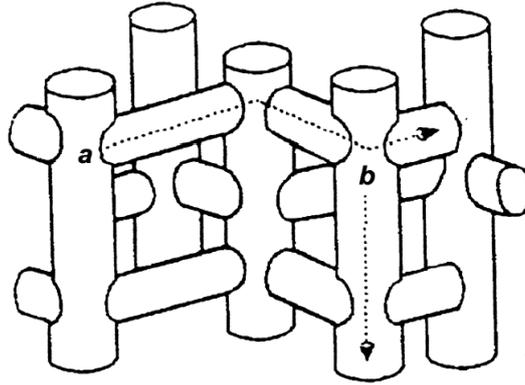


Figure 7 – Schéma représentant le réseau poreux des zéolithes ZSM-5 avec les canaux sinusoïdaux parallèles à la direction a ($[100]$) et les canaux droits parallèles à la direction b ($[010]$).

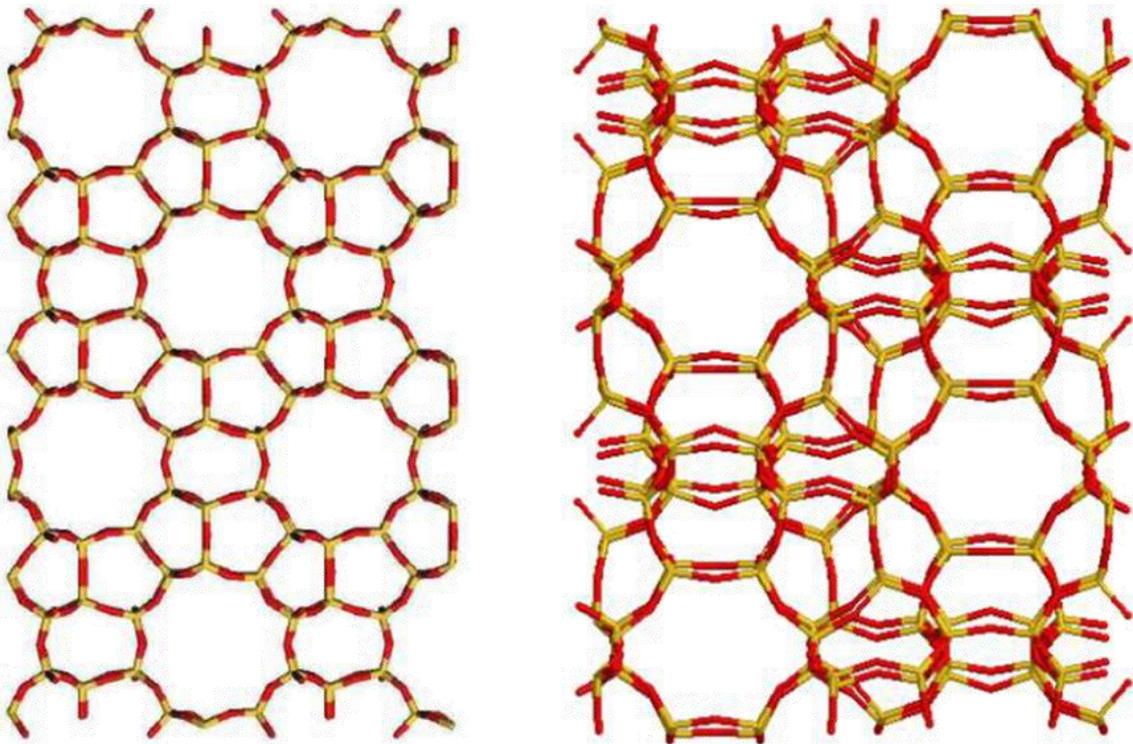


Figure 8 – Porosité du réseau de la ZSM-5 selon les directions (à gauche) $[010]$ et (à droite) $[100]$.

La densité structurale des MFI est d'environ 17,9 atomes tétraédriques pour 1000 Å. Elle est en lien avec la porosité mais n'apporte aucune information sur la taille d'ouverture des canaux.

La maille cristallographique de la silicalite-1 (MFI purement silicique) est de géométrie orthorhombique¹³ ou monoclinique¹⁴. En dessous de 340 K, la maille élémentaire est monoclinique et de symétrie $P2_1/n.1.1$; au-dessus de 340 K la maille devient orthorhombique et de symétrie $Pnma$ ¹⁴.

Dans le cas de la ZSM-5, les caractéristiques structurales de ces deux types de mailles sont reportées dans le Tableau 1.

Tableau 1 – Caractéristiques structurales de la zéolithe ZSM-5

Zéolithe	Maille	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)	Rapport Si/Al	Température (K)
ZSM-5	Monoclinique	P2 ₁ /n.1.1 C _{2h}	a=20,107 b=19,879 c=13,369 α=90,67°	>70	ambiante
ZSM-5	Orthorhombique	Pnma D _{2h}	a=20,078 b=19,894 c=13,372	>70	≈ 340

I. 1. B. d. ORIGINE DES ZEOLITHES UTILISEES

Les ZSM-5 (≈ 2 μm) de composition (M^{z+}_{n/z}[(AlO₂)_n(SiO₂)_{96-n}].yH₂O) que nous avons utilisées pour notre étude sont pour partie de fabrication industrielle et ont été synthétisées à l'aide d'un agent structurant en milieu alcalin et calcinées par AISipenta Zeolithe GmbH Schwandorf (Allemagne). Elles sont caractérisées par un rapport Si/Al de 13,5 (n =6,6) et M⁺= H⁺ et Na⁺. Dans la suite de ce manuscrit elles seront notées M_nZSM-5.

Nous avons également utilisé des zéolithes non industrielles synthétisées selon le même protocole à l'IS2M (Institut des Sciences et Matériaux de Mulhouse). Ces zéolithes ont été notamment caractérisées à l'IC2MP (Institut de Chimie des Milieux et des Matériaux de Poitiers) et les résultats sont présentés spécifiquement dans le chapitre 3 lors de l'étude de la réactivité dans ces matériaux. Ces zéolithes présentent un rapport Si/Al ≈ 20 et des tailles de cristaux de 15/1,5/0,1 μm.

La cristallinité du matériau a été contrôlée par diffraction rayons X et la composition chimique par fluorescence X. Les résultats sont bien en accord avec les formules annoncées avec cependant une faible teneur en aluminium (~7% de la teneur totale en Al) extra-réseau déterminée par RMN du solide ²⁷Al.

Les silicalite-1 ont été quant à elles, synthétisées en milieu fluoré en utilisant le bromure de tétrapropylammonium ($(C_3H_7)_4NBr$) comme agent directeur de structure, par l'équipe « Matériaux à porosité contrôlée » de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M).

Enfin, nous avons également utilisé des zéolithes ZSM-5 de morphologies nanoéponges et nanofeuillets synthétisées par l'IS2M et dont le protocole de synthèse sera décrit spécifiquement dans le chapitre 3.

I. 1. C. CATIONS COMPENSATEURS DE CHARGES ET ECHANGE CATIONIQUE

La présence d'atomes d'aluminium (III) dans la structure poreuse aluminosilicatée entraîne un déficit de charge positive qui doit être contrebalancé par des cations compensateurs. A l'issue de la synthèse hydrothermale des ZSM-5 et après calcination des agents structurants organiques, les cations compensateurs peuvent se trouver sous forme d'ions sodium Na^+ ou de protons H^+ . Pour pouvoir tester l'influence de ces cations compensateurs sur la formation d'espèces transitoires telles que des radicaux cations ou anions, nous avons voulu travailler avec un échantillon supplémentaire, la $Cs_{6,6}ZSM-5$ que nous avons pu obtenir par échange cationique à partir de la $Na_{6,6}ZSM-5$. Pour cela, nous avons broyé environ 5 g de $Na_{6,6}ZSM-5$ que nous avons mis en solution aqueuse de chlorure de césium ($CsCl$, 1 M). L'ensemble est placé sous agitation magnétique pendant 24h à température ambiante. Pour récupérer la zéolithe, la solution est versée sur plaque filtrante puis lavée trois fois avec de l'eau millipore pour éliminer le maximum d'ions chlorure. La plaque supportant la zéolithe est ensuite placée à l'étuve à 50 °C pour environ 12h. La procédure est répétée deux fois en remplaçant à chaque fois la solution de $CsCl$ par une nouvelle afin d'assurer un échange complet des cations compensateurs de charges.

I. 1. D. CARACTERISATION DE LA ZSM-5 ANHYDRE

I. 1. D. a. ABSORPTION ELECTRONIQUE UV-VIS PAR REFLEXION DIFFUSE

Les ZSM-5 étudiées présentent une large bande d'absorption dans le domaine de l'UV. La position, la forme et l'intensité de cette bande dépendent du type de zéolithe, du rapport Si/Al mais aussi de la nature du cation compensateur de charge (Figure 9).

L'objectif de nos études étant de caractériser les espèces adsorbées au sein du réseau poreux, les spectres de nos échantillons seront tous enregistrés en prenant comme référence la zéolithe calcinée

et déshydratée de même nature que celle utilisée pour préparer l'échantillon. Ainsi, seules les contributions des molécules et radicaux présents dans la zéolithe seront observées.

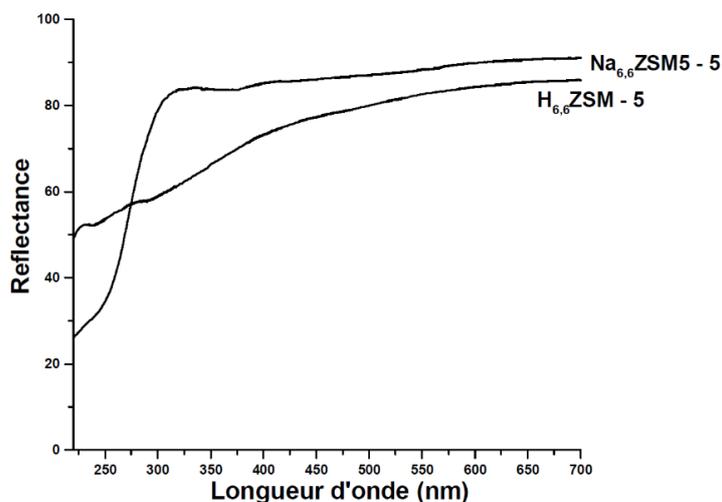


Figure 9 – Spectre d'absorption UV-vis par réflexion diffuse de ZSM-5 après calcination.

I. 1. D. b. ABSORPTION INFRAROUGE

La structure aluminosilicatée des ZSM-5 se caractérise par des bandes d'absorption IR intenses vers 1100 cm^{-1} . D'autres bandes, caractéristiques des modes de translation des cations métalliques extra réseau, conduisent à de très faibles bandes à basse fréquence. La spectroscopie d'absorption IR peut permettre la caractérisation des sites acides de Brønsted et de Lewis. La déshydratation de pastilles de zéolithe HZSM-5 à 773 K sous vide conduit à l'obtention de spectres caractérisant les différents types de groupements -OH de la structure (Figure 10).

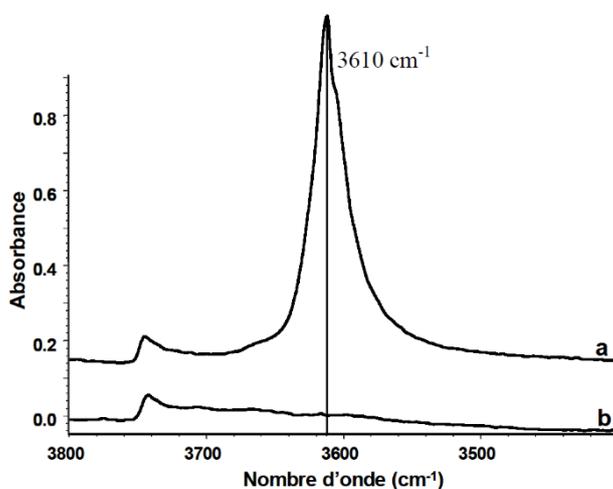


Figure 10 – Spectre d'absorption IR de la HZSM-5 après : a) déshydratation sous vide à 773 K , b) adsorption et évacuation de la pyridine à 400 K .

Le mode à 3737 cm^{-1} est ainsi attribué au mode d'élongation $\nu(\text{OH})$ des groupements silanols présents au niveau des défauts de structure et des silanols terminaux. Le mode à 3610 cm^{-1} est attribué à une élongation $-\text{OH}$ dans l'entité Si-OH-Al dans la zéolithe HZSM-5. Aucune bande n'est observée à 3525 cm^{-1} , zone caractéristique des aluminium extra réseau.

Il est à noter que l'adsorption de la pyridine est une technique permettant de caractériser l'acidité de Brønsted Si-OH-Al par la formation de l'ion pyridinium. Cela provoque la disparition des modes $\nu(\text{OH})$ à 3610 cm^{-1} (Figure 10, b). Le mode de vibration relatif à l'ion pyridinium est observé à 1550 cm^{-1} (Figure 11).

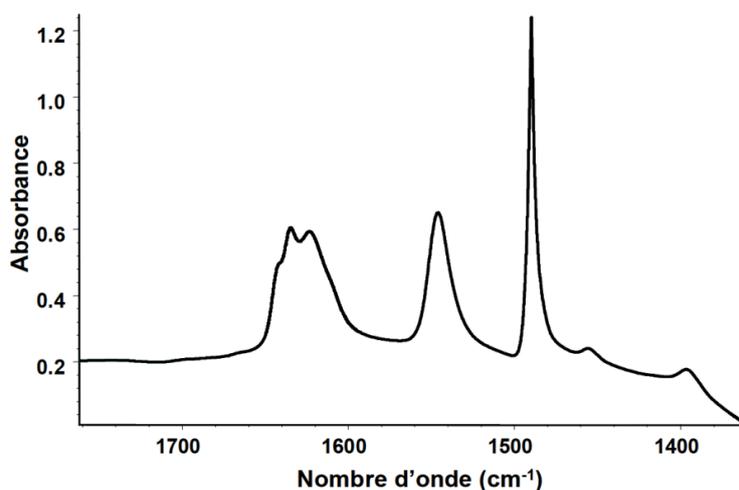


Figure 11 – Spectre d'absorption IR de la HZSM-5 après adsorption de la pyridine et évacuation à 400 K.

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 Lewis¹⁵. L'intensité de ces bandes est très faible (Figure 11) pour la HZSM-5 et révèle la présence d'une très faible proportion de sites acides de Lewis par rapport au nombre de sites acides de Brønsted.

I. 1. D. c. DIFFUSION RAMAN

Les premiers spectres Raman significatifs de zéolithes déshydratées ont été publiés en 1992¹⁶. Avant cette date, des émissions de fluorescence parasites intenses masquaient souvent la diffusion Raman. Ces luminescences ne sont pas intrinsèques aux zéolithes mais proviennent généralement d'impuretés

organiques présentes dans le volume poreux. Des calcinations poussées ainsi que 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 IR (1064 nm) et dans l'UV (370 nm). Les spectres Raman des zéolithes sont très peu intenses et présentent des sections efficaces de diffusion Raman bien inférieures à celles de molécules organiques susceptibles de s'adsorber dans les pores. Cette particularité fait de la diffusion Raman une technique particulièrement adaptée à l'étude des molécules organiques adsorbées dans le volume poreux des zéolithes.

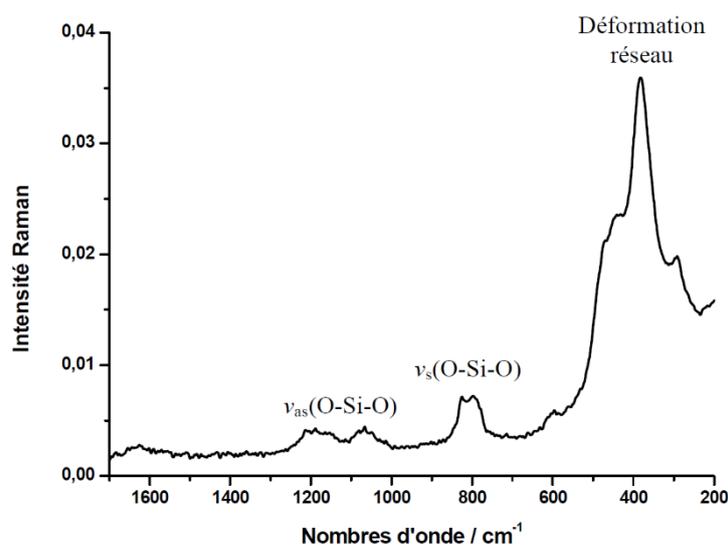


Figure 12 – Spectres FT Raman ($\lambda = 1064$ nm) de la NaZSM-5 calcinée à 773 K.

I. 2. LES PRODUITS D'INSERTION

Les produits sélectionnés pour cette étude sont des molécules organiques dont les caractéristiques structurales doivent permettre leur adsorption au sein de la structure poreuse du matériau hôte et dont les propriétés électroniques doivent correspondre au but de notre étude : la compréhension des mécanismes de transferts de charges pour la formation de radicaux cations et anions adsorbés au sein de matériaux poreux. Nous avons donc sélectionné deux types de molécules ayant d'un côté des propriétés donneuses d'électrons pour la formation de radicaux cations et de l'autre, des propriétés acceptrices d'électrons pour la formation de radicaux anions.

I. 2. A. UNE MOLECULE DONNEUSE D'ELECTRONS, LE *TRANS*-STILBENE

Le *trans*-Stilbène (*t*-St) appartient à la famille des diphényl-polyènes (DPP) constitués de deux cycles aromatiques connectés par une chaîne polyénique formant ainsi un système conjugué (Figure 13).

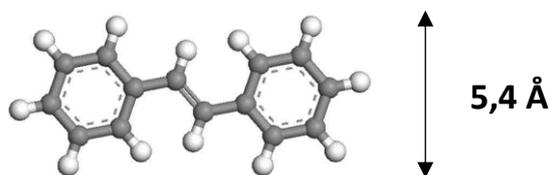


Figure 13 – Molécule de *trans*-Stilbène.

Cette molécule a été sélectionnée car sa morphologie (0,54 nm de largeur^{2,3}) lui permet de pénétrer et de diffuser le long des canaux de la zéolithe ZSM-5. De plus, son potentiel d'ionisation étant égal à 7,8 eV^{2,3}, le *t*-St peut s'ioniser de manière spontanée lorsqu'il est confiné^{2,17}.

Le *t*-St est une molécule qui a été largement étudiée au laboratoire et les mécanismes aboutissant à la formation de son radical cation (*t*-St^{•+}, 1,52 V vs. ECS^{2,3}) sont bien connus¹⁷⁻²² et décrits dans le chapitre 1.

I. 2. B. LES MOLECULES ACCEPTRICES D'ELECTRONS, LE 9,10-DICYANOANTHRACENE ET LE 1,4-DICYANOBENZENE

Ces molécules ont été sélectionnées car elles sont connues pour être d'excellents accepteurs d'électrons^{5,23-34}. Elles sont souvent utilisées dans la littérature pour former des radicaux anions notamment en solution^{30,35-40}. Le 9,10-dicyanoanthracène (DCA) est une molécule d'anthracène sur laquelle le cycle aromatique central porte deux groupements nitrile en para l'un par rapport à l'autre (Figure 14).

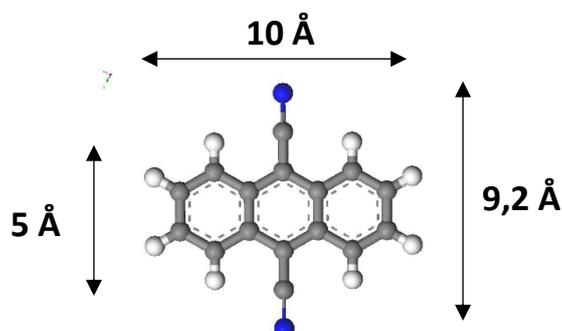


Figure 14 – Molécule de 9,10-dicyanoanthracène (DCA).

Cette molécule peut pénétrer partiellement dans les canaux de nos ZSM-5. Elle peut en effet s'adsorber en bouche de pore ou en surface des zéolithes.

Le 1,4-dicyanobenzène (DCB) porte également deux groupements nitrile en para (Figure 15). Il peut pénétrer et diffuser le long des canaux de la ZSM-5.

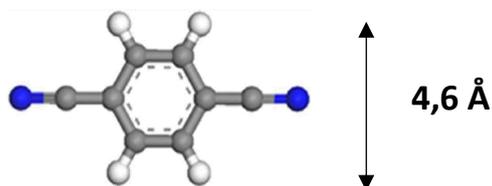


Figure 15 – Molécule de 1,4-dicyanobenzène (DCB).

La formation du radical anion du DCB a déjà été mise en évidence en solution^{30,40} mais également dans des milieux poreux de type zéolithes^{31,33,34}.

I. 3. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les zéolithes sont, dans un premier temps, finement broyées dans un mortier. Cela sert à augmenter la surface de contact offerte à l'adsorbat et ainsi optimiser l'adsorption des molécules d'intérêt.

I. 3. A. DESHYDRATATION DES ZEOLITHES

Les ZSM-5 utilisées dans ce travail sont hydrophiles. Il est donc nécessaire d'éliminer les molécules d'eau avant toute utilisation de la zéolithe comme adsorbant. Pour cela, une masse de zéolithe hydratée est pesée afin d'obtenir 1 g de zéolithe sèche après déshydratation. Cette zéolithe sous forme de poudre est placée dans un réacteur tubulaire en silice (Figure 17, A), lui-même placé dans un four dont la température est augmentée progressivement jusqu'à atteindre 773 K. Le programme de montée en température est représenté Figure 16. Ce traitement permet de déshydrater les zéolithes mais également d'éliminer toute trace de résidus organiques qui pourrait interagir avec nos molécules. Toute cette étape est réalisée sous argon sec (Ar).

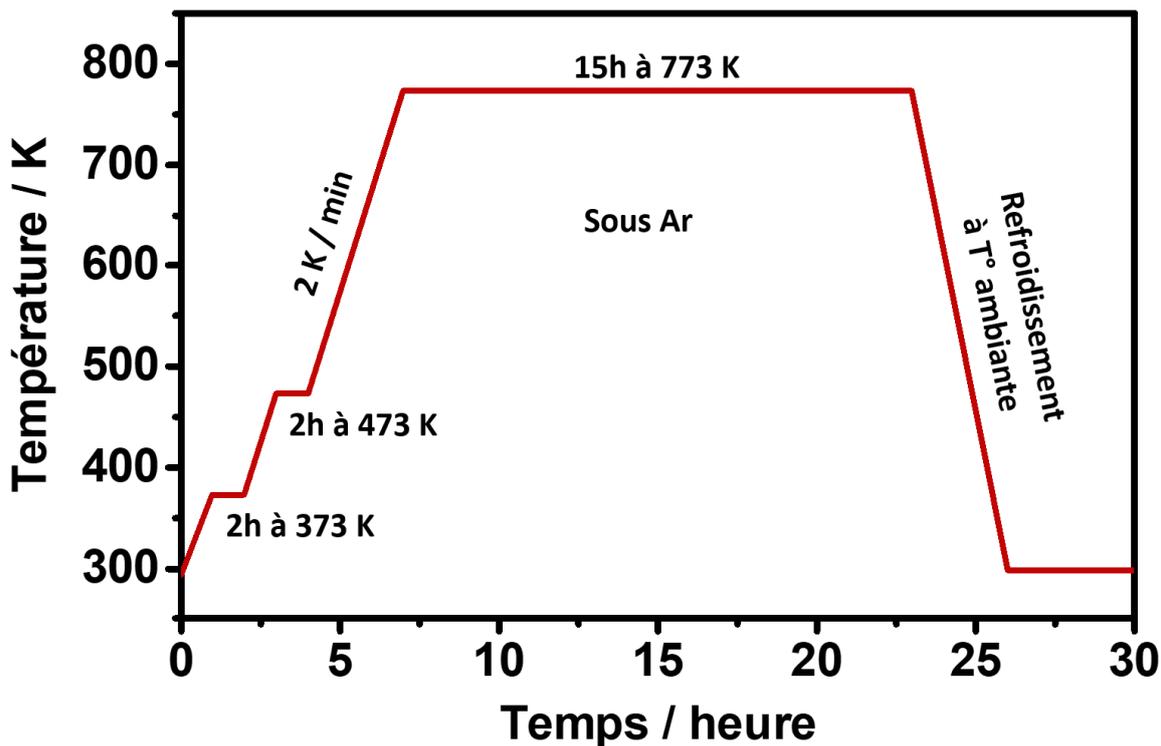


Figure 16 – Programme de montée en température du traitement thermique des MZSM-5.

I. 3. B. ADSORPTION DES MOLECULES AROMATIQUES

Le réacteur tubulaire est maintenu sous Ar pour éviter toute contamination par l'air. Un second réacteur (Figure 17, B) est utilisé pour l'adsorption des molécules organiques. Avant toute utilisation, le second réacteur est placé sous vide puis sous Ar plusieurs fois puis finalement maintenu sous Ar. Le transfert de la zéolithe déshydratée d'un réacteur à un autre peut ainsi se faire sans contact avec l'air. Une masse d'adsorbat est ensuite calculée afin d'obtenir une ou une demie molécule par maille élémentaire. Cette masse est introduite dans le compartiment de la zéolithe et le tout est homogénéisé par mélange mécanique. Le réacteur est ensuite refermé et va subir des échanges vide/Ar pour poursuivre l'agitation et l'homogénéisation sans contamination par l'air.

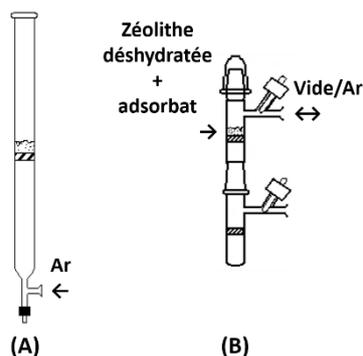


Figure 17 – Schéma des réacteurs utilisés pour (A) le traitement thermique et (B) l'adsorption des molécules organiques dans les ZSM-5.

Les molécules organiques, une fois en contact avec la zéolithe, vont s'adsorber progressivement par sublimation durant plusieurs semaines ou mois.

I. 3. C. CELLULE D'ANALYSE

Une fois le mélange bien homogénéisé et conservé sous Ar, il est transféré dans une cellule en quartz « Suprasil » (Figure 18), elle aussi sous argon, hermétiquement fermée. La cellule est ensuite stockée à l'abri de la lumière dans une étuve à 50 °C. Les analyses UV-vis stationnaires et en temps résolu ont pu être réalisées directement sur cette cellule.



Figure 18 – Photo d'une cellule d'analyse UV-vis.

I. 3. D. PREPARATION DES ECHANTILLONS SOUS FORME DE PASTILLES

Pour certaines analyses, il était impossible de travailler avec les cellules UV-vis présentées ci-dessus. Il a donc fallu réaliser des pastilles contenant les molécules à étudier. Qu'elles soient adsorbées dans des zéolithes ou pures, nous avons cherché à conserver des proportions de molécules équivalentes dans les deux cas, soit 1% de la masse totale de la pastille. Pour disperser nos échantillons, nous avons utilisé du KBr.

II. TECHNIQUES D'ANALYSES

II. 1. ABSORPTION ELECTRONIQUE UV-VIS PAR REFLEXION DIFFUSE

II. 1. A. REGIME STATIONNAIRE

La spectroscopie d'absorption UV-vis permet d'étudier les transitions électroniques de type $S_n \leftarrow S_0$ des espèces présentes dans nos échantillons. Dans notre étude, l'utilisation de la réflexion diffuse est nécessaire à cause de la nature pulvérulente des échantillons. La lumière diffusée dans toutes les directions de l'espace par une poudre résulte de la contribution de deux phénomènes : **La réflexion spéculaire** à la surface des cristaux qui donne lieu à une réflexion dans toutes les directions de l'espace en raison l'orientation aléatoire des grains dans la poudre.

- **La réfraction et la diffusion-diffraction de la lumière par les cristaux** : le faisceau incident pénètre dans l'échantillon, se réfléchit plusieurs fois à l'intérieur de celui-ci avant de ressortir. La lumière est ainsi diffusée dans toutes les directions de l'espace.

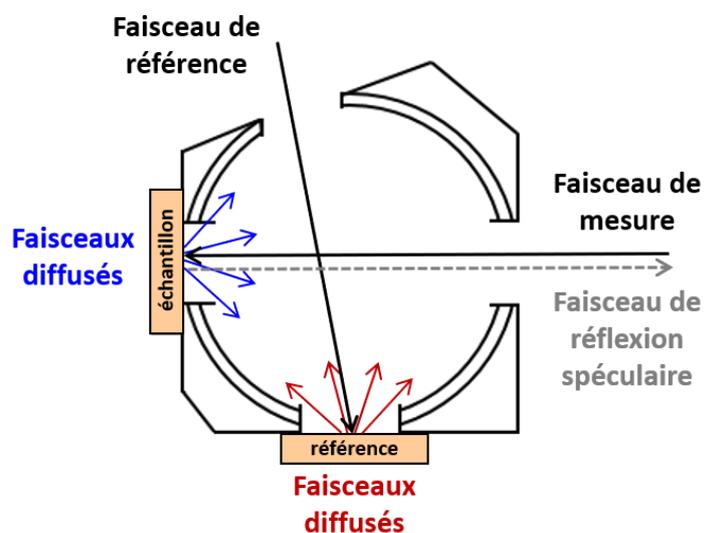


Figure 19 – Schéma du principe de réflexion diffuse et spéculaire dans une sphère d'intégration.

Dans notre étude, les tailles des particules de zéolithes utilisées sont suffisamment petites pour que l'on considère leurs orientations dans toutes les directions et que l'on néglige le phénomène de réflexion spéculaire devant celui de réflexion diffuse. Le coefficient de réflexion diffuse est mesuré à l'aide du dispositif de la Figure 19 qui permet de déterminer le coefficient R par rapport à un échantillon de référence. Le modèle de Kubelka-Munk est un modèle qui relie la réflectance R au

coefficient d'absorption K et au coefficient de diffusion S par la relation suivante, et à la concentration C des espèces absorbantes :

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

Avec F , représentant la fonction de Kubelka-Munk.

La fonction de Kubelka-Munk montre une proportionnalité entre la concentration de l'espèce absorbante et $F(R)$ analogue à la loi de Beer-Lambert. Pour appliquer la relation de Kubelka-Munk, plusieurs conditions doivent être respectées :

- Le milieu doit être homogène et isotrope.
- Le coefficient S doit être constant sur tout le domaine spectral.
- La réflexion spéculaire ne doit pas intervenir dans le spectre.
- La profondeur du milieu doit être semi infinie depuis l'interface gaz/solide.

Les conditions expérimentales dans lesquelles les travaux ont été réalisés respectent ces conditions. En effet :

- Le composé à analyser est dilué dans une matrice hautement diffusante, la zéolithe.
- L'échantillon est homogène à l'échelle macroscopique (taille des particules $\sim 2 \mu\text{m}$).
- Le dispositif expérimental est tel que seuls les faisceaux de réflexion diffuse sont pris en compte.
- Le milieu est considéré comme ayant une profondeur semi-infinie car une épaisseur de quelques millimètres est suffisante d'après la littérature.

Les spectres d'absorption électronique ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre double faisceaux Varian Cary 6000i muni d'une sphère d'intégration externe recouverte de sulfate de baryum adaptée à l'analyse en réflexion diffuse. Une correction de la ligne de base est possible grâce à l'utilisation de deux pastilles de blanc organique placées dans les compartiments échantillon et référence. Le domaine spectral étudié s'étend de 200 à 1800 nm avec une résolution spectrale de 1 nm. Les compartiments contenant les échantillons et la référence ont été fabriqués de telle manière, que les analyses puissent se faire directement sur les cellules à façon en quartz « Suprasil » décrites précédemment. Pour l'échantillon de référence, nous avons traité thermiquement la même zéolithe que celle utilisée pour l'échantillon à analyser. Les spectres sont d'abord enregistrés en réflectance puis convertis en unités Kubelka-Munk.

II. 1. B. ABSORPTION TRANSITOIRE NANOSECONDE PAR REFLEXION DIFFUSE

Pour notre étude, nous avons utilisé le dispositif expérimental représenté Figure 20. Il est constitué d'un laser Nd:YAG accordable que l'on injecte dans un oscillateur paramétrique optique (OPO). Cet OPO permet d'accéder aux longueurs d'ondes d'excitation désirées ($\lambda_{ex} = 290 \text{ nm}$ ou 300 nm). Il délivre des impulsions de 5 ns , à une cadence de 10 Hz , avec une énergie d' 1 mJ au niveau de l'échantillon.

Les variations de réflectance sont mesurées à l'aide d'une lampe xénon de 150 W . Elle est alimentée par une alimentation continue couplée à un module de surtension permettant d'augmenter sa brillance d'un facteur 50 à 100 et ce, sur une durée d' $1,5 \text{ ms}$ environ. Le profil temporel de l'émission surtendue présente un plateau d'intensité quasi-constante d'approximativement $400 \mu\text{s}$, plage sur laquelle les mesures sont effectuées. La surbrillance augmente le flux de photons et permet d'améliorer notablement la sensibilité des mesures.

Une fibre optique collimatée propage le faisceau d'analyse de manière à être en incidence normale par rapport à la surface de la cellule contenant l'échantillon. La pompe (faisceau d'excitation) et la sonde (faisceau de mesure) sont focalisées et positionnées de manière à ce que les faisceaux se recouvrent à la surface de l'échantillon et que la surface sondée par la lampe Xe soit plus petite que celle excitée par la pompe. La lumière blanche diffusée est collectée à 67° environ par rapport à la normale de l'échantillon et focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur au moyen d'une lentille. Le faisceau d'excitation forme un angle d'environ 27° avec la face d'entrée de la cellule de l'échantillon pour éviter de collecter la réflexion spéculaire. On place un filtre passe haut en entrée de spectrographe pour couper la longueur d'onde d'excitation.

A la sortie du monochromateur, le signal de la lampe est détecté à l'aide d'un tube photomultiplicateur (PMT) et la tension aux bornes du PMT est échantillonnée au moyen d'un oscilloscope numérique. La lumière diffusée collectée pouvant être faible, on ajoute en parallèle une résistance de 560Ω ou de $1 \text{ k}\Omega$ à l'entrée de l'oscilloscope. Ceci réduit la résolution temporelle du dispositif. L'acquisition du signal est déclenchée sur le laser de pompe au moyen d'une photodiode rapide. Les données sont collectées et accumulées sur ordinateur et traitées à l'aide d'un logiciel développé au laboratoire, qui pilote l'ouverture des obturateurs et la surtension de la lampe. La fréquence de répétition de la mesure est limitée par la surtension de la lampe à environ 1 Hz . Les déclins sont moyennés sur $4 - 32$ tirs, en fonction de la longueur d'onde. L'échantillon est agité manuellement entre les mesures pour renouveler la zone photo-irradiée.

Ces déclins correspondent à des variations de réflectance de l'échantillon au cours du temps. Ces variations sont calculées à l'aide de la formule suivante :

$$\Delta R(\lambda, t) = \left(1 - \frac{R_{signal}(t)}{R_{ref}(t)}\right) \quad (2)$$

Avec ΔR : la variation de réflectance appelée densité optique (DO) sur nos spectres.

R_{signal} : la réflectance du signal diffusé après perturbation de la pompe

R_{ref} : la réflectance du signal diffusé sans perturbation.

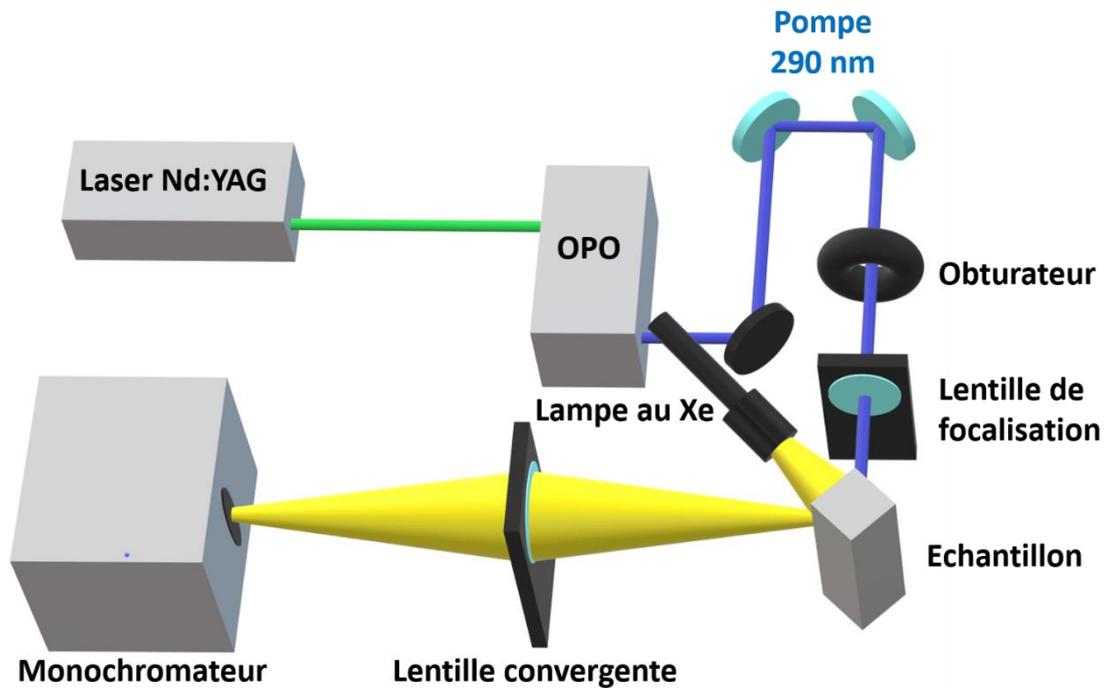


Figure 20 – Montage expérimental de spectroscopie transitoire UV-vis par réflexion diffuse.

II. 1. B. a. ANALYSE CINÉTIQUE DES ESPÈCES TRANSITOIRES DÉTECTÉES PAR SPECTROSCOPIE UV-VIS NANOSECONDE

En milieu hétérogène (réactions à la surface d'électrodes, de semi-conducteur, d'aluminosilicate ou dans les pores d'une zéolithe), le modèle cinétique doit être adapté par rapport au cas de la solution, par exemple.

Le modèle cinétique dispersif fournit des bases pour la compréhension de problèmes cinétiques complexes relatifs aux systèmes solides. Les sites d'absorption dans les zéolithes sont de nature hétérogène. Pour traiter les cinétiques en tenant compte de l'hétérogénéité, nous avons utilisé une méthode reposant sur les travaux effectués par Albery et ses collaborateurs⁴¹.

L'hétérogénéité des systèmes a été prise en considération à travers une distribution gaussienne. Etant donné que la constante de vitesse est issue de l'énergie libre du système, on considère une distribution gaussienne de l'énergie libre ΔG^\ddagger autour de la valeur moyenne $\overline{\Delta G^\ddagger}$.

$$\Delta G^\ddagger = \overline{\Delta G^\ddagger} - \gamma x RT \quad (3)$$

La distribution peut être caractérisée par une constante de vitesse moyenne k et une largeur de distribution γ selon :

$$\ln k = \ln \bar{k} + \gamma x \quad (4)$$

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'expression suivante :

$$\frac{C(t)}{C_0(t)} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} \cdot e^{-kt \cdot e^{\gamma x}} \cdot dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} \cdot dx} \quad (5)$$

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

Quand $\gamma = 0$, il n'y a aucune dispersion et l'équation se réduit alors à une cinétique de premier ordre :

$$\frac{C(t)}{C_0(t)} = e^{-\bar{k}t} \quad (6)$$

II. 1. B. b. THEORIE DE MARCUS

La théorie de Marcus est la théorie la plus importante concernant les transferts d'électrons⁴². Elle peut être utilisée pour décrire les transferts d'électrons de la couche externe entre un donneur D et un accepteur A, l'un des deux étant à l'état excité.

Un transfert d'électrons peut être décrit comme un déplacement d'électron du donneur D vers l'accepteur A. En négligeant l'interaction électrostatique, l'énergie libre de cette réaction peut s'écrire comme suit :

$$\Delta G = E_{ox}(D) - E_{red}(A) \quad (7)$$

avec $E_{ox}(D)$, le potentiel d'oxydation du donneur et $E_{red}(A)$, le potentiel de réduction de l'accepteur.

La vitesse de transfert d'électron au-dessus d'une barrière d'activation peut être calculée de manière générale en utilisant la loi d'Arrhenius :

$$k_{el} = A \cdot K \cdot e^{\frac{-Ea}{k_B T}} \quad (8)$$

avec : A : le facteur pré-exponentiel

K : le coefficient de transmission électronique

Ea : l'énergie d'activation

k_B : la constante de Boltzmann

T : la température

Dans le modèle de Marcus, l'énergie potentielle des réactifs R et des produits P est représentée par des paraboles (Figure 21).

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

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda} \quad (9)$$

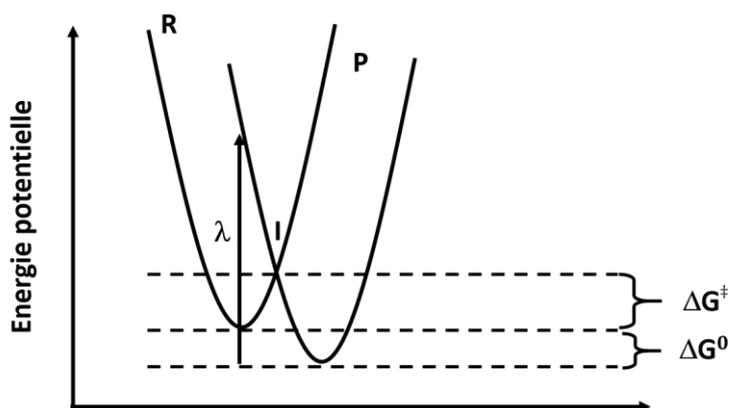


Figure 21 – Courbe de potentiel entre les réactifs et les produits.

L'énergie de réorganisation est donnée par la somme des énergies de réorganisation des molécules λ_v , et l'énergie de réorganisation du solvant λ_s . En remplaçant le terme Ea dans l'éq. 8 par l'expression de ΔG^\ddagger de l'éq. 9, on obtient l'expression de la constante de vitesse du transfert d'électron qui est la base de la théorie de Marcus :

$$k_{el} = \nu_0 \cdot K \cdot e^{\left(\frac{-(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right)} \quad (10)$$

avec ν_0 une fréquence de collision.

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

$$\lambda_v = \frac{1}{2} \sum_j k_j (Q_j^R - Q_j^P)^2 \quad (11)$$

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

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

$$\lambda_s = (\Delta e)^2 \left(\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{R} \right) \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right) \quad (12)$$

Avec : Δe : la charge transférée

a_1 et a_2 : les rayons ioniques des deux molécules

R : la distance entre les centres des deux molécules

D_{op} : la constante diélectrique optique

D_s : la constante électronique statique

Selon la théorie de Marcus, plus la réaction devient exergonique ($|\Delta G^0| > 0$), plus le $\log(k_{el})$ croît, et ceci jusqu'à l'obtention d'un maximum où $|\Delta G^0| = \lambda$. Cette première partie de courbe, où la vitesse augmente avec la valeur absolue de l'énergie libre, fait partie de la région dite normale de Marcus. Lorsque $|\Delta G^0| > \lambda$, l'exergonicité du système augmente alors que la constante de vitesse de la réaction décroît de façon quadratique. Cette seconde partie de courbe représente la région inverse de Marcus (Figure 22).

Cette approche sera utilisée dans le chapitre 4 pour étudier la recombinaison des électrons dans la zéolithe.

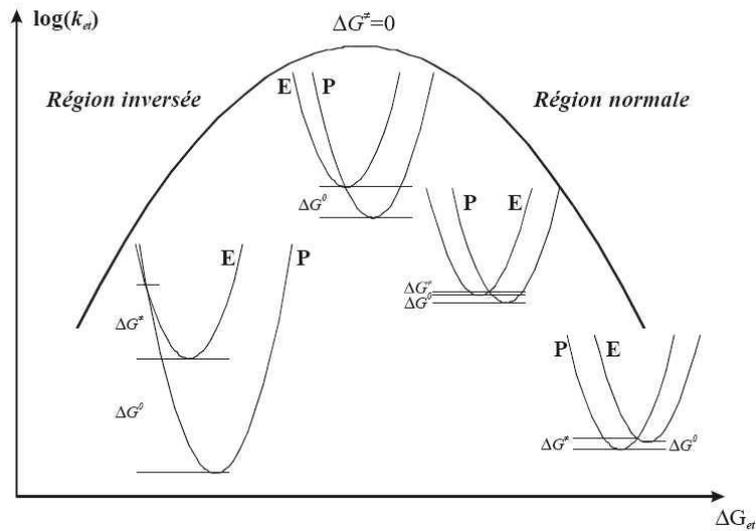


Figure 22 – Variation de k_{el} en fonction de l'énergie libre à λ constant.

II. 2. SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE DE FLUORESCENCE

La spectroscopie de fluorescence est une technique spectroscopique qui mesure l'émission émise par un échantillon soumis à un rayonnement électromagnétique. Dans le domaine des longueurs d'onde optique, le rayonnement est absorbé par les molécules contenues dans l'échantillon qui passent ainsi à l'état excité. La relaxation vers l'état fondamental se fait par émission d'un autre rayonnement lumineux de plus basse énergie.

II. 2. A. SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE STATIONNAIRE

Les spectres de fluorescence ont été enregistrés à l'aide d'un spectrofluorimètre à monochromateurs Fluorolog-3 (Horiba). Cet appareil permet de mesurer la fluorescence des composés pulvérulents stockés dans des cellules quartz grâce au mode « front face ». L'excitation se fait à l'aide d'une lampe Xe 450 W dont le domaine spectral s'étend de 250 à 2500 nm.

II. 2. B. SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE RESOLUE EN TEMPS PAR LA TECHNIQUE DE COMPTAGE DE PHOTONS UNIQUES EN CORRELATION TEMPORELLE (TCSPC)

Cette technique d'analyse est utilisée pour mesurer les durées de vies de fluorescence des molécules analysées. Le montage utilisé pour les analyses de fluorescence résolue en temps est illustré Figure 23. Les impulsions d'excitation (200 fs) sont générées par un laser Ti:saphir à 80 MHz couplé à un sélecteur d'impulsions (4 MHz). A la sortie du sélecteur, le laser est en partie orienté vers une diode à déclencheur qui est utilisée pour marquer le début du cycle de mesure. L'autre partie est dirigée vers un générateur d'harmoniques secondaires nous permettant d'obtenir la longueur d'onde d'excitation souhaitée en fonction de la molécule étudiée. Le laser traverse l'échantillon et la fluorescence est collectée à 90° par rapport au trajet du laser. Elle est envoyée vers un monochromateur de type Czerny-Turner et détectée par une galette à microcanaux reliée à un tube photomultiplicateur et connectée à une carte de comptage PicoHarp 300. Les données ont été enregistrées grâce au logiciel PicoHarp 300. Elles ont été traitées à l'aide du logiciel FluoFit v. 4.6.6 (PicoQuant).

La fonction de réponse instrumentale (IRF) est mesurée au moyen d'une solution colloïdale de silice Ludox®. La réponse instrumentale de notre dispositif expérimental est d'environ 40 ps.

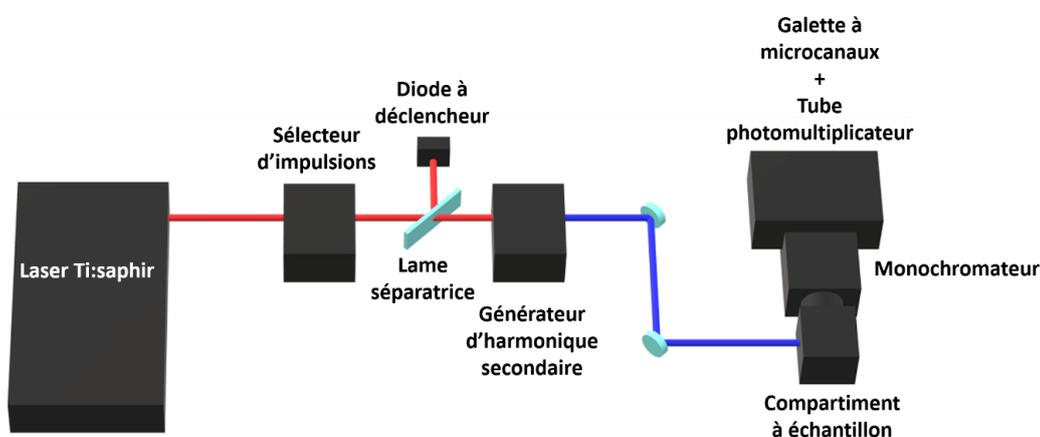


Figure 23 – Montage expérimental du TCSPC.

II. 2. B. a. TRAITEMENT DES DECLINS DE FLUORESCENCE OBTENUS PAR TCSPC⁴³

Le comptage de photons uniques en corrélation temporelle est une technique de spectroscopie de fluorescence résolue en temps. Elle permet l'étude de l'évolution temporelle de la population à l'état excité d'une molécule. Elle apporte également des informations sur son caractère électronique et sur les voies de désactivation radiatives et non-radiatives de dépopulation de l'état excité.

Les données collectées pour ce type d'analyse se présentent sous forme de déclin de fluorescence (Figure 24).

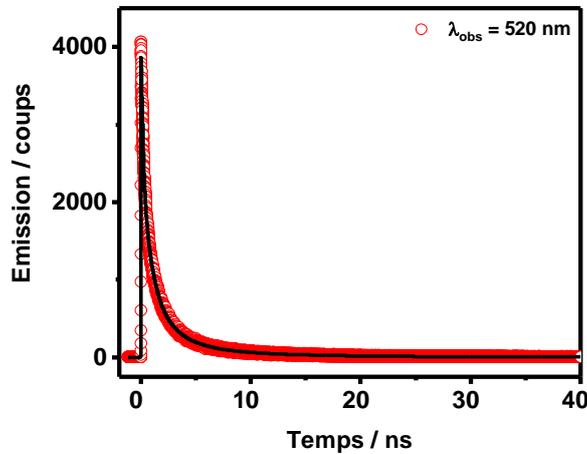


Figure 24 – Déclin de fluorescence obtenu par TCSPC.

Dans le cas le plus simple, où la fluorescence provient d'un seul état excité, la désactivation de cet état peut s'écrire sous la forme suivante (Eq. 13) :

$$\frac{dn(t)}{dt} = -kn(t) \quad (13)$$

avec : k : constante de vitesse de désactivation de l'état excité

$n(t)$: population de l'état excité

C'est une équation différentielle dont la solution permet d'accéder à la population $n(t)$ directement proportionnelle à l'intensité $I(t)$ du signal. Elle peut s'écrire sous la forme suivante (Eq. 14) :

$$I(t) \propto n(t) \Rightarrow I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (14)$$

avec : τ : la durée de vie de fluorescence égale à l'inverse de k

$I(t)$: l'intensité totale sur la bande spectrale

Les échantillons étudiés dans le cadre du projet de thèse présentent plusieurs contributions ayant chacune une durée de vie. Dans ce cas, la cinétique peut s'écrire de la manière suivante, où τ_i représentent les différents états mis en jeu :

$$I(t) = \sum_i \left(\frac{1}{\tau_i} \right) a_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (15)$$

A partir d'un modèle de Jablonski il est possible d'associer les constantes de réaction et les durées de vies déduites des cinétiques. Par exemple, dans le cas d'un système à trois niveaux comprenant l'état fondamental S_0 , le premier état excité S_1 et le second état excité S_2 , de populations respectives n_0 , n_1 et n_2 , et en supposant l'excitation instantanée d'une population n_2 dans l'état S_2 , il en résultera une désactivation non-radiative en cascade $n_2 \Rightarrow n_1 \Rightarrow n_0$ et une transition directe $n_2 \Rightarrow n_0$ (Figure 25). Les solutions analytiques correspondant à ces phénomènes se formulent comme suit (Eq. 16, 17, 18) :

$$n_2(t) = N e^{-(k_{20}+k_{21})t} \quad (16)$$

$$n_1(t) = \frac{Nk_{21}}{k_{20}+k_{21}-k_{10}} (e^{-k_{10}t} - e^{-(k_{20}+k_{21})t}) \quad (17)$$

$$n_0(t) = N \left(1 - \frac{k_{20}-k_{10}}{k_{20}+k_{21}-k_{10}} e^{-(k_{20}+k_{21})t} - \frac{k_{21}}{k_{20}+k_{21}-k_{10}} e^{-k_{10}t} \right) \quad (18)$$

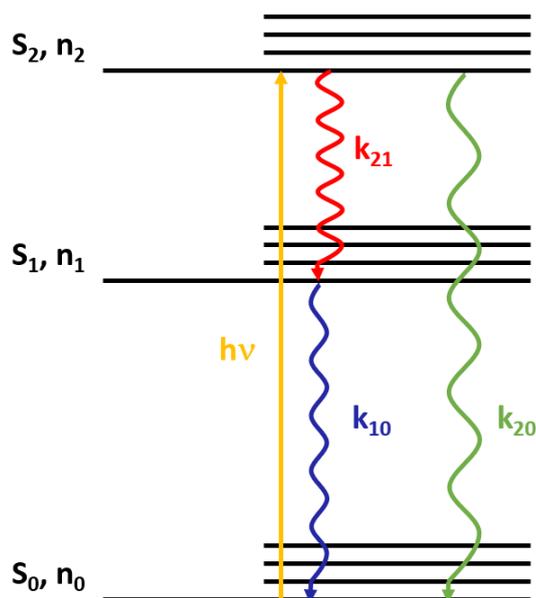


Figure 25 – Illustration des transitions mises en jeu.

Avec : N : la population initiale à l'état excité S_2 à $t = 0$

Pour une bonne modélisation du déclin de fluorescence, ces expressions peuvent être insuffisantes à cause de la complexité du système ou à cause des effets de déplacement de la bande de fluorescence dans le temps dû à la solvataion de la molécule par exemple.

Une approche cinétique similaire peut être appliquée à l'analyse de déclin mesurés en infrarouge, dans l'hypothèse selon laquelle l'intensité de la bande de vibration est proportionnelle à la concentration d'espèces transitoires.

II. 3. SPECTROSCOPIE VIBRATIONNELLE

II. 3. A. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET RAMAN STATIONNAIRE

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre mono faisceau à transformée de Fourier Thermo Nicolet Avatar 360.

Les spectres Raman ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre Raman à transformée de Fourier Bruker de type RFS 100/S comportant une excitatrice à 1064 nm (laser Nd:YAG). La puissance a été fixée à 100 mW.

II. 3. B. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION INFRAROUGE FEMTOSECONDE

Le montage utilisé est de type pompe-sonde (Figure 26) constitué d'un laser femtoseconde Ti:saphir (4 W, 800 nm, 1 KHz, 4 mJ, 100 fs) dont le faisceau sortant est divisé en deux. L'un des deux faisceaux (2,4 mW) est injecté dans un amplificateur paramétrique optique (OPA) équipé d'un module de DFG qui permet de générer le laser de sonde dans l'IR moyen (3-20 μm). La seconde partie du faisceau (1,4 mW) est injectée dans un second OPA pour la génération des impulsions de pompe dans le domaine de l'UV. Cette pompe est propagée le long d'une ligne de retards optiques constituée d'un rétroreflecteur monté sur une plaque motorisée contrôlable par ordinateur. La pompe est focalisée quelques millimètres avant l'échantillon. A la sortie de l'OPA, la sonde, centrée vers 4,65 μm , passe à travers un obturateur contrôlable par ordinateur. La longueur d'onde choisie nous permet d'enregistrer des spectres entre 2250-2050 cm^{-1} sans avoir à changer les paramètres de l'OPA. Avant d'entrer dans le compartiment à échantillon, le faisceau de sonde est divisé en deux signaux par une fenêtre de BaF_2 : un signal de référence (REF) et un autre aligné sur le faisceau de pompe (SIG). Ces deux faisceaux, séparés de 3-4 mm, sont focalisés sur l'échantillon qui, dans notre étude, est sous forme de pastille d'un demi millimètre d'épaisseur environ. Après avoir traversé l'échantillon, les deux faisceaux sont imagés sur la fente d'entrée d'un spectrographe équipé d'un détecteur MCT composé de deux barrettes de 32 pixels chacun. Les signaux REF et SIG ont été dispersés à l'aide d'un réseau 300tr/mm ($\lambda_{\text{blaze}} = 6 \mu\text{m}$) nous permettant d'atteindre une résolution spectrale de 1-2 cm^{-1}/px . Les spectres transitoires que nous avons acquis ont été enregistrés entre 2240 et 2120 cm^{-1} ont été reconstitués à partir de 3 ou 4 acquisitions indépendantes concaténées couvrant un région spectrale d'environ 30-50 cm^{-1} .

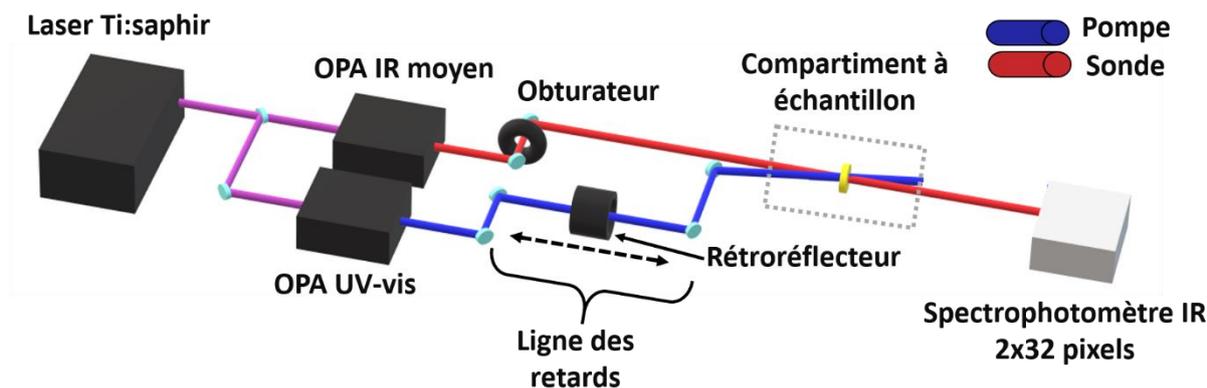


Figure 26 – Schéma simplifié du montage expérimental de spectroscopie transitoire IR.

II. 3. B. a. TRAITEMENT DES DONNEES ACQUISES PAR SPECTROSCOPIE TRANSITOIRE

La Figure 27 montre les spectres transitoires (ΔT) enregistrés à partir de 4 acquisitions indépendantes sur 3 zones spectrales. Le réseau du spectromètre a dû être déplacé pour chacune des acquisitions. Il a été centré à 4470, 4570 et 4620 nm (Figure 27). On remarque la bonne continuité de ces mesures au niveau des zones où les spectres des différentes acquisitions se recouvrent. Ceci permet de moyenner et de concaténer ces 4 séries en une seule (Figure 28).

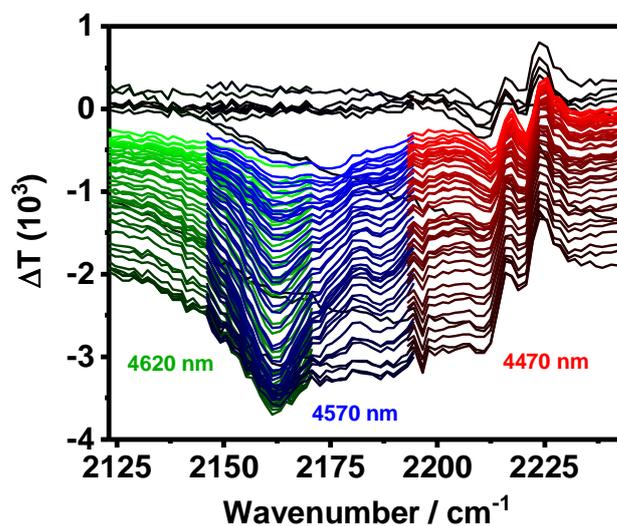


Figure 27 – Spectre illustrant les différentes zones enregistrées.

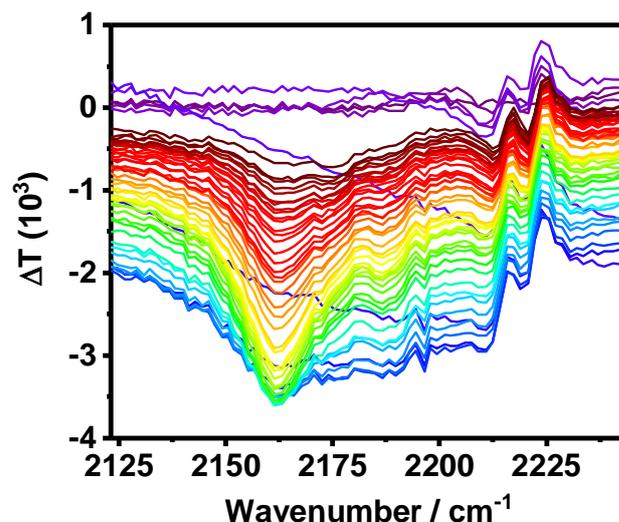


Figure 28 – Spectres obtenus après avoir moyenné les parties superposées.

Sur la plupart des spectres transitoires, on remarque la présence d'un large fond peu structuré et qui décroît sur des échelles de temps picosecondes. Dans le cas, non favorable, de certaines mesures, cette ligne de base n'est pas constante sur l'ensemble des 3-4 fenêtres spectrales de mesures. Parfois, certaines conditions de mesures ont rendu ce fond négligeable. Bien que la nature exacte de ce signal soit encore mal comprise, et non reportée dans la littérature, nous pouvons affirmer que sa contribution est indépendante du signal transitoire de l'échantillon. Nous avons donc pu mettre en place une procédure de soustraction systématiquement appliquée à nos données. Pour chaque spectre présentant ce fond, nous avons soustrait une ligne droite que nous avons modélisée en utilisant les valeurs extrêmes des spectres moyennés (Figure 29) et l'équation suivante :

$$y = y_i - (y_{max} + \Delta x(x_i - x_{max})) \quad (19)$$

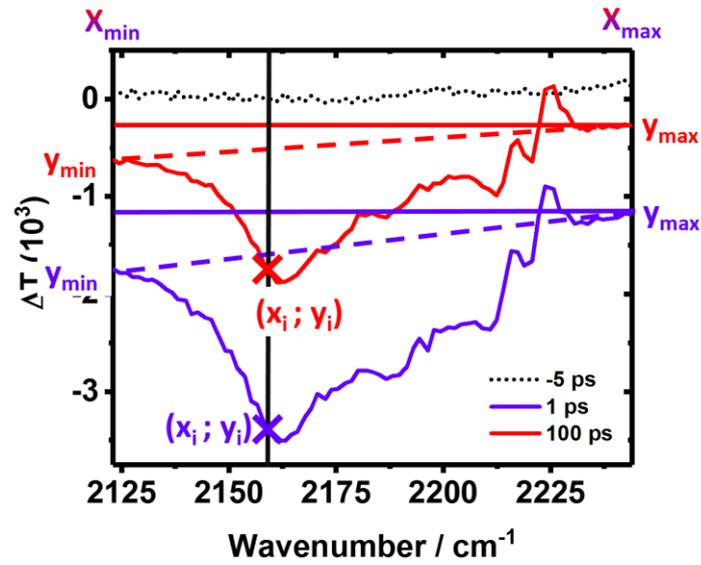


Figure 29 – Méthode de soustraction du fond.

La soustraction a été effectuée sur les spectres après le calcul de la variation d'absorbance.

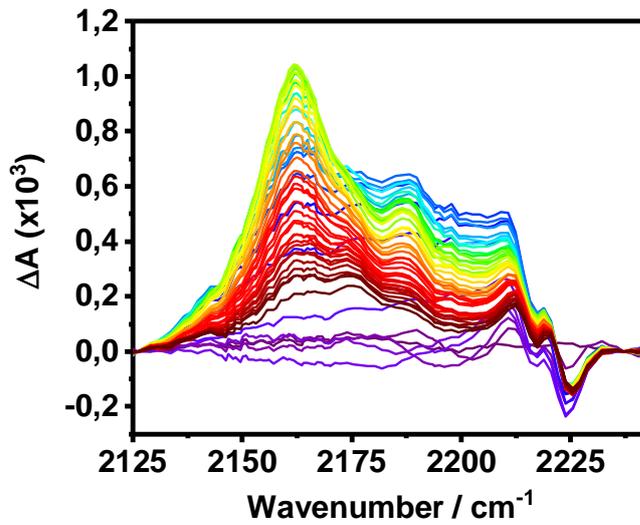


Figure 30 – Spectre final après traitement.

1. Colella, C. & Gualtieri, A. F. Cronstedt's zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials* **105**, 213–221 (2007).
2. Hureau, M. Séparation de charges de molécules linéaires insérées dans des zéolithes à canaux. (2007).
3. Cremoux, T. Transferts de charges dans les zéolithes hiérarchisées : un nouveau défi pour la catalyse. (2017).
4. Database of Zeolite Structures. Available at: <http://www.iza-structure.org/databases/>. (Accessed: 15th August 2019)
5. Col, P. Systèmes artificiels de type donneur-accepteur d'électrons : les zéolithes pour la conversion de l'énergie lumineuse. (2015).
6. Narayanan, S., Sultana, A., Thinh Le, Q. & Auroux, A. A comparative and multitechnical approach to the acid character of templated and non-templated ZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis A: General* **168**, 373–384 (1998).
7. Yan, X. *et al.* Dual Template Preparation of MFI Zeolites with Tuning Catalytic Properties in Alkylation of Mesitylene with Benzyl Alcohol. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **58**, 2924–2932 (2019).
8. Aguilar-Mamani, W., Hedlund, J. & Mouzon, J. Internal structure of a gel leading to NBA-ZSM-5 single crystals. *Journal of Porous Materials* **25**, 1551–1559 (2018).
9. Ma, Z. *et al.* Silicalite-1 Derivational Desilication-Recrystallization to Prepare Hollow Nano-ZSM-5 and Highly Mesoporous Micro-ZSM-5 Catalyst for Methanol to Hydrocarbons. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **58**, 2146–2158 (2019).
10. Pachtová, O. *et al.* A comparative study of template removal from silicalite-1 crystals in pyrolytic and oxidizing regimes. *Microporous and Mesoporous Materials* **55**, 285–296 (2002).
11. Soulard, M., Bilger, S., Kessler, H. & Guth, J. L. Thermoanalytical characterization of MFI-type zeolites prepared either in the presence of OH⁻ or of F⁻ ions. *Zeolites* **7**, 463–470 (1987).

12. Jacobsen, C. J. H., Madsen, C., Houzvicka, J., Schmidt, I. & Carlsson, A. Mesoporous Zeolite Single Crystals. *Journal of the American Chemical Society* **122**, 7116–7117 (2000).
13. Van Koningsveld, H. High-temperature (350 K) orthorhombic framework structure of zeolite H-ZSM-5. *Acta Crystallographica Section B Structural Science* **46**, 731–735 (1990).
14. Van Koningsveld, H., Jansen, J. & Vanbekkum, H. The monoclinic framework structure of zeolite H-ZSM-5. Comparison with the orthorhombic framework of as-synthesized ZSM-5. *Zeolites* **10**, 235–242 (1990).
15. Corma, A. Characterization of acid surfaces by adsorption of 2,6-dimethylpyridine. *Journal of Catalysis* **88**, 374–381 (1984).
16. Boulet, H., Brémard, C. & Le Maire, M. Low-frequency Raman spectra of dehydrated zeolites using dispersive and Fourier-transform techniques. *Journal of Raman Spectroscopy* **23**, 421–423 (1992).
17. Hureau, M., Moissette, A., Vezin, H., Brémard, C. & Orio, M. Influence of Confinement Effect on Electron Transfers Induced by *t*-Stilbene Sorption in Medium Pore Acidic Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 1812–1825 (2012).
18. Hureau, M. *et al.* Chemical Control of Photoinduced Charges under Confinement in Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 9092–9105 (2012).
19. Moissette, A., Lobo, R. F., Vezin, H., Al-Majnouni, K. A. & Brémard, C. Long Lived Charge Separated States Induced by *trans* -Stilbene Incorporation in the Pores of Brønsted Acidic HZSM-5 Zeolites: Effect of Gallium on the Spontaneous Ionization Process. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 10280–10290 (2010).
20. Moissette, A., Hureau, M., Col, P. & Vezin, H. Photoinduced electron transfers after *t*-stilbene incorporation in zeolite. Effect of the presence of an electron acceptor on the reactivity. *Microporous and Mesoporous Materials* **254**, 128–135 (2017).

21. Moissette, A., Brémard, C., Hureau, M. & Vezin, H. Slow Interfacial Electron Hole Transfer of a *trans*-Stilbene Radical Cation Photoinduced in a Channel of Nonacidic Aluminum Rich ZSM-5 Zeolite. *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 2310–2317 (2007).
22. Vezin, H., Moissette, A., Hureau, M. & Brémard, C. *trans*-Stilbene Incorporation in Acidic Medium-Pore ZSM-5 Zeolite: A Pulsed EPR Study. *ChemPhysChem* **7**, 2474–2477 (2006).
23. Chung, W. S., Turro, N. J., Gould, I. R. & Farid, S. Effect of external pressure on photoinduced electron-transfer reactions in the Marcus inverted region. *The Journal of Physical Chemistry* **95**, 7752–7757 (1991).
24. Gould, I. R., Young, R. H., Mueller, L. J., Albrecht, A. C. & Farid, S. Electronic Structures of Exciplexes and Excited Charge-Transfer Complexes. *Journal of the American Chemical Society* **116**, 8188–8199 (1994).
25. Mylon, S. E., Smirnov, S. N. & Braun, C. L. Exciplex Dipole Moments: Cyanoanthracene Acceptors and Methyl-Substituted Benzene Donors. *The Journal of Physical Chemistry A* **102**, 6558–6564 (1998).
26. Itoh, M. Exciplexes and electron donor-acceptor complexes in the 9,10-dicyanoanthracene and alkylnaphthalene systems. *Journal of the American Chemical Society* **96**, 7390–7394 (1974).
27. Chandross, E. A. & Ferguson, J. Mixed Excimer Fluorescence; The Importance of Charge-Transfer Interaction. *The Journal of Chemical Physics* **47**, 2557–2560 (1967).
28. Olea, A. F., Worrall, D. R., Wilkinson, F., Williams, S. L. & Abdel-Shafi, A. A. Solvent effects on the photophysical properties of 9,10-dicyanoanthracene. *Physical Chemistry Chemical Physics* **4**, 161–167 (2002).
29. Moissette, A., Hureau, M., Carré, S., Vezin, H. & Col, P. Comparison between Spontaneous and Photoinduced Ionization Mechanisms for *p*-Quaterphenyl in M-ZSM-5 (M = H⁺, Na⁺) Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 20625–20635 (2013).
30. Masuhara, H., Saito, T., Maeda, Y. & Mataga, N. Dynamic behaviour of excited charge transfer systems in polar solvents. *Journal of Molecular Structure* **47**, 243–259 (1978).

31. Moissette, A., Hureau, M., Col, P. & Vezin, H. Electron Transfers in Donor–Acceptor Supramolecular Systems: Highlighting the Dual Donor and Acceptor Role of ZSM-5 Zeolite. *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 17372–17385 (2016).
32. Shida, T. *Electronic absorption spectra of radical ions*. (Elsevier, 1988).
33. Keirstead, A. E., Schepp, N. P. & Cozens, F. L. Influence of the Alkali Metal Cation on the Distance of Electron Migration in Zeolite Y: A Nanosecond Laser Photolysis Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 14247–14252 (2007).
34. O’Neill, M. A., Cozens, F. L. & Schepp, N. P. Photogeneration and Migration of Electrons and Holes in Zeolite NaY. *The Journal of Physical Chemistry B* **105**, 12746–12758 (2001).
35. Högemann, C., Pauchard, M. & Vauthey, E. Picosecond transient grating spectroscopy: The nature of the diffracted spectrum. *Review of Scientific Instruments* **67**, 3449–3453 (1996).
36. Hub, W., Klueter, U., Schneider, S. & Doerr, F. Time-resolved resonance Raman spectroscopic investigation of the trans-stilbene cation radical kinetics in photolytically induced electron-transfer reactions. *The Journal of Physical Chemistry* **88**, 2308–2315 (1984).
37. Vauthey, E., Högemann, C. & Allonas, X. Direct Investigation of the Dynamics of Charge Recombination Following the Fluorescence Quenching of 9,10-Dicyanoanthracene by Various Electron Donors in Acetonitrile. *The Journal of Physical Chemistry A* **102**, 7362–7369 (1998).
38. Vauthey, E. Investigation of the Photoinduced Electron Transfer Reaction between 9,10-Dicyanoanthracene and 1-Methylnaphthalene in Acetonitrile Using Picosecond Transient Grating Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **101**, 1635–1639 (1997).
39. Blanc, S., Pigot, T., Cugnet, C., Brown, R. & Lacombe, S. A new cyanoaromatic photosensitizer vs. 9,10-dicyanoanthracene: systematic comparison of the photophysical properties. *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 11280 (2010).
40. Mohammed, O. F., Banerji, N., Lang, B., Nibbering, E. T. J. & Vauthey, E. Photoinduced Bimolecular Electron Transfer Investigated by Femtosecond Time-Resolved Infrared Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry A* **110**, 13676–13680 (2006).

41. Albery, W. J., Bartlett, P. N., Wilde, C. P. & Darwent, J. R. A general model for dispersed kinetics in heterogeneous systems. *Journal of the American Chemical Society* **107**, 1854–1858 (1985).
42. Marcus, R. A. & Sutin, N. Electron transfers in chemistry and biology. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Reviews on Bioenergetics* **811**, 265–322 (1985).
43. Gustavsson, T. & Mialocq, J.-C. Spectroscopie de fluorescence résolue en temps. (2007).

CHAPITRE 3

EFFET DE LA MORPHOLOGIE DES ZEOLITHES ET DE
LA TAILLE DES PARTICULES SUR LES MECANISMES
DE SEPARATION DE CHARGES

—

ETUDE DU *TRANS*-STILBENE

TABLE DES MATIERES

Introduction.....	89
I. Synthèse et caractérisation des matériaux zéolithiques.....	89
I. 1. Microcristaux de zéolithes de tailles différentes.....	89
I. 1. A. Synthèse ²	89
I. 1. B. Microscopie électronique : Morphologie.....	91
I. 1. C. Analyse de la porosité.....	91
I. 1. D. Diffraction des rayons X : analyse structurale.....	93
I. 1. E. Analyse élémentaire	94
I. 2. Nanofeuillets et nanoéponges	94
I. 2. A. Synthèses.....	94
I. 2. B. Diffraction des rayons X.....	97
I. 2. C. Microscopie électronique.....	98
I. 2. D. Analyses thermiques	99
I. 2. E. Analyse élémentaire	100
I. 2. F. Isothermes de sorption	101
II. Adsorption du t-Stilbène dans les zéolithes ZSM-5 de types microcristaux, nanofeuillets et nanoéponges.....	102
III. Etude des états de charges séparées stabilisés dans les zéolithes par spectroscopie.....	105
III. 1. Microcristaux de zéolithes de tailles différentes.....	105
III. 1. A. Spectroscopie d'absorption UV-vis par réflexion diffuse classique	105
III. 1. B. Spectroscopie d'absorption UV-vis par réflexion diffuse résolue en temps.....	111
III. 2. Nanofeuillets et nanoéponges	113
III. 2. A. Nanofeuillets	113
III. 2. B. Nanoéponges.....	118
Conclusions.....	122

INTRODUCTION

La formation et la stabilisation d'états de charges séparées de longues durées de vie dans les matériaux poreux de type zéolithe est désormais bien documentée et un grand nombre de paramètres jouant un rôle essentiel a été clairement identifié. La réactivité observée est propre à la porosité interne et dépend de sa composition. Ainsi, comme cela a été décrit au chapitre 1, le rapport Si/Al, le confinement interne, la nature des cations compensateurs de charges, l'acidité, sont autant de paramètres déterminants. Parmi les structures largement étudiées, la ZSM-5 est particulièrement intéressante car grâce à de nouvelles méthodes de synthèse¹, il est aujourd'hui possible de contrôler la morphologie des zéolithes pour éventuellement rendre leurs propriétés « accordables » non seulement en préparant des matériaux sous forme de microcristaux mais aussi avec des architectures plus complexes. Ce chapitre est constitué de deux parties distinctes mais complémentaires, dont la finalité est de déterminer si les différentes déclinaisons de cette morphologie peuvent avoir un impact sur la réactivité et la stabilisation des états de charges séparées. Dans la première partie, nous rapportons le comportement du *t*-stilbène (*t*-St) après photo-excitation dans des particules de zéolithes ZSM-5 de tailles différentes et dans la seconde partie nous nous intéressons à différentes morphologies de la structure ZSM-5 synthétisées sous la forme de nanofeuillets et de nanoéponges. Les différents intermédiaires réactionnels photo-induits seront étudiés sur une échelle de temps allant des μ s à plusieurs jours grâce à des techniques spectroscopiques classiques et résolues en temps.

I. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIEAUX ZEOLITHIQUES

I. 1. MICROCRISTAUX DE ZEOLITHES DE TAILLES DIFFÉRENTES

Les zéolithes ZSM-5 présentant des tailles de particules différentes ont été préparées puis caractérisées au cours de l'ANR HIZEOTREL dans le cadre d'un partenariat avec l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) et l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP).

I. 1. A. SYNTHÈSE²

Les trois séries de zéolithes ZSM-5 ont été synthétisées de manière hydrothermale (IS2M) en utilisant les ions tétrapropylammonium comme agents structurants. Afin d'obtenir des tailles bien définies, les conditions de synthèse ont été adaptées pour préparer des particules de 0,1 à 15 μ m tout en

maintenant un rapport molaire Si/Al proche de 25. Le protocole expérimental est décrit ci-dessous pour les trois tailles de particules :

- **0,1 μm (T_0,1)** : De l'hydroxyde de tetrapropylammonium (TPAOH) est dissout dans de l'eau distillée et mélangé avec NaAlO_2 à température ambiante pendant 15 minutes. Ensuite, du tetraéthylorthosilicate (TEOS) est ajouté au goutte-à-goutte sous agitation magnétique. Le gel formé a pour composition 1,00 SiO_2 : 0,05 NaAlO_2 : 0,38 TPAOH : 17 H_2O . Ce gel est maintenu sous agitation pendant une heure à température ambiante, puis 3 heures à 100 °C. La phase de mûrissement du gel est de 20 heures sous agitation à température ambiante. Le mélange est transféré dans un autoclave et placé à l'étuve pendant 48 heures à 180 °C. Une fois refroidie, la suspension est centrifugée et lavée à l'eau déminéralisée.
- **1,5 μm (T_1,5)** : Le TPAOH est dissous dans l'eau distillée puis mélangé avec NaAlO_2 à température ambiante pendant 15 minutes. Du fluorure d'ammonium est ensuite ajouté. Après sa dissolution complète il est suivi sous agitation de l'ajout au goutte-à-goutte du TEOS. La composition du gel est 1,00 SiO_2 : 0,06 NaAlO_2 : 0,38 TPAOH : 0,52 NH_4F : 28,33 H_2O . Le gel formé est agité 1 heure à température ambiante. Les germes (5% masse de la masse de SiO_2) sont ensuite ajoutés et la suspension est maintenue sous agitation à 100°C pendant 3 heures et pendant 20 heures à température ambiante. L'échantillon est ensuite soumis à un traitement hydrothermal à 180 °C pendant 71 heures.
- **15 μm (T_15)** : La synthèse est identique à la précédente à l'exception des germes qui ne sont pas ajoutés dans ce cas. La composition du gel est : 1,00 SiO_2 : 0,07 NaAlO_2 : 0,38 TPAOH : 0,52 NH_4F : 17 H_2O .

Les échantillons décrits ci-dessus sont ensuite séchés une nuit à 100 °C et calcinés sous air pendant 5 heures à 550 °C. Les particules de zéolithes ainsi synthétisées ont été ensuite caractérisées par diverses techniques complémentaires afin de préciser leur morphologie, leur porosité, leur cristallinité et leur composition.

I. 1. B. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE : MORPHOLOGIE

La microscopie électronique à balayage (MEB) 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. Les clichés MEB présentés sur la Figure 1 montrent clairement que le mode opératoire utilisé pour synthétiser les particules de 15 μm n'entraîne pas la formation d'agglomérats. Les dimensions des particules de chaque série sont homogènes mais il apparait clairement que la taille affecte la morphologie. En effet, si les cristaux T_1,5 et T_15 montrent une forme typique de la topologie MFI, la zéolithe T_0,1 présente des particules sphériques avec des contours moins définis.

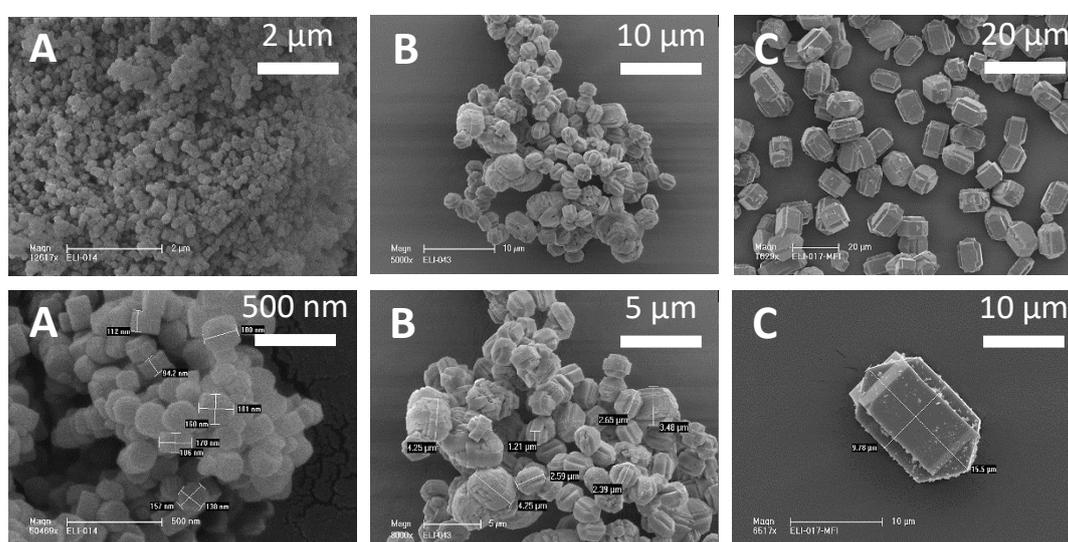


Figure 1 – Micrographies MEB des échantillons de ZSM-5 : (A) particules de 0,1 μm , (B) particules de 1,5 μm et (C) particules de 15 μm .

I. 1. C. ANALYSE DE LA POROSITE

Quand un gaz ou un atome est en contact avec un solide, un équilibre s'établit entre l'adsorbant (l'atome ou molécule adsorbé) et l'adsorbant (surface à laquelle l'adsorbant est lié). Le phénomène de physisorption est une conséquence de l'énergie de surface qui connaît un excès d'énergie dû 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). La Figure 2 indique que les isothermes de physisorption d'azote à 77 K obtenus pour les échantillons T_1,5 et T_15 sont de type I et ne montrent pas de mésoporosité inter ou intra granulaire aux fortes valeurs de pressions relatives. De plus, l'absence d'hystérèse de type H4 pour ces échantillons indique que les particules ne sont pas agrégées. La zéolithe T_0,1 possède une isotherme de type I+II caractéristique des matériaux microporeux dont les particules sont nanométriques³. L'importante remontée de l'isotherme aux fortes valeurs de P/P_0 est due au remplissage de la mésoporosité intergranulaire.

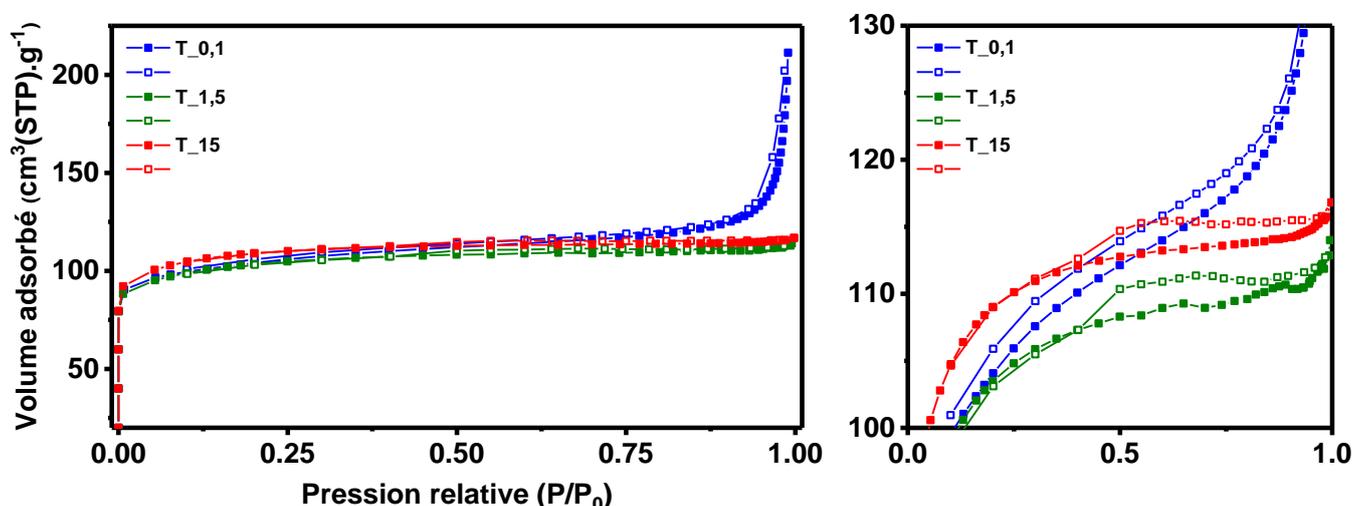


Figure 2 – Isothermes de physisorption d'azote à 77 K des ZSM-5 de tailles de particules différentes. Le graphe de droite est un agrandissement de celui de gauche.

Les valeurs des volumes micro- et mésoporeux déterminés lors de l'analyse des isothermes sont rassemblées dans le Tableau 1. Les volumes microporeux mesurés varient très peu en fonction de la taille des particules. En revanche, les volumes mésoporeux calculés qui semblent dépendre de la dimension des particules correspondent tous à des volumes intergranulaires puisque les échantillons sont parfaitement microporeux. Cette augmentation des volumes intergranulaires est en accord avec la diminution de taille des particules.

La valeur de la surface spécifique du matériau qui est présentée dans le Tableau 1 est calculée à l'aide de l'équation (1) BET (méthode Brunauer, Emmett, Teller)⁴:

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

Tableau 1 – Volumes micro- et mésoporeux des particules de ZSM-5.

Echantillon	$V_{\text{micro}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{mésop}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
T_0,1	0,158	0,169	382
T_1,5	0,162	0,014	382
T_15	0,173	0,008	406

I. 1. D. DIFFRACTION DES RAYONS X : ANALYSE STRUCTURALE

À l'issue de la 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. Ainsi, afin de préciser si la cristallinité des zéolithes évolue avec la taille des particules, les diffractogrammes des différents échantillons sont présentés sur la Figure 3. Ceux-ci montrent la présence d'une phase ZSM-5 unique sans phase amorphe pour tous les échantillons. Néanmoins, un léger décalage des pics vers les grands angles dans le cas des nanoparticules est observé et peut être expliqué par une plus faible quantité d'aluminium au sein de la structure⁵.

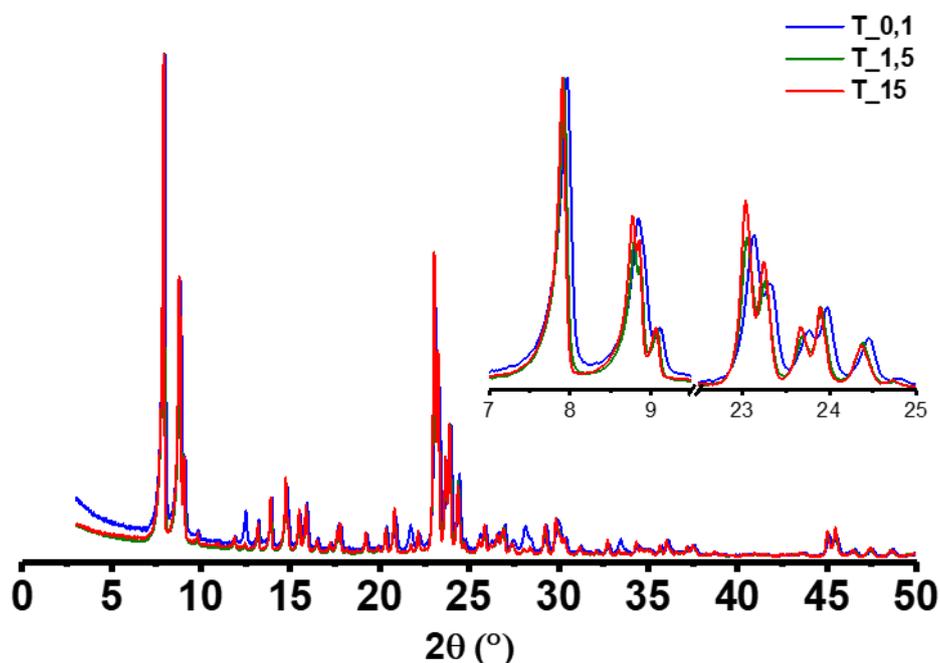


Figure 3 – Diffractogrammes des ZSM-5 de tailles de particules différentes

I. 1. E. ANALYSE ELEMENTAIRE

Les valeurs des rapports Si/Al ainsi que les pourcentages d'aluminium extra réseau (EFAL) obtenus lors de l'analyse élémentaire des échantillons par fluorescence X sont reportées dans le Tableau 2. L'objectif était d'obtenir des rapports Si/Al identiques pour les échantillons avec des tailles de particules différentes mais en dépit de tous les ajustements effectués sur les protocoles de synthèse, les échantillons T_0,1 et T_15 présentent des rapports plus élevés que T_1,5.

Tableau 2 – Comparaison des tailles de particules par fluorescence X.

Echantillon	Si/Al _{global}	EFAL (%)
T_0,1	29,5	< 1
T_1,5	20,2	5
T_15	27,0	2

I. 2. NANOFEUILLETS ET NANOEPONGES

I. 2. A. SYNTHESSES

Les nanofeuillets et nanoéponges 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 le Professeur Jean Daou^{1,6,7}.

I. 2. A. a. SYNTHÈSE DES NANOFEUILLETS

Dans le domaine des zéolithes, la formation d'une structure cristalline spécifique est dirigée par l'utilisation de composés organiques bien définis 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 4). La molécule structurante utilisée ici est un cation surfactant de type ammonium di-quatenaire : C₂₂H₄₅-N⁺(CH₃)₂-C₆H₁₂-N⁺(CH₃)₂-C₆H₁₃ (noté C₂₂₋₆₋₆).

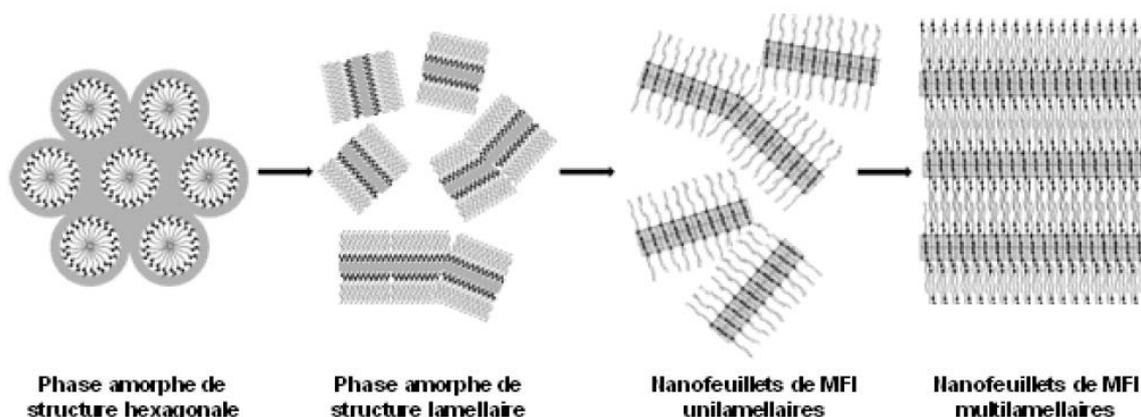


Figure 4 – Mécanisme de transformation de phases proposé par l'équipe de Ryoo dans le cas de la synthèse de nanofeuillets de ZSM-5⁸.

Une fois les nanofeuillets de ZSM-5 obtenus, une calcination, à 600°C, sous flux d'oxygène puis d'argon permet d'éliminer les molécules organiques restantes et ainsi d'obtenir des nanofeuillets prêts à l'emploi.

Protocole⁹ : La synthèse des nanofeuillets a été réalisée selon le protocole de Choi et al.⁸ Typiquement, 0,24 g d'hydroxyde de sodium (Riedel de Haën, de 99%) et 0,062 g de sulfate d'aluminium (rectapur, 99%) ont été ajoutés dans une chemise en Teflon® 45 ml, puis solubilisés dans 7,17 g d'eau déminéralisée. 0,73 g de C₂₂₋₆₋₆ et 0,18 g d'acide sulfurique (Aldrich), ont alors été ajoutées sous agitation magnétique. Après homogénéisation, 2,13 g de tétraéthoxysilane (TEOS, Aldrich, 98%) ont été additionnés. Le gel a été agité magnétiquement pour obtenir une solution visqueuse et laiteuse d'une composition molaire : 1SiO₂: 0,01Al₂O₃: 0,3Na₂O: 0,18H₂SO₄: 0,1C₂₂₋₆₋₆: 40H₂O. Le gel a été agité à 1000 tours/min pendant 4 h à 60 °C. La chemise a été placée dans son autoclave d'origine, lui-même placé en condition hydrothermale à 150 °C pendant 5 jours dans une étuve munie d'un système d'agitation mécanique de type « tourne broche » permettant l'agitation du mélange réactionnel à une vitesse 30 tours/min. Après la synthèse, le produit a été filtré, lavé à l'eau déminéralisée et séché pendant une nuit à 100 °C. L'agent bifonctionnel a ensuite été éliminé par calcination à 550 °C pendant 8 h sous air (Source : Thèse I. Kabalan, Université de Haute Alsace, 2016).

Les nanofeuillets sont ainsi constitués de couches de NaZSM-5 de 2 nm d'épaisseur et dont les canaux droits mesurent également 2 nm. Ces canaux courts permettent l'adsorption de deux molécules uniquement en cas de remplissage maximum.

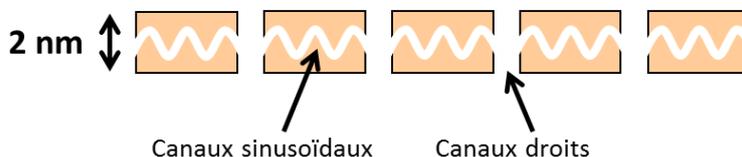


Figure 5 – Schéma simplifié d'un nanofeuillet.

I. 2. A. b. SYNTHÈSE DES NANOÉPONGES

La synthèse des nanoéponges ZSM-5 a été réalisée selon le protocole de Na et al.¹⁰ où l'agent texturant et structurant est le $C_{18}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_{18}$ désigné par $C_{18-6-6}C_{18}$.

Protocole⁹ : Dans une chemise en Teflon® 45 ml, 0,073 g d'aluminate de sodium (Strem Chemical, 39,5 % en masse de Na_2O ; 56,7 % en masse de Al_2O_3 ; 3,3 % en masse de H_2O), et 0,26 g de NaOH (Riedel de Haën, de 99%) ont été homogénéisés dans 21,31 g d'eau déminéralisée. Ensuite 3,54 g de tétraéthoxysilane (TEOS, Aldrich, 98%) et 3,06 g d'éthanol ont été ajoutés au milieu réactionnel pour former une solution de composition molaire : $1SiO_2: 0,025Al_2O_3: 0,2Na_2O: 8EtOH: 0,05C_{18-6-6}C_{18}: 71H_2O$. La solution a été agitée pendant 6 h à 60 °C. La chemise a été placée dans l'autoclave puis l'ensemble a été chauffé à 150 °C pendant 5 jours dans une étuve munie d'un système d'agitation mécanique de type « tourne broche » permettant l'agitation du mélange réactionnel à une vitesse 30 tours/min. Après la synthèse, le produit a été filtré, lavé à l'eau déminéralisée et séché pendant une nuit à 100 °C. L'agent structurant a été éliminé par calcination à 550 °C pendant 8 h sous air. (Source : Thèse I. Kabalan, Université de Haute Alsace, 2016)

Les nanoéponges se présentent sous la forme de nanofeuillets organisés et possèdent ainsi trois niveaux de porosité formés par les canaux droits, les canaux sinusoïdaux et les canaux de 5 nm créés par le nouvel arrangement des particules de ZSM-5.

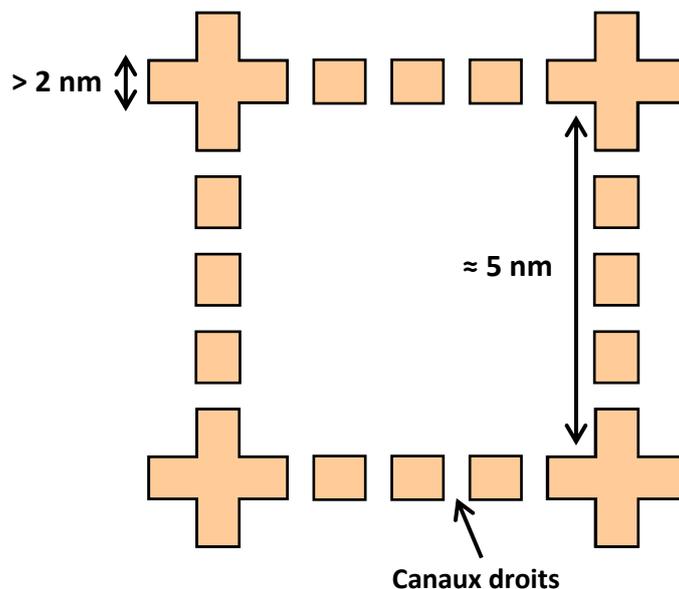


Figure 6 – Schéma simplifié d'une nanoéponge.

I. 2. B. DIFFRACTION DE RAYONS X

Comme précédemment, les solides obtenus à l'issue de la synthèse ont été analysés par diffraction de rayons X. Les diffractogrammes enregistrés à température ambiante pour les nanofeuillets synthétisés en présence du composé bifonctionnel C_{22-6-6} avant et après calcination sont caractéristiques de la MFI multilamellaire (Figure 7). En effet, s'il existe un certain degré de mésostructuration avant calcination, les pics de diffraction dus à ce phénomène disparaissent après calcination alors que les pics relatifs aux plans cristallographiques (h0l) sont bien présents sur le diffractogramme des nanofeuillets confirmant le blocage de la croissance selon l'axe-b.

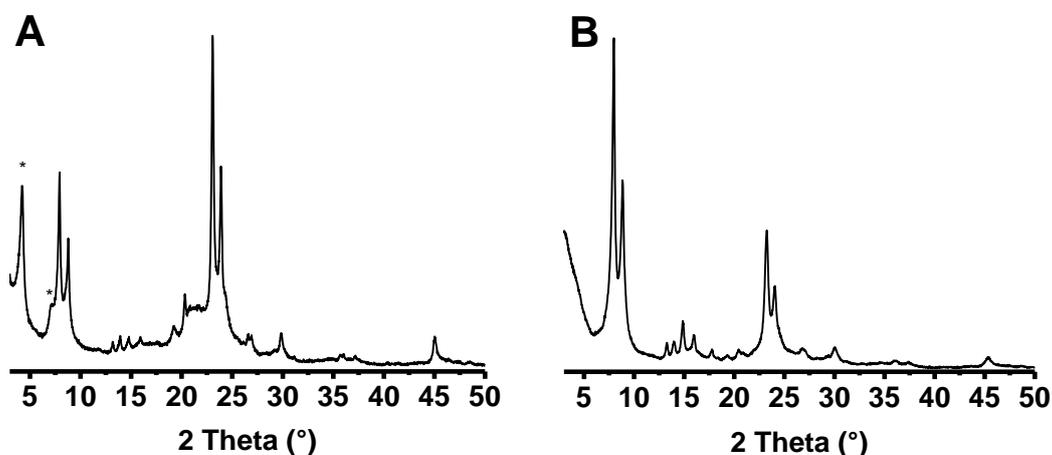


Figure 7 – Diffractogrammes DRX des nanofeuillets de ZSM-5 multilamellaires (A) avant calcination et (B) après calcination. Les pics marqués d'une étoile correspondent à l'agent organique.

Sur la Figure 8 sont présentés les diffractogrammes de rayons X des nanofeuillets, des nanoéponges de ZSM-5 calcinés ainsi que de microcristaux de taille 5 μm pris comme référence.

Le diffractogramme de rayons X obtenu pour les nanoéponges montre une mésostructuration qui se caractérise notamment par un pic plus large aux bas angles. Les réflexions observées dans le domaine des grands angles sont, en outre, attribuées à une symétrie hexagonale 2D comparable à celle qui caractérise la silice mésoporeuse organisée de type MCM-41¹¹. Du fait de leur petite taille des cristaux, les pics ne peuvent malheureusement pas être bien résolus. (Figure 8)

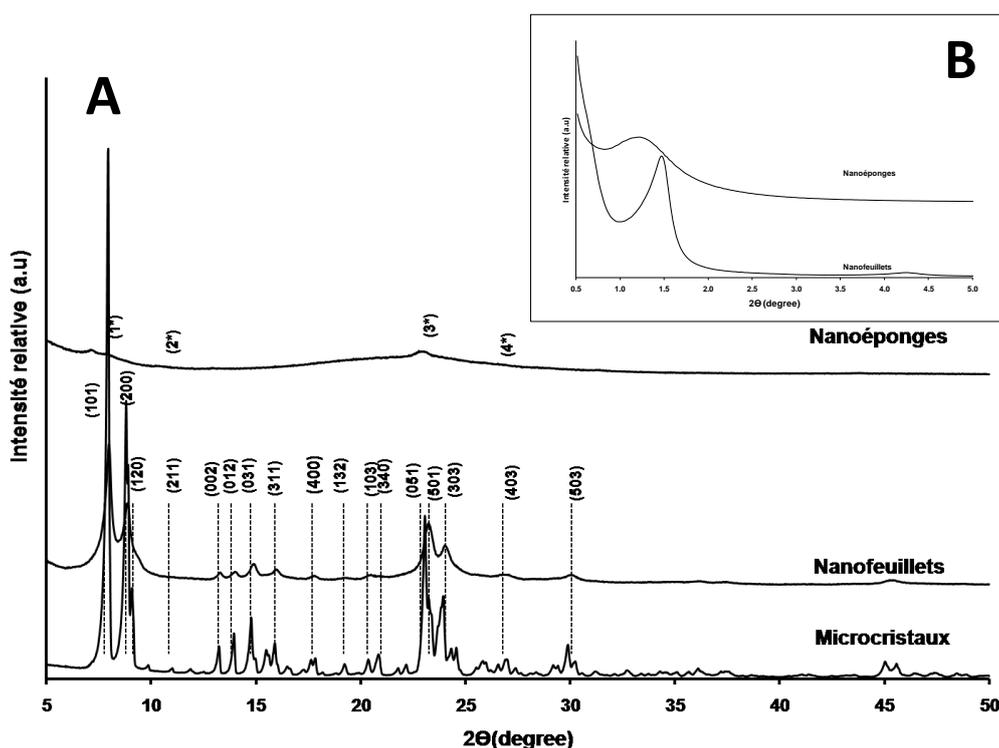


Figure 8 – (A) Diffractogrammes de rayons X « grands angles » des zéolithes ZSM-5 calcinées sous forme de microcristaux, nanofeuillets et nanoéponges. (B) Diffractogrammes des rayons X « bas angles » des zéolithes ZSM-5 non calcinées sous forme de nanofeuillets et nanoéponges.

I. 2. C. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

Comme cela a été expliqué précédemment, l'utilisation du composé bifonctionnel C₂₂₋₆₋₆ à la place de l'agent structurant classique TPAOH conduit à la formation des nanofeuillets lamellaires en empêchant la croissance selon la direction b. Les paquets de feuillets ainsi formés ont une épaisseur variant entre 20 et 40 nm et leur assemblage montre une morphologie de type « rose des sables » (Figure 9). L'épaisseur de chacun de ces nanofeuillets est de 2 nm selon l'axe b ce qui correspond à une maille

élémentaire. Les nanoéponges mésostructurées obtenues avec un autre agent structurant, le $C_{18-6-6}C_{18}$, se présentent sous forme d'aiguilles avec une longueur moyenne entre 250 et 350 nm (Figure 9).

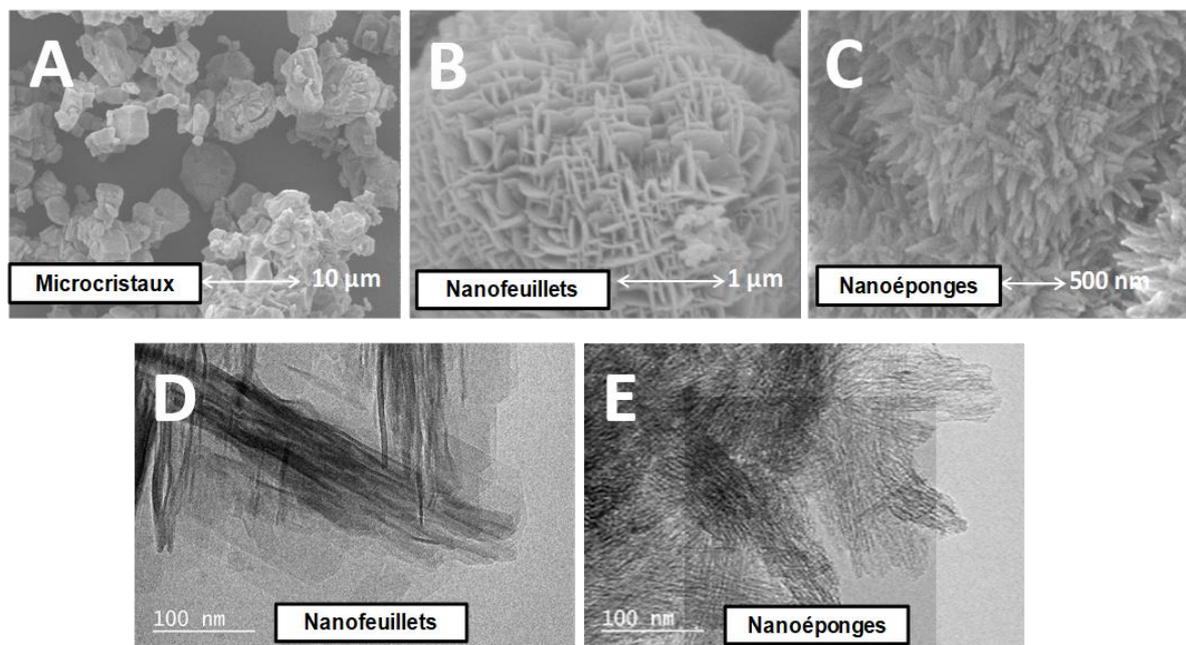


Figure 9 – Images MEB des ZSM-5 calcinées sous forme de (A) microcristaux, (B) nanofeuillets et (C) nanoéponges. Images MET des ZSM-5 calcinées sous forme de (D) nanofeuillets et (E) nanoéponges.

I. 2. D. 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. Les analyses sont effectuées sur les matériaux bruts de synthèse, lavés abondamment à l'eau déionisée. La Figure 10 présente la perte de masse observée en fonction de la température pour les nanofeuillets et les nanoéponges de ZSM-5 en comparaison de microcristaux de ZSM-5.

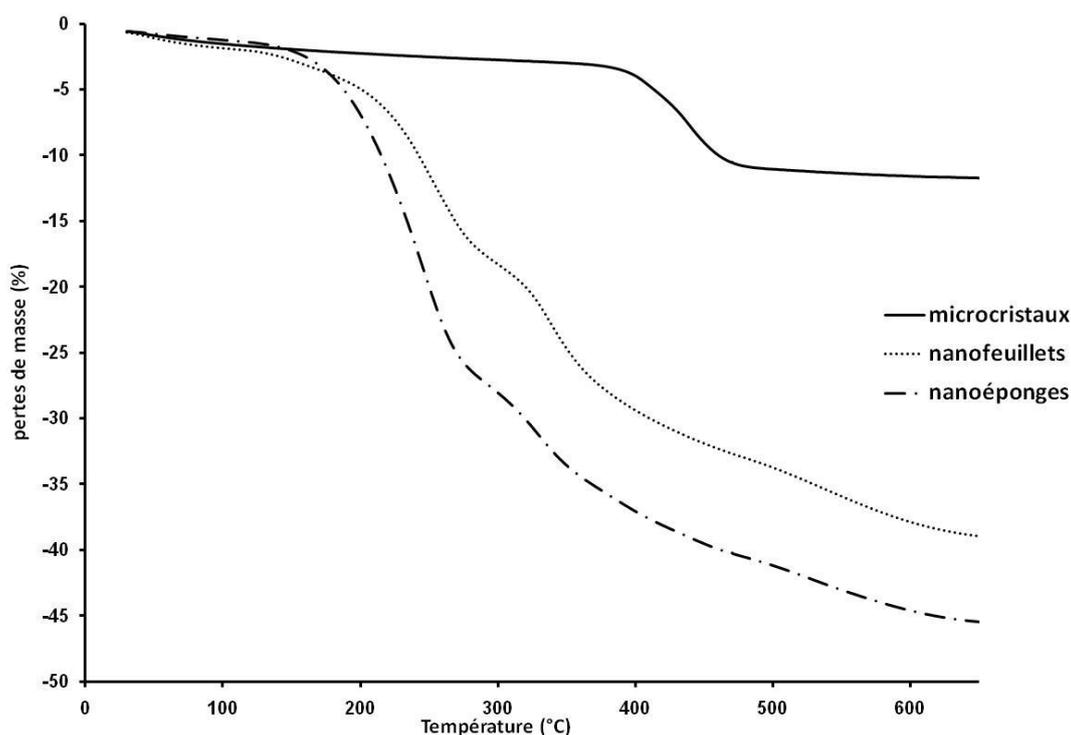


Figure 10 – Courbes ATG des zéolithes ZSM-5 brutes sous forme de microcristaux, nanofeuillets et nanoéponges.

Le graphe montre que plusieurs pertes de masse ont lieu successivement (2 à 3) pour les nanofeuillets et les nanoéponges correspondant à la combustion des composés organiques ainsi qu'au processus de déshydroxylation, Pour ces deux types de matériaux, les pertes de masse élevées (environ 40%) prennent en compte aussi la contribution des composés organiques au sein de la couche micellaire et non présents dans la porosité de la zéolithe. A titre de comparaison, la perte de masse pour les microcristaux de zéolithes est de l'ordre de 10% et correspond à la combustion du cation TPA⁺ (Source : Thèse I. Kabalan, Université de Haute Alsace, 2016).

I. 2. E. ANALYSE ELEMENTAIRE

Les rapports Si/Al déterminés par spectroscopie de fluorescence X varient d'une morphologie à l'autre et sont présentés dans le Tableau 3.

Tableau 3 – Rapports Si/Al des nanofeuillets et nanoéponges de type ZSM-5 déterminés par fluorescence X.

Echantillon	Si/Al _{global}
Nanofeuillets	37
Nanoéponges	27

I. 2. F. ISOTHERMES DE SORPTION

Afin de comparer les propriétés texturales des nanofeuillets non seulement avec celles des nanoéponges mais aussi avec celles d'un microcristal typique de ZSM-5 de taille 5 µm, les isothermes d'adsorption-désorption de diazote ont été déterminées pour ces trois structures de type ZSM-5 et sont présentées sur la Figure 11.

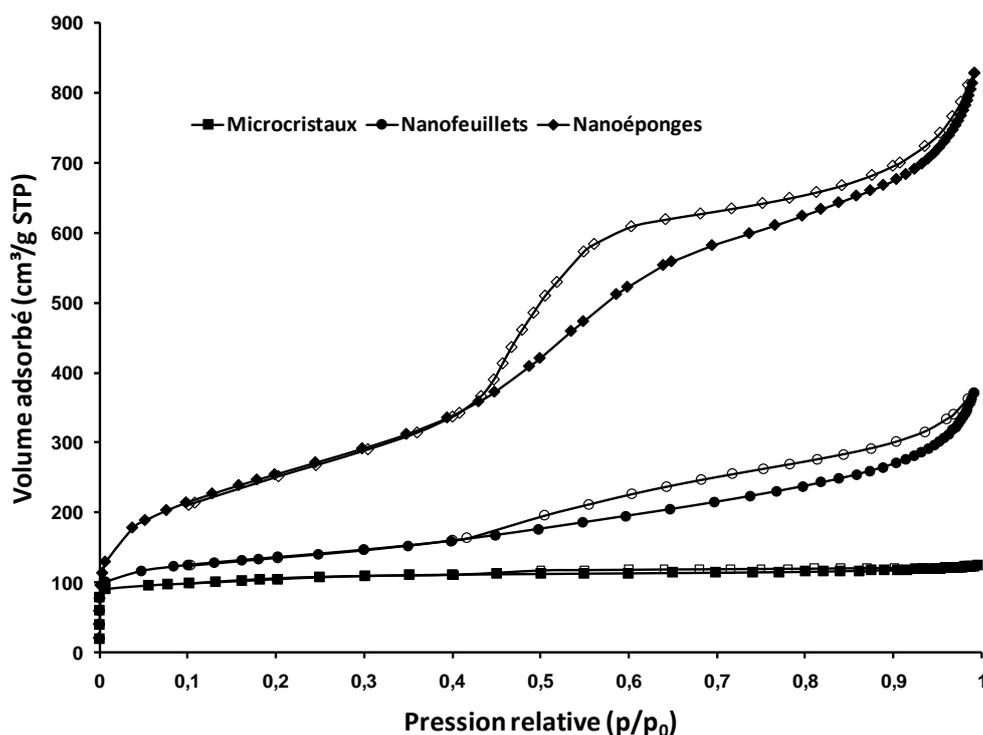


Figure 11 – Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles vides) de diazote des matériaux calcinés.

Pour les nanofeuillets, une isotherme de type I est observée à faible pression p/p_0 avec un volume microporeux de $0,18 \text{ cm}^3/\text{g}$ et un isotherme de type IIb à haute pression. L'hystérèse observée entre $0,4 < p/p_0 < 1$ est due à l'empilement des nanofeuillets et est caractéristique des matériaux lamellaires.

Pour les nanoéponges, le graphe montre une isotherme de type Ib à faible pression p/p_0 (V_{micro} de 0,3 cm^3/g) alors qu'à haute pression, on observe une isotherme de type II et IV démontrant la présence de mésoporosité interparticulaire. En comparaison, le graphe typique des microcristaux classiques présente une isotherme de type I, avec un volume microporeux de 0,17 cm^3/g . Ces résultats montrent une nette augmentation du volume microporeux pour les nanoéponges qui s'explique par l'existence d'une microporosité secondaire. En effet, le volume poreux total et la surface BET augmentent pour les matériaux hiérarchisés. L'ensemble des valeurs issues des isothermes concernant les propriétés texturales des trois morphologies sont regroupées dans le Tableau 4⁹.

Tableau 4 – Propriétés texturales des trois zéolithes ZSM-5 synthétisées⁹.

Echantillon	$V_{\text{tot}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{micro}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{més}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$D_{\text{més}} / \text{nm}$	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Microcristaux	0,17	0,17	-	-	394
Nanofeuillets	0,54	0,18	0,36	3,6	492
Nanoéponges	1,28	0,3	0,98	3,5 – 4,5	888

II. ADSORPTION DU t-STILBENE DANS LES ZEOLITHES ZSM-5 DE TYPES MICROCRISTAUX, NANOFEUILLETS ET NANOEPONGES

Après mise en contact du t-St avec les cristaux de ZSM-5 de tailles différentes puis de types nanofeuillets et nanoéponges, l'évolution des échantillons a été suivie en fonction du temps par spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse. Les spectres enregistrés pour T_15 pendant un mois sont représentatifs des autres échantillons (Figure 12). Le graphe montre une augmentation de la bande centrée à 308 nm correspondant à la diffusion des molécules de t-St vers leurs sites d'adsorption. Aucun processus d'ionisation n'est observé pour ces échantillons. Les Figures 13 et 14 montrent l'ensemble des spectres d'absorption UV-vis obtenus après plusieurs mois lorsque tous les échantillons ont atteint un état d'équilibre. L'analyse de ces matériaux plusieurs mois après la mise en contact a aussi été réalisée par spectroscopie FT-Raman (Figure 15). Les spectres témoignent tous de la présence de t-St au sein du réseau poreux sous la forme non ionisée ainsi que le montre la présence de la raie à 1639 cm^{-1} caractéristique de la molécule neutre. Par conséquent, afin de générer des états de charges séparées de longues durées de vie, les échantillons ont été irradiés pour photoinduire l'ionisation des molécules adsorbées.

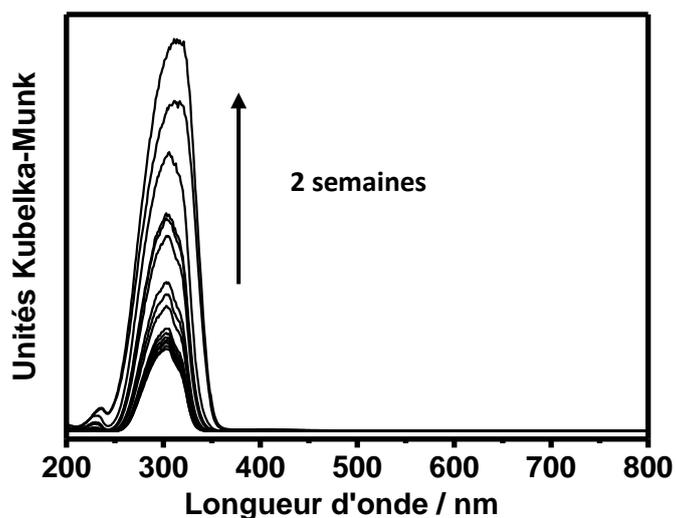


Figure 12 – Spectres UV-vis de réflexion diffuse enregistrés en fonction du temps après mise en contact du t-St avec la zéolithe ZSM-5 T₁₅.

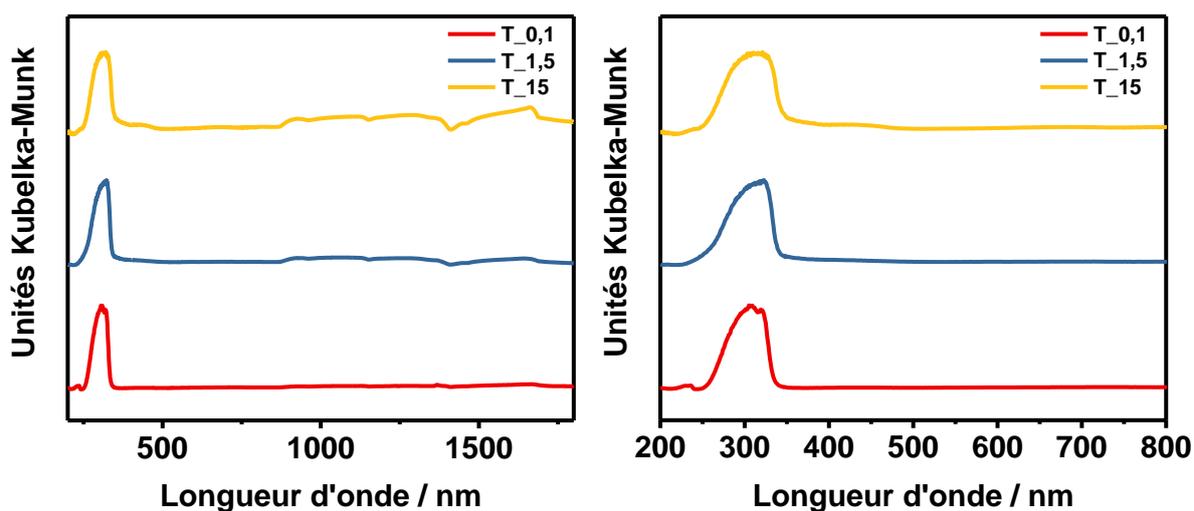


Figure 13 – Spectres UV-vis de réflexion diffuse du t-St adsorbé dans des particules de NaZSM-5 de (rouge) 0,1 μm , (bleu) 1,5 μm et (jaune) 15 μm . Les spectres de droite sont des agrandissements des spectres de gauche.

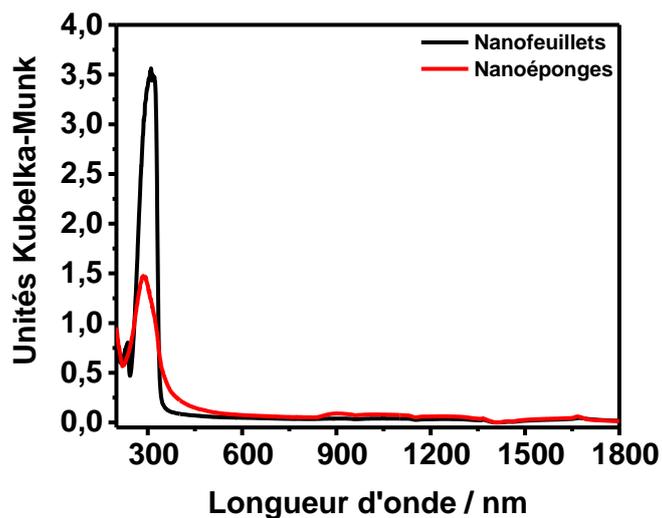


Figure 14 – Spectres de réflexion diffuse UV-vis du t-St adsorbé dans les (en noir) nanofeuillets et (en rouge) des nanoéponges de ZSM-5.

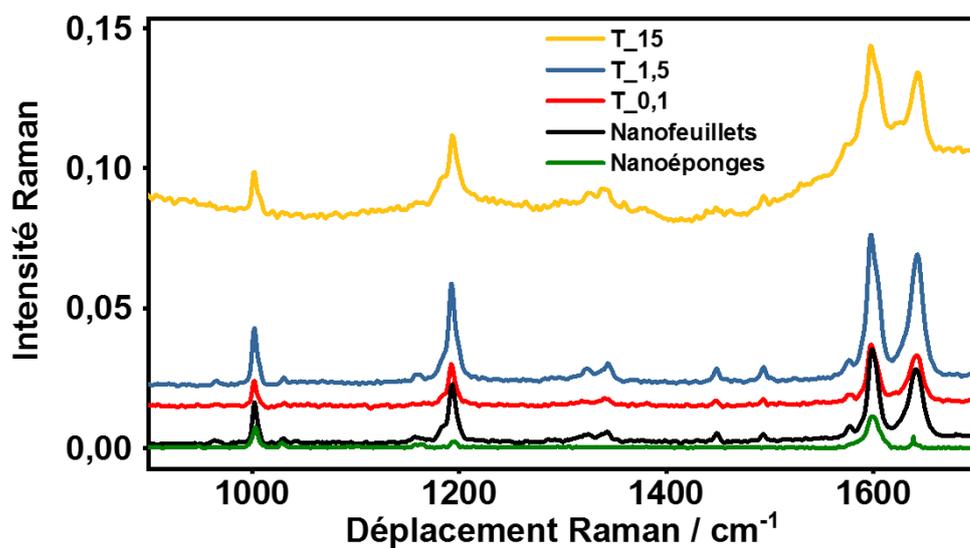


Figure 15 – Spectres Raman du t-St adsorbé dans (en vert) les nanoéponges, (en noir) les nanofeuillets, (en rouge) les particules de 0,1 µm, (en bleu) les particules de 1,5 µm et (en jaune) les particules de 15 µm.

III. ETUDE DES ETATS DE CHARGES SEPARÉES STABILISÉES DANS LES ZEOLITHES PAR SPECTROSCOPIE

III. 1. MICROCRISTAUX DE ZEOLITHES DE TAILLES DIFFÉRENTES

III. 1. A. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV-VIS PAR RÉFLEXION DIFFUSE CLASSIQUE

Après photo-excitation à 300 nm (30 mJ/cm²) pendant 30 secondes, les échantillons ont été suivis par spectroscopie UV-vis stationnaire en réflexion diffuse de façon à mettre en évidence les mécanismes réactionnels de transferts de charges mis en jeu après ionisation (Figure 16).

Les premiers spectres obtenus aussitôt après l'excitation montrent l'apparition de nouveaux massifs à 475 nm et à 565 et 620 nm dans le domaine du visible et d'une bande très large autour de 1200-1500 nm en plus de la bande centrée vers 300 nm correspondant initialement au t-St moléculaire adsorbé (Figures 12, 13 et 14). La bande observée à 475 nm est attribuée au radical cation t-St^{•+} alors que les bandes à 565 et 620 nm sont caractéristiques du complexe de transfert de charges (CTC) comme cela a été décrit dans le chapitre 1. Les bandes observées dans le proche infrarouge qui ont déjà été mises en évidence lors d'études précédentes^{6,12,13} correspondent à la signature spectrale de l'électron piégé dans le réseau et au trou électronique. Les spectres enregistrés en fonction du temps montrent que la décroissance du radical cation est plus rapide que celle du CTC.

De plus, les bandes situées dans le proche IR montrent quelques différences en fonction de la taille des particules. Cette région est caractéristique de la signature spectrale des électrons non appariés présents dans la zéolithe. En effet, il a été établi que la bande la plus intense de cette région située vers 1500 nm correspond à l'électron éjecté piégé au sein du réseau poreux. La bande très large centrée entre 1000 et 1300 nm est attribuée au trou électronique positif¹³. Ainsi en comparant, les intensités relatives de ces bandes en fonction de la zéolithe utilisée, nous constatons qu'après adsorption de t-St dans T_15, les contributions sont intenses aussi bien à 1500 qu'à 1200 nm alors que dans T_0,1, le spectre ne présente presque uniquement que la contribution à 1500 nm. Comme nous sommes en présence de spectres en réflexion diffuse, il est difficile de quantifier et le raisonnement doit être basé sur le relatif mais la très faible intensité de la bande à 1200 nm tend à montrer que le CTC n'est pas présent en grande quantité dans T_0,1.

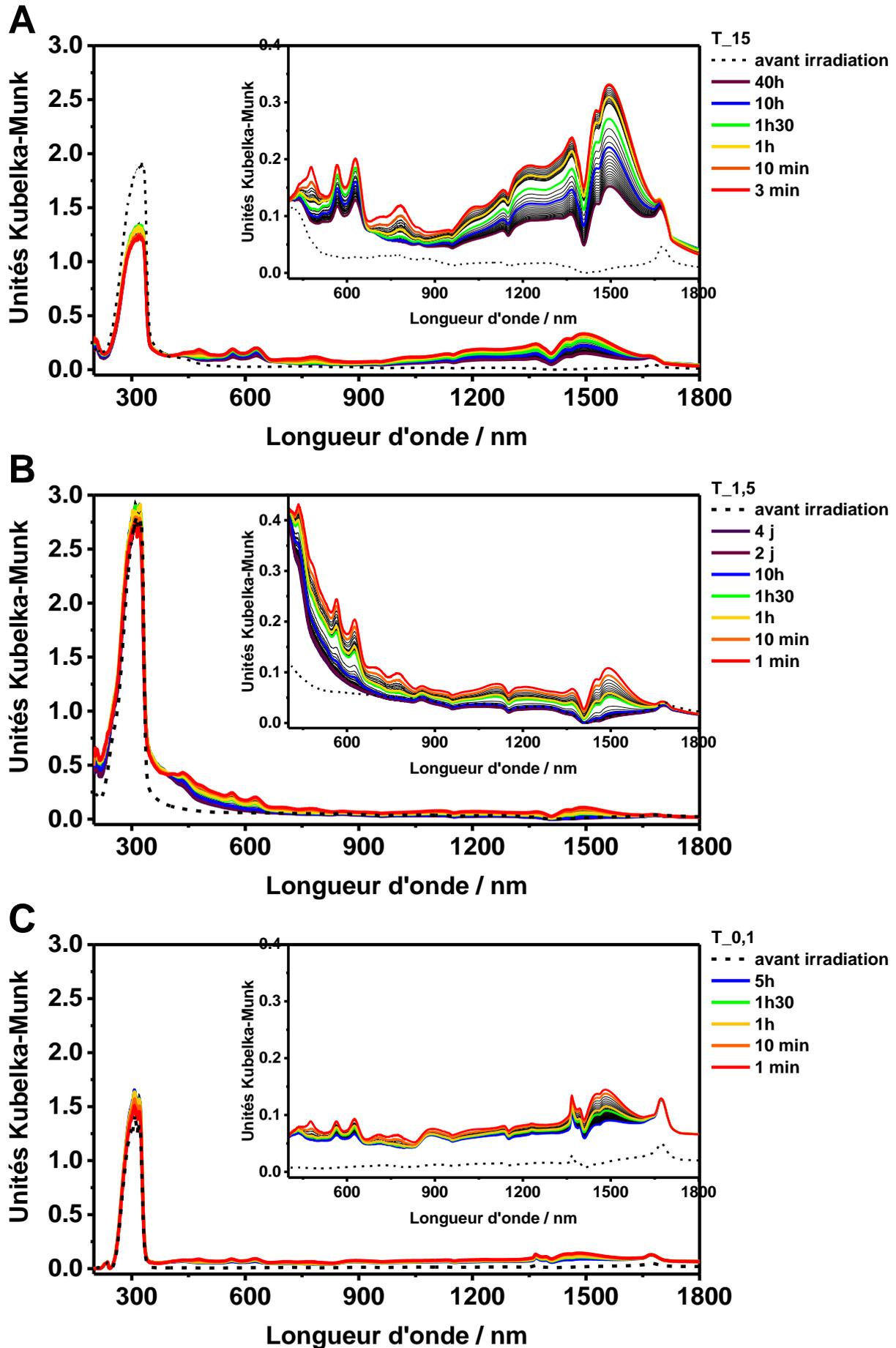
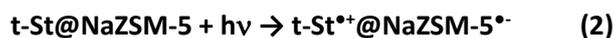


Figure 16 - Spectre UV-vis de réflexion diffuse du t-St adsorbé dans de la NaZSM-5 de tailles de particules différentes après 30 secondes d'excitation à 300 nm. (A) 15 μm , (B) 1,5 μm et (c) 0,1 μm .

L'évolution de ces raies est en accord avec le mécanisme réactionnel suivant l'étape initiale d'ionisation.

Comme cela a été explicité dans le chapitre 1, le mécanisme réactionnel en lien avec les transferts d'électrons après photo-excitation du *t*-stilbène adsorbé peut-être décrit de la manière suivante :

La première étape correspond à la photo-ionisation :



Après ionisation, la disparition du radical cation peut avoir lieu directement de manière géminée selon :



ou de manière indirecte par capture d'un autre électron de la zéolithe et formation d'un CTC associé à une paire électron-trou électronique positif :



En revanche, la disparition du CTC correspond à la recombinaison de l'électron éjecté initialement et stabilisé dans la zéolithe avec un trou positif du réseau.

De plus, nous remarquons que l'intensité de la bande à 300 nm diminue lors de l'excitation, phénomène surtout observé pour T₁₅ (Figure 16, A). Comme cela a été indiqué précédemment, cette bande correspond essentiellement à une absorption du *t*-St neutre. La diminution de l'intensité de cette bande lors de l'ionisation confirme qu'une certaine quantité de *t*-St n'est plus sous forme moléculaire mais soit radical cation, soit CTC. Malheureusement, il n'est pas possible de quantifier le taux d'ionisation par ce biais car le radical cation comme le CTC présentent aussi des contributions spectrales dans ce domaine¹⁴. En effet, même si les coefficients d'absorbance de *t*-St et de *t*-St^{•+} sont ou peuvent être déterminés grâce à des expériences en phase liquide, la valeur de ce coefficient pour le CTC ne peut être déduite de ce type d'approche puisque cette espèce n'est stable qu'en milieu confiné. Néanmoins, la baisse d'intensité très nette pour T₁₅ corrélée à l'apparition de bandes intenses dans le proche infrarouge après ionisation témoignent d'un plus fort taux d'ionisation pour cet échantillon que pour T_{0,1} et T_{1,5}. L'intensité de cette bande réaugmente lors de la disparition des espèces radicalaires.

Avant de s'intéresser aux déclins des espèces photo-induites, nous présentons sur les Figures 17 et 18, des histogrammes sur lesquels nous comparons les intensités spectrales relatives en unités Kubelka-

Munk du radical cation (à 475 nm) et du CTC (à 625 nm) mesurées juste après l'excitation (5 min) puis 5 heures après pour le CTC. Aucune valeur exploitable d'intensité n'a pu être mesurée pour le radical cation de T_{1,5} en raison de l'apparition d'une ligne de base inexplicable entre 300 et 600 nm. Néanmoins, ce graphe montre clairement que les quantités de radical cation et de CTC stabilisées sont plus importantes dans la zéolithe de plus grande dimension T₁₅.

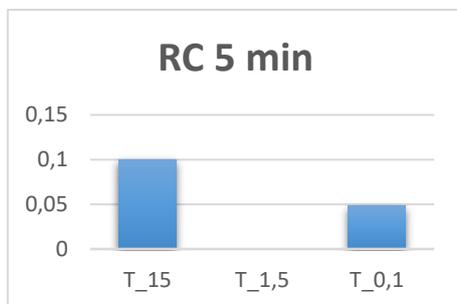


Figure 17 – Histogramme représentant l'intensité Kubelka-Munk du radical cation 5 minutes après photoionisation pour chacune des tailles de particules.



Figure 18 – Histogramme représentant l'intensité Kubelka-Munk du complexe de transfert de charge (CTC) – à gauche : 5 minutes après ionisation – à droite : 5 heures après ionisation.

Les cinétiques de recombinaison du radical cation et du CTC pour les deux zéolithes de dimensions différentes sont présentées sur la Figure 19 et les valeurs des constantes de vitesses et durées de vie sont calculées en utilisant le modèle d'Albery adapté à l'hétérogénéité des systèmes poreux sont rassemblées dans le Tableau 5.

Sur la base de déclinés mesurés pendant 2500 minutes, il apparaît que la durée de vie du radical cation est presque trois fois plus courte dans T_{0,1} que dans T₁₅, la valeur dans T_{1,5} n'étant pas exploitable (Tableau 5). Pour le CTC, les durées de vie sont similaires pour T_{1,5} et T_{0,1} et de l'ordre 150-200 min alors qu'elle est beaucoup plus longue (5 à 7 fois) dans T₁₅ (1180 min).

Comme la valeur de la durée de vie du radical pour l'échantillon T_{1,5} n'est pas utilisable, nous reportons pour comparaison les durées de vie obtenues dans un travail précédent avec une zéolithe

commerciale de rapport Si/Al = 27 dont les cristaux mesurent aussi 2 microns¹⁴ : pour le radical cation, $\tau = 16$ min et pour le CTC, $\tau = 233$ min. La durée de vie du CTC est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour T_1,5 (et T_0,1) et la durée de vie pour le radical cation est proche de celle de T_0,1, ce qui est cohérent.

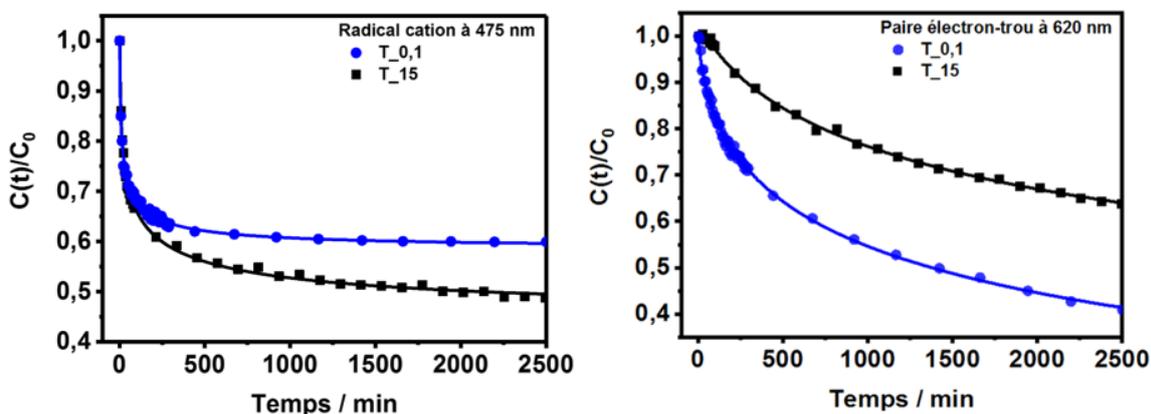


Figure 19 – Déclins d’absorbance correspondant à la recombinaison (à gauche) du radical cation et (à droite) de la paire électron-trou après excitation à 300 nm pour chaque taille de particule.

Tableau 5 – Constantes de vitesses et durées de vie du radical cation et de la paire électron-trou après photo-excitation du t-St adsorbé dans de la NaZSM-5 de tailles de particules de 15, 1,5 et 0,1 μm .

	Radical cation t-St ^{•+}			Paire électron-trou t-St@NaZSM-5 ^{••+}		
	τ / min	k / min ⁻¹	γ	τ / min	k / min ⁻¹	γ
T_15	69	0,01453	3,9418	1180	0,0008	0,5530
T_1,5	-	-	-	154	0,0065	2,1206
T_0,1	24	0,0412	3,1900	200	0,0050	1,4757

Le spectre obtenu avec T_1,5 semble peu exploitable en raison du problème de ligne de base décrit précédemment et par conséquent, les résultats associés à cette zéolithe sont à prendre avec précaution. C’est pourquoi, le déclin du CTC formé dans cet échantillon n’est pas présenté sur la Figure 19. En ce qui concerne le comportement du radical cation et du CTC dans les zéolithes T_0,1 et T_15, il apparaît clairement que la zéolithe T_15 tend à favoriser davantage la stabilisation des états de charges séparées en ralentissant les recombinaisons.

En raison de tailles et de morphologies de particules très variées, de nombreux facteurs peuvent jouer un rôle dans les cinétiques de diffusion et de recombinaison non seulement à l’échelle intragranulaire mais aussi intergranulaire. Si l’on considère le niveau intragranulaire, par exemple, la diminution de la taille des particules est associée à une diminution du volume microporeux et réduit la longueur des

chemins diffusionnels. L'accessibilité aux différents sites d'adsorption dans ces morphologies différentes est aussi un paramètre important qu'il faut prendre en compte.

Sachant que ces zéolithes ont des rapports Si/Al similaires, plusieurs hypothèses peuvent être considérées pour interpréter ce résultat. La première repose sur une différence de concentration en t-St dans les différents échantillons. Cependant, cela ne peut être l'explication puisque les taux de chargement en adsorbat sont identiques et égaux à une molécule par maille pour tous les échantillons.

La seconde hypothèse consiste en une différence de réactivité entre les zéolithes T₁₅ et les plus petites. Afin de générer la paire électron-trou, il est indispensable que l'électron éjecté ne soit pas disponible directement pour le radical cation. Ainsi, l'aspect du piégeage de l'électron doit être considéré. En effet, selon le concept de compartimentalisation des charges qui se base sur la délocalisation des électrons par sauts de sites en sites dans le réseau, les électrons s'éloignent du radical et la recombinaison directe n'est pas favorisée. Dans ce contexte, si l'on s'intéresse au rapport entre la surface externe et le volume interne des particules, il est évident que les zéolithes T_{0,1} présentent une plus grande surface externe par rapport au volume interne que T₁₅. En effet, en prenant une particule de 0,1 μm de diamètre si on suppose qu'elle est sphérique, le rapport surface/volume vaut environ 60 alors que si la longueur du cristal, supposée de type prismatique, est de l'ordre de 15 μm , le rapport est beaucoup plus faible (≈ 2). Par conséquent, comme les molécules adsorbées dans T_{0,1} disposent de moins de volume interne, elles sont en moyenne plus proches de la surface externe et les électrons sont éjectés à proximité des bouches de pores où ils ne peuvent être stabilisés.

Sur cette base, nous devrions observer des durées de vie plus longues pour le RC dans T₁₅ et effectivement, les valeurs présentées dans le Tableau 5 confirment cette tendance sur l'échelle de temps 1-2500 minutes. Cependant, l'allure du déclin du radical cation dans T₁₅ semble présenter deux comportements différents avant et après 100 min. Le déclin mesuré initialement pourrait résulter de la superposition de deux déclins différents avec deux cinétiques différentes non modélisables par le modèle d'Albery qui est mono-exponentiel. Ainsi, en ne s'intéressant qu'aux premières 100 minutes suivant l'excitation, période de plus grande stabilité du CTC, la durée de vie du radical est de 18 minutes. Si le déclin du radical est modélisé à partir de 100 min, sa durée de vie est de 160 min. Cela pourrait signifier qu'il existe deux processus de recombinaisons différents : en première approximation, les 100 premières minutes seraient dominées par la recombinaison directe comme pour T_{0,1} tandis que pour les durées supérieures à 100 minutes, la recombinaison du radical s'effectue majoritairement via transfert de trou et formation du CTC. Cette hypothèse reste à vérifier notamment par des mesures d'énergie d'activation.

Une autre explication pour interpréter la différence entre T₁₅ et T_{0,1} peut reposer sur la distribution hétérogène des atomes d'aluminium au sein du réseau poreux car il a été démontré que plus la taille des particules est grande, plus la probabilité d'avoir une répartition inhomogène de ces atomes d'Al est forte. Le rôle de l'aluminium étant essentiel pour initier l'ionisation¹⁵ mais aussi pour maintenir des états de charges séparées pendant de longues durées, la distribution de l'Al doit donc être prise en compte et des études complémentaires devraient aller dans ce sens, voire être couplées à l'aspect accessibilité.

Les résultats obtenus lors de ces travaux montrent donc qu'il existe une relation entre la taille des particules et la stabilisation des états de charges séparées mais les seules modifications des propriétés physico-chimiques liées à la dimension des particules ne permettent pas de corrélérer de manière claire les observations avec les mécanismes de transferts d'électrons.

III. 1. B. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV-VIS PAR REFLEXION DIFFUSE RESOLUE EN TEMPS

Afin de mieux caractériser les processus de transfert de charge après ionisation, nous avons sondé l'échelle de temps nano-ms en mettant en œuvre des expériences sur ces trois mêmes échantillons par spectroscopie UV-vis transitoire. Les trois graphes représentés sur la Figure 20 montrent l'évolution en fonction du temps des spectres reconstruits après l'excitation du t-St adsorbé dans les cristaux de taille 15, 1,5 et 0,1 μm . Les spectres sont similaires pour les trois tailles de particules et ne montrent que les contributions du radical cation caractérisé principalement par la raie centrée à 475 nm mais aussi par une plus faible contribution aux environs des 700 nm. En revanche, aucune bande correspondant au CTC n'est observée entre 500 et 650 nm. Ces résultats sont très importants puisqu'ils mettent en lumière le fait que la création de la paire électron-trou, donc du CTC, est un phénomène lent qui ne peut être détecté sur cette échelle de temps. En effet, ce type d'expérience permet de mettre en évidence des processus réactionnels dans une gamme temporelle s'étendant jusqu'à 0,5 ms. Comme aucun transfert d'électrons n'est observé, ceci suggère que l'électron éjecté, avant d'être piégé, doit probablement d'abord se délocaliser au sein de la zéolithe selon le principe de compartimentalisation des charges pour que le transfert de trou et la formation du CTC puissent avoir lieu. Les spectres montrent néanmoins une décroissance faible mais notable de la contribution du radical cation en fonction du temps sur la gamme temporelle étudiée. Cette décroissance correspond à la recombinaison géminée du radical cation du t-Stilbène, c'est à dire la recombinaison directe de l'électron éjecté avec le radical cation.

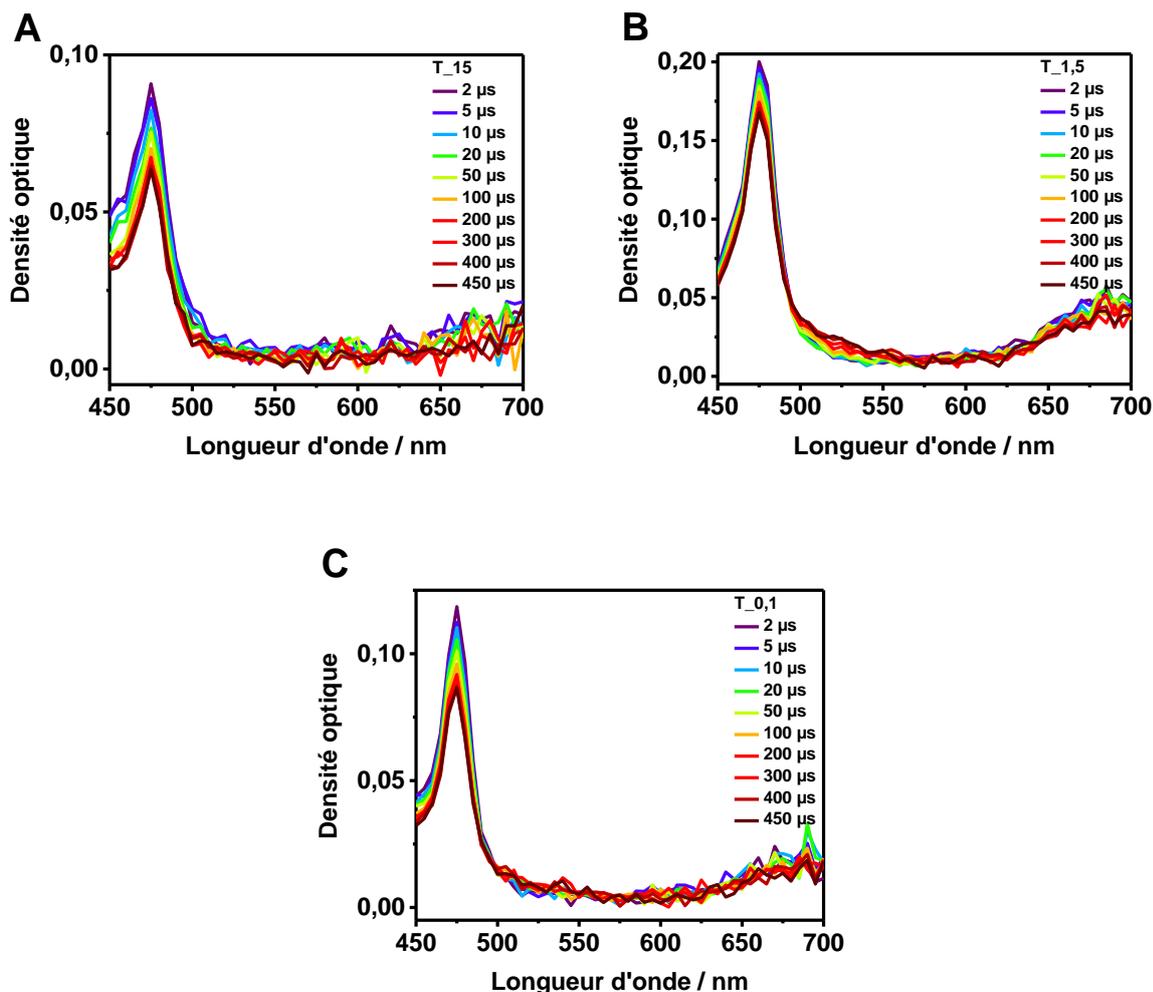


Figure 20 – Spectres d’absorption transitoire UV-vis de réflexion diffuse du t-St^{•+} dans des NaZSM-5 de différentes tailles de particules. (A) particules de 15 μm, (B) particules de 1,5 μm, (C) particules de 0,1 μm.

Les modélisations des cinétiques des déclins de la concentration spectrale du radical cation ont été réalisées en utilisant le modèle d’Albery et sont présentées sur la Figure 21. Le graphe montre que les tracés de ces déclins atteignent tous une valeur asymptotique horizontale bien supérieure à zéro témoignant de la recombinaison seulement partielle du radical cation. La valeur de cette asymptote (y_0), estimée par le modèle d’Albery, supérieure à 0,4 pour les trois tailles de cristaux indique que plus de 40% des radicaux cations photoinduits ne se recombinent pas directement à temps très court (Tableau 6). La stabilisation d’une grande proportion du radical cation pendant des durées supérieures à la ms démontre donc qu’il existe une compétition entre la recombinaison directe ayant lieu en temps très court (inférieur à la ms) et le transfert d’électrons possible pour des temps plus longs. Les durées de vie du radical cation calculées par la méthode d’Albery varient entre 200 et 9000 μs et sont attribuées à la recombinaison directe. Il est intéressant de noter que ces valeurs sont dans la même gamme que celle déterminée après ionisation du t-St dans la silicalite-1 ($\tau = 800 \mu s$), l’analogue

structural de la ZSM-5 sans aluminium, où le t-St se recombine exclusivement par voie directe puisque la délocalisation des électrons dans le réseau ne peut avoir lieu sans Al¹⁴. Les valeurs des durées de vie sont données à titre informatif mais ne seront pas discutées car il est difficile de traiter des déclin cinétiques quand une espèce comme le radical cation ne se recombine pas suffisamment rapidement après la première irradiation et que le spectre est moyenné.

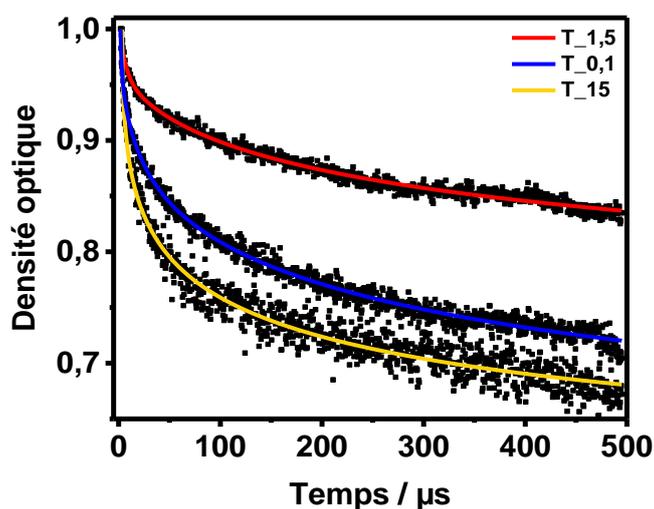


Figure 21 – Déclins d’absorbance correspondant à la recombinaison géminée du radical cation du t-St à 475 nm dans les particules de 15, 1,5 et 0,1 μm après excitation à 300 nm.

Tableau 6 – Constantes de vitesses et durées de vie du radical cation après photo-excitation du t-St adsorbé dans les particules de 15, 1,5 et 0,1 μm de NaZSM-5.

	Radical cation t-St ^{•+}		
	T_15	T_1,5	T_0,1
$\tau / \mu\text{s}$	136	9218	606
$k / \mu\text{s}^{-1}$	0,0074	0,0001	0,0017
γ	4,8694	6,0652	4,9603
y_0	0,5396	0,4554	0,4797

III. 2. NANOFEUILLETS ET NANOEPONGES

III. 2. A. NANOFEUILLETS

III. 2. A. a. SPECTROSCOPIE D’ABSORPTION UV-VIS PAR REFLEXION-DIFFUSE CLASSIQUE

Les spectres d’absorption UV-vis obtenus après photo-excitation du t-St adsorbé dans les nanofeuillets sont présentés sur la Figure 22. De nouvelles bandes d’intensités relativement faibles sont observées

dans le domaine du visible et correspondent aux bandes caractéristiques du radical cation et du complexe de transfert de charges. Les déclin des intensités du radical cation et du CTC ont été tracés en fonction du temps et modélisés par le modèle d'Albery (Figure 23). Les constantes de vitesse et les durées de vie rassemblées dans le Tableau 7 montrent que contrairement à ce qui est observé pour les nanocristaux, la durée de vie du radical cation, $\tau = 95$ min, est supérieure à celle du CTC, $\tau = 70$ min. Ces valeurs indiquent que, dans ces nanofeuillets de ZSM-5, le radical cation est l'espèce la plus stable et qu'il disparaît majoritairement via un processus de recombinaison directe. Même si le transfert de charge pour former le CTC est observé, cette réaction ne semble pas favorisée et l'espèce est peu stabilisée au regard de ce qui est observé pour les micro/nanocristaux de ZSM-5. Ces comportements différents des micro/nanocristaux et des nanofeuillets sont aussi illustrés par l'aspect de la large bande associée à la signature spectrale des électrons non appariés dans la région du proche infrarouge. En effet, comme indiqué ci-dessus, ce domaine inclut les contributions spectrales de l'électron éjecté (~ 1500 nm) et du trou électronique positif associé au complexe de transfert de charge (~ 1200 nm)⁶. Or, si la contribution de l'électron éjecté centrée à 1500 nm augmente lors de l'ionisation, celle du trou électronique croît dans une moindre mesure ce qui témoigne du transfert limité d'électron pour former le CTC. En revanche, comme cela a été précisé pour les microcristaux, et notamment pour T_15, pour lesquels la recombinaison indirecte est majoritaire, la formation du CTC s'accompagne d'une augmentation significative des deux bandes à 1200 et à 1500 nm.

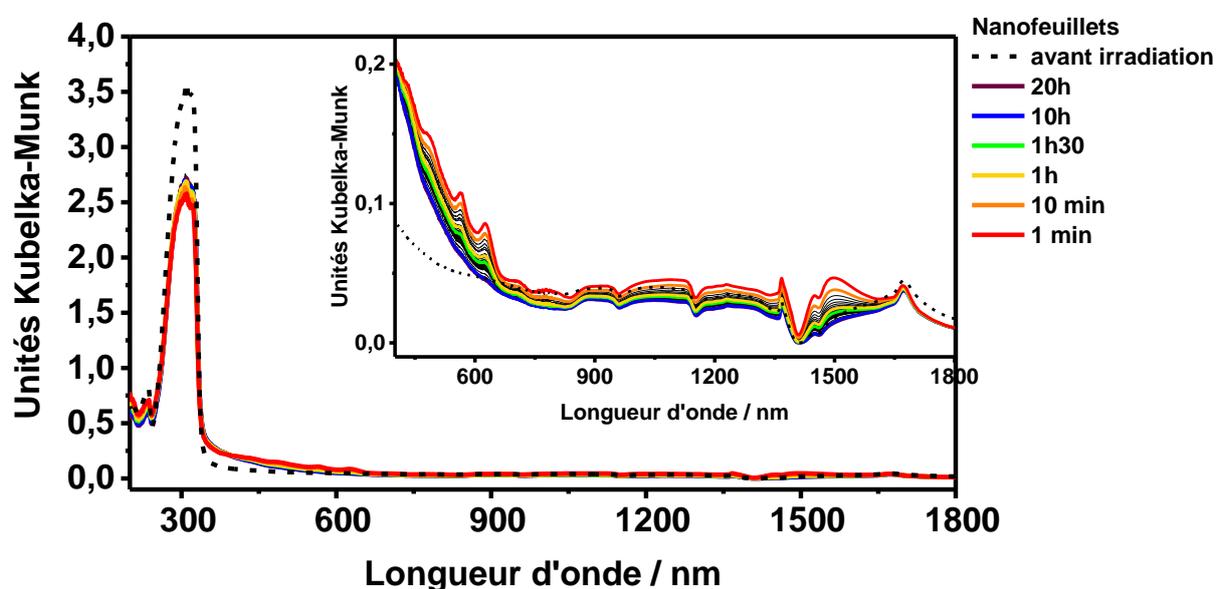


Figure 22 – Spectre UV-vis de réflexion diffuse du t-St adsorbé dans des nanofeuillets de NaZSM-5 après 30 secondes d'excitation.

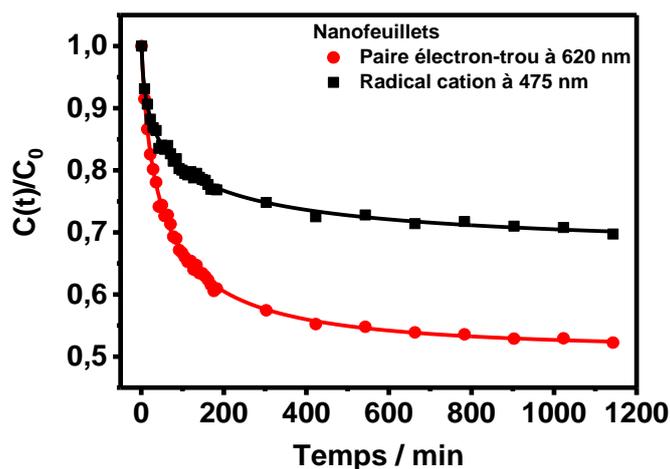


Figure 23 – Déclins d’absorbance correspondant à la recombinaison (carrés noirs) du radical cation et (ronds rouges) de la paire électron-trou après excitation à 300 nm pendant 30 secondes.

Tableau 7 - Constantes de vitesses et durées de vie du radical cation et de la paire électron-trou après photoexcitation du t-St adsorbé dans des nanofeuillets et des nanocristaux de NaZSM-5.

	Radical cation t-St ^{•+}			Paire électron-trou t-St@NaZSM-5 ^{••+}		
	τ / min	k / min ⁻¹	γ	τ / min	k / min ⁻¹	γ
T_15	69	0,01453	3,9418	1180	0,0008	0,5530
T_1,5	-	-	-	154	0,0065	2,1206
T_0,1	24	0,0412	3,1900	200	0,0050	1,4757
Nano-feuillets	96	0,0105	3,0238	70	0,01424	1,9645

Ainsi, à partir de ces données spectrales et cinétiques, il apparaît deux comportements distincts qui dépendent du matériau hôte. Pourtant, on sait que la durée de vie des espèces radicalaires photogénérées dans le volume poreux des zéolithes est directement liée au rapport Si/Al^{15,16}, à la nature du cation compensateur de charge^{14,17} ainsi qu'à la morphologie de la zéolithe^{18,19}. Dans cette étude, les cristaux et les nanofeuillets sont des zéolithes de type MFI avec des rapports Si/Al proches et des cations compensateurs de charge identiques et par conséquent, le changement de réactivité doit être lié à la nature intrinsèque de la morphologie. Ainsi, pour expliquer la stabilisation inattendue du radical cation dans les nanofeuillets, on pourrait considérer les deux mécanismes de recombinaison possibles décrits précédemment qui peuvent se produire soit directement, soit indirectement par le biais de la création d'un trou électronique positif au sein de la zéolithe. La seconde voie de réaction s'effectue par sauts d'électron et repose sur la compartimentalisation des charges dans le réseau poreux favorisant la stabilisation de l'électron éjecté. Dans ce cas, le potentiel redox plus élevé du radical cation par rapport à la zéolithe permet la capture d'un autre électron de la zéolithe pour induire un trou positif et ensuite un complexe de transfert de charge. Ainsi, comme la formation de la paire

électron/trou reste faible dans les nanofeuillets, il semble que cette structure ne favorise pas suffisamment la stabilisation de l'électron éjecté. De plus, la stabilisation de l'électron éjecté s'est avérée directement dépendante de la distance entre l'électron stabilisé et le radical cation²⁰. C'est pourquoi, à partir des données obtenues avec des nanofeuillets de type ZSM-5, on peut en déduire que dans un tel environnement, l'électron éjecté ne peut être piégé suffisamment loin du radical cation pour favoriser une recombinaison indirecte. Ce résultat est cohérent avec les observations que nous avons déjà reportées après adsorption et photoexcitation de la molécule de *p*-terphényle dans les nanofeuillets de zéolithe ZSM-5⁶ où le radical cation était clairement l'espèce stabilisée. Néanmoins, une question subsiste : comment expliquer la formation et la stabilisation même faible d'un complexe de transfert de charge dans des nanofeuillets alors qu'ils n'ont qu'une épaisseur de seulement 2 nm lorsqu'ils sont isolés ? Deux hypothèses peuvent être proposées mais devront être vérifiées. D'abord, si nous nous intéressons à la caractérisation des nanofeuillets, il apparaît que ceux-ci ne sont jamais parfaitement isolés mais s'assemblent pour former des agglomérats de plusieurs dizaines de nanomètres. Dans ce contexte, nous pouvons envisager un processus de migration intergranulaire pour expliquer la délocalisation des électrons et la stabilisation en faible quantité du CTC même si a priori aucune liaison chimique covalente n'existe entre les nanofeuillets au sein de ces agglomérats. La deuxième hypothèse pourrait impliquer la participation des canaux sinusoïdaux dans les processus de transferts électroniques. En effet, si la longueur de 2 nm des canaux droits des nanofeuillets semble trop courte pour assurer la stabilisation des paires électrons/trou, la longueur des canaux sinusoïdaux peut atteindre plusieurs dizaines de nanomètres, distance largement suffisante pour délocaliser et donc stabiliser l'électron éjecté. Si cette possibilité existe, elle reste en revanche très peu probable au vu des résultats.

III. 2. A. b. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV-VIS PAR REFLEXION-DIFFUSE RESOLUE EN TEMPS

Les spectres enregistrés après l'excitation du t-St adsorbé dans les nanofeuillets sont présentés sur la Figure 24. Les spectres et leur évolution sont similaires à ceux obtenus précédemment pour les microcristaux. Nous retrouvons uniquement les contributions du radical cation et le transfert de trou électronique conduisant à la formation du CTC n'est pas observé sur cette échelle de temps. Même si les morphologies des nanofeuillets et des microcristaux sont différentes, elles montrent des comportements très proches après ionisation (Tableau 8). Le graphe sur lequel est tracé le déclin du signal du radical cation montre qu'une valeur asymptotique y_0 supérieure à 60% est aussi atteinte (Figure 25). Ce résultat confirme qu'une majeure partie des radicaux cations formés est bien stabilisée et que les électrons éjectés correspondant sont "solvatés" dans le réseau. Le système évolue ainsi avec

une cinétique plus lente vers le CTC comme cela est mis en évidence par les expériences réalisées par spectroscopie classique.

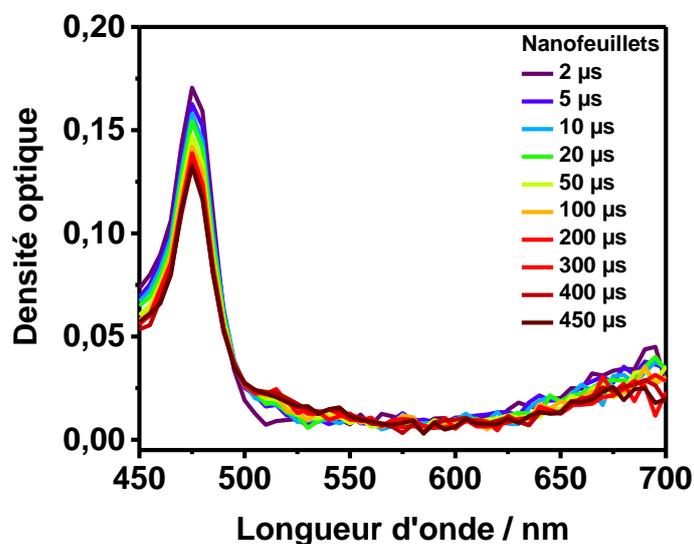


Figure 24 - Spectres d'absorption transitoire UV-vis de réflexion diffuse du t-St^{•+} dans des nanofeuillets de NaZSM-5.

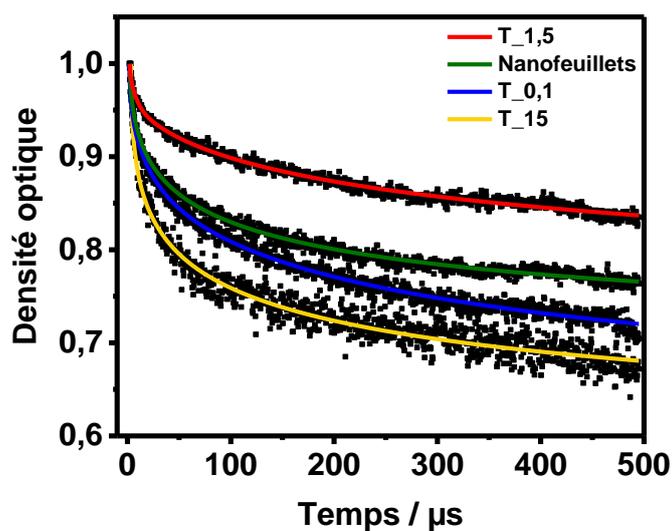


Figure 25 – Déclins d'absorbance correspondant à la recombinaison géminée du radical cation du t-St à 475 nm dans les particules de 15, 1,5 et 0,1 µm et dans les nanofeuillets après excitation à 300 nm.

Tableau 8 - Constantes de vitesses et durées de vie du radical cation après photoexcitation du t-St adsorbé dans des nanofeuillets, des nanocristaux et des microcristaux de NaZSM-5.

	Radical cation t-St ^{•+}			
	15 μm	2 μm	0,1 μm	nanofeuillets
τ / μs	136	9218	606	134
k / μs ⁻¹	0,0074	0,0001	0,0017	0,0075
γ	4,8694	6,0652	4,9603	3,9391
γ ₀	0,5396	0,4554	0,4797	0,6788

III. 2. B. NANOEPONGES

III. 2. B. a. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV-VIS PAR REFLEXION-DIFFUSE CLASSIQUE

Après photoexcitation du t-Stilbène adsorbé dans les nanoéponges de ZSM-5, l'évolution de l'échantillon a été suivie par spectroscopie d'absorption UV-vis en réflexion diffuse. Les spectres enregistrés 5 minutes après l'irradiation ne montrent aucune modification du spectre. Or, comme la présence de t-Stilbène a bien été démontrée au sein du réseau poreux des nanoéponges de ZSM-5 par spectroscopie Raman, ce résultat indique qu'aucun phénomène d'ionisation durable n'intervient sur cette échelle de temps. L'interprétation peut être reliée à la structure des nanoéponges qui présente deux types de porosité. En effet, si la microporosité de la zéolithe ZSM-5 est maintenue, la structuration intrinsèque des nanoéponges engendre aussi la formation de mésopores dont l'ouverture est de l'ordre de 5 nm. Dans ce contexte, la localisation des molécules de t-St dans des sites micro ou mésoporeux doit être considérée puisque le rôle de l'effet de confinement est très important dans la stabilisation des espèces radicalaires au sein du réseau poreux^{16,18,21}. En particulier, il a été démontré qu'après ionisation du t-Stilbène ou d'autres molécules sondes adsorbés dans les pores de zéolithes à canaux, les durées de vie très longues des radicaux cations dans la zéolithe de type FER diminuaient progressivement lorsque la taille des diamètres de pores augmentait de la ZSM-5 à la MOR puis à la *BEA. D'autre part, l'adsorption de molécules sondes dans des zéolithes constituées par un réseau de cages et cavités de plus grandes ouvertures comme les FAU ne permet pas de stabiliser les radicaux photoinduits. De par leurs durées de vie très courtes (échelle ns, μs ou ms), ces espèces ne peuvent pas être observées au moyen de techniques spectroscopiques conventionnelles et requièrent l'utilisation de spectroscopies résolues en temps^{22,23}. Sur la base de ces résultats antérieurs et compte tenu du fait qu'aucune signature spectrale n'est détectée après excitation par les spectroscopies classiques, il est raisonnable de proposer que le t-St peut être adsorbé non pas au sein des micropores des nanoéponges mais plutôt à l'intérieur des mésopores. L'augmentation du volume microporeux mis en évidence lors de la caractérisation des nanoéponges va à l'encontre de ces observations. Ce surcroit

de microporosité étant attribué à la présence d'une microporosité secondaire (diamètre > 1 nm), la question est de savoir si cette microporosité secondaire comme l'initiale sont accessibles pour la molécule de t-Stilbène dans ces nanoéponges.

Il est à noter que l'adsorption dans la mésoporosité serait aussi en contradiction avec l'ensemble des résultats déjà obtenus²⁴ avec les calculs de modélisation moléculaire de type Monte-Carlo (résultats non présentés ici) qui confirment que les sites d'adsorption préférentielle sont bien les micropores.

En acceptant que la molécule soit bien à l'intérieur de la microporosité, nous pouvons déduire des résultats que la réactivité dans les zéolithes structurées sous forme de micro-éponges est très clairement différente de celle déjà observée aussi bien dans les cristaux conventionnels que dans les nanofeuillets. A ce stade de l'étude, nous ne sommes capables que d'émettre des hypothèses et un grand nombre d'expériences est encore nécessaire pour tenter d'élucider cette différence de réactivité.

III. 2. B. b. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV-VIS PAR REFLEXION-DIFFUSE RESOLUE EN TEMPS

Les spectres enregistrés après l'excitation du t-St adsorbé dans les nanoéponges sont présentés sur la Figure 26. La contribution du radical cation à 475 nm est observée mais décroît beaucoup plus rapidement que dans les morphologies de type nanofeuillets et microcristaux. Les spectres montrent clairement qu'une grande partie du radical cation est recombinaison après 450 μ s contrairement à ce qui est observé pour les autres échantillons. Le tracé du déclin de l'intensité du signal présenté sur la Figure 27 n'évolue pas vers une valeur asymptotique comme précédemment. Ce résultat indique que la recombinaison a lieu rapidement et uniquement de manière directe et justifie le fait que le radical cation ne soit pas détecté pour des durées plus longues par spectroscopie conventionnelle.

Ainsi, la mise en évidence de la présence du radical cation confirme l'adsorption de la molécule de t-St au sein des nanoéponges comme cela avait été démontré par spectroscopie Raman. Cependant, l'absence de signal du radical cation sur des temps plus longs et surtout la non observation de CTC, comme cela était logiquement attendu, doivent être corrélées à la morphologie particulière des nanoéponges. Ce résultat est en effet très surprenant car les microcristaux, les nanofeuillets comme les nanoéponges sont tous de type ZSM-5 avec des caractéristiques très proches (Si/Al, M = Na⁺). De plus, la durée de vie du radical cation dans les nanoéponges est seulement $\approx 70 \mu$ s, valeur nettement plus petite que dans une zéolithe totalement silicique comme la silicalite-1 où la durée de vie du radical est quand même d'environ 800 μ s. A ce stade de l'étude, nous ne pouvons malheureusement pas

encore avancer d'explications claires pour interpréter ces résultats mais nous proposons ici quelques hypothèses de travail qu'il faudra par la suite confirmer ou infirmer.

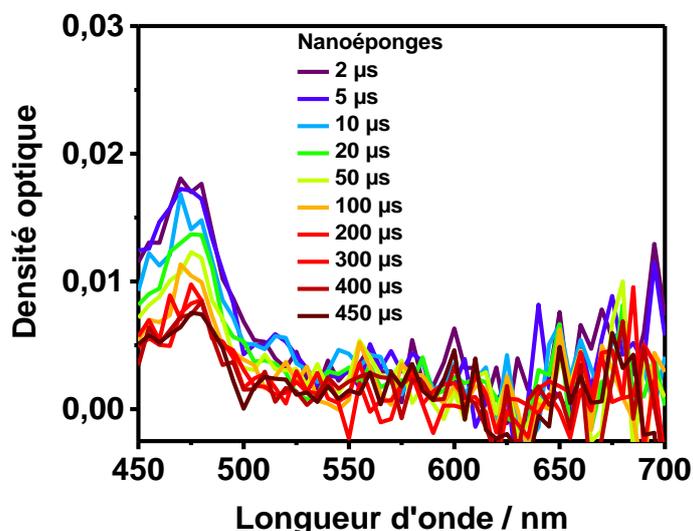


Figure 26 - Spectres d'absorption transitoire UV-vis de réflexion diffuse du t-St adsorbé dans des nanoéponges de NaZSM après photoexcitation à 300 nm.

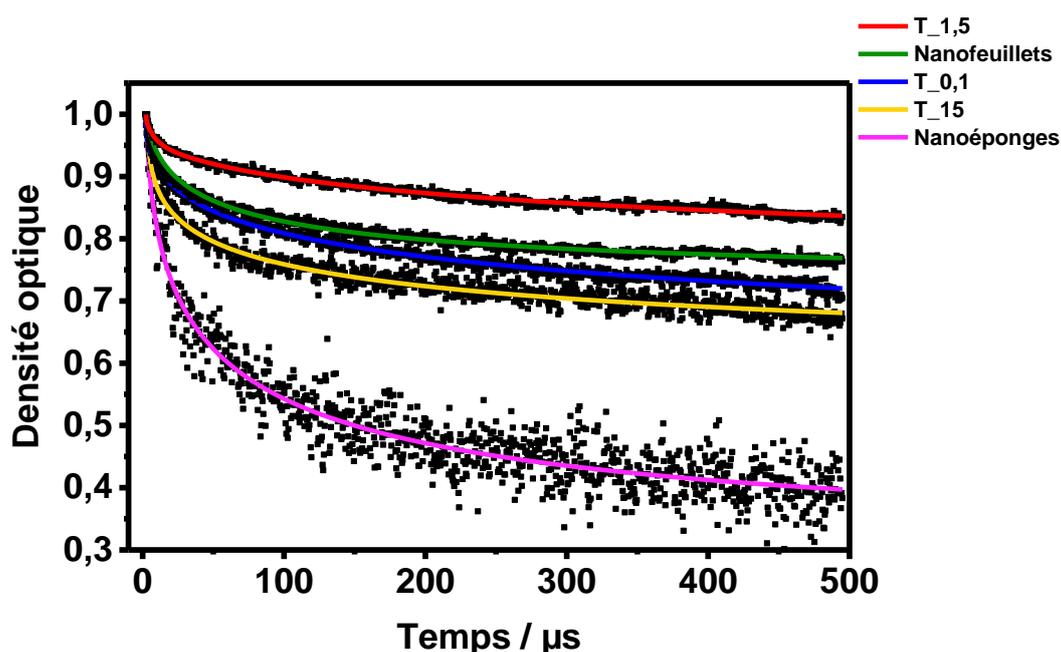


Figure 27 - Déclins d'absorbance correspondant à la recombinaison gémée du radical cation du t-St à 475 nm dans les microcristaux, les nanofeuillets et les nanoéponges après excitation à 300 nm.

La première hypothèse consiste à envisager l'adsorption du t-St dans les mésopores et non dans les micropores. Comme cela a été expliqué précédemment, la stabilisation du radical cation et du CTC ne peut avoir lieu que lorsque l'effet de confinement est suffisamment important pour ralentir les cinétiques de transfert d'électrons. Dans ce contexte, nous pensons mettre en place des

expérimentations de thermo-désorption afin de déterminer les températures de désorption du t-stilbène qui seront à priori différentes si l'adsorption a lieu dans les micropores ou dans les mésopores. Selon une autre approche, nous pourrions essayer de refaire des analyses BET sur les matériaux dans lequel le t-St est adsorbé pour espérer observer une modification du volume microporeux ou/et du volume mésoporeux. Si cette hypothèse se confirmait, il faudrait alors expliquer pourquoi cette adsorption n'est pas prédite par modélisation moléculaire de type Monte-Carlo et pourquoi le volume microporeux n'est pas accessible

L'interprétation pourrait aussi être basée sur la structuration elle-même des nanoéponges qui présentent une architecture en partie similaire à celle des nanofeuillets de ZSM-5. Les feuillettes qui sont partie intégrante de la nanoéponge ont une longueur de 2 nm suivant la direction du canal droit. Or, si la molécule s'adsorbe dans le canal droit comme le prédit la modélisation moléculaire, seule une molécule de taille 1,1 nm environ peut être incorporée dans ce canal. Cette molécule est alors très proche de la bouche de pore de la zéolithe et la stabilisation du radical cation ne peut être efficace puisque l'électron éjecté n'a pas la possibilité de migrer sur des distances importantes par compartimentalisation. Afin de vérifier cette hypothèse et surtout d'en tirer profit, il est envisagé de coupler les nanoéponges dans lesquelles seront adsorbées des molécules donneuses d'électrons comme le t-Stilbène avec des matériaux semi-conducteurs (nanoparticules de TiO₂ associées ou non avec une molécule acceptrice d'électron) pour mettre en évidence de possible transferts d'électrons et les valoriser en montrant qu'il est possible de récupérer les électrons photoinduits.

Une dernière hypothèse repose sur la répartition des atomes d'aluminium dans les nanoéponges et plus particulièrement leur présence dans les canaux droits des parties foliaires de la nanoéponge. Comme la présence d'aluminium est un facteur stabilisant, il est important de savoir si les conditions de synthèse conduisent à une répartition homogène ou hétérogène des Al qui pourraient se retrouver essentiellement concentrés dans les zones à l'intersection des feuillettes de canaux droits. En effet, il est connu que la distribution des aluminiums n'est pas toujours homogène dans les cristaux de ZSM-5. Par exemple, il a été montré que dans les gros cristaux de ZSM-5, la teneur en Al est souvent plus forte en surface qu'au centre du cristal. D'autre part, il a aussi été montré qu'aux extrémités de monocristaux de ZSM-5, il existe des zones dans lesquelles la concentration en Al est anormalement forte et qui agissent comme des interfaces internes fonctionnant comme des barrières de diffusion. Ces monocristaux présentent aussi parfois des zones d'intercroissance dans lesquelles la réactivité et la polarité sont différentes²⁵. Ainsi, même si nous ne doutons absolument pas de la qualité du matériau, cette hypothèse peu probable ne peut être négligée puisque la localisation des Al et leur proximité avec la molécule adsorbée sont intimement liées à l'ionisation et à la stabilisation des espèces formées.

CONCLUSIONS

L'objectif de ce chapitre était de mettre en évidence une éventuelle dépendance des états de charges séparées photoinduits dans les zéolithes de type ZSM-5, en termes d'espèces stabilisées et de durées de vie, vis-à-vis de la taille des particules et de la structuration des matériaux. Dans une première partie, nous avons adsorbé des molécules de t-St dans des particules de NaZSM-5 de 15, 1,5 et 0,1 μm . Les résultats obtenus montrent que les radicaux cations se recombinaient très majoritairement de manière indirecte en générant le CTC et que les quantités d'espèces stabilisées semblent augmenter avec la taille des particules. Néanmoins, même si les interprétations sont basées sur le principe de compartimentalisation, il est certain que les différences observées ne peuvent être expliquées par les seuls changements des propriétés physico-chimiques liées à la dimension des particules. De plus, les expériences sur l'effet de taille réalisées par spectroscopie résolue en temps ont montré que le transfert de trou à l'origine de la formation du CTC se fait sur des durées assez longues supérieures à la ms.

Dans la deuxième partie, nous avons décrit l'influence de la nature de la structuration des ZSM-5 sur les transferts de charges en étudiant les morphologies de type nanofeuillets et nanoéponges. Alors que dans les nanofeuillets, les feuillettes ont environ 2 nm d'épaisseur, ces feuillettes sont organisés de manière à obtenir des mésopores de 5 nm dans les nanoéponges. Dans les nanofeuillets, le radical cation et la paire électron-trou ont été détectés mais le radical cation semble plus stable. La petite longueur des canaux droits dans lesquels s'adsorbent les molécules est invoquée pour expliquer la plus grande stabilité des radicaux cations puisque la délocalisation des électrons par compartimentalisation dans ce canal ne peut avoir lieu. Néanmoins, l'observation de CTC suggère que cette délocalisation existe aussi et est interprétée notamment par l'empilement des paquets de feuillettes et la délocalisation de l'électron éjecté par sauts interparticulaires. Dans les nanoéponges, en revanche, les spectroscopies classiques ne permettent pas de détecter d'espèces radicalaires sur des échelles de temps supérieures à la minute. Ces espèces ne sont observées que par spectroscopie UV-vis transitoire pour des durées de vie de quelques dizaines de μs . Dans cet environnement, le radical cation n'évolue pas vers le CTC et se recombine directement. La localisation des molécules adsorbées dans les mésopores où le confinement est trop faible pour stabiliser les états de charges séparées ou la non-accessibilité des micropores sont proposées pour expliquer ce résultat. Des expériences complémentaires sont requises pour vérifier les hypothèses émises.

1. Kabalan, I. *et al.* New Generation of Zeolite Materials for Environmental Applications. *J. Phys. Chem. C* **120**, 2688–2697 (2016).
2. Cremoux, T. Transferts de charges dans les zéolithes hiérarchisées : un nouveau défi pour la catalyse. (2017).
3. Nič, M., Jirát, J., Košata, B., Jenkins, A. & McNaught, A. IUPAC compendium of chemical terminology. *IUPAC Res. Triagle Park NC* (2009).
4. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
5. Olsson, R. W. & Rollmann, L. D. Crystal chemistry of dealuminized mordenites. *Inorg. Chem.* **16**, 651–654 (1977).
6. Hureau, M., Moissette, A., Tzanis, L. & Daou, T. J. Effects of the zeolite particle size on the charge separated states. *Microporous Mesoporous Mater.* **254**, 121–127 (2017).
7. El Hanache, L. *et al.* Surfactant-modified MFI-type nanozeolites: Super-adsorbents for nitrate removal from contaminated water. *Microporous Mesoporous Mater.* **283**, 1–13 (2019).
8. Choi, M. *et al.* Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts. *Nature* **461**, 246–249 (2009).
9. Kabalan, I. Synthèse des matériaux nanoporeux pour la décontamination moléculaire et le stockage d'énergie. (2016).
10. Na, K., Choi, M. & Ryoo, R. Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* **166**, 3–19 (2013).
11. Na, K. *et al.* Pillared MFI Zeolite Nanosheets of a Single-Unit-Cell Thickness. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 4169–4177 (2010).
12. Li, Z., Yang, J., Hou, J. G. & Zhu, Q. Inorganic Electrides. *Chem. - Eur. J.* **10**, 1592–1596 (2004).
13. Moissette, A., Lobo, R. F., Vezin, H., Al-Majnouni, K. A. & Brémard, C. Long Lived Charge Separated States Induced by *trans* -Stilbene Incorporation in the Pores of Brønsted Acidic HZSM-5

- Zeolites: Effect of Gallium on the Spontaneous Ionization Process. *J. Phys. Chem. C* **114**, 10280–10290 (2010).
14. Hureau, M. Séparation de charges de molécules linéaires insérées dans des zéolithes à canaux. (2007).
 15. Crémoux, T. *et al.* Influence of framework Si/Al ratio and topology on electron transfers in zeolites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 14892–14903 (2019).
 16. Hureau, M. *et al.* Chemical Control of Photoinduced Charges under Confinement in Zeolites. *J. Phys. Chem. C* **116**, 9092–9105 (2012).
 17. Keirstead, A. E., Schepp, N. P. & Cozens, F. L. Influence of the Alkali Metal Cation on the Distance of Electron Migration in Zeolite Y: A Nanosecond Laser Photolysis Study. *J. Phys. Chem. C* **111**, 14247–14252 (2007).
 18. Hureau, M., Moissette, A., Vezin, H., Brémard, C. & Orio, M. Influence of Confinement Effect on Electron Transfers Induced by *t*-Stilbene Sorption in Medium Pore Acidic Zeolites. *J. Phys. Chem. C* **116**, 1812–1825 (2012).
 19. Cremoux, T. *et al.* Influence of hierarchization on electron transfers in structured MFI-type zeolites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 26903–26917 (2018).
 20. Hureau, M., Moissette, A., Gaillard, J. & Brémard, C. Photoinduced electron transfers in zeolites: impact of the aluminum content on the activation energies. *Photochem. Photobiol. Sci.* **11**, 1515 (2012).
 21. Lobo, R. F. *et al.* Electron Transfers Induced by *t*-Stilbene Sorption in Acidic Aluminum, Gallium, and Boron Beta (BEA) Zeolites. *J. Phys. Chem. C* **116**, 14480–14490 (2012).
 22. Gener, I., Buntinx, G., Moissette, A. & Brémard, C. Photochemistry of Biphenyl Occluded within X Faujasite Type Zeolites. *J. Phys. Chem. B* **106**, 10322–10329 (2002).
 23. Batonneau-Gener, I., Moissette, A., Brémard, C. & Buntinx, G. Time resolved resonance Raman, transient diffuse reflectance and kinetic studies of species generated by UV laser photolysis of

- biphenyl occluded within dehydrated Y-faujasite zeolites. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **195**, 156–166 (2008).
24. Ayral, A. *et al.* Advances in design and modeling of porous materials. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **224**, 1653–1653 (2015).
25. Roeffaers, M. B. J. *et al.* Space- and Time-Resolved Visualization of Acid Catalysis in ZSM-5 Crystals by Fluorescence Microscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 1706–1709 (2007).

CHAPITRE 4

EFFETS DE LA TENEUR EN ALUMINIUM ET DU TYPE DE CATION
COMPENSATEUR DE CHARGE SUR LES PROCESSUS DE
TRANSFERTS DE CHARGES

—

ETUDE DU 1,4-DICYANOGENZENE

TABLE DES MATIERES

Introduction.....	129
I. Effet de la teneur en aluminium et de la nature du cation compensateur de charge sur la durée de vie du radical anion du DCB.....	130
I. 1. Caractérisation du DCB solide et du DCB adsorbé par spectroscopie UV-vis en réflexion diffuse.....	130
I. 2. Etude du DCB adsorbé dans les ZSM-5 et la Silicalite-1 par spectroscopie UV-vis de réflexion diffuse résolue à la nanoseconde.....	131
I. 3. Etude cinétique de la recombinaison électron-trou – évolution du radical anion en molécule neutre	133
I. 4. Etude énergétique de la recombinaison du radical anion	135
I. 5. Utilisation de la théorie de Marcus	137
II. Etude des étapes primaires de formation du radical anion du DCB	140
II. 1. Etude du DCB seul par spectroscopie IR résolue à la femtoseconde.....	141
II. 2. Etude du DCB adsorbé dans la NaZSM-5 par spectroscopie IR résolue à la femtoseconde.....	146
Conclusions.....	147

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous étudions le comportement de la molécule 1,4-dicyanobenzène (DCB) confinée dans les zéolithes de type ZSM-5. Cette molécule présente deux substituants nitriles en position *para* l'un par rapport à l'autre. Ces groupements lui confèrent les propriétés acceptrices d'électrons nécessaires à la formation d'un radical anion. La formation du radical (DCB^{•-}) dans la NaZSM-5 a déjà été mise en évidence grâce à la spectroscopie UV-vis nanoseconde^{1,2} lors d'études précédentes. Il a notamment été montré que la photo-excitation du système DCB@NaZSM-5 conduisait à un transfert d'électron de la zéolithe pour former le radical anion de la molécule (DCB^{•-}@NaZSM-5^{•+}).

Dans cette étude, nous présentons, dans un premier temps, les effets liés à la nature du cation compensateur de charge et à la teneur en aluminium sur la durée de vie du radical anion (RA) en utilisant la technique de spectroscopie UV-vis nanoseconde. Pour cela, nous avons étudié le comportement cinétique du DCB adsorbé dans les MZSM-5 (M=H⁺, Na⁺ et Cs⁺) et dans la silicalite-1, analogue structural purement silicique de la ZSM-5. A l'aide de la loi d'Arrhenius, nous avons ensuite déterminé l'énergie d'activation nécessaire à la recombinaison de l'électron du radical anion avec le trou électronique positif créé dans la zéolithe. Enfin, nous avons déterminé le potentiel RedOx local de la zéolithe en utilisant la théorie de Marcus.

Dans un second temps, nous avons cherché à observer et comprendre les processus de formation du radical anion. Pour cela, nous avons utilisé la technique de spectroscopie IR résolue à la femtoseconde.

I. EFFET DE LA TENEUR EN ALUMINIUM ET DE LA NATURE DU CATION COMPENSATEUR DE CHARGE SUR LA DUREE DE VIE DU RADICAL ANION DU DCB

I. 1. CARACTERISATION DU DCB SOLIDE ET DU DCB ADSORBE PAR SPECTROSCOPIE UV-VIS EN REFLEXION DIFFUSE.

Le DCB a été adsorbé dans le réseau poreux des MZSM-5 ($M = H^+, Na^+$ et Cs^+) et de la silicalite-1 alors que le DCB solide, pris comme référence, a été dilué dans du KBr avant analyse. Les échantillons se présentent sous forme de poudres contenues dans des cellules en quartz.

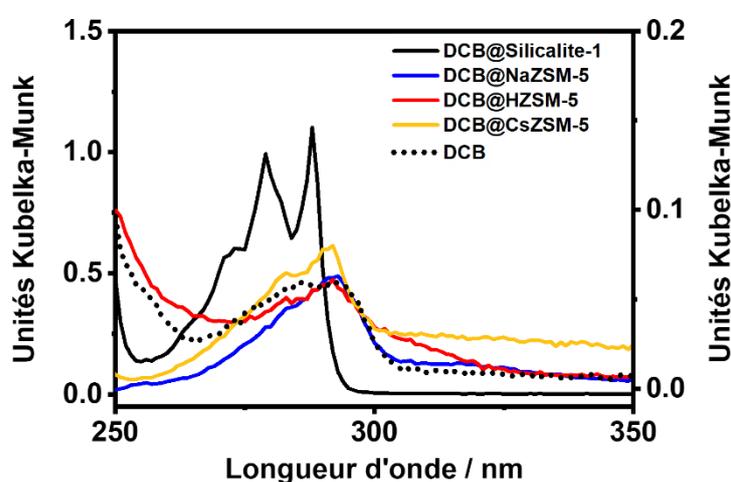


Figure 1 – Spectres UV-vis en réflexion diffuse du DCB adsorbé dans les MZSM-5 ($M = H^+$ (rouge), Na^+ (bleu) et Cs^+ (jaune)) et la silicalite-1 (noir). La ligne en pointillés représente le spectre du DCB seul dilué dans du KBr. Sur chacun des spectres, l'axe des ordonnées de gauche correspond aux spectres du DCB adsorbé dans les zéolithes et l'axe de droite au DCB seul.

une structure très bien résolue avec des bandes centrées à 279 et 288 nm et un épaulement à 273 nm (Figure 1, trait plein noir). Le décalage du spectre vers les basses longueurs d'onde pour le DCB adsorbé dans la silicalite-1 peut s'expliquer par le fait que la molécule est supposée isolée dans les canaux du matériaux hôte, sans interaction avec d'autres molécules ou cations compensateurs de charges. En effet, le taux d'adsorption (0,5 molécule/maille) a été fixé de manière à éviter toute réaction entre les molécules adsorbées. En revanche, les spectres enregistrés après adsorption dans les zéolithes aluminées contenant du Na^+ , Cs^+ et H^+ sont tous similaires et se rapprochent plus de celui obtenu pour le DCB solide en termes de position des bandes. De plus, la troisième bande observée à plus basse longueur d'onde dans le cas de la silicalite-1, n'apparaît ici que par une dissymétrie de la bande. Les interactions entre les cations compensateurs de charges, les atomes d'aluminium et la molécule adsorbée sont probablement à l'origine de ce décalage.

I. 2. ETUDE DU DCB ADSORBE DANS LES ZSM-5 ET LA SILICALITE-1 PAR SPECTROSCOPIE UV-VIS DE REFLEXION DIFFUSE RESOLUE A LA NANOSECONDE.

Afin de suivre le photo-comportement de la molécule de DCB incorporée dans les zéolithes aluminées contenant H^+ , Na^+ et Cs^+ ainsi que dans la silicalite-1, les échantillons ont été photoexcités à 290 nm, maximum d'absorption de la molécule de DCB et de la zéolithe. En utilisant les techniques de spectroscopie stationnaire, aucune nouvelle espèce stable, de durée de vie assez longue pour être détectée sur des échelles de temps supérieures à plusieurs minutes, n'a été mise en évidence. C'est pourquoi, pour confirmer ou infirmer l'existence d'espèces photoinduites, nous avons dû avoir recours aux techniques de spectroscopies transitoires. Ainsi, les échantillons ont été étudiés par spectroscopie UV-vis nanoseconde en réflexion diffuse, la température étant maintenue à 20 °C grâce à un bain thermostaté relié au porte échantillon. Les spectres transitoires reconstitués à partir des déclinés monocanaux sont présentés sur la Figure 2. Pour les trois systèmes, une bande est observée avec un maximum d'absorption à 340 nm. D'après les données issues de la littérature, cette bande est la signature du radical anion du DCB¹⁻⁶. On remarque que plus le cation compensateur de charge est petit et polarisant, plus l'intensité de cette bande est élevée. Le type de cation compensateur influence donc notablement la quantité d'espèces DCB^{•-} formées et présentes 10 μs après l'excitation. L'intensité de la bande décroît avec le temps par recombinaison de l'électron avec la zéolithe. Dans le cas de la NaZSM-5, une large bande peu intense est présente entre 400 et 600 nm. Cette seconde bande semble décroître de manière concomitante avec celle observée à 340 nm et pourrait être due à la présence d'électrons piégés dans la structure de la zéolithe comme observé dans le cas du DCB adsorbé dans des faujasites NaY⁷.

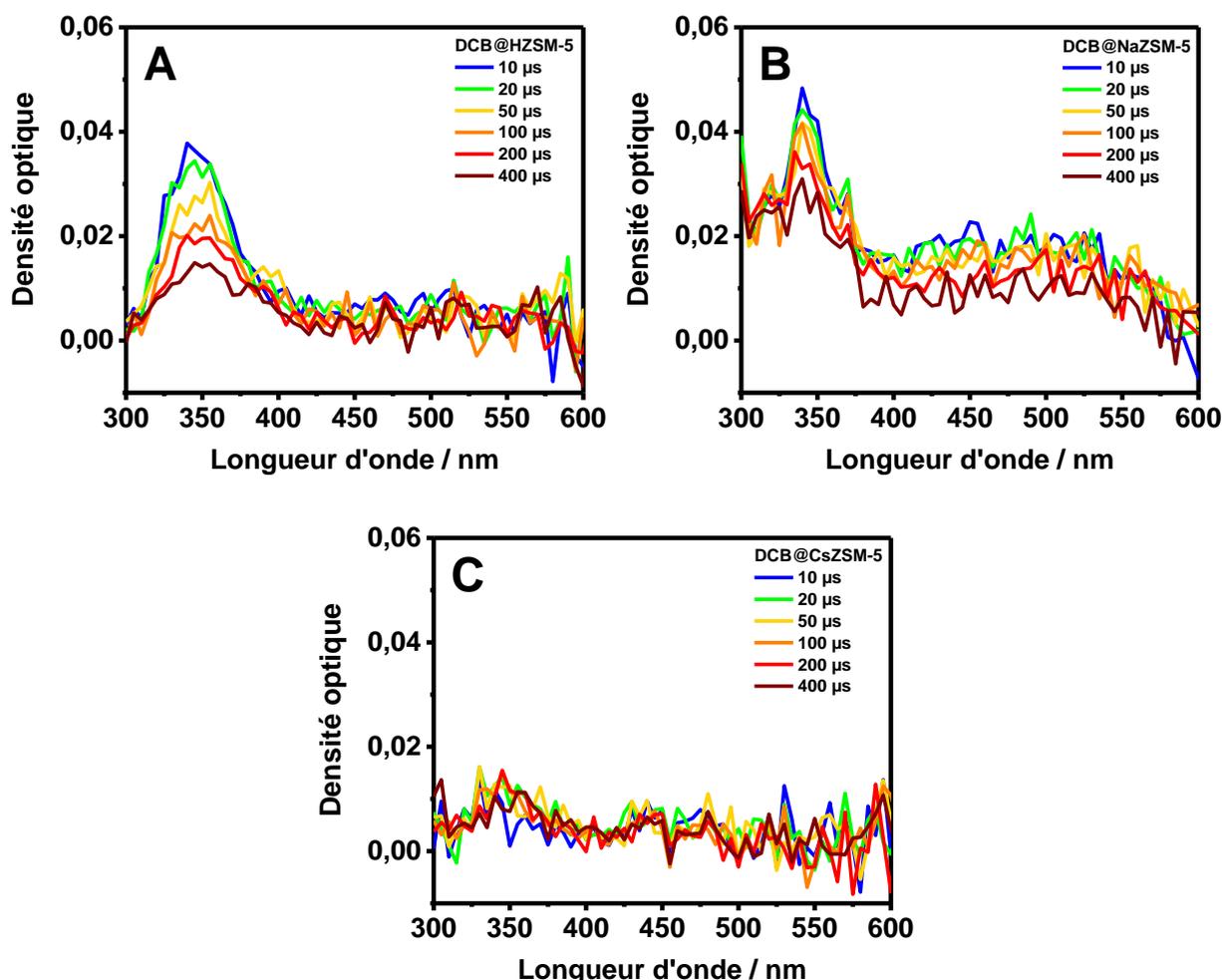


Figure 2 - Spectres UV-vis de réflexion diffuse de DCB adsorbé dans (A) la HZSM-5, (B) la NaZSM-5 et (C) la CsZSM-5 enregistrés par spectroscopie résolue à la nanoseconde. L'échantillon a été excité à 290 nm et la température a été maintenue à 20°C.

A cette température, aucun signal n'a été détecté dans la Silicalite-1. Afin de ralentir une possible réaction de recombinaison trop rapide à température ambiante, l'expérience a été reproduite à la température de 2°C mais aucun signal n'a pu être observé (Figure 3). Ainsi, sur cette échelle de temps, le radical anion n'est pas stabilisé par la silicalite-1 mais il l'est quand le DCB est adsorbé dans la ZSM-5. La présence d'aluminium dans la structure de la zéolithe est donc déterminante quant à la formation du radical anion. Comme nous n'avons pas observé la formation de radical cation suite à l'irradiation du DCB, et que les expériences se déroulent sans solvant, la seule possibilité pour la création du radical anion consiste en la capture par le DCB d'un électron provenant de la zéolithe. Ainsi, dans ces expériences, la création du radical anion intervient par transfert d'électron de la structure zéolithe vers la molécule d'intérêt confinée dans les canaux¹. Il faut donc considérer, en plus du caractère accepteur d'électrons du DCB, la capacité de la zéolithe à donner ses électrons.

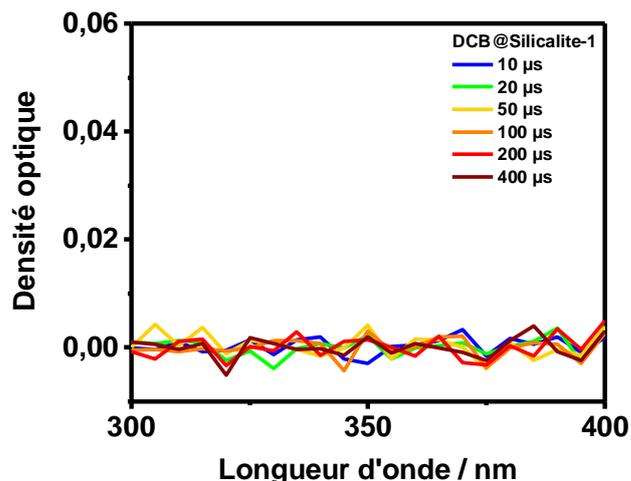


Figure 3 – Spectres UV-vis de réflexion diffuse de DCB@Silicalite-1 enregistrés par spectroscopie résolue à la nanoseconde. L'échantillon a été excité à 290 nm et la température a été maintenue à 2°C.

I. 3. ETUDE CINÉTIQUE DE LA RECOMBINAISON ÉLECTRON-TROU – ÉVOLUTION DU RADICAL ANION EN MOLECULE NEUTRE

Pour déterminer la durée de vie du radical anion, le modèle d'Albery (Eq 1.) a été appliqué aux déclin enregistrés à 340 nm dans les cas des MZSM-5 ($M = H^+$ et Na^+) (Figure 4). L'utilisation de ce modèle est justifiée car il tient compte de l'hétérogénéité des échantillons. De plus, le phénomène étudié est la recombinaison du radical anion qui suit un modèle mono-exponentiel. Dans le cas du DCB@CsZSM-5, l'évolution de la bande n'est pas assez significative pour que le déclin puisse donner des durées de vie exploitables et aucune bande n'est détectée dans le cas de la silicalite-1 même à basse température.

$$\frac{C(t)}{C_0(t)} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-kte^{(\gamma x)}} dx \quad (1)$$

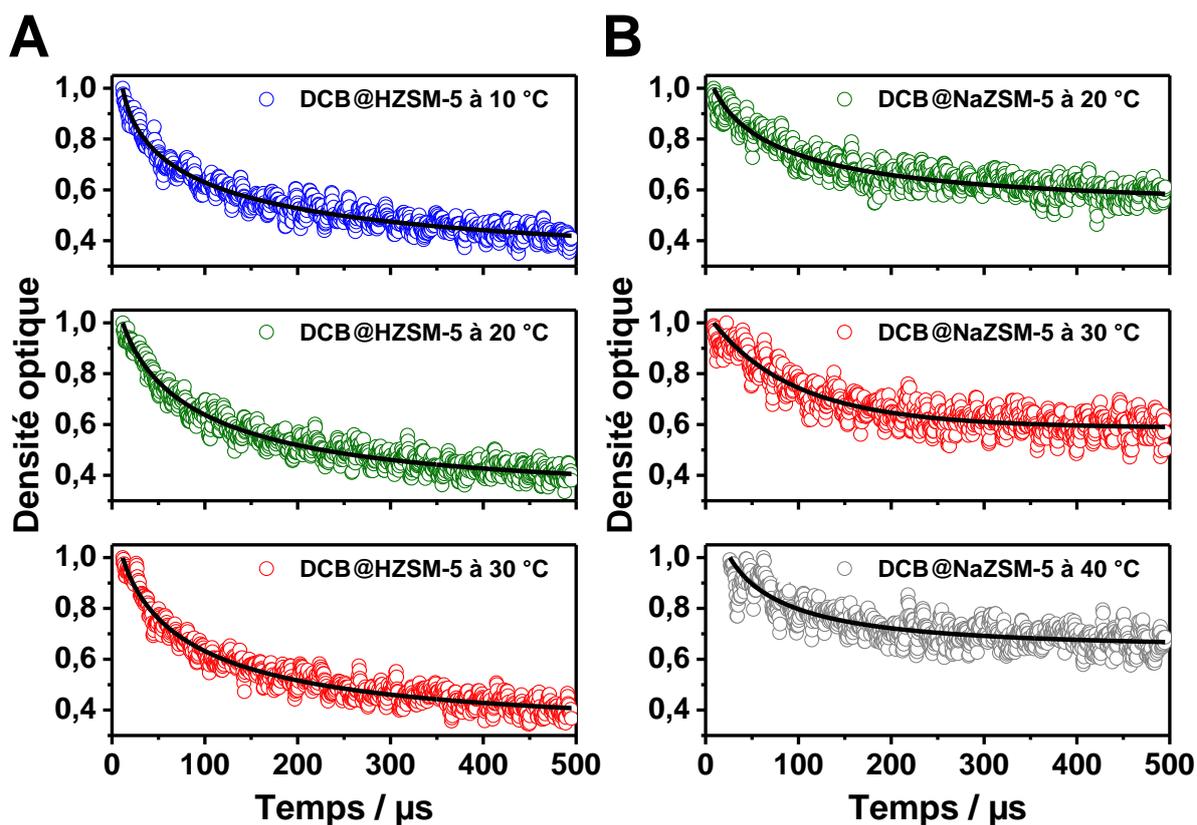


Figure 4 - Déclins d'absorbance correspondant à la recombinaison de l'électron du radical anion avec le trou électronique formé dans (A) la HZSM-5 à 10, 20 et 30 °C et (B) dans la NaZSM-5 à 20, 30 et 40 °C après excitation à 290 nm.

Les paramètres extraits du modèle d'Albéry appliqué aux déclins sont reportés dans le Tableau 1.

Tableau 1 - Constantes de vitesses et durées de vie du radical anion après photo-excitation à 290 nm du DCB adsorbé dans la HZSM-5 et la NaZSM-5.

		Radical anion DCB ^{•-}	
		HZSM-5	NaZSM-5
10 °C	$\tau / \mu\text{s}$	132	-
	$k / \mu\text{s}^{-1}$	0,0076	-
	γ	2,3839	-
20 °C	$\tau / \mu\text{s}$	122	112
	$k / \mu\text{s}^{-1}$	0,0082	0,0089
	γ	1,6628	1,6194
30 °C	$\tau / \mu\text{s}$	116	95
	$k / \mu\text{s}^{-1}$	0,0086	0,0105
	γ	1,7187	0,4758
40 °C	$\tau / \mu\text{s}$	-	88
	$k / \mu\text{s}^{-1}$	-	0,0114
	γ	-	1,3518

Les durées de vies obtenues en fonction de la température pour la recombinaison du radical anion du DCB sont très proches dans les deux cas étudiés et sont comprises entre 116 et 132 μs dans le cas du DCB@HZSM-5 et entre 88 et 112 μs pour DCB@NaZSM-5. L'examen de ces données montre que l'augmentation de la température accélère la recombinaison du radical anion comme cela fut observé dans le cas du radical cation du 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatriène (DPH)⁸. Les temps de recombinaison sont néanmoins légèrement plus longs dans le cas de la HZSM-5, ce qui indiquerait que le radical anion y est mieux stabilisé. Il est intéressant de noter que ces durées de vie sont bien inférieures à celles reportées lors de l'étude de radicaux cations qui peuvent être observés pendant plusieurs mois⁹⁻¹².

I. 4. ETUDE ENERGETIQUE DE LA RECOMBINAISON DU RADICAL ANION

Les déclinés ayant pu être enregistrés à différentes températures à l'aide d'un bain thermostaté connecté au porte échantillon, des calculs issus des représentations graphiques ont pu être menés grâce à l'utilisation de la loi d'Arrhenius (Eq 2) pour déterminer l'énergie d'activation nécessaire à la recombinaison :

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2)$$

Pour DCB@HZSM-5, les déclinés ont été enregistrés dans un premier temps entre 10 ($3,53 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) et 35 °C ($3,25 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$). Pour chaque température, trois déclinés ont été enregistrés. Entre chaque irradiation, l'échantillon a été réhomogénéisé. Les constantes des vitesses correspondantes ont été extraites à l'aide du modèle d'Albery et moyennées. En traçant $\ln(k)$ vs. $\frac{1}{T}$, nous obtenons le graphe présenté sur la Figure 5, gauche. Pour DCB@NaZSM-5, les déclinés ont été enregistrés entre 20 °C ($3,41 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) et 40°C ($3,19 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) et la courbe $\ln(k)$ vs. $\frac{1}{T}$ correspondante est présentée sur le graphe de droite de la Figure 5.

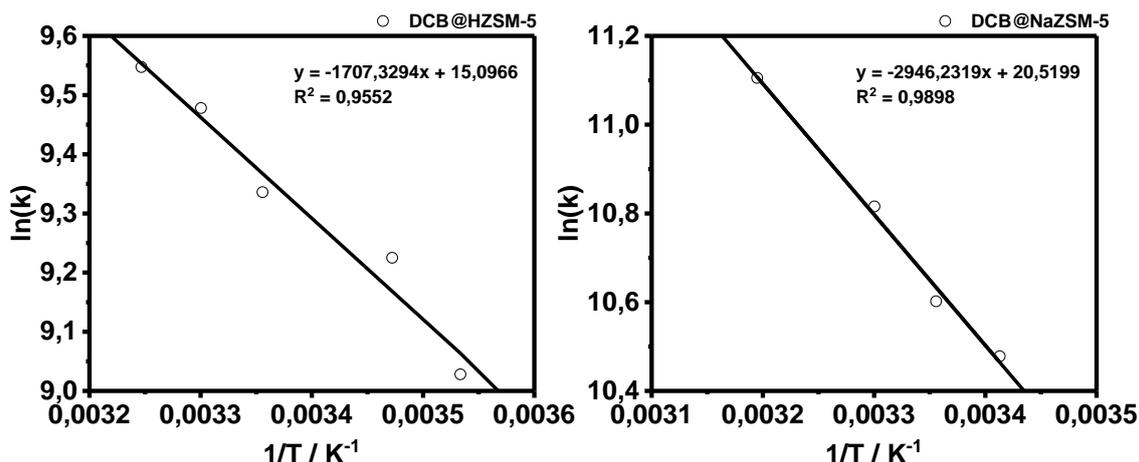


Figure 5 - Evolution du logarithme népérien de la constante de vitesse de recombinaison en fonction de l'inverse de la température. A gauche : DCB@HZSM-5. A droite : DCB@NaZSM-5. Les droites continues noires représentent le meilleur modèle linéaire appliqué à nos points expérimentaux.

En appliquant la loi d'Arrhenius aux points expérimentaux, il apparaît une très bonne corrélation ($R^2 > 0,95$) qui nous permet de déterminer les valeurs des énergies d'activation présentées dans le Tableau 2.

Tableau 2 – Energies d'activation et facteurs pré-exponentiels extraits des modèles linéaires appliqués.

	$E_a / \text{J.mol}^{-1}$	$E_a / \text{eV.molécule}^{-1}$	A
DCB@HZSM-5	14194,7416	0,1471	$3,6006 \times 10^6$
DCB@NaZSM-5	24494,9720	0,2539	$8,1598 \times 10^8$

Ces valeurs montrent que l'énergie d'activation de la recombinaison de l'électron est plus importante dans le cas de la zéolithe NaZSM-5 que dans le cas de la HZSM-5. Une énergie d'activation plus élevée peut engendrer une recombinaison plus lente car la barrière d'énergie est plus importante à franchir. Cependant, nous observons des vitesses de recombinaison plus rapides dans le cas de la zéolithe NaZSM-5 que HZSM-5. Il semble donc que la seule énergie d'activation ne puisse pas expliquer entièrement l'évolution des observations. Il est donc nécessaire de prendre en compte le facteur pré-exponentiel qui, dans le cas de la zéolithe NaZSM-5, est plus grand de deux ordres de magnitude que celui obtenu pour la zéolithe HZSM-5, ce qui explique les vitesses de recombinaison observées.

Il peut être intéressant d'essayer de comparer ces valeurs d'énergie d'activation avec des valeurs observées dans le cas de la stabilisation de radicaux cations au sein des mêmes zéolithes. Ainsi, au sein

de l'équipe, une étude a déjà permis de calculer l'énergie d'activation pour la recombinaison du radical cation du DPH dans la NaZSM-5. Cette valeur ($0.899 \text{ eV.molécule}^{-1}$)⁸ est six fois supérieure à celle de l'énergie obtenue pour la recombinaison du radical anion du DCB. Cette grande différence met clairement en évidence que la zéolithe présente plus d'affinité pour stabiliser un électron éjecté et un radical cation qu'un trou électronique au sein de sa structure et un radical anion. A l'inverse de ce qui a été observé pour le DPH, les énergies d'activation et le facteur pré-exponentiel décroissent avec la taille du cation compensateur de charge. Dans le cas de la formation d'un radical anion, un cation compensateur plus large favoriserait la stabilité de l'espèce radicalaire. Nous savons que le caractère basique d'une zéolithe augmente en passant de H^+ à Na^+ ce qui rend la structure moins acceptrice d'électrons. Cela pourrait faciliter l'éjection de l'électron et empêcher sa recombinaison et ainsi favoriser la formation du radical anion.

I. 5. UTILISATION DE LA THEORIE DE MARCUS

La théorie de Marcus (Eq. 3) nous permet de développer les termes présents dans la loi d'Arrhenius (Eq. 2) et d'en extraire des paramètres tels que l'enthalpie libre d'activation (ΔG). Nous avons décidé de l'utiliser afin de comprendre plus en profondeur ce phénomène de recombinaison.

$$k = \left(\frac{4\pi^3}{h^2\lambda k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} V^2 \exp\left(-\frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad (3)$$

La grandeur λ représente l'énergie de réorganisation nécessaire à la recombinaison de l'électron et du trou électronique, elle influence les transferts d'électrons au travers des contraintes spatiales internes de la zéolithe. L'énergie de réorganisation dépend principalement de l'effet de confinement, elle décroît quand le confinement augmente^{13,14}. Aucune valeur de λ n'a été calculée jusqu'à présent pour les ZSM-5. Cependant, des valeurs ont été reportées dans la littérature pour d'autres matériaux poreux tels que la faujasite Y ($\lambda = 1,12 \text{ eV}$) ou la MCM-41 aluminée ($\lambda = 0,30 \text{ eV}$)^{13,14}. La faujasite Y est une zéolithe présentant des cages de $7,4 \text{ \AA}$ alors que la MCM-41 est constituée de canaux droits hexagonaux dont le diamètre peut varier entre 2 et 7 nm. Le réseau poreux de la ZSM-5 est plus proche de celui de la MCM-41 en termes de type de porosité ; en effet les deux matériaux présentent des canaux droits conférant aux molécules adsorbées un confinement comparable dans les deux systèmes. De plus, l'étude menée sur la faujasite a été réalisée en solution. Les particules de faujasite ont été suspendues dans une solution d'acétonitrile contenant le système donneur-accepteur alors que dans le cas de la MCM-41, le système donneur-accepteur a été encapsulé dans le réseau poreux du matériau sans utilisation de solvant. Nous avons donc choisi d'utiliser la valeur de λ calculée pour la MCM-41.

Ce paramètre λ est en fait la somme de l'énergie de réorganisation relative aux produits et réactifs impliqués (λ_w) et de l'énergie de réorganisation relative au solvant (λ_s). Toutes nos expériences ayant été réalisées dans les mêmes conditions, nous pouvons considérer ce terme comme constant. Aucun solvant n'a été utilisé lors de l'adsorption du DCB dans les ZSM-5 ; c'est la zéolithe qui joue le rôle de solvant solide.

Le calcul de l'énergie d'activation permet donc d'accéder à l'enthalpie d'activation (ΔG) qui elle-même permet de déterminer les termes d'énergie potentielle locale de couples redox ou donneur-accepteur (Eq. 5/6) qui, dans le cas de la recombinaison étudiée, est MZSM-5^{•+}/DCB^{•-}.

$$\Delta G = E_{ox}(D) - E_{red}(A) \quad (5)$$

$$\Delta G = E_{ox}(DCB/DCB^{\bullet-}) - E_{red}(Zéol^{\bullet+}/Zéol) \quad (6)$$

Nous avons donc tracé les courbes $\ln(kT^{\frac{1}{2}}) = f(\frac{1}{T})$ pour pouvoir accéder à l'enthalpie d'activation. Cela nous permet aussi d'extraire la grandeur V qui est un terme de couplage électronique exprimé en cm^{-1} , et de le comparer à ceux calculés dans la littérature pour les autres matériaux poreux.

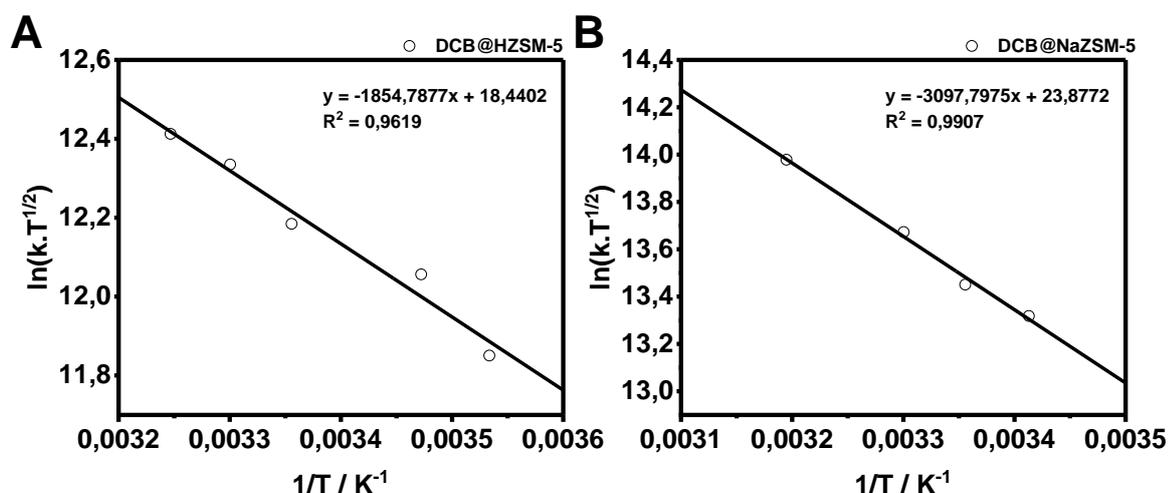


Figure 6 – Evolution du logarithme népérien du produit de la constante de vitesse de recombinaison par la racine de la température en fonction de l'inverse de la température. Les graphes (A) correspond aux points calculés pour DCB@HZSM-5 et (B) correspond à DCB@NaZSM-5. Les droites continues noires représentent le meilleur modèle linéaire appliqué à nos points expérimentaux.

Pour que la réaction de recombinaison se produise, ΔG doit être inférieur à 0. Ceci implique que le potentiel redox du DCB doit être inférieur à celui de la zéolithe. L'évolution de l'énergie d'activation est ainsi directement liée à celle de l'enthalpie d'activation qui nous informe sur la variation du potentiel redox local de notre zéolithe en fonction du type de cation compensateur. A ce jour, aucune valeur de potentiel redox ou d'énergie de réorganisation relative à la zéolithe ZSM-5 n'a été calculée.

C'est pourquoi, nous avons sélectionné cette valeur de 0,3 eV calculée pour le 9-mesithyl-10-méthylacridinium adsorbé dans la MCM-41, système présentant un confinement similaire au nôtre.

Les valeurs de couplage électronique et d'enthalpie d'activation ont été calculées pour les 2 séries de mesures et sont reportées dans le Tableau 3.

Tableau 3 – Valeurs d'enthalpie d'activation, de potentiel et de couplage électronique.

	$\Delta G / \text{eV}$	$E_{\text{MZSM-5}} / \text{eV}$	V / cm^{-1}
DCB@HZSM-5	-0,13	-1,87	0,11
DCB@NaZSM-5	-0,25	-1,75	1,68

Connaissant le potentiel redox du couple DCB/DCB^{•-} (-2,00 V)¹⁵, nous pouvons à présent estimer les valeurs du potentiel redox local des zéolithes HZSM-5 et NaZSM-5 étudiées en soustrayant les valeurs trouvées pour l'enthalpie d'activation au potentiel redox du DCB. Ces valeurs reportées dans le Tableau 3 montrent que le potentiel de la HZSM-5 est inférieur à celui de la NaZSM-5. Les deux potentiels calculés sont néanmoins bien supérieurs à celui du DCB ce qui confirme la faisabilité de la réaction.

Ces données montrent que l'enthalpie d'activation, prise en valeur absolue, augmente de HZSM-5 à NaZSM-5. Or, comme les constantes de vitesse calculées précédemment augmentent également de HZSM-5 à NaZSM-5, la recombinaison du radical anion serait donc une réaction appartenant à la région normale de Marcus.

Le terme de couplage électronique est très faible dans chacun des cas ce qui signifie que les interactions entre le donneur d'électron DCB^{•-} et l'accepteur d'électron MZSM-5^{•+} sont très faibles¹³.

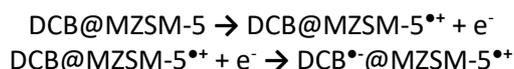
Les résultats recueillis jusqu'à présent sont basés sur les réactions de transfert d'électrons mises en jeu lorsque l'espèce adsorbée retourne à sa forme neutre mais ne donnent pas d'information sur les processus conduisant à la formation des espèces radicalaires. C'est pourquoi, une étude complémentaire a été menée en utilisant la spectroscopie IR résolue à la femtoseconde. Ceci fait l'objet des résultats présentés dans le paragraphe suivant.

II. ETUDE DES ETAPES PRIMAIRES DE FORMATION DU RADICAL ANION DU DCB

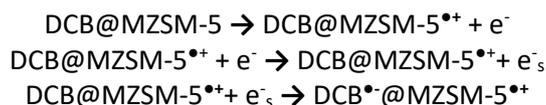
Dans cette partie, nous allons étudier le photo-comportement du DCB après photo-excitation. Pour cela, la technique de spectroscopie IR transitoire femtoseconde (TRIR) a été sélectionnée pour permettre une caractérisation vibrationnelle des espèces transitoires générées par la photo-excitation du DCB. Nous nous sommes intéressés à la région des élongations des nitriles car les vibrations des $C\equiv N$ sont très sensibles à la charge portée par le radical¹⁶⁻²¹, ce qui en fait de bons marqueurs potentiels pour identifier la formation de l'anion $DCB^{\bullet-}$. Cette étude a tout d'abord été réalisée sur un échantillon de cristaux de DCB purs afin d'obtenir le spectre de l'état S_1 , précurseur de la formation de l'anion, avant de travailler sur le DCB@NaZSM-5.

L'objectif de ce travail était articulé autour de l'élucidation du mode de formation du radical anion $DCB^{\bullet-}$ dans la zéolithe et plusieurs scénarii peuvent être envisagés :

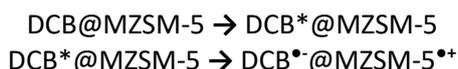
La première hypothèse repose sur la capture directe de l'électron par le DCB selon le mécanisme suivant :



Un deuxième schéma envisageable est la photo-excitation du système induisant l'éjection de l'électron depuis la structure zéolithique, suivie de sa stabilisation au sein de cette matrice puis de sa capture par le DCB selon les mécanismes suivants :



Enfin, la dernière possibilité serait la capture de l'électron par le DCB mais cette fois-ci à l'état excité selon :



II. 1. ETUDE DU DCB SEUL PAR SPECTROSCOPIE IR RESOLUE A LA FEMTOSECONDE

II. 1. A. SPECTRE STATIONNAIRE FTIR DU DCB

Le spectre de vibration des cristaux de DCB dilués dans une pastille de KBr (1%/99%) a été enregistré par spectroscopie FTIR en transmission (Figure 7).

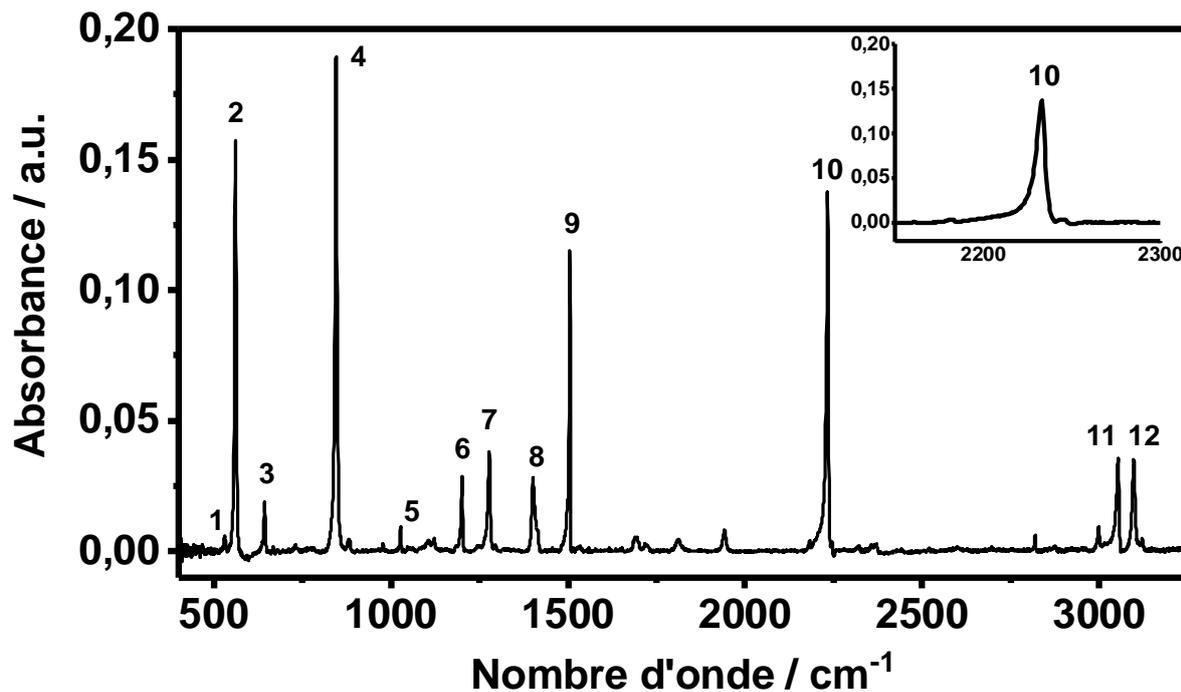


Figure 7 – Spectre FTIR du DCB solide dilué dans du KBr (1%/99%)

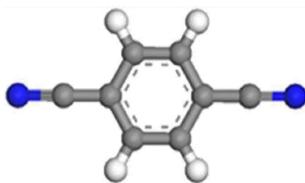


Figure 8 – Molécule de 1,4-dicyanobenzène.

Le spectre FTIR présente une dizaine de bandes plutôt fines entre 400 et 3500 cm^{-1} dont la majorité d'entre elles a pu être attribuée d'après la littérature²²⁻²⁴. Les fréquences des différentes raies ont été reportées dans le tableau suivant :

	Fréquence de référence (cm ⁻¹) / Fréquence de référence calculée*	Fréquence observée (cm ⁻¹)	Mode de vibration : notation de Wilson et représentation irréductible
1	528 / 568	530	Vibration $\beta_1(\text{C}\equiv\text{N})$ de type B _{3g} . Déformation C-C≡N dans le plan.
2	563 / 595	561	Vibration $\omega_1(\text{C}\equiv\text{N})$ de type B _{3u} . Déformation C-C≡N hors du plan.
3	643 / 616	644	Vibration 12 de type B _{1u} . Déformation CCC du noyau benzénique mélangé à d'autres modes.
4	840 / 829	845	Vibration 17a de type A _u . Déformation C-H hors du plan.
5	1025 / 1021	1027	Vibration 18a de type B _{1u} . Déformation C-H dans le plan.
6	? / 1202	1201	Vibration 13 de type B _{1u} . Elongation C-C≡N.
7	1294 / 1261	1278	Vibration 14 de type B _{2u} . Elongation des C-C (mode de Kékulé).
8	1403 / 1416	1401	Vibration 19b de type B _{2u} . Elongation des C-C.
9	1502 / 1515	1505	Vibration 19a de type B _{1u} . Elongation des C-C.
10	2220 / 2233	2233	Vibration $\nu_2(\text{C}\equiv\text{N})$ de type B _{1u} . Elongation des C≡N.
11	3060 / 3093	3053	Vibration 20a de type B _{1u} . Elongation C-H.
12	3090 / 3043 ou 3102 / 3115	3097	Vibration 2 de type A _g . Elongation C-H. ou Vibration 20b de type B _{2u} . Elongation C-H.

L'étude à temps court a été réalisée sur la région des élongations C≡N (2000-2250 cm⁻¹). La Figure 7 est une représentation du spectre FTIR de la molécule de DCB avec un agrandissement de la région des élongations des nitriles. La bande présentée en encart est caractéristique de la bande d'élongation antisymétrique des nitriles.

II. 1. B. SPECTRES TRANSITOIRES IR DU DCB

La Figure 9 montre un ensemble de spectres IR résolus en temps de la molécule de DCB. Ils ont été enregistrés à différents retards pompe-sonde compris entre -10 et 500 ps après photo-excitation de la molécule à 290 nm, son maximum d'absorption, par une impulsion laser d'environ 100 fs (Figure 9, bas). La résolution spectrale obtenue est de 6 cm^{-1} par pixel sur une fenêtre composée de 64 pixels. Les spectres ont été réalisés sur une pastille de DCB dilué dans du KBr (1%/99%) placée dans un compartiment sous vide.

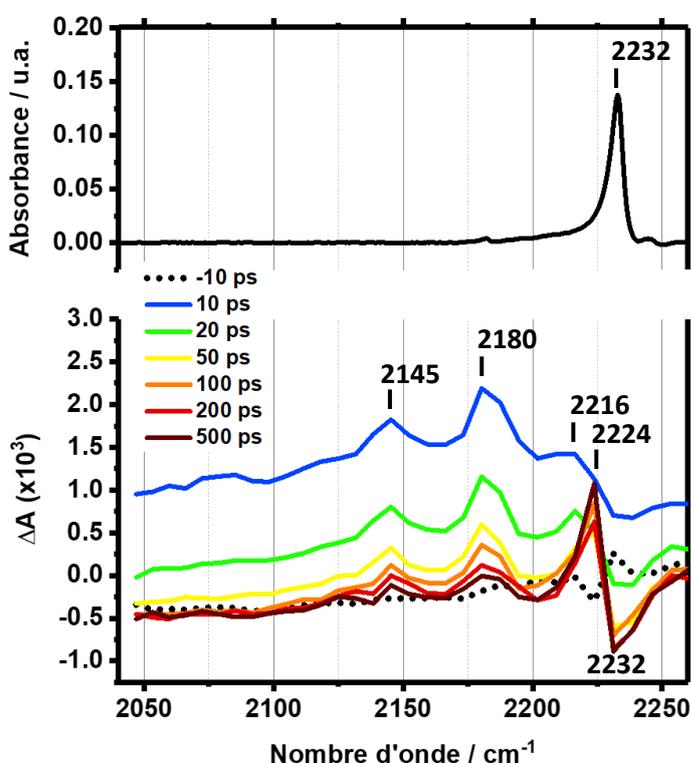


Figure 9 - En haut : spectre FTIR de la bande nitrile du DCB. En bas : Spectres IR enregistrés par spectroscopie IR résolue à la femtoseconde ($\lambda_{\text{pompe}} = 420\text{ nm}$, $\lambda_{\text{sonde}} = 4,6\text{ }\mu\text{m}$).

La partie supérieure de la Figure 9 représente le spectre IR stationnaire centré sur la région des élongations des nitriles. Sur les spectres résolus en temps présentés sur la partie inférieure de la Figure 9, on note la présence de quatre contributions qui sont, pour les temps inférieurs 50 ps, superposés à un fond large et peu structuré. Deux types de bandes sont observés :

- Une bande négative à 2232 cm^{-1} correspondant à la bande d'absorption des groupements $\text{C}\equiv\text{N}$ observée sur le spectre IR stationnaire. C'est une bande de blanchiment qui met en évidence le dépeuplement de l'état fondamental de la molécule de DCB.
- Trois/quatre bandes positives à 2145 , 2180 , 2216 et 2224 cm^{-1} . Les deux dernières bandes pourraient en fait correspondre à une seule et même bande. A 10 ps , le spectre semble présenter, en plus du fond linéaire, une structure assez large, entre 2100 et 2230 cm^{-1} , en dessous des trois bandes (2145 , 2180 et 2216 cm^{-1}) qui reste présente à 20 ps mais qui a complètement disparu à 50 ps . La bande pointée à 2224 cm^{-1} pourrait correspondre à celle à 2216 cm^{-1} une fois la contribution de cette large structure disparue. Les bandes à 2145 et 2180 cm^{-1} décroissent de manière concomitante.

Les spectres résolus en temps ont également été enregistrés à temps plus courts entre -10 et $1,5\text{ ps}$ (Figure 10). La bande de blanchiment à 2232 cm^{-1} est présente dès le début de l'analyse mais un large fond présentant des structures se forme dès $0,7\text{ ps}$. Ce fond n'étant pas régulier il est difficile de s'en affranchir.

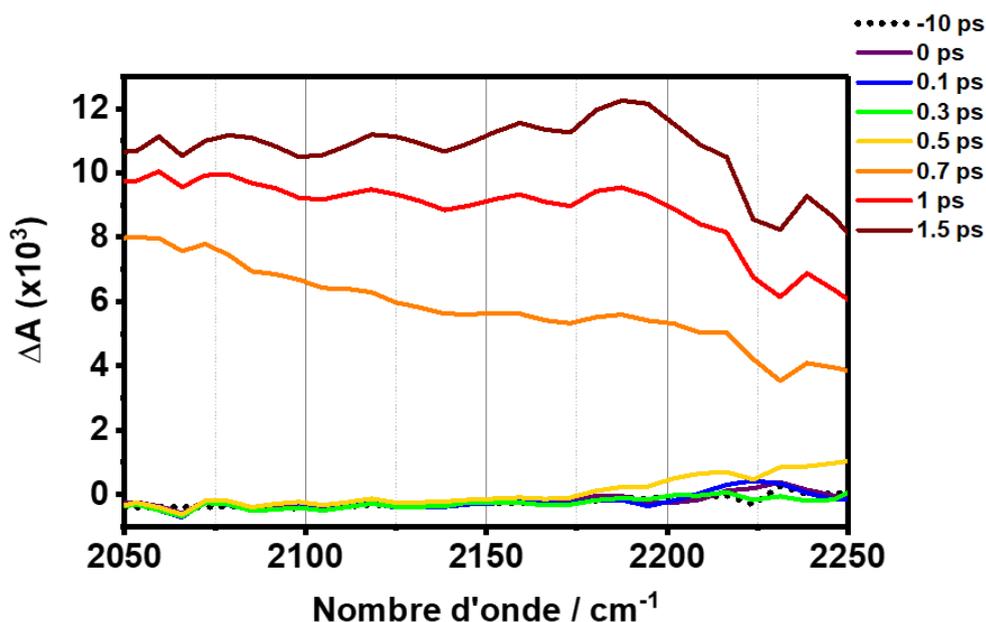


Figure 10 – Spectres de spectroscopie IR résolue à la femtoseconde enregistrés entre -10 et $1,5\text{ ps}$.

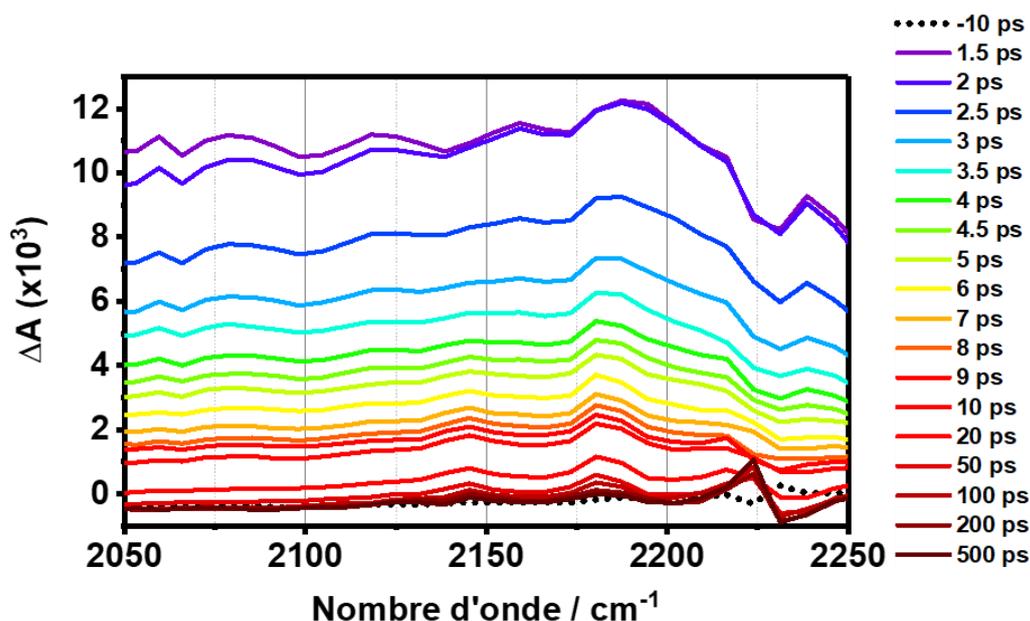


Figure 11 – Spectres de spectroscopie IR résolue à la femtoseconde enregistrés entre 1,5 et 500 ps.

La Figure 11 montre les spectres enregistrés entre 1,5 ps et 500 ps relatifs à la décroissance du fond et donc à la structuration des bandes d'absorption finales observées sur la Figure 9. Sur ces spectres, le fond semble plus linéaire et les larges structures observées aux temps courts correspondent, pour la plupart, aux bandes obtenues en fin d'analyse. La large structure observée entre 2100 et 2230 cm^{-1} sur la Figure 9 est plus prononcée aux temps courts et disparaît au profit des bandes à 2145 et 2180 cm^{-1} . La bande observée à 2216 cm^{-1} est plus marquée aux temps longs ; elle est certainement due au peuplement des niveaux vibrationnels du niveau fondamental par conversion interne. A 50 ps, le fond a complètement disparu.

Ces mesures ont permis la caractérisation de l'état S_1 du DCB, enregistré après photo-excitation à 290 nm, dans des conditions optiques semblables à celles utilisées ci-après pour l'étude du DCB confiné dans la zéolithe ZSM-5.

II. 2. ETUDE DU DCB ADSORBE DANS LA NaZSM-5 PAR SPECTROSCOPIE IR RESOLUE A LA FEMTOSECONDE

Le spectre FTIR du DCB adsorbé est reporté sur la partie inférieure de la Figure 12. Le spectre du DCB seul, correspondant à la pastille utilisée dans les mesures précédentes, a été ajouté pour comparaison (Figure 12, en haut). Le spectre de la pastille de DCB@NaZSM-5 est dominé par les contributions dues à la zéolithe.

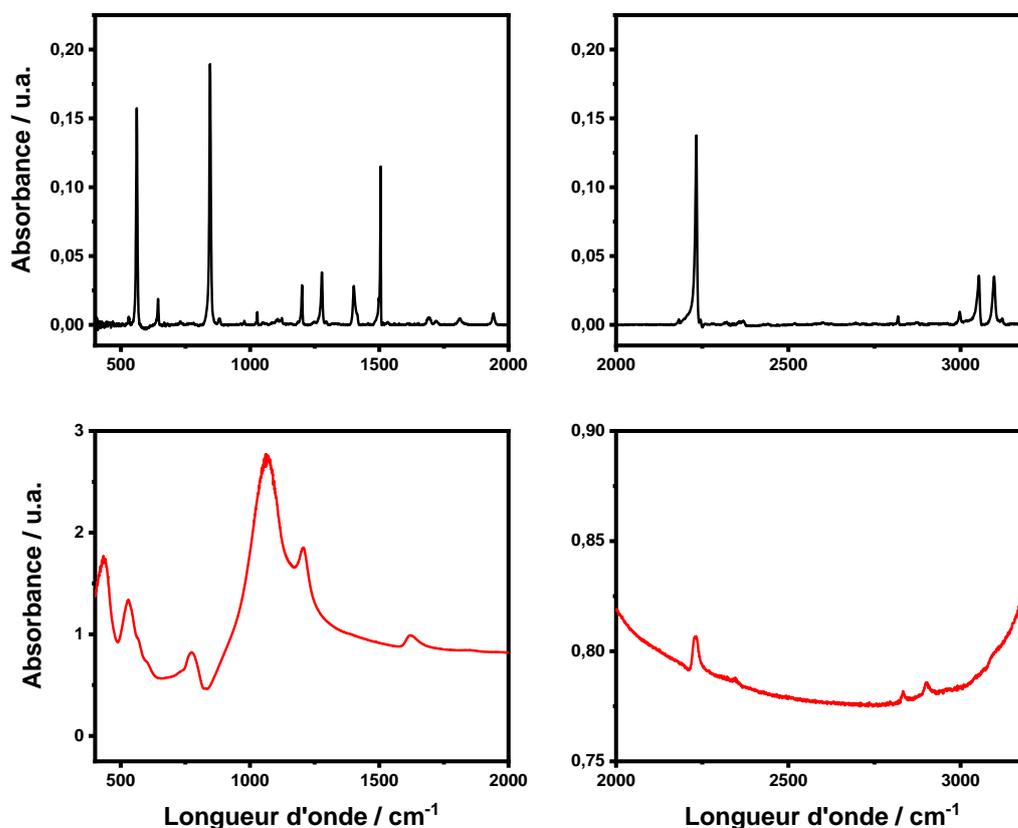


Figure 12 – Spectres FTIR du DCB adsorbé (en bas en rouge) et celui du DCB seul (en haut en noir).

Les larges bandes de vibrations des contributions de la zéolithe masquent les raies issues des vibrations de DCB sur la majorité du spectre. La bande d'élongation des nitriles reste visible à 2232 cm^{-1} . Elle est cependant presque dix fois plus faible que dans le cas des mesures effectuées sur la pastille de DCB/KBr. La concentration de DCB@NaZSM-5 ne peut malheureusement pas être augmentée en raison de la forte absorption de la zéolithe.

Tableau 4 – Bandes de vibration de la structure zéolithique²⁵.

Vibrations internes aux tétraèdres		
950 – 1250 cm ⁻¹	Elongation antisymétrique	O ← OT → O
650 – 950 cm ⁻¹	Elongation symétrique	← OTO →
420 – 500 cm ⁻¹	Déformation de l'angle TOT	
Vibrations externes aux tétraèdres		
1050 – 1150 cm ⁻¹	Elongation antisymétrique	← TO ← T
750 – 820 cm ⁻¹	Elongation symétrique	← TOT →
500 – 650 cm ⁻¹	Vibration des doubles anneaux	
300 – 420 cm ⁻¹	Ouverture des pores	

La pastille de DCB@NaZSM-5 a été photoexcitée à 290 nm comme précédemment mais aucun signal n'a pu être détecté en raison de la limite de détection des expériences réalisées par spectroscopie transitoire IR.

CONCLUSIONS

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons étudié les effets de la teneur en aluminium et du cation compensateur de charge sur la recombinaison du radical anion. Nous avons comparé la silicalite-1, purement silicique, à la NaZSM-5 et nous avons testé les cations H⁺, Na⁺ et Cs⁺. Les échantillons ont été excités à 290 nm et nous avons réussi à détecter la présence de DCB^{•-} à 340 nm dans les ZSM-5 mais pas dans la silicalite-1, même à basse température. La présence de l'aluminium de structure dans les zéolithes joue donc un rôle clé dans la formation du radical anion ainsi que dans le caractère donneur d'électron des zéolithes. Il faudrait cependant vérifier, à l'aide de la spectroscopie résolue à la femtoseconde, si le radical anion se forme ou non dans la silicalite-1.

En comparant les spectres obtenus pour les MZSM-5 (M = H⁺, Na⁺ et Cs⁺), nous avons remarqué que la bande du radical anion perdait en intensité en passant de H⁺ à Cs⁺. Donc plus le cation est petit et polarisant, plus l'intensité de cette bande est importante. Le type de cation compensateur va donc influencer la stabilité du radical anion. La présence d'une large bande peu intense a été remarquée dans le cas de la NaZSM-5. Elle pourrait être attribuée à la présence d'électrons piégés dans la matrice zéolithique car elle décroît de manière concomitante avec la bande du radical anion.

En traçant les déclinés d'absorbance à 340 nm, pour DCB@MZSM-5 ($M = H^+, Na^+$) nous avons pu obtenir les durées de vie du radical anion en appliquant le modèle d'Albery. A 20 °C, les durées de vie sont assez proches l'une de l'autre, 122 μs pour DCB@HZSM-5 et 112 μs pour DCB@NaZSM-5. Il semblerait donc que le radical anion soit stabilisé légèrement plus longtemps dans la HZSM-5. L'augmentation de la température accélère la recombinaison du radical anion dans chacun des cas.

L'étude ayant été réalisée à différentes températures, la détermination de l'énergie d'activation nécessaire à la recombinaison a pu être calculée grâce à la loi d'Arrhenius. Il a été observé que, pour se recombiner, DCB@NaZSM-5 requerrait plus d'énergie que DCB@HZSM-5 ce qui signifierait que le radical anion serait finalement plus stable dans la NaZSM-5. Cette observation étant contraire à ce qui a été observé après utilisation du modèle d'Albery, nous en avons déduit que l'énergie d'activation ne pouvait à elle seule, justifier une meilleure stabilisation dans l'une ou l'autre des zéolithes. Il a donc fallu prendre en considération le terme pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius pour l'étudier de manière plus détaillée.

La comparaison des recombinaisons radical anion/radical cation a montré que l'énergie de recombinaison du radical cation était au moins 6 fois supérieure à celle du radical anion. Ceci démontre que la zéolithe présente une plus grande affinité pour la stabilisation d'un électron éjecté avec son radical cation associé que pour stabiliser un trou électronique positif au sein de sa structure. Il a également été remarqué dans le cas du radical anion que l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel augmentaient avec la taille du cation compensateur, à l'inverse de ce qui avait été observé pour le radical cation. En effet, la présence d'un cation compensateur de charge plus large, favoriserait la stabilité de l'espèce radicalaire. De plus, le caractère basique d'une zéolithe augmentant de H^+ à Na^+ , sa structure devient moins acceptrice d'électrons, ce qui facilite l'éjection, empêche la recombinaison et favorise la formation du radical anion.

La théorie de Marcus nous a permis de développer les termes présents dans la loi d'Arrhenius et ainsi d'en extraire des paramètres tels que l'enthalpie libre d'activation (ΔG), l'énergie de réorganisation nécessaire au système pour se recombiner (λ) et le terme de couplage électronique (V). L'énergie d'activation, déterminée grâce à Arrhenius, nous a permis d'accéder à l'enthalpie libre d'activation qui, elle-même, nous a permis de déterminer les termes d'énergie potentielle locale du couple redox/donneur-accepteur : MZSM-5 $^{\bullet+}$ / DCB $^{\bullet-}$. Les énergies libres d'activation prises en valeur absolue nous ont montré que $|\Delta G|$ augmentait de H^+ à Na^+ tout comme les constantes de vitesse, calculées antérieurement, augmentaient avec la taille du cation compensateur. Ceci montre que la réaction de recombinaison du radical anion appartient à la région normale de Marcus. Les valeurs de couplage

électronique obtenues démontrent que les interactions au sein du couple MZSM-5^{•+}/ DCB^{•-} sont très faibles.

Dans la seconde partie du chapitre, nous avons voulu étudier la formation du radical anion du DCB. Jusqu'à présent, les résultats obtenus traitaient uniquement la recombinaison de l'espèce radicalaire déjà formée. Nous avons donc travaillé sur le DCB seul dans un premier temps, puis sur le DCB@NaZSM-5 dans un second. Les échantillons ont été analysés par spectroscopie IR résolue à la femtoseconde. Pour le DCB seul, nous avons pu obtenir un spectre dans lequel nous avons pu identifier une bande correspondant à l'état S_1 du DCB. Nous avons ensuite travaillé sur le DCB@NaZSM-5 mais aucune structure n'a été observée après photo-excitation du système.

1. Moissette, A., Hureau, M., Col, P. & Vezin, H. Electron Transfers in Donor–Acceptor Supramolecular Systems: Highlighting the Dual Donor and Acceptor Role of ZSM-5 Zeolite. *J. Phys. Chem. C* **120**, 17372–17385 (2016).
2. Col, P. Electron donor-acceptor artificial systems : zeolites for conversion of light energy. (2015).
3. Shida, T. *Electronic absorption spectra of radical ions*. (Elsevier, 1988).
4. Masuhara, H., Saito, T., Maeda, Y. & Mataga, N. Dynamic behaviour of excited charge transfer systems in polar solvents. *J. Mol. Struct.* **47**, 243–259 (1978).
5. O’Neill, M. A., Cozens, F. L. & Schepp, N. P. Photogeneration and Migration of Electrons and Holes in Zeolite NaY. *J. Phys. Chem. B* **105**, 12746–12758 (2001).
6. Keirstead, A. E., Schepp, N. P. & Cozens, F. L. Influence of the Alkali Metal Cation on the Distance of Electron Migration in Zeolite Y: A Nanosecond Laser Photolysis Study. *J. Phys. Chem. C* **111**, 14247–14252 (2007).
7. Iu, K. K. & Thomas, J. K. Single-photon ionization of pyrene and anthracene giving trapped electrons in alkali-metal cation-exchanged zeolites X and Y: a direct time-resolved diffuse reflectance study. *J. Phys. Chem.* **95**, 506–509 (1991).
8. Hureau, M., Moissette, A., Gaillard, J. & Brémard, C. Photoinduced electron transfers in zeolites: impact of the aluminum content on the activation energies. *Photochem. Photobiol. Sci.* **11**, 1515 (2012).
9. Marquis, S., Moissette, A., Vezin, H. & Brémard, C. Long-Lived Radical Cation–Electron Pairs Generated by Anthracene Sorption in Non Brønsted Acidic Zeolites. *J. Phys. Chem. B* **109**, 3723–3726 (2005).
10. Marquis, S., Moissette, A. & Brémard, C. Incorporation of Anthracene into Zeolites: Confinement Effect on the Recombination Rate of Photoinduced Radical Cation-Electron Pair. *ChemPhysChem* **7**, 1525–1534 (2006).
11. Moissette, A., Lobo, R. F., Vezin, H., Al-Majnouni, K. A. & Brémard, C. Long Lived Charge Separated States Induced by *trans* -Stilbene Incorporation in the Pores of Brønsted Acidic HZSM-5

- Zeolites: Effect of Gallium on the Spontaneous Ionization Process. *J. Phys. Chem. C* **114**, 10280–10290 (2010).
12. Vezin, H., Moissette, A., Hureau, M. & Brémard, C. trans-Stilbene Incorporation in Acidic Medium-Pore ZSM-5 Zeolite: A Pulsed EPR Study. *ChemPhysChem* **7**, 2474–2477 (2006).
 13. Fukuzumi, S., Itoh, A., Ohkubo, K. & Suenobu, T. Size-selective incorporation of donor–acceptor linked dyad cations into zeolite Y and long-lived charge separation. *RSC Adv.* **5**, 45582–45585 (2015).
 14. Garcia, N. A. & Kowalczyk, T. Extension of Intramolecular Charge-Transfer State Lifetime by Encapsulation in Porous Frameworks. *J. Phys. Chem. C* **121**, 20673–20679 (2017).
 15. Borg, R. M., Arnold, D. R. & Cameron, T. S. Radical ions in photochemistry. 15. The photosubstitution reaction between dicyanobenzenes and alkyl olefins. *Can. J. Chem.* **62**, 1785–1802 (1984).
 16. Koch, M., Licari, G. & Vauthey, E. Bimodal Exciplex Formation in Bimolecular Photoinduced Electron Transfer Revealed by Ultrafast Time-Resolved Infrared Absorption. *J. Phys. Chem. B* **119**, 11846–11857 (2015).
 17. Mani, T., Grills, D. C., Newton, M. D. & Miller, J. R. Electron Localization of Anions Probed by Nitrile Vibrations. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 10979–10991 (2015).
 18. Koch, M., Letrun, R. & Vauthey, E. Exciplex Formation in Bimolecular Photoinduced Electron-Transfer Investigated by Ultrafast Time-Resolved Infrared Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 4066–4074 (2014).
 19. Asbury, J. B. *et al.* Femtosecond IR Study of Excited-State Relaxation and Electron-Injection Dynamics of Ru(dcbpy)₂(NCS)₂ in Solution and on Nanocrystalline TiO₂ and Al₂O₃ Thin Films. *J. Phys. Chem. B* **103**, 3110–3119 (1999).
 20. Mohammed, O. F., Banerji, N., Lang, B., Nibbering, E. T. J. & Vauthey, E. Photoinduced Bimolecular Electron Transfer Investigated by Femtosecond Time-Resolved Infrared Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **110**, 13676–13680 (2006).

21. Koch, M. *et al.* Real-Time Observation of the Formation of Excited Radical Ions in Bimolecular Photoinduced Charge Separation: Absence of the Marcus Inverted Region Explained. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 9843–9848 (2013).
22. Kumar, A. P. & Rao, G. R. Vibrational analysis of substituted benzonitriles. I. Vibrational spectra, normal coordinate analysis and transferability of force constants of monohalogenated benzonitriles. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **53**, 2023–2032 (1997).
23. Kumar, A. P. & Rao, G. R. Vibrational analysis of substituted benzonitriles. II. Transferability of force constants—the case of dicyanobenzenes. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **53**, 2033–2039 (1997).
24. Muralidhar Rao, P. & Ramana Rao, G. Vibrational spectra and normal coordinate analysis of monohalogenated nitrobenzenes. *J. Raman Spectrosc.* **20**, 529–540 (1989).
25. Ballandras, A. Apport et limitation de la spectroscopie infrarouge à la compréhension du phénomène de physisorption sur les zéolithes de topologie MFI. (2011).

CHAPITRE 5

ETUDE PHOTOPHYSIQUE DES CRISTAUX
MOLECULAIRES DE 9,10-DICYANOANTHRACENE
FORMES A LA SURFACE DE ZEOLITHES DE TYPE
ZSM-5

TABLE DES MATIERES

Introduction.....	157
I. Etude du DCA par spectroscopies électroniques d'absorption et d'émission	159
I. 1. Etude stationnaire du DCA	159
I. 2. Etude du DCA par spectroscopie d'émission résolue en temps.....	161
II. Etude du DCA par spectroscopie D'absorption transitoire IR femtoseconde	166
II. 1. Spectre stationnaire FTIR du DCA.....	166
II.2. Spectres transitoires IR du DCA.....	169
III. Etude du DCA@NaZSM-5 par spectroscopies électroniques d'absorption et d'émission	176
III. 1. Etude stationnaire du DCA adsorbé	176
III. 2. Etude du DCA adsorbé par comptage de photons	176
IV. Etude du DCA@NaZSM-5 par spectroscopie d'absorption IR femtoseconde	179
IV.1. Spectres stationnaires FTIR du DCA adsorbé	179
IV.2. Spectres résolus en temps du DCA@NaZSM-5	181
V. Comparaison des résultats obtenus pour le DCA seul et adsorbé.....	185
Conclusion	192

INTRODUCTION

Les chapitres précédents ont porté sur l'étude de la formation et de la stabilisation d'états de charges séparées dans des molécules aromatiques adsorbées dans des zéolithes de type MFI. Ces états sont générés dans le volume poreux soit par un mécanisme d'ionisation spontanée soit par photoionisation. Dans les deux cas, leurs propriétés découlent directement des effets de confinement exercés par la zéolithe sur les molécules adsorbées dans les canaux et les pores dont les dimensions sont inférieures au nanomètre¹⁻¹⁴. L'adsorption de molécules sur la surface interne des zéolithes modifie leurs propriétés électroniques et leur réactivité. De manière similaire, la surface externe des cristaux de zéolithe peut, elle aussi, être mise à profit pour moduler les propriétés moléculaires et développer de nouveaux matériaux fonctionnels de type photo-actif par exemple^{15,16}. Un des premiers cas d'utilisation de la surface externe des zéolithes est celui du photo-transfert d'électron entre un système photo-donneur (un complexe organométallique RuBpy, par exemple) adsorbé à la surface de la zéolithe et un accepteur (di-cation du méthylviologène, MV²⁺) incorporé dans les canaux¹⁷⁻²². Une seconde approche pour l'exploitation de la surface externe de la zéolithe concerne la modulation de l'activité photochimique de molécules aromatiques¹⁵. Ces travaux montrent la nécessité d'adopter des modèles supramoléculaires associant la zéolithe, des molécules photo-actives et d'éventuelles molécules spectatrices dans le but d'étudier la réactivité de l'ensemble du système. Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à un autre type de phénomène, à notre connaissance, peu étudié qui est la modulation des propriétés photo-physiques de cristaux moléculaires formés au niveau de la surface externe des zéolithes. Dans la première partie de ce travail, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la famille des cristaux de polyènes cycliques conjugués comme, entre autres, le naphthalène, l'anthracène et le tétracène qui présentent un intérêt dans le domaine du photovoltaïque organique. En effet, dans ces cristaux, la photo-excitation génère la formation d'états excités singulets excitoniques qui peuvent, par fission de l'état singulet, aboutir à la formation d'états triplets propices à la séparation et à l'injection de charge. Depuis la découverte de la fission de l'état singulet dans le cas de l'anthracène en 1965, les recherches dans ce domaine sont toujours très actives et visent une meilleure compréhension des processus photo-physiques qui gouvernent ces matériaux. En effet, ces mécanismes mettent en jeu des états excités de différentes natures (excitons singulets et triplets, état de transfert de charge, excimères...) qu'il est important d'identifier et pour lesquels les voies et rendements de formation doivent être connus afin d'optimiser leurs potentielles applications. Parmi les différents paramètres qui influencent ces processus, des travaux récents ont mis en évidence le rôle joué par le polymorphisme des cristaux, c'est-à-dire, l'organisation spatiale ainsi que les interactions entre les chromophores dans un cristal. Dans ce contexte, la cristallisation de molécules

sous forme de couches minces en surface de cristaux de zéolithe peut amener à une nouvelle forme de modulation des propriétés photo-physiques grâce à la nano-structuration, et éventuellement la fonctionnalisation, de la structure zéolithique. Pour cette première étude de l'influence de la surface zéolithique, nous avons sélectionné une molécule qui est bien connue pour ses propriétés acceptrices d'électrons aussi bien à l'état fondamental qu'à l'état excité²³⁻²⁸ : le 9,10-dicyanoanthracène (DCA).

En solution, le DCA est très sensible à la polarité et à la structure du solvant comme le reflètent les variations de la forme et de la position des spectres de fluorescence qui diffèrent beaucoup d'un solvant à l'autre²⁸. Les durées de vie de fluorescence associées à l'émission du DCA dans son premier état singulet excité ont des valeurs proches de 15 ns²⁸⁻³⁰. Dans le cyclohexane, on trouve des durées de vies proches de 12 ns et aux alentours de 16 ns dans l'acétonitrile. En revanche, en présence d'anisole, le DCA forme un exciplexe avec les molécules du solvant et une fonction bi-exponentielle est nécessaire pour reproduire correctement les déclin de fluorescence. Ce modèle nous donne des durées de vies de 15 et 4 ns associées à la superposition des fluorescences provenant du monomère et de l'excimère²⁸. Toujours en solution mais en présence d'un donneur d'électron neutre, le DCA peut former après photo-excitation, un exciplexe – un complexe entre la molécule donneuse d'électron (D), le solvant (S) et le DCA – avant de se séparer en paire d'ions^{23-26,31-33} (Figure 1).

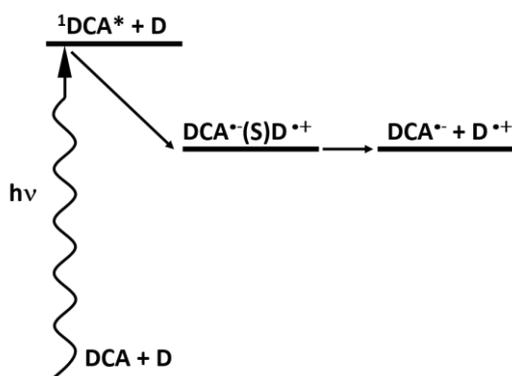


Figure 1 – Schéma simplifié de la formation d'un exciplexe du DCA et de son évolution en paire d'ions. Le S représente le solvant utilisé et le D un donneur d'électrons neutre.

En milieu confiné, Chang et al. ont adsorbé du DCA dans des faujasites Y, zéolithes constituées de cages et cavités à larges pores, pour étudier les transferts de charges dans cet environnement spécifique. Une fois adsorbé et photoexcité, le DCA, dans son premier état excité, va émettre beaucoup plus longtemps (125 ns) qu'en solution.

Dans ce chapitre, nous avons étudié les états excités formés lors de l'excitation du DCA adsorbé à la surface de cristaux de ZSM-5 par spectroscopie transitoire. La TCSPC, spectroscopie d'émission résolue en temps, a été utilisée pour caractériser les propriétés électroniques des états excités du cristal, tandis que la spectroscopie IR femtoseconde (TRIR) a été appliquée afin d'obtenir une caractérisation des états excités via leurs propriétés vibrationnelles. Nous nous sommes intéressés à la région des nitriles car les vibrations des groupements $C\equiv N$ sont de bons marqueurs de délocalisation de charge³⁴⁻³⁹. Ils sont donc susceptibles de porter une signature spécifique de chacun des états excités formés. Cette étude a été réalisée dans le cas du DCA adsorbé sur la surface externe de la NaZSM-5, ainsi que sur des cristaux de DCA purs. Toutes les mesures ont été effectuées sur des échantillons solides consistant en des cristaux de DCA ou de DCA@ZSM-5 dispersés dans des pastilles de KBr. Par la suite, l'acronyme DCA se réfèrera aux échantillons de DCA pur, et DCA@ZSM-5, aux échantillons de DCA adsorbé sur la surface externe de la zéolithe ZSM-5.

I. ETUDE DU DCA PAR SPECTROSCOPIES ELECTRONIQUES D'ABSORPTION ET D'EMISSION

I. 1. ETUDE STATIONNAIRE DU DCA

Les cristaux de DCA purs ont été étudiés sous forme solide. Ils ont été dilués dans du KBr et pastillés. Les pastilles réalisées sont constituées à 1% ou 0,125% de DCA. Les spectres d'absorption et d'émission ($\lambda_{ex} = 420$ nm) directement enregistrés sur les pastilles sont présentés Figure 2.

Le spectre d'absorption du DCA pur a été enregistré sur la pastille la moins concentrée (0,125%) pour éviter toute saturation. Il présente des transitions correspondant à une progression vibronique typique de sa structure voisine de l'anthracène. Le spectre est composé de quatre bandes principales à 453 (22075 cm^{-1}), 426 (23474 cm^{-1}), 396 (25253 cm^{-1}) et 370 nm (27027 cm^{-1}). En solution, le spectre du DCA est bien similaire mais les bandes sont reportées à 420 ($23\ 810\text{ cm}^{-1}$), 395 (25316 cm^{-1}), 375 (26667 cm^{-1}) et 355 nm (28169 cm^{-1})^{23,28,40}. La transition 0-0 est décalée vers les plus basses énergies dans le cas du DCA solide. Ce phénomène est lié aux interactions dipolaires entre les molécules du solide. Il a déjà été reporté dans le cas de la dimérisation de l'anthracène ainsi que dans l'étude de nanoagrégats⁴¹⁻⁴³, entre autres. Lorsque les molécules d'anthracène sont en forte interaction, la transition vibronique 0-0 de cette molécule est présente à plus basse énergie. Ceci est attribué aux interactions de couplage électrostatique intermoléculaire.

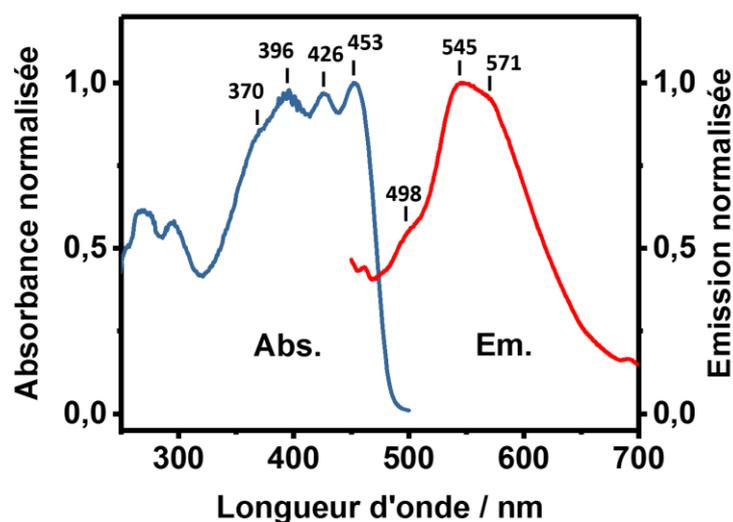


Figure 2 - Spectres d'absorption en réflexion diffuse et d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$) de pastilles de DCA dilué dans du KBr : (en rouge) 1% et (en bleu) 0,125 % de DCA.

Le spectre d'émission d'un échantillon de DCA pastillé dans du KBr a été enregistré après photo-excitation à 420 nm. Lorsque la structure de l'état S_1 émissif reste voisine de celle responsable de l'absorption $S_0 \rightarrow S_1$, ce qui est généralement le cas pour les polyènes aromatiques dans des solvants peu polaires, le spectre d'émission est symétrique au spectre d'absorption. Ainsi, en solution, le spectre de fluorescence du DCA présente effectivement plusieurs bandes correspondant aux différentes transitions vibroniques observées dans le spectre d'absorption. Elles sont reportées entre 425 et 526 nm^{27,28,30,40,44}. A l'état solide, la situation est différente ; d'une part à cause de la structure figée des molécules par rapport à la solution, et d'autre part, en raison de la nature excitonique des états singulets peuplés. Ces états peuvent être caractérisés par une fonction d'onde qui est une combinaison linéaire des fonctions d'ondes des chromophores du cristal et dans lesquelles interviennent des termes tenant compte des interactions dipolaires entre les molécules et du caractère de transfert de charge de l'état dans lequel sont les molécules. Ces interactions ont une influence sur le spectre du DCA. En effet, la bande de fluorescence est déplacée vers le rouge par rapport à la solution. Le spectre est constitué d'une large bande à 545 nm sur laquelle il est possible de discerner des structures qui suivent une progression en énergie différente de celle du spectre de la molécule en solution. La première, de faible intensité, apparaît à 498 nm (20080 cm^{-1}), la seconde à 545 nm (18349 cm^{-1}) est associée au maximum d'émission et la troisième à 571 nm (17513 cm^{-1}) apparaît un peu moins intense que la précédente. Cette large bande montre que l'émission ne provient pas de l'état excité moléculaire S_1 formé directement par absorption du photon. Une bande d'émission similaire est

généralement attribuée au DCA sous forme d'excimère²⁶⁻²⁸. On note cependant une petite bande à 460 nm qui elle est en accord avec le spectre d'émission de l'état S_1 de la molécule.

I. 2. ETUDE DU DCA PAR SPECTROSCOPIE D'EMISSION RESOLUE EN TEMPS.

Les déclin de fluorescence du DCA/KBr ont été mesurés par comptage de photons (TCSPC) avec une résolution temporelle de 50 ps. Les spectres d'émission résolue en temps ont été reconstitués à partir des déclin de fluorescence enregistrés entre 480 et 580 nm après excitation du DCA à 420 nm (Figures 3 et 4). L'évolution temporelle des spectres d'émission consiste en une émission avec un maximum entre 480 et 520 nm et qui décline en moins de 1 ns pour laisser place à une bande d'émission large, encore présente après 5 ns, caractérisée par un maximum d'émission autour de 550 nm.

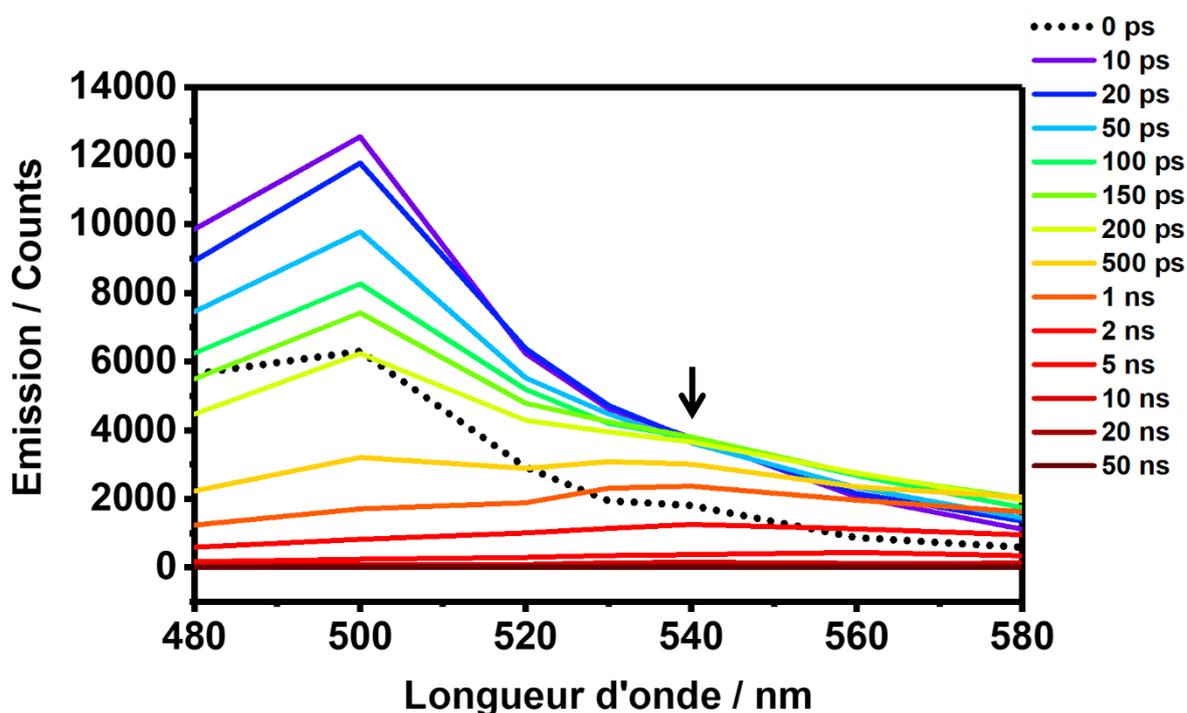


Figure 3 – Spectres d'émission résolue en temps du DCA enregistrés entre 0 et 50 ns

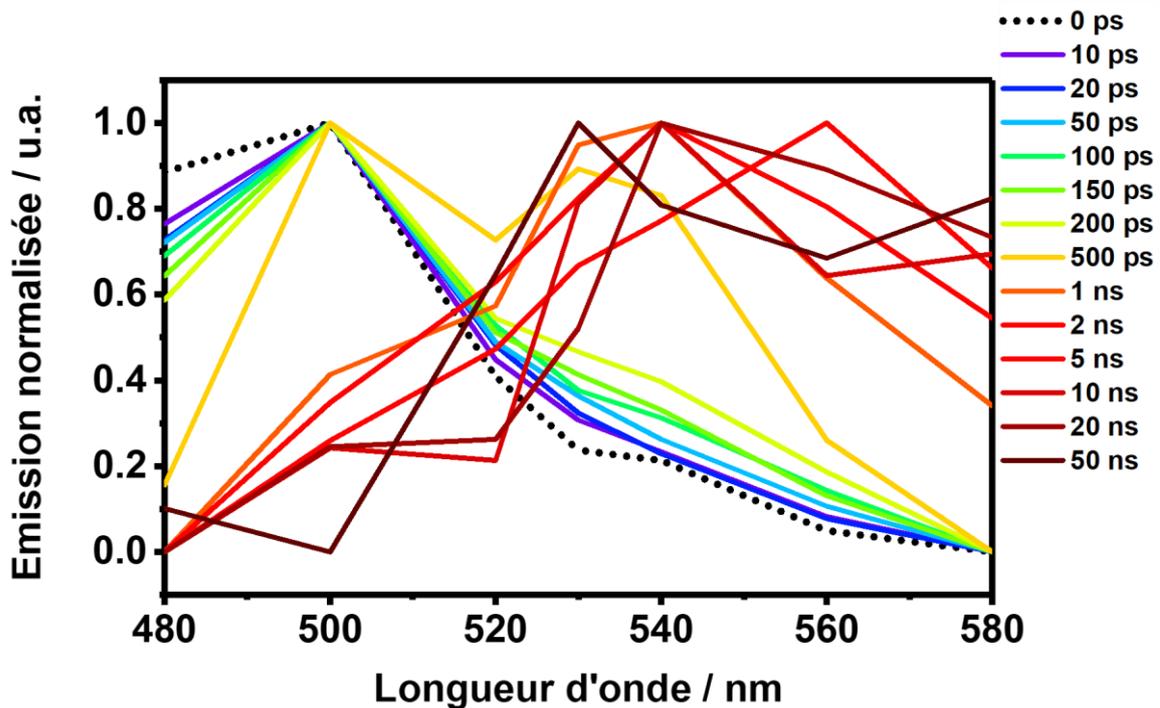


Figure 4 – Spectres normalisés d'émission résolue en temps du DCA enregistrés entre 0 et 50 ns.

La Figure 4 représente les mêmes spectres d'émission transitoire normalisés au maximum d'émission pour chacun des temps. Les spectres illustrent clairement une première contribution émissive, ayant un maximum vers 500 nm. Cette bande, plutôt fine et bien définie, est formée instantanément dans le laps de temps de la réponse instrumentale (IRF). Elle décroît continuellement durant les 200 premières ps tandis qu'une seconde bande, au-delà de 540 nm, croît de manière simultanée. Cette bande devient majoritaire à partir de 500 ps et reste présente jusqu'à la fin de l'analyse (50 ns), tout en se déplaçant progressivement vers 560 nm. Ces spectres révèlent la présence d'au moins deux états émissifs. Le premier état émettant vers 500 nm à temps court évolue sur une échelle de temps inférieure à la nanoseconde vers un second état émettant cette fois-ci vers 550 nm. La présence du point quasi-isobestique (flèche noire) suggère une relaxation du premier état, vers le second état.

Les déclins de fluorescence ont été modélisés au moyen d'une somme de déclins exponentiels convolués par la fonction de réponse instrumentale (IRF). Ce modèle est bien adapté à la description de processus unimoléculaires de type émission ou conversion interne. Les déclins ont été ajustés indépendamment au moyen de quatre exponentielles. Les résultats sont reportés sur la Figure 5 et dans le Tableau 1. Un ajustement global des cinétiques au moyen de 4 ou 5 exponentielles a également été testé mais il n'est pas satisfaisant. Le Tableau 1 met en évidence 6 groupes de constantes de temps extraites de l'analyse des déclins. Ces constantes ont été moyennées et reportées dans le Tableau 2 avec leur écart-type associé : τ_1' (22-100 ps), τ_2' (592-782 ps), τ_3' (2,4-3,2 ns), τ_4' (4,2-6,0 ns), τ_5' (12,8-

15,9 ns) et τ_6' (17,9-23,6 ns). Les durées de vie τ_1' et τ_2' contribuent sur l'ensemble des déclin, par une composante positive dans la partie bleue du spectre, indiquant une décroissance de la fluorescence, et par une composante négative dans la partie rouge, indiquant une croissance de l'émission. Ces constantes reflètent donc un transfert de population d'un état émissif instantanément formé et fluorescent dans la partie bleue du spectre, vers, au moins, une seconde espèce émissive qui fluoresce principalement au-delà de 500 nm. Les constantes de temps τ_3' et τ_5' contribuent principalement à l'émission dans la partie bleue tandis que τ_4' et τ_6' contribuent dans la partie du spectre au-delà de 520-530 nm. L'amplitude des composantes exponentielles associées à ces quatre constantes sont positives et décrivent donc des déclin de population. On retrouve ainsi, au travers de cette analyse des durées de vie de fluorescence, la description précédente de l'évolution spectrale de l'émission (Figures 3 et 4). Cependant, les cinétiques révèlent que derrière ces trois bandes d'émission au moins 6 espèces transitoires doivent être impliquées et dont la nature sera discutée plus loin.

Tableau 1 – Analyse déclin par déclin - Constantes de temps (τ_i) et facteurs pré-exponentiels (a_i) extraits des modèles multi-exponentiels appliqués aux déclin. Le signe négatif dans $a_{1,2}$ indique une contribution croissante dans le signal d'émission.

λ_{obs}/nm	y_0	τ_1/ps	a_1	τ_2/ps	a_2	τ_3/ns	a_3	τ_4/ns	a_4
480	22	68	3725	592	5796	2,386	3125	12,828	731
500	27	71	3750	615	5875	2,588	3142	13,069	842
520	23	90	1177	752	1835	4,187	1742	15,885	589
530	20	41	705	782	582	4,907	1544	17,885	459
540	16	22	208	3151	140	5,550	1365	20,210	363
560	13	100	-177	669	-402	5,708	1233	21,599	282
580	10	80	-304	670	-604	5,990	1115	23,640	227

Tableau 2 – Temps de vie moyens extraits des valeurs du Tableau 1 et écart-types associés.

	Moyenne	Ecart-type
τ_1'	67 ps	0,03
τ_2'	679 ps	0,07
τ_3'	2,708 ns	0,40
τ_4'	5,268 ns	0,72
τ_5'	13,927 ns	1,70
τ_6'	20,834 ns	2,42

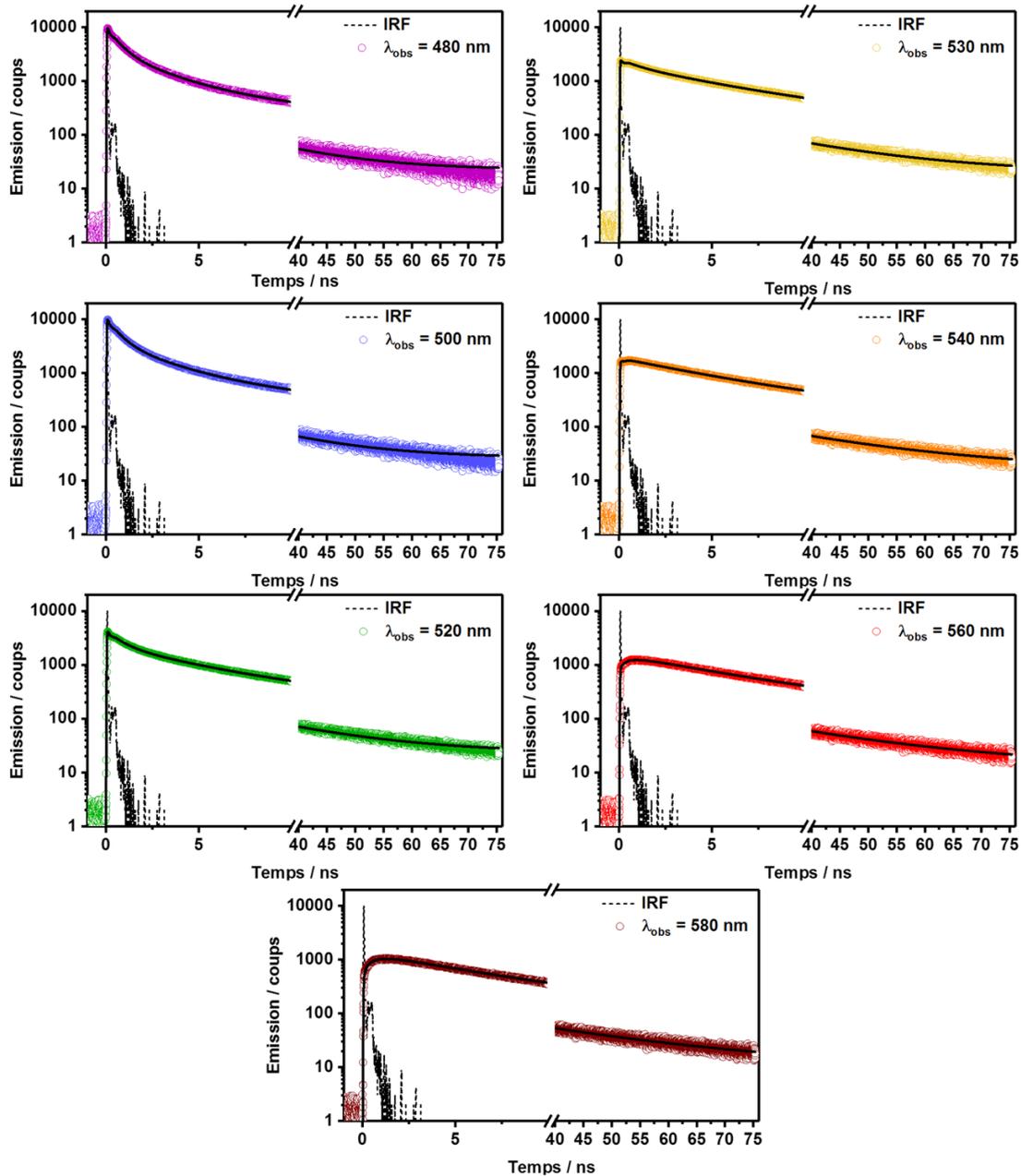


Figure 5 – Déclins d'émission du DCA observés entre 480 et 580 nm après excitation à 420 nm. Les courbes noires sont les meilleurs modèles calculés pour nos déclins à l'aide d'une somme de quatre fonctions exponentielles.

Sur les déclins de la Figure 5 enregistrés à 480 et 500 nm, les modèles quadri-exponentiels calculés ne semblent pas suffisants pour représenter nos points expérimentaux correctement aux temps les plus longs. Les ajustements ont donc été réalisés une seconde fois avec cinq fonctions exponentielles sans convolution avec l'IRF (Figure 6). Les paramètres extraits ont été reportés dans le Tableau 3.

Tableau 3 – Analyse déclin par déclin - Constantes de temps (τ_i) et facteurs pré-exponentiels (a_i) extraits des modèles multi-exponentiels appliqués aux déclin. Le signe négatif dans a_1 indique une contribution croissante dans le signal d'émission.

λ_{obs}/nm	τ_1/ps	a_1	τ_2/ps	a_2	τ_3/ns	a_3	τ_4/ns	a_4	τ_5/ns	a_5	τ_6/ns	a_6
480	54	1417	814	5593	2,863	2260	11,391	674	-	-	216,548	184
500	54	1409	826	5590	3,000	2364	11,197	806	-	-	171,309	191
520	48	386	983	1628	3,446	775	6,271	1089	21,649	355	-	-
530	-	-	445	-265	1,039	640	5,262	1533	19,563	401	-	-
540	-	-	332	-346	2,411	229	5,894	1375	22,311	315	-	-
560	-	-	463	-635	-	-	5,951	1246	23,885	250	-	-
580	-	-	526	-779	-	-	6,282	1128	27,358	195	-	-

Les constantes de temps obtenues sont similaires à celles extraites précédemment mais une composante de plus longue durée de vie (τ_6) a pu être extraite pour les longueurs d'onde observées de 480 et 500 nm.

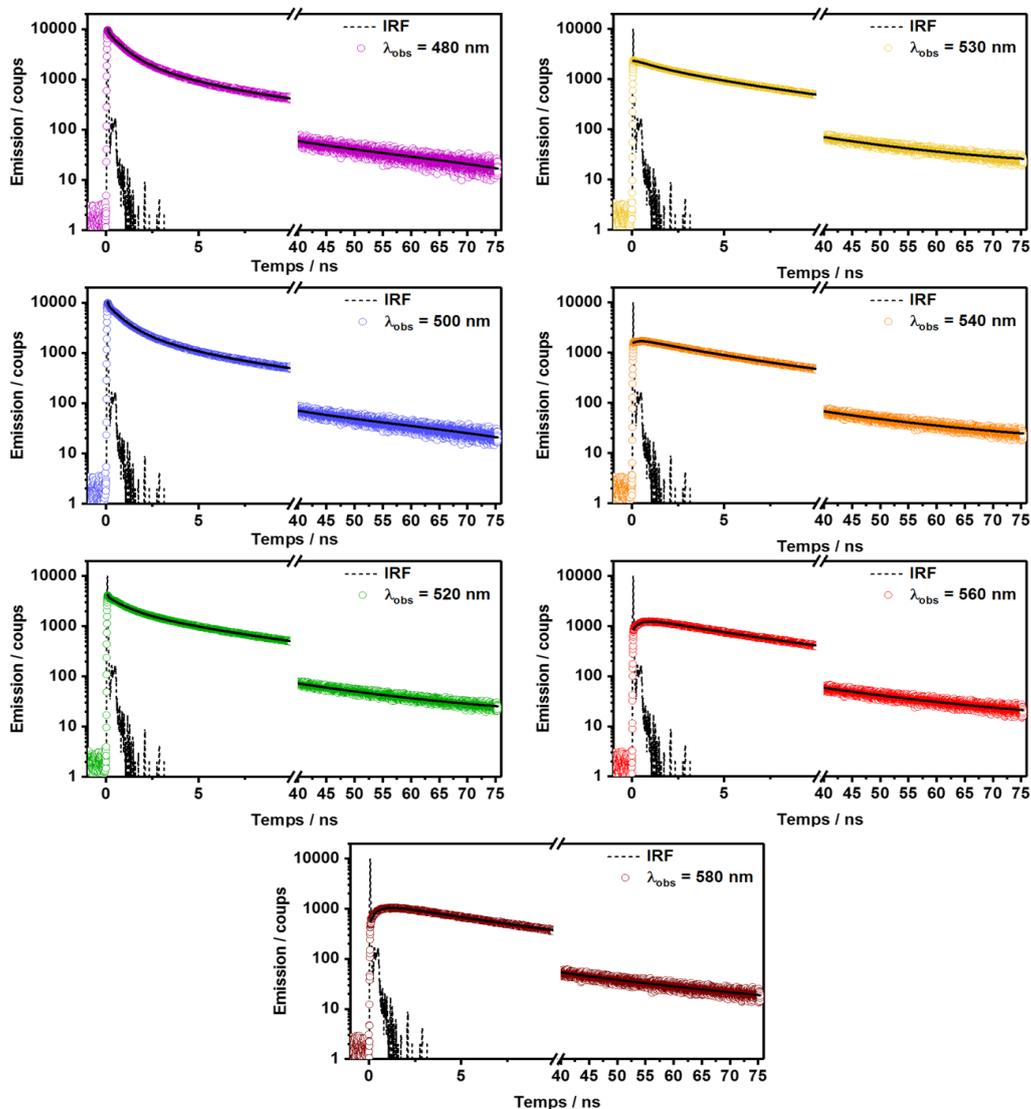


Figure 6 - Déclin d'émission du DCA observés entre 480 et 580 nm après excitation à 420 nm. Les courbes noires sont les meilleurs modèles calculés pour nos déclin.

II. ETUDE DU DCA PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION TRANSITOIRE IR FEMTOSECONDE

II. 1. SPECTRE STATIONNAIRE FTIR DU DCA

Les spectres de vibration des cristaux de DCA dilués dans une pastille de KBr (1%/99%) ont été mesurés par spectroscopie FTIR en transmission (Figure 7).

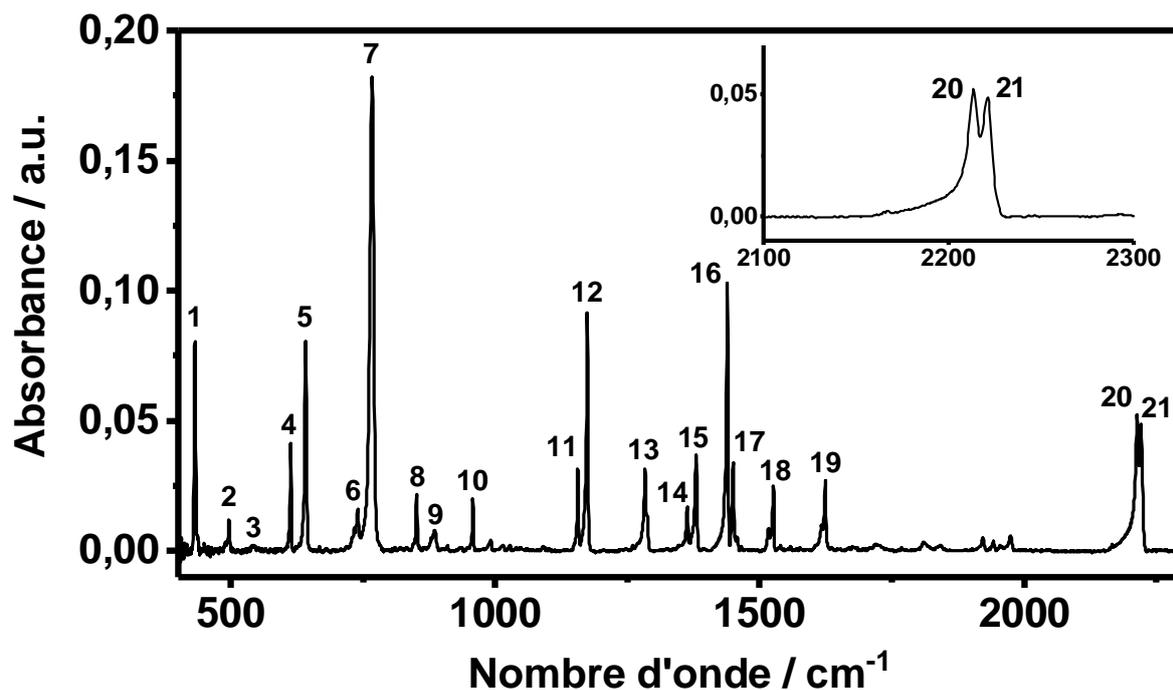


Figure 7 – Spectre FTIR du DCA solide.

Le spectre FTIR présente une vingtaine de bandes assez fines entre 400 et 2500 cm^{-1} dont la majorité d'entre elles a pu être attribuée d'après la littérature. Les valeurs des différentes raies ont été reportées dans le tableau suivant.

	Fréquence de référence* (cm ⁻¹)	Fréquence observée (cm ⁻¹)	Mode de vibration : notation de Wilson et représentation irréductible
1	431 (intense)	432(intense)	Vibration 16b _u de type B _{3u} . Vibration de l'ensemble de la molécule.
2	496 (intense)	497 (moyennement intense)	
3	544 (faiblement intense)	543 (faiblement intense)	Vibration c _g ' de type B _{3g} .
4	613 (intense)	613 (intense)	Vibration c _u de type B _{2u} .
5	640 (intense)	642 (intense)	Vibration c _u ' de type B _{1u} .
6	739 (moyennement intense)	740 (moyennement intense)	
7	765 (très intense)	767 (très intense)	Vibration 11 _u de type B _{3u} .
8	852 (intense)	851 (moyennement intense)	Vibration d _u ' de type B _{1u} .
9	883 (moyennement intense)	886 (moyennement intense)	Vibration 10b _g de type B _{2g} .
10	956 (intense)	958 (moyennement intense)	Vibration 17b _u de type B _{3u} .
11	1156	1156 (intense)	Vibration 9b _u de type B _{1u} .
12	1172	1174 (intense)	Vibration 15 _u de type B _{2u} .
13	1285	1283 (intense)	Vibration 3 _u de type B _{1u} .
14	1363 (moyennement intense)	1363 (moyennement intense)	Vibration e _u ' de type B _{1u} .
15	1379 (intense)	1380 (intense)	Vibration 14 _u de type B _{2u} .
16	1440 (intense)	1439 (intense)	Vibration 19a _u de type B _{1u} .
17	1450 (épaulement)	1450 (épaulement)	Vibration 19b _u de type B _{2u} .
18	1525 (moyennement intense)	1526 (moyennement intense)	Vibration 19a _g de type B _{3g} .
19	1624 (moyennement intense)	1624 (moyennement intense)	Vibration 8b _u de type B _{1u} .
20	2215	2216 (intense)	
21	2220	2224 (intense)	

* Les valeurs de référence ont été tirées de publications⁴⁵⁻⁴⁸.

Les vibrations identifiées dans le tableau ont été séparées en deux groupes^{47,48} :

- Les vibrations associées aux noyaux extrêmes du DCA (C₆H₄)
- Les vibrations du cycle portant les groupements nitriles.

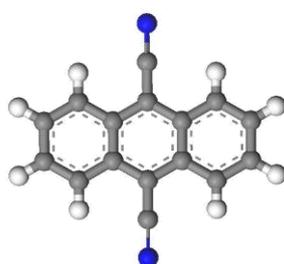


Figure 8 – Molécule de DCA

Dans le premier groupe, on retrouve les vibrations du squelette carboné et les vibrations C-H. Les vibrations du squelette sont dues à des interactions très fortes entre les noyaux extrêmes et les liaisons

centrales. Les vibrations c, c', d, d', e, e' résultent d'un couplage entre les vibrations de ces noyaux et les vibrations d'élongation des liaisons C-X (X désignant le carbone portant le groupement nitrile).

Le second groupe réunit les vibrations C-Y (Y désignant les groupements nitrile) et d'autres vibrations du squelette dans lesquelles on retrouve des vibrations dans le plan ($A_g, B_{3g}, B_{1u}, B_{2u}$) et hors du plan ($B_{1g}, B_{2g}, A_u, B_{3u}$).

Cette étude a été réalisée sur la région du spectre associée au mode de vibration d'élongation des liaisons $C\equiv N$, située entre 2000 et 2250 cm^{-1} en fonction de la molécule étudiée, de sa charge et de son état électronique. La Figure 7 représente le spectre FTIR de la molécule de DCA sur lequel apparaît un doublet dont les bandes, à 2216 et 2224 cm^{-1} , sont quasiment de même intensité. Ce doublet est également observé sur le spectre du DCA en solution mais aucune attribution claire n'a été reportée dans la littérature. La molécule appartient au groupe de symétrie D_{2h} qui, en raison de la présence d'un centre de symétrie, doit respecter le principe d'exclusion mutuelle. C'est-à-dire que les vibrations actives en IR sont inactives par spectroscopie Raman et vice-versa. La spectroscopie IR reposant sur le principe de variation du moment dipolaire, seules les vibrations antisymétriques restent actives et apparaissent sur le spectre. Il est donc peu probable que ces deux bandes correspondent aux vibrations symétriques et antisymétriques des groupements $C\equiv N$. La Figure 9 compare les spectres Raman et IR centrés sur la région des nitriles. Le spectre Raman ne montre qu'une seule bande attribuée au mode de vibration totalement symétrique de l'élongation $C\equiv N$ à 2220 cm^{-1} . Le doublet observé en IR est donc probablement composé du mode d'élongation antisymétrique ainsi que d'une combinaison de ce même mode avec un autre mode de vibration situé à un nombre d'onde plus bas.

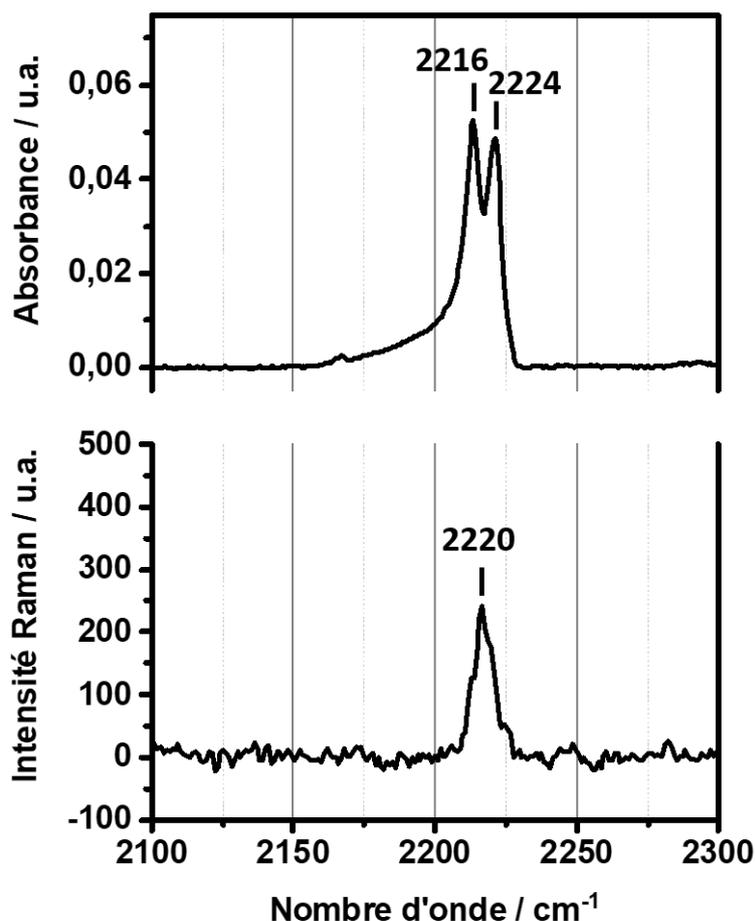


Figure 9 – Spectres FTIR (en haut) et Raman (en bas) de la molécule de DCA centrés sur la région des nitriles.

II.2. SPECTRES TRANSITOIRES IR DU DCA

Pour l'étude des spectres IR résolus en temps de la molécule de DCA, la zone spectrale sondée a été centrée sur le domaine des fréquences d'élongations des nitriles, dont les propriétés permettent l'étude des délocalisations de charges³⁴⁻³⁹.

La Figure 10 montre une série de spectres enregistrés à différents retards pompe-sonde entre -5 et 750 ps après excitation de l'échantillon à 420 nm par une impulsion laser d'environ 100 fs. Les spectres obtenus ont été reconstitués à partir de mesures réalisées sur quatre zones spectrales (4 x 32 pixels) ayant une résolution de 1-2 cm⁻¹/pixel (cf. Chapitre matériaux et méthodes). La pastille de DCA/KBr à 1% est placée dans une cellule optique sous vide durant les mesures. L'eau adsorbée par l'échantillon est désorbée sous vide poussé avant analyse.

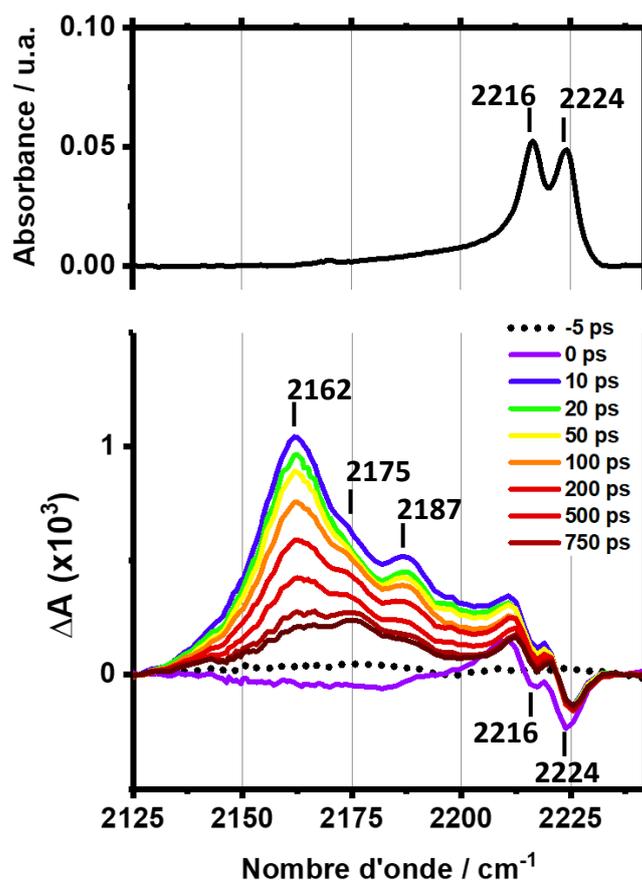


Figure 10 - En haut : spectre FTIR du doublet du nitrile du DCA. En bas : Spectres IR enregistrés par spectroscopie IR résolue à la femtoseconde ($\lambda_{\text{pompe}} = 420 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{sonde}} = 4,6 \text{ }\mu\text{m}$).

La partie supérieure de la Figure 10 représente le spectre IR stationnaire centré sur la région des nitriles. Les spectres résolus en temps sont présentés sur la partie inférieure pour quelques retards pompe-sonde. Ces spectres transitoires mettent en évidence deux types de contributions :

- Deux bandes négatives à 2224 et 2216 cm^{-1} qui correspondent aux bandes d'absorption des groupements $\text{C}\equiv\text{N}$ observées en FTIR. Ce sont des bandes de blanchiment qui témoignent du dépeuplement de l'état fondamental de la molécule de DCA. Aucune évolution de ces bandes n'est observée entre 10 et 750 ps ce qui indique que l'état fondamental ne se repeuple pas sur cette échelle de temps.
- Deux bandes positives à 2162 et 2187 cm^{-1} ainsi qu'un épaulement à 2175 cm^{-1} dont l'intensité décroît continuellement entre 10 et 750 ps.

A 10 ps, le spectre est dominé par la bande intense à 2162 cm^{-1} qui décroît de manière concomitante avec les bandes à 2187 cm^{-1} et 2175 cm^{-1} entre 10 et 500 ps. A 500 ps, ces deux bandes sont toujours visibles mais le spectre est alors dominé par une large bande centrée à 2175 cm^{-1} .

L'analyse des spectres enregistrés aux temps plus courts (Figure 11) montre que les trois bandes sont présentes dès 500 fs. Seule la bande observée à 2162 cm^{-1} continue de croître entre 0,5 et 7 ps sans déplacement de son maximum d'absorption. Sur ce même intervalle de temps, les deux autres bandes semblent se structurer et s'affiner. Aucune variation des bandes de blanchiment n'est observée.

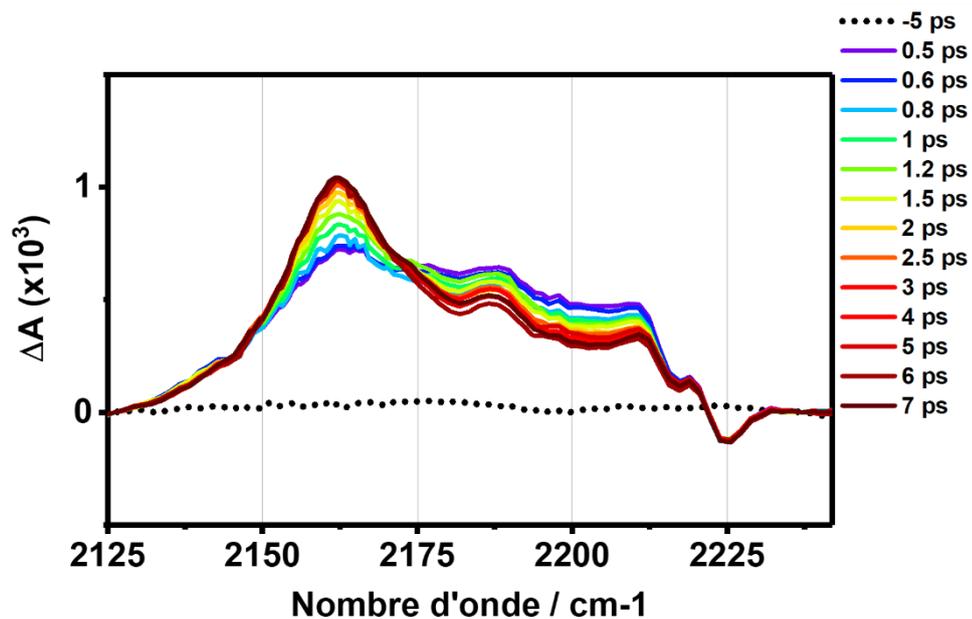


Figure 11 – Spectres de spectroscopie IR résolue à la femtoseconde enregistrés entre -5 et 7 ps.

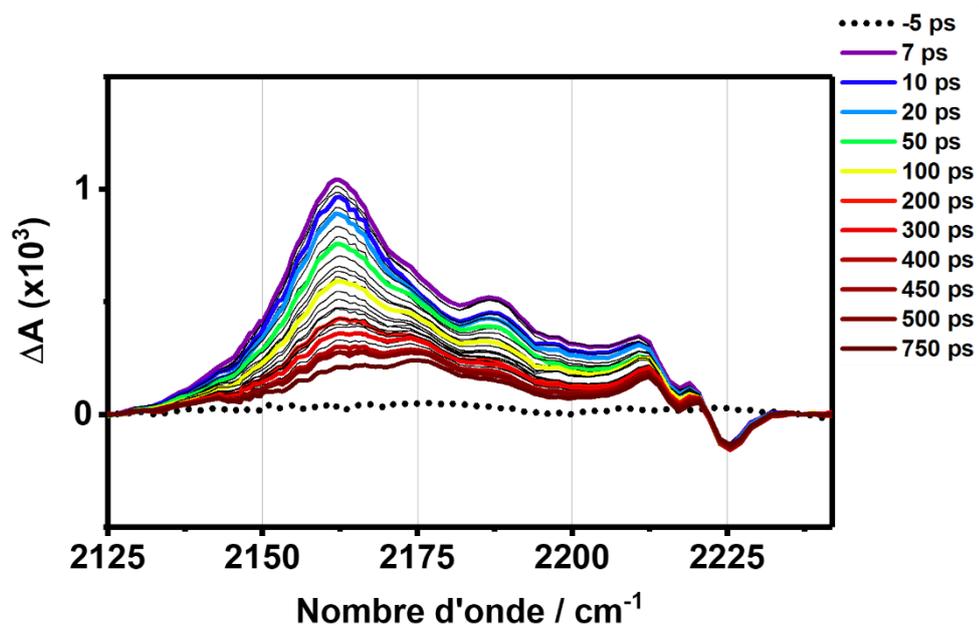


Figure 12 – Spectre de spectroscopie IR résolue à la femtoseconde enregistrés entre 7 et 750 ps.

La Figure 12 illustre une série de mesures présentant un nombre plus important des retards pompe-sonde enregistrés entre 7 et 750 ps. Le déclin progressif des bandes à 2162 et 2187 cm^{-1} au profit de la bande centrale à 2175 cm^{-1} est clairement observé. Cette dernière devient majoritaire aux alentours de 500 ps.

Afin de tester le photo-comportement du DCA à plus haute énergie d'excitation, les spectres ont été aussi enregistrés avec une longueur d'onde d'excitation de 375 nm, toujours dans la bande d'absorption du DCA (Figures 13 et 14).

Sur les Figures 13 et 14, peu de différences sont observées par rapport aux spectres enregistrés après photo-excitation à 420 nm. Les bandes à 2162 et 2187 cm^{-1} sont bien présentes. Elles décroissent jusqu'à ce que la bande à 2175 cm^{-1} devienne prépondérante mais restent néanmoins observées. Les bandes de blanchiment sont plus marquées que dans le cas précédent. L'augmentation de l'énergie d'excitation n'affecte donc que très peu le photo-comportement de la molécule étudiée.

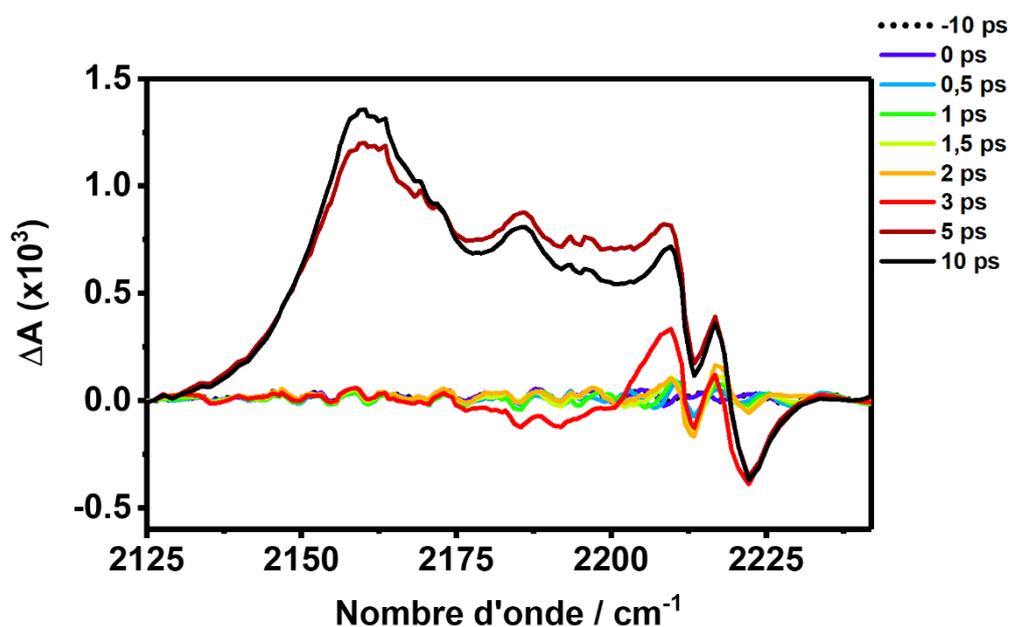


Figure 13 – Spectres IR enregistrés par spectroscopie résolue à la fs entre -10 et 10 ps. La longueur d'onde d'excitation est de 375 nm.

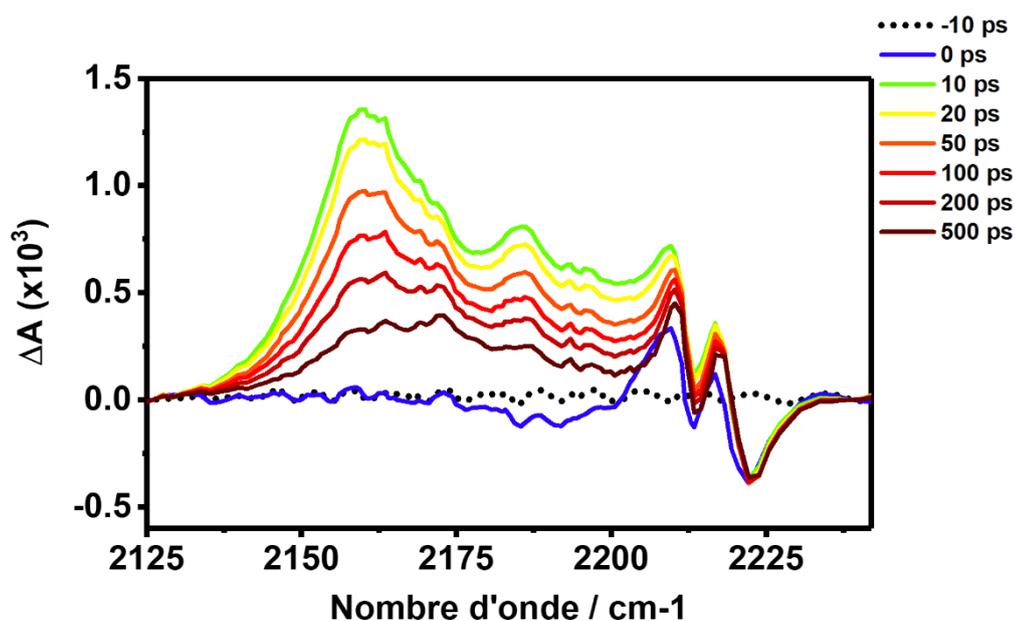


Figure 14 – Spectres IR enregistrés par spectroscopie résolue à la fs entre -10 et 500 ps. La longueur d'onde d'excitation est de 375 nm.

Les cinétiques des bandes à 2162, 2175 et 2187 cm^{-1} enregistrées après photo-excitation à 420 nm ont été tracées Figure 15 avec leur ajustement composé d'une somme de trois exponentielles convoluées par une fonction gaussienne. Les durées de vie et leurs amplitudes respectives sont reportées dans le Tableau 4.

Tableau 4 – Durées de vie et amplitudes extraites des modèles tri-exponentiels calculés et appliqués aux déclinés expérimentaux. t_0 est la valeur du centre de la gaussienne et τ sa largeur.

	$\lambda_{\text{obs}}/\text{cm}^{-1}$				
	2162	2175	2187	2216	2224
t_0	0,236	0,180	0,220	0,276	0,080
τ/fs	81	43	88	64	90
y_0	0,130	0,086	0,045	-0,006	-0,122
τ_1/fs	967	113	3291	556	6
a_1	-0,515	-0,266	0,125	0,019	-0,454
τ_2/ps	37,435	42,587	58,821	22,193	102,066
a_2	0,333	0,150	0,189	0,042	0,300
τ_3/ps	242,243	371,093	459,823	425,481	118,231
a_3	0,560	0,294	0,203	0,075	-0,309

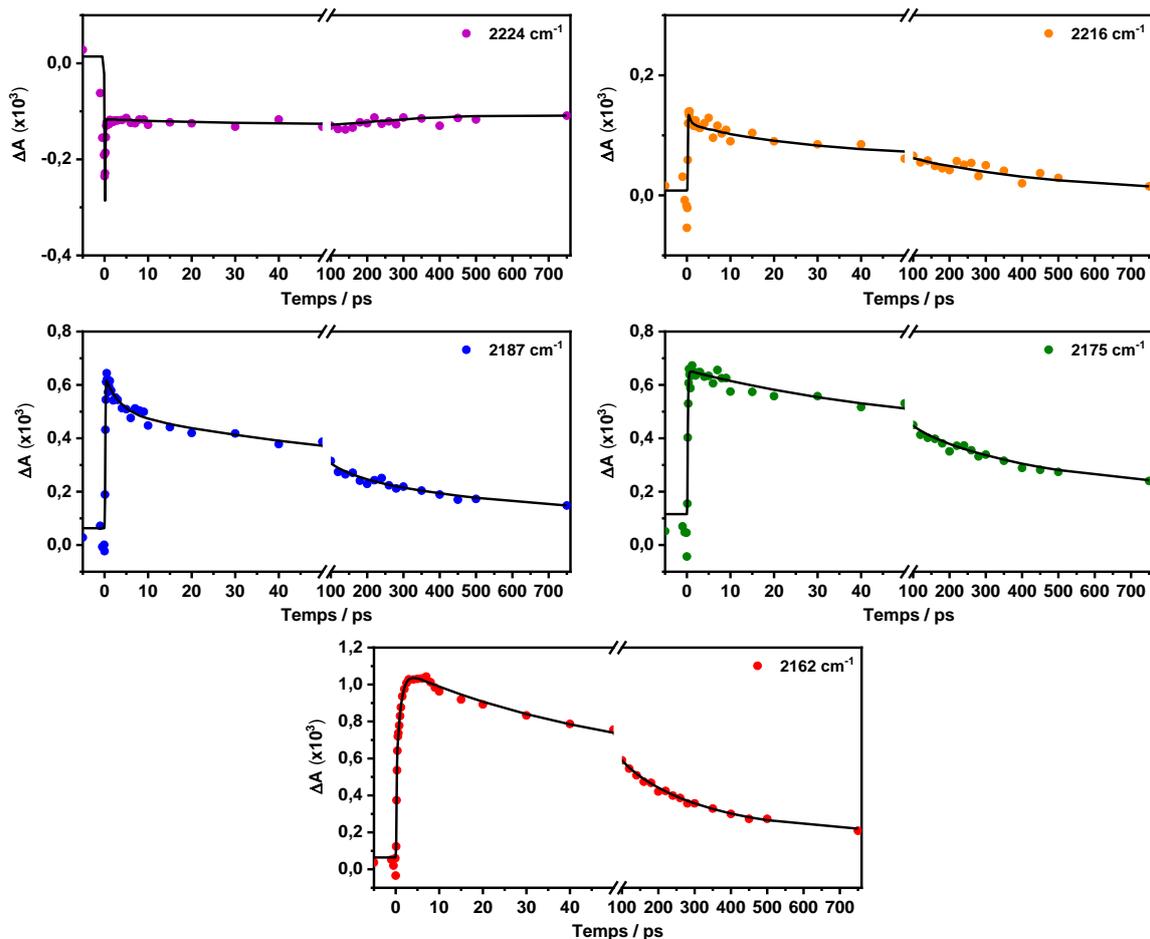


Figure 15 – Déclins d’absorbance enregistrés à 2162 (rouge), 2175 (vert), 2187 (bleu), 2216 (orange) et 2224 cm^{-1} (violet) après photo-excitation à 420 nm. Les lignes pleines représentent les meilleurs modèles quadri-exponentiels calculés pour nos déclins expérimentaux.

Le Tableau 4 met en évidence une distribution complexe des valeurs de constantes de temps ajustées selon la longueur d’onde d’analyse. Cela reflète la présence d’espèces évoluant de manière relativement indépendante les unes des autres. Il reste cependant possible de dégager certaines corrélations, du moins qualitativement, à partir de ces données. Une première série de constantes de temps très courtes (6-113 fs) peut être associée à la formation ultrarapide du spectre d’absorption transitoire femtoseconde dans le laps de temps de l’impulsion de la pompe. A 2175 cm^{-1} , une contribution négative, relative à une croissance dans le signal d’émission, est reportée dans le Tableau 4 avec une constante de temps $\tau_1 = 113$ fs. Cependant, cette durée de vie, associée à une gaussienne de largeur $\tau = 43$ fs, correspond finalement à une croissance similaire à celles observées aux autres fréquences et pour lesquelles τ avoisine les 80-100 fs. Il n’existe donc pas de contribution ultracourte en dehors de celle associée à l’apparition du signal dans la durée de l’impulsion de pompe. Il est aussi intéressant de noter que le signal transitoire apparaît globalement en moins de 200 fs, ce qui montre

que la résolution temporelle, limitée par la durée des impulsions du laser, est relativement bien préservée dans l'échantillon de KBr.

Par ailleurs, les valeurs reportées dans le Tableau 4 mettent en évidence une seconde série de durées de vie caractérisées par $\tau_1 = 500 \text{ fs} - 1 \text{ ps}$. A 2162 cm^{-1} , cette constante de temps est associée à une contribution négative relative à une augmentation du signal alors qu'elle est associée à une contribution positive, et donc à un déclin, dans le cas de la bande à 2216 cm^{-1} . Cette observation est en accord avec la description de la Figure 11 faite précédemment. La bande de vibration observée à 2187 cm^{-1} se démarque à temps court avec une contribution d'une durée de vie certes inférieure à 5 ps ($\tau_1 = 3,3 \text{ ps}$) mais qui est cependant nettement supérieure à celles reportées aux autres fréquences. Une fois ce stade dynamique ultrarapide passé, les durées de vies associées au déclin des bandes sont de l'ordre de quelques dizaines à plusieurs centaines de picosecondes. Les trois bandes d'absorption déclinent de manière bi-exponentielle avec une composante de $20\text{-}60 \text{ ps}$, et une seconde composante plus longue de $100\text{-}460 \text{ ps}$.

Une constante de temps ultracourte de 6 fs contribue à l'ajustement du déclin pour la bande de blanchiment d'élongation antisymétrique des $\text{C}\equiv\text{N}$ à 2224 cm^{-1} . Convoluée avec la gaussienne associée à l'IRF, elle modélise probablement l'artefact cohérent infrarouge. Les deux autres composantes de plus longues durées de vie ($\approx 100 \text{ ps}$) se compensent et s'annulent presque sur la plage temporelle d'observation.

En résumé, les mesures réalisées par spectroscopie d'absorption IR femtoseconde mettent principalement en évidence la formation de trois espèces distinctes caractérisées par les bandes de vibration à 2162 , 2175 et 2187 cm^{-1} générées dans la durée de la réponse instrumentale (IRF). La bande à 2162 cm^{-1} continue cependant de croître avec une constante de temps d'environ 1 ps . Les trois bandes déclinent de manière bi-exponentielle avec une première constante de temps de l'ordre de $20\text{-}60 \text{ ps}$ et une seconde de l'ordre de $100\text{-}460 \text{ ps}$. Ces déclins sont toutefois différents pour les trois bandes et leur intensité relative varie entre 1 et 750 ps . Initialement, la bande à 2162 cm^{-1} domine le spectre, tandis qu'à $450\text{-}500 \text{ ps}$ c'est celle à 2175 cm^{-1} qui devient majoritaire. Le blanchiment reste lui, globalement constant sur la durée de l'analyse. Les dynamiques observées n'impliquent donc pas de repeuplement significatif de l'état S_0 sur l'échelle de temps étudiée. Une attribution des bandes de vibrations observées sera proposée plus loin.

III. ETUDE DU DCA@NAZSM-5 PAR SPECTROSCOPIES ELECTRONIQUES D'ABSORPTION ET D'EMISSION

III. 1. ETUDE STATIONNAIRE DU DCA ADSORBE

Afin de comparer le comportement du DCA seul et du DCA adsorbé sur la ZSM-5, des pastilles de DCA@NaZSM-5 à 0,1 % (99,9% de KBr) ont été préparées et analysées par spectroscopie UV-vis en réflexion diffuse et par spectroscopie de fluorescence (Figure 16).

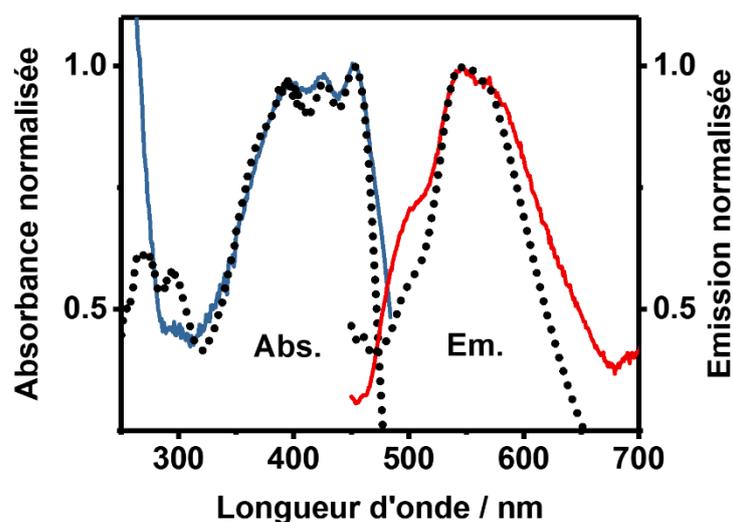


Figure 16 - Spectres d'absorption et d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$) de pastilles de DCA@NaZSM-5 diluées dans du KBr. En pointillés, les spectres d'absorption et d'émission du DCA seul.

Dans le spectre d'absorption, la même progression vibronique est observée que dans le cas du DCA seul. En revanche, la bande du spectre d'émission est plus large et semble plus structurée. Malgré cet élargissement, les mêmes structures sont observées dans les deux cas.

III. 2. ETUDE DU DCA ADSORBE PAR COMPTAGE DE PHOTONS

De la même manière que précédemment, la dynamique des états fluorescents de l'échantillon a été étudiée à temps court par TCSPC. Le DCA@NaZSM-5 a été photoexcité à 420 nm et sa réponse est illustrée par les spectres d'émission résolus en temps représentés Figure 17.

L'allure des spectres d'émission enregistrés pour DCA@NaZSM-5 est nettement différente de celle observée dans le cas des cristaux de DCA (Figures 3 et 4). La bande à 540 nm domine sur tous les

spectres et se déplace légèrement vers les plus hautes longueurs d’onde avec le temps. La bande à 500 nm est également présente mais elle est beaucoup moins intense que dans le cas du DCA pur. Les deux bandes sont formées instantanément, dans le laps de temps de la réponse instrumentale. A 5 ns, la contribution de plus haute énergie a complètement disparu alors que la seconde est encore bien présente.

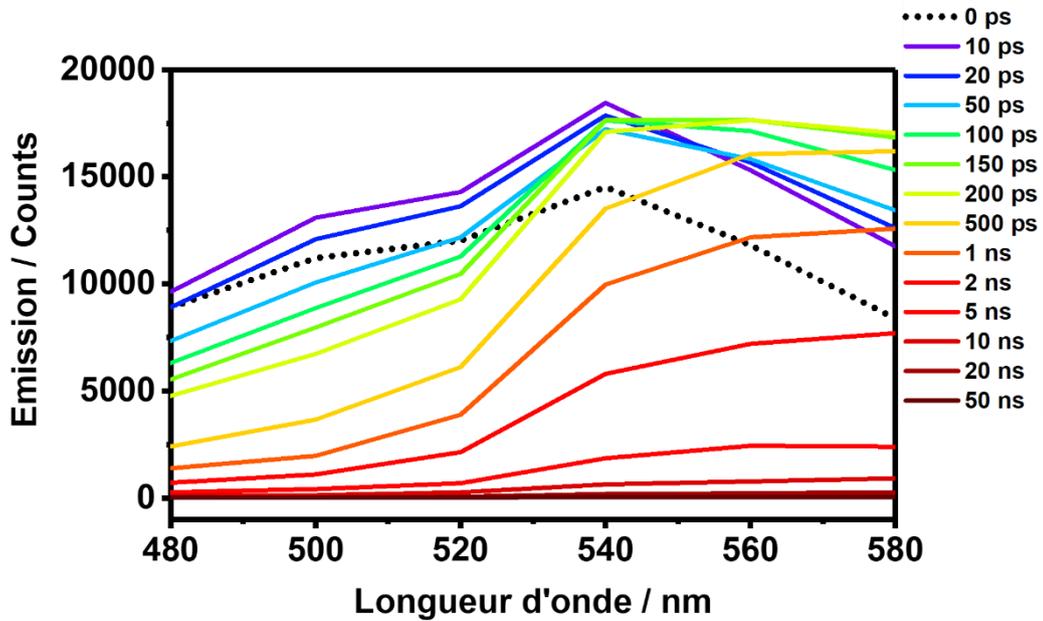


Figure 17 – Spectres d’émission résolue en temps du DCA adsorbé enregistrés entre 0 et 50 ns.

Les déclin d’émission résolus en temps sont représentés sur la Figure 18 avec leurs modèles multi-exponentiels convolués par l’IRF. Les paramètres extraits de ces modèles quadri-exponentiels sont reportés dans le Tableau 5.

Il apparaît clairement que six groupes de constantes de temps se dégagent du Tableau 5. Les valeurs moyennées représentatives de ces six groupes sont présentées dans le Tableau 6 avec leurs écarts-types : τ_1' (14-51 ps), τ_2' (473-708 ps), τ_3' (1,5-3,6 ns), τ_4' (5,4-5,7 ns), τ_5' (13,1-14,6 ns) et τ_6' (18,7-20,4 ns). Il est intéressant de noter que ces durées de vie sont très proches de celles obtenues pour le DCA.

Tableau 5 – Analyse déclin par déclin – Constantes de temps (τ_i) et facteurs pré-exponentiels (a_i) extraits des modèles multi-exponentiels appliqués aux déclin. Le signe négatif dans a_2 indique une contribution croissante dans le signal d'émission.

$\lambda_{\text{obs}}/\text{nm}$	γ_0	τ_1/ps	a_1	τ_2/ps	a_2	τ_3/ns	a_3	τ_4/ns	a_4
480	29	50	4993	618	5472	2,499	3100	13,148	980
500	35	50	5066	632	5512	2,660	3193	13,287	1122
520	60	51	4709	708	4606	3,630	3843	14,565	1720
540	97	48	3242	1466	1607	5,355	6713	18,722	2325
560	124	48	1631	473	-2410	5,385	8539	18,861	2886
580	123	14	1895	567	-4738	5,746	9384	20,428	2801

Tableau 6 – Temps de vie moyens extraits des valeurs du Tableau 5 et écart-types associés.

	Moyenne	Ecart-type
τ_1'	44 ps	0,01
τ_2'	600 ps	0,08
τ_3'	2,564 ns	0,77
τ_4'	5,495 ns	0,18
τ_5'	13,667 ns	0,64
τ_6'	19,337	0,81

Comme observé précédemment, les durées de vie τ_1' et τ_2' contribuent sur l'ensemble des déclin. La composante pour τ_1' est uniquement positive ce qui indique un déclin de fluorescence. La contribution de τ_2' est également positive dans la partie bleue du spectre mais elle devient négative dans la partie rouge, indiquant cette fois-ci une croissance de l'émission. Seule la durée de vie τ_2' témoigne du transfert de population de l'état émissif instantanément formé et fluorescent dans la partie bleue du spectre, vers la seconde espèce émissive qui fluoresce principalement au-delà de 500 nm. Les constantes de temps τ_3' et τ_5' contribuent principalement à l'émission dans la partie bleue tandis que τ_4' et τ_6' contribuent dans la partie rouge du spectre. Les contributions associées à ces quatre constantes restent positives sur l'ensemble de la gamme spectrale étudiée et décrivent donc des déclin de population. Basées sur le nombre de constantes de temps indépendantes, les cinétiques montrent qu'au moins six espèces transitoires sont impliquées.

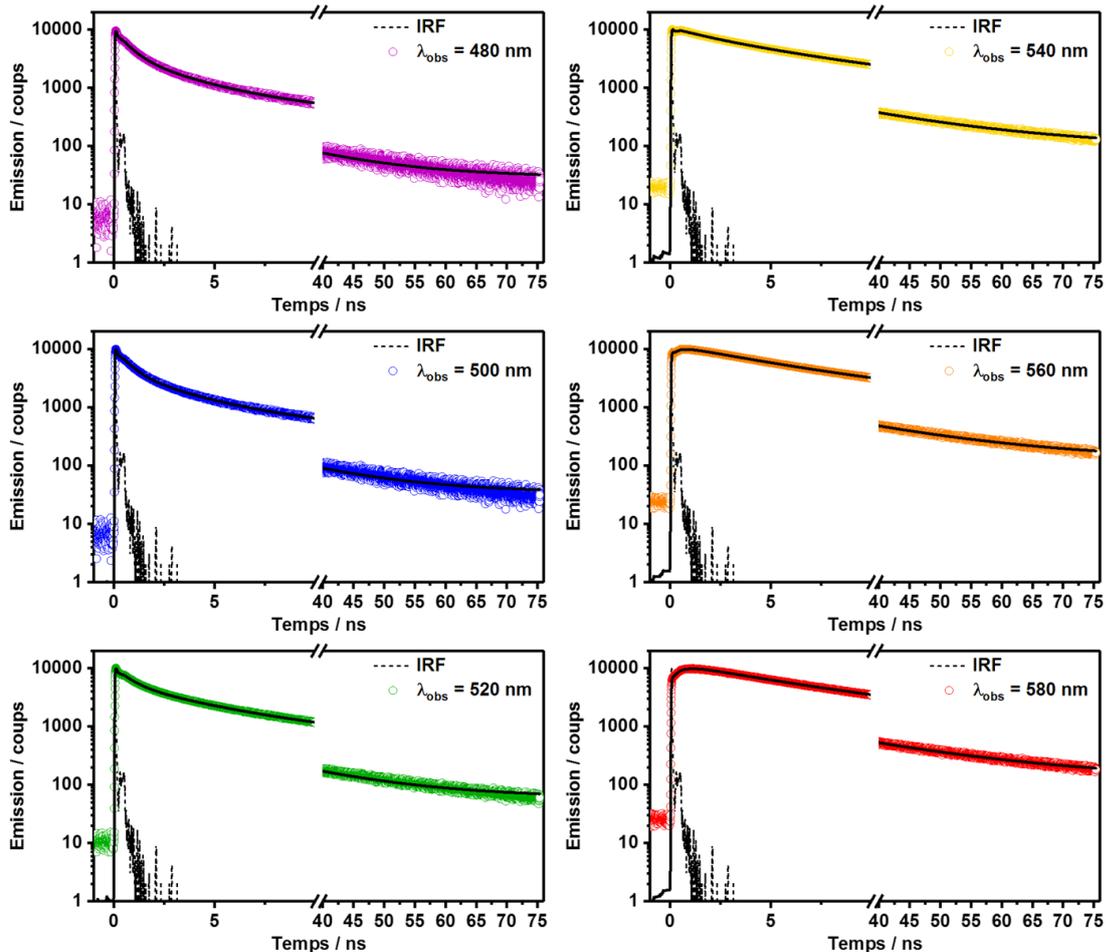


Figure 18 – Déclins d’émission du DCA@NaZSM-5 observés entre 480 et 580 nm après photo-excitation à 420 nm. Les courbes noires représentent les meilleurs modèles calculés pour reproduire les déclins expérimentaux.

IV. ETUDE DU DCA@NaZSM-5 PAR SPECTROSCOPIE D’ABSORPTION IR FEMTOSECONDE

IV.1. SPECTRES STATIONNAIRES FTIR DU DCA ADSORBE

Le spectre FTIR de la pastille de DCA@NaZSM-5 (0,02 g de DCA/g de zéolithe dispersé dans du KBr – 1% de DCA@NaZSM-5 pour 99% de KBr) est représenté Figure 19 en bas. Le spectre du DCA est également reporté pour comparaison (Figure 19, haut). Le spectre correspondant au DCA@NaZSM-5 montre essentiellement les contributions de la zéolithe dont les vibrations peuvent être regroupées selon deux catégories : les vibrations internes aux tétraèdres et les vibrations externes aux tétraèdres. Les différents types de vibrations propres aux structures zéolithiques sont reportés dans le Tableau 7.

Tableau 7 – Bandes de vibration de la structure zéolithique⁴⁹

Vibrations internes aux tétraèdres		
950 – 1250 cm ⁻¹	Elongation antisymétrique	O ← OT → O
650 – 950 cm ⁻¹	Elongation symétrique	← OTO →
420 – 500 cm ⁻¹	Déformation de l'angle TOT	
Vibrations externes aux tétraèdres		
1050 – 1150 cm ⁻¹	Elongation antisymétrique	← TO ← T
750 – 820 cm ⁻¹	Elongation symétrique	← TOT →
500 – 650 cm ⁻¹	Vibration des doubles anneaux	
300 – 420 cm ⁻¹	Ouverture des pores	

Dans la zone des élongations des groupements nitriles, le doublet typique de la contribution des C≡N est superposé à un fond plutôt intense associé à l'absorption IR par la zéolithe. Cette contribution, correspondant à une absorbance supérieure à 1 sur ce domaine, atténue fortement l'intensité de la lumière IR transmise par la pastille. Dans ces conditions, il est donc difficile de concentrer plus fortement l'échantillon en DCA en raison de l'absorption due à la zéolithe qui augmenterait également. La concentration en DCA a donc été limitée à une absorbance d'environ 2 mOD (maximum des bandes associées aux C≡N). Dans ces conditions, et pour une intensité de pompe de 420 nm de quelques micro joules, les spectres transitoires IR femtoseconde ont été enregistrés et reportés Figure 20.

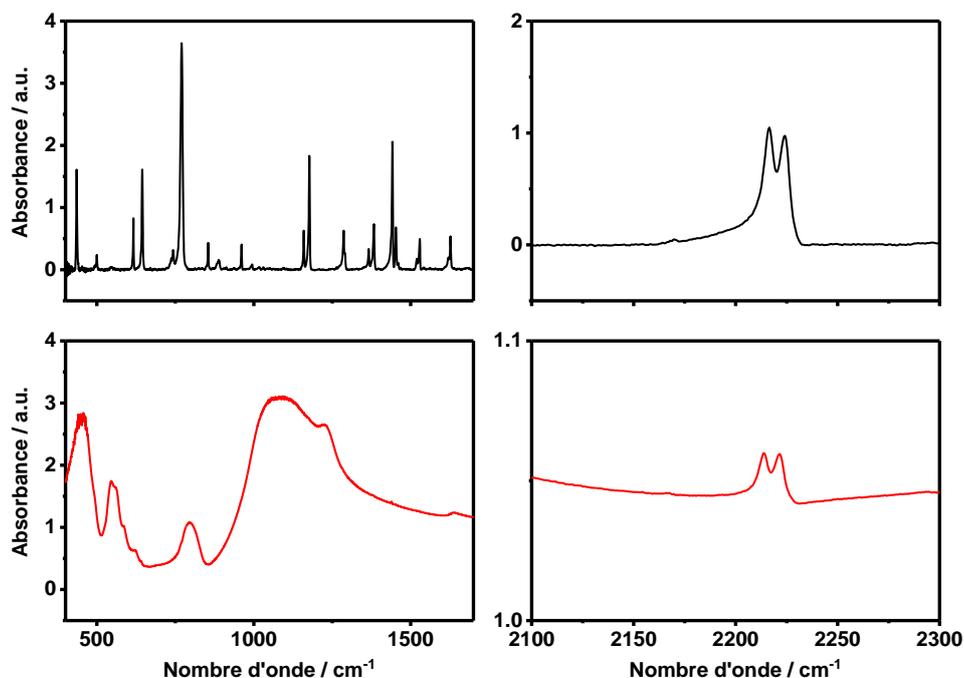


Figure 19 - Spectre FTIR du DCA adsorbé (en bas en rouge) et celui du DCA seul (en haut en noir).

IV.2. SPECTRES RESOLUS EN TEMPS DU DCA@NaZSM-5

Les spectres IR résolus en temps du DCA adsorbé sont représentés sur la partie inférieure de la Figure 20. Ils ont été enregistrés dans les mêmes conditions que pour le DCA pur, à différents retards pompe-sonde compris entre -5 et 750 ps après excitation à 420 nm.

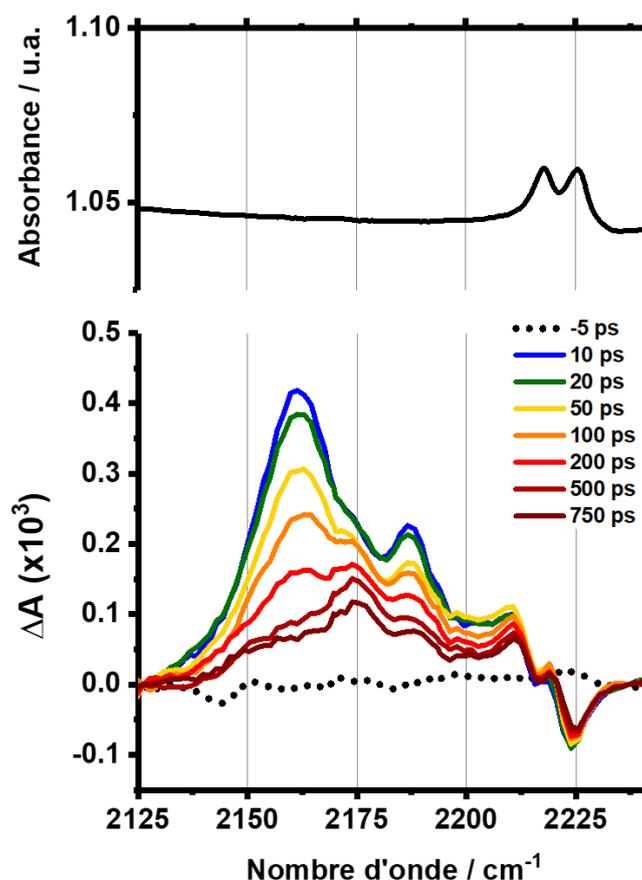


Figure 20 - En haut : spectre FTIR du doublet du nitrile du DCA@NaZSM-5. En bas : Spectres IR enregistrés par spectroscopie IR fs après excitation à 420 nm.

La partie supérieure de la Figure 20 représente le spectre IR stationnaire du DCA adsorbé centré sur la région relative aux élongations des nitriles. Comme dans le cas du DCA seul, ce doublet correspond bien aux bandes de blanchiment présentes sur les spectres résolus à la femtoseconde. L'intensité des bandes de blanchiment ($\approx 0,1$ mOD), comparée à celle du spectre stationnaire, montre qu'environ 5% des molécules de DCA présentes dans l'échantillon contribuent aux signaux transitoires. A temps court, les spectres sont dominés par la bande intense à 2162 cm^{-1} correspondant à l'élongation antisymétrique $\nu(\text{C}\equiv\text{N})^*$ de la molécule à l'état excité. Deux autres bandes, à 2187 et 2175 cm^{-1} , sont

également observées. Entre 10 et 500 ps, les bandes à 2187 et 2162 cm^{-1} décroissent jusqu'à ce que la bande centrale à 2175 cm^{-1} soit majoritaire.

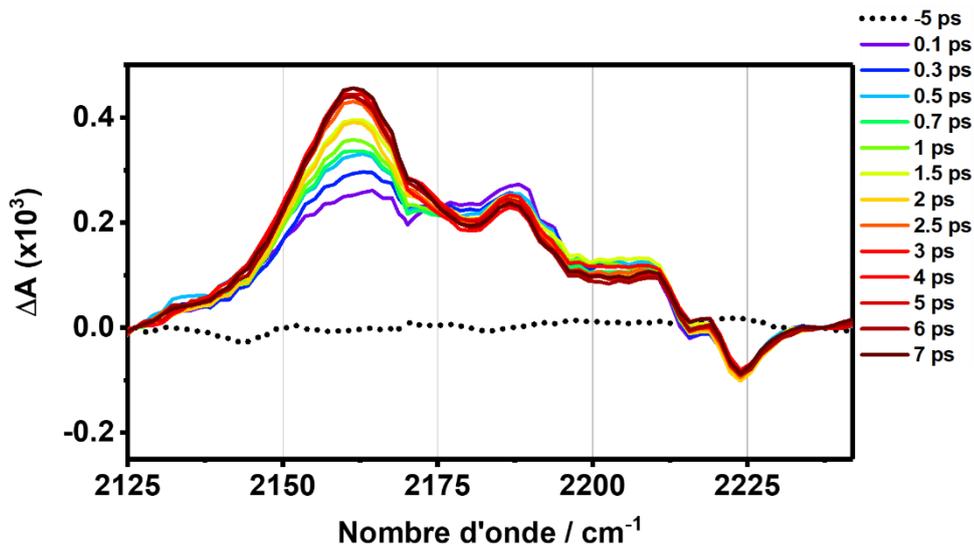


Figure 21 – Spectres transitoires IR du DCA adsorbé enregistrés entre -5 et 7 ps

La Figure 21 représente les spectres IR enregistrés entre -5 et 7 ps qui montrent que les trois bandes se forment de manière instantanée. La bande à 2187 cm^{-1} atteint cependant son maximum immédiatement alors que la bande caractéristique de l'état S_1 (2162 cm^{-1}) l'atteint à 7 ps.

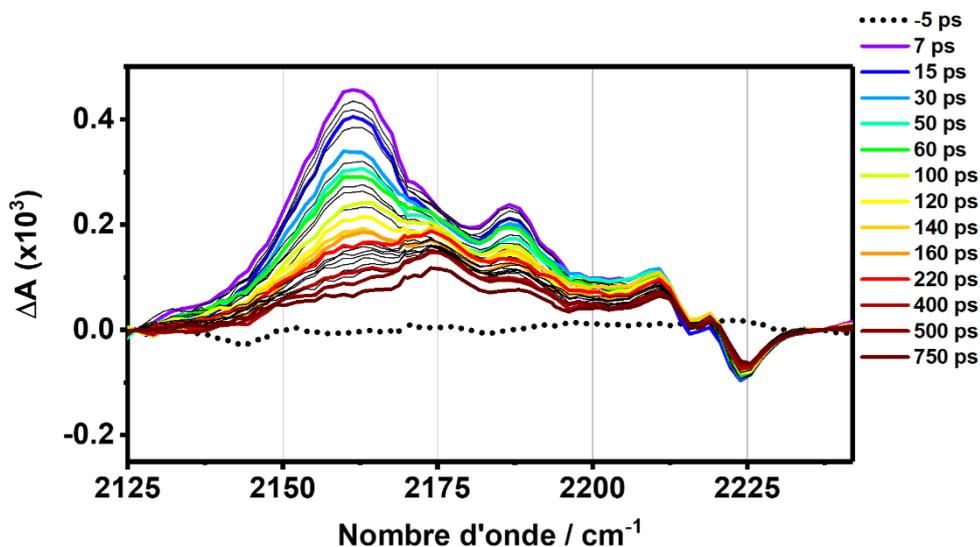


Figure 22 – Spectres IR transitoires du DCA adsorbé enregistrés entre 7 et 750 ps.

La Figure 22 montre que la bande à 2175 cm^{-1} devient majoritaire vers 220 ps alors qu'elle l'était vers 500 ps dans le cas du DCA seul. En revanche, la bande de l'état S_1 semble avoir complètement disparu aux temps plus longs.

Les cinétiques des bandes à 2162, 2175 et 2188 cm^{-1} sont tracées Figure 23 et les paramètres extraits des modèles multi-exponentiels sont reportés dans le Tableau 8. Il apparaît au travers de ces données que chaque déclin a pu être reproduit par un modèle quadri-exponentiel et que les durées de vie extraites sont plus longues que dans le cas du DCA seul.

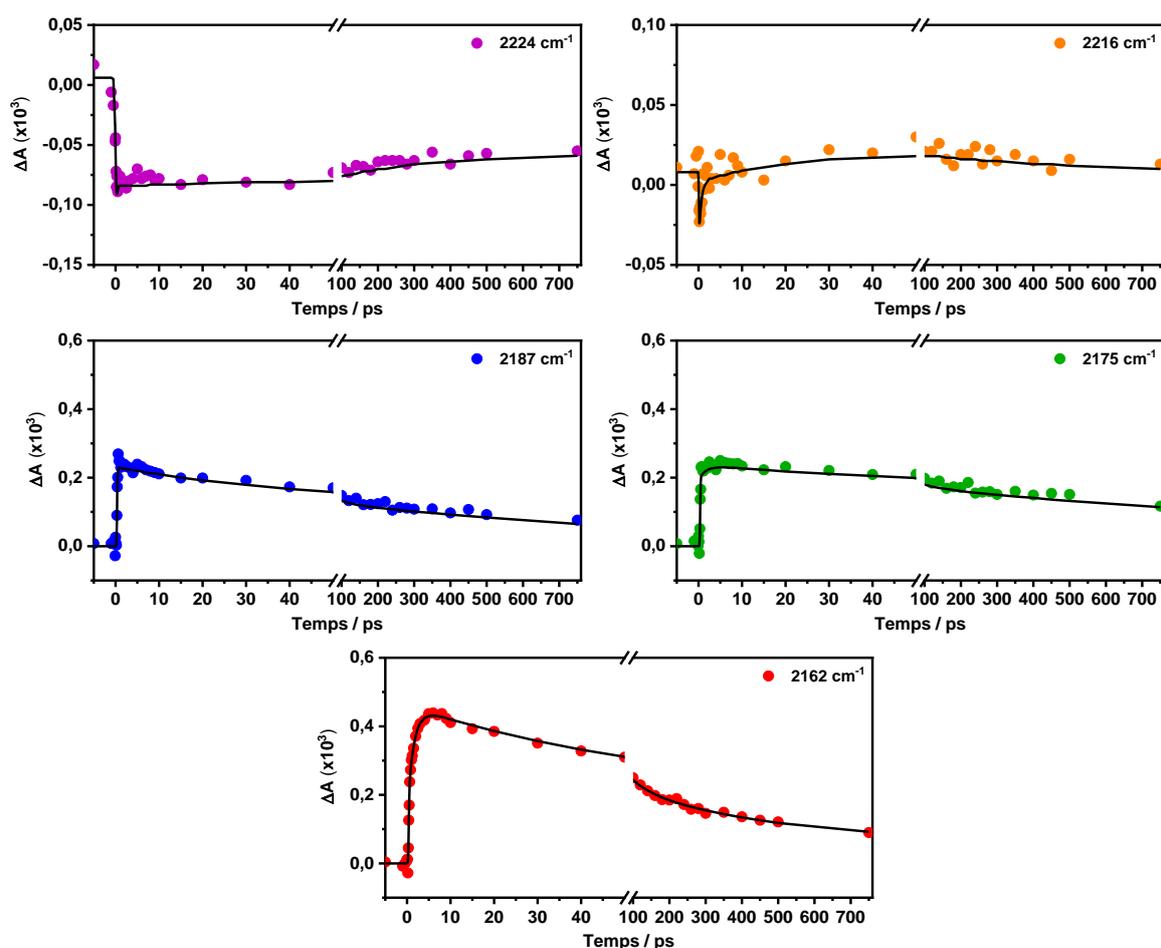


Figure 23 - Déclins d'absorbance enregistrés à 2162 (rouge), 2175 (vert), 2187 (bleu), 2216 (orange) et 2224 cm^{-1} (violet) après photo-excitation à 420 nm. Les lignes pleines représentent les meilleurs modèles quadri-exponentiels calculés pour nos déclins expérimentaux.

Tableau 8 - Durées de vie et amplitudes extraites des modèles tri-exponentiels calculés et appliqués aux déclinés expérimentaux. t_0 est la valeur du centre de la gaussienne et τ sa largeur.

	$\lambda_{\text{obs}}/\text{cm}^{-1}$				
	2162	2175	2187	2216	2224
t_0	0,455	0,433	0,358	0,145	0,100
τ/fs	118	90	80	80	220
y_0	0,059	0,011	-0,032	-0,001	-0,066
τ_1/fs	1423	1666	61	529	6
a_1	-0,237	-0,034	-0,083	-0,033	-0,154
τ_2/ps	51,946	58,769	43,583	20,538	381,444
a_2	0,206	0,057	0,097	-0,019	-0,092
τ_3/ps	417,715	1500,000	1411,403	501,892	458,389
a_3	0,195	0,169	0,165	0,013	0,067

Le Tableau 8 montre une distribution des durées de vies plutôt complexe caractérisant l'évolution de plusieurs espèces de manière indépendante. Plusieurs séries de constantes peuvent cependant être corrélées. La première rassemble des durées de vie ultracourtes (6-118 fs) qui correspondent à la formation ultrarapide du spectre d'absorption transitoire dans le laps de temps de l'impulsion de la pompe. Ces valeurs sont présentes essentiellement dans les paramètres relatifs à l'IRF qui est modélisé par une gaussienne de largeur τ à mi-hauteur. Une seconde série de constantes plutôt similaires peut être dégagée (220-529 fs) et concerne uniquement les bandes de blanchiment. Une troisième série de durées de vie ($\approx 1,5$ ps) peut être mise en évidence et contribue de manière négative sur les déclinés des bandes à 2162 et 2175 cm^{-1} , ce qui peut être interprété par une croissance de ces bandes. Les trois bandes d'absorption déclinent avec des constantes de temps comprises entre plusieurs dizaines de picosecondes jusqu'à la nanoseconde.

Ces mesures mettent ainsi en évidence la formation instantanée des trois mêmes espèces observées dans le DCA pur à 2162, 2175 et 2187 cm^{-1} . La bande à 2162 cm^{-1} continue de croître avec une constante de temps d'environ 1,4 ps. Les trois bandes déclinent de manière bi-exponentielle avec la première constante de temps comprise entre 40 et 60 ps et la deuxième supérieure à la nanoseconde pour les bandes à 2175 et 2187 cm^{-1} , alors que la bande à 2162 cm^{-1} décline plus rapidement avec une constante de temps d'environ 420 ps. Cette dernière est plus intense initialement mais la bande à 2175 cm^{-1} devient majoritaire rapidement. En effet, cette bande devient prépondérante à partir de 220 ps alors que dans le cas du DCA pur cette bande ne devenait majoritaire qu'aux alentours de 500 ps.

Encore une fois le blanchiment reste globalement constant sur la durée de l'analyse. Ceci montre que le système ne relaxe pas vers l'état fondamental sur ces échelles de temps.

V. COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS POUR LE DCA SEUL ET ADSORBE

Pour les deux systèmes étudiés, DCA seul et DCA@NaZSM-5, les analyses résolues en temps mettent en évidence la contribution de plusieurs espèces transitoires formées suite à la photo-excitation des échantillons à 420 nm. L'objectif de cette discussion sera donc, dans un premier temps, centré sur l'identification des espèces transitoires impliquées. Les principaux processus gouvernant la photo-physique des cristaux de molécules organiques et plus particulièrement ceux constitués de molécules dérivées ou analogues à l'anthracène, seront donc abordés.

En premier lieu, il est nécessaire de se placer dans le formalisme adapté à la description de cette photo-physique des cristaux moléculaires qui, bien qu'elle en soit très proche, se distingue notablement des diagrammes photo-physiques moléculaires.

Dans ces cristaux, la fonction d'onde électronique se compose d'une partie adiabatique correspondant au produit des fonctions d'ondes des molécules individuelles du cristal, solutions de l'équation de Schrödinger pour une seule molécule, et d'un terme de couplage tenant compte des différentes interactions d'échange entre les molécules. En conséquence, même en se limitant aux excitations de type HOMO-LUMO sur chacune des molécules, il existe de nombreux états électroniques, relativement proches en énergie qui se distinguent les uns des autres par une différence d'énergie et/ou une nature en fonction de ce terme de couplage. Ces termes de couplage sont responsables de la perturbation de la progression vibronique $S_0 \rightarrow S_n$ du spectre d'absorption. Cet effet est clairement observé dans les Figures 2 et 16 qui montrent, pour les deux échantillons, un déplacement de la progression vibronique vers le rouge par rapport au spectre enregistré en solution (molécule isolée). Une légère différence entre les positions des bandes de la progression du DCA et du DCA@NaZSM-5 a, par ailleurs, été constatée. Ceci reflète une variation des termes de couplages entre les deux échantillons et donc, très probablement, une organisation moléculaire différente des cristaux dans les deux échantillons.

Une seconde information liée à la nature des états impliqués dans la photo-physique de ces systèmes provient des spectres de fluorescence des Figures 2 et 16 qui montrent un large déplacement bathochrome de la bande d'émission, par rapport à la fluorescence de la molécule de DCA en solution. Cette observation indique un changement de nature de l'état émissif par rapport à celle de l'état S_1 de la molécule de DCA en solution, peuplé immédiatement lors de la photo-excitation. Les spectres

d'émission présentent une légère contribution dans la partie bleue du spectre (< 500 nm). Cette petite bande est énergétiquement proche de la transition vibronique 0-0 de la bande d'absorption ce qui signifie qu'une partie de l'émission provient nécessairement d'un état électroniquement proche, voire identique, à l'état initialement peuplé par l'excitation à 420 nm.

Suite à ces observations, il est nécessaire de considérer deux états transitoires générés par la photo-excitation :

- L'état peuplé par l'excitation verticale depuis l'état S_0 , l'état Franck-Condon, noté FC^* .
- L'état excité localisé sur une molécule de DCA et peuplé par relaxation vibrationnelle depuis l'état FC^* , noté LE^* . Il correspond à un état excitonique de type Frenkel. Cet état LE^* est stabilisé grâce aux interactions de couplages dipolaires. Il se différencie de l'état FC^* par simple relaxation énergétique et peut également être de nature et de symétrie différentes.

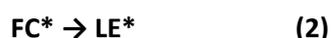
En plus de ces deux états, dont la participation est relativement triviale et attendue, l'émission, dans la partie rouge des spectres stationnaires et transitoires (Figures 3 et 17), indique, d'un point de vue spectroscopique, la formation d'un état impliquant un transfert ou une redistribution de charge sur plusieurs entités moléculaires. La formation de ce type d'états excités est rendue possible grâce au terme d'interaction de type transfert de charge dans l'Hamiltonien. Bien que ces interactions soient généralement plus faibles que les couplages électrostatiques, dans le cas de la molécule de DCA, les groupements nitriles, accepteurs d'électrons, ainsi que le système π des cycles aromatiques, rendent favorable leur exaltation. Ceci permet de mettre en évidence la participation de nouveaux états de types excimérique, noté EX^* et de charges séparées, noté CS^* . Tous ces états ont déjà été expérimentalement observés dans le cas de cristaux d'anthracène ou de molécules analogues. Ainsi :

- L'état CS^* correspondra à un état excité dont la charge sera partiellement ou totalement délocalisée vers une molécule excitée, l'état S_1 étant accepteur d'électrons.
- L'état EX^* sera associé à un état de nature excimérique. Soit un état sous forme de super molécule constituée d'un dimère et dont l'un des électrons appartenant à l'orbitale HOMO sera délocalisé sur l'ensemble de l'entité.

Les excimères sont des espèces stabilisées grâce aux interactions du système π . Elles sont donc fortement dépendantes de l'orientation relative des molécules les composant. Les cristaux de DCA étant constitués de deux molécules non équivalentes par maille, il est légitime de considérer la possibilité de formation de différents types d'excimères correspondant aux différentes possibilités d'orientation des molécules. Deux orientations différentes induisent donc la génération de deux états excimériques différents notés $Ex1$ et $Ex2$.

Il est important de souligner que, contrairement à LE^* et FC^* dont la géométrie reste voisine de celle de l'état fondamental, les états CS^* et EX^* (1 et 2) sont, quant à eux, stabilisés par une distorsion de la géométrie intra- et intermoléculaire dans le cristal.

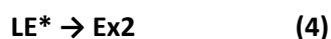
Jusqu'à présent, cinq espèces sont susceptibles de contribuer aux signaux mesurés : FC^* , LE^* , CS^* et EX^* (1 et 2) mais la manière dont elles se forment n'a pas encore été discutée. Les deux équations suivantes (Eq. 1 et 2) traitent de la formation des états FC^* et LE^* :



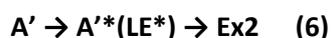
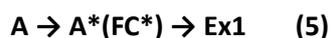
Dans le cas où la géométrie et l'énergie sont favorables, l'état excimère peut être formé en quelques dizaines de femtosecondes. Ainsi, l'état noté Ex1 entre directement en concurrence avec la conversion interne et se formera suivant (Eq. 3) :



En admettant que cet état ($Ex1$) soit uniquement accessible depuis l'état FC^* et que l'état $Ex2$ soit formé plus lentement à partir de l'état LE^* , on obtient (Eq. 4) :



D'un point de vue cinétique, séparer les voies de formation à partir des états FC^* et LE^* est quasi-équivalent à considérer la formation des deux états excimériques à partir de deux positions différentes de la molécule de DCA dans le cristal. Elles seront notées A et A' et la formation des deux états Ex s'écrira (Eq. 5 et 6) :

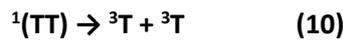


L'état de charges séparées, CS^* , peut se former par transfert d'électron à partir des états FC^* et LE^* avec des constantes de formation similaires (Eq. 7 et 8) :



Après leur formation, les états LE^* , CS^* , $Ex1$ et $Ex2$ relaxent vers l'état S_0 par conversion interne comprenant l'étape induisant la fluorescence. La Figure 24 illustre les différentes voies de relaxation possibles à partir des états FC^* et LE^* . Pour compléter ce schéma il faut également considérer deux mécanismes supplémentaires :

- L'annihilation singulet-triplet, mécanisme de conversion interne permis à partir de l'état S_1 qui se produit lorsque l'énergie de la transition S_0-T_1 équivaut à la moitié de la transition S_0-S_1 . Il y a alors formation de deux molécules voisines dans leur état triplet pouvant se recombiner ou se séparer par diffusion pour former deux excitons à l'état triplet, bons précurseurs pour la stabilisation de charges dans des systèmes de type cellules photovoltaïques. Ceci implique la formalisation de deux nouvelles réactions (Eq. 9 et 10) :



- La formation d'une paire d'ions (IP) $[A^{\delta+}-A^{\delta-}]$ labile à partir des états CS^* , pouvant se recombiner pour former l'état S_0 (Eq. 11) :



Ces différentes voies de formation et de relaxation sont illustrées Figure 24. Les mécanismes potentiellement impliqués dans le photo-comportement du DCA après excitation y sont représentés de manière simplifiée.

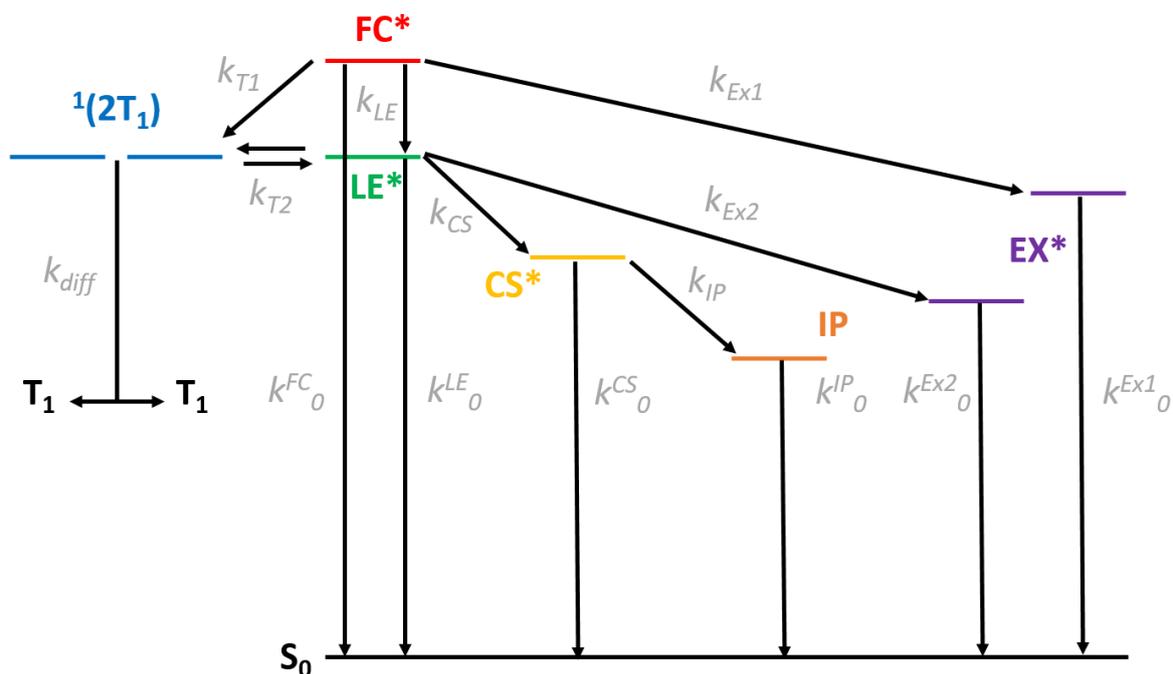


Figure 24 – Schéma représentant les différentes possibilités d'évolution du DCA après photo-excitation à 420 nm.

A partir de ce schéma (Figure 24), il est possible de construire un premier modèle cinétique simplifié qui régit l'évolution des différentes espèces transitoires formées par la photo-excitation du DCA. Ce système linéaire d'équations différentielles du premier ordre s'écrit comme suit :

$$\begin{aligned} \frac{dFC^*}{dt} &= -(k_{LE^*} + k_T + k_0^{FC} + k_{Ex1}) \times FC^* \\ \frac{dLE^*}{dt} &= k_{LE} \times FC^* - (k_0^{LE} + k_{CS} + k_{Ex2} + k_T) \times LE^* + k_T \times T \\ \frac{dT}{dt} &= 2k_T \times FC^* + 2k_T \times LE^* - (k_T + k_{diff}) \times T \\ \frac{dCS^*}{dt} &= k_{CS} \times LE^* - k_0^{CS} \times CS^* \\ \frac{dIP}{dt} &= k_{IP} \times CS^* - k_0^{IP} \times IP \\ \frac{dEX_1^*}{dt} &= k_{Ex1} \times FC^* - k_0^{Ex1} \times EX_1^* \\ \frac{dEX_2^*}{dt} &= k_{Ex2} \times LE^* - k_0^{Ex2} \times EX_2^* \end{aligned}$$

Ce système d'équations a été résolu de manière analytique à l'aide du langage SymPy. Les solutions sont données en annexe. Elles sont obtenues en diagonalisant la matrice, A, à ce système d'équations. La solution générale est de la forme suivante :

$$N(t) = \sum_{i=1}^7 c_i \times [v_i] \times e^{-\gamma_i t}$$

avec N(t), le vecteur des populations FC(t), LE(t), T(t), CS(t), IP(t), Ex₁(t) et Ex₂(t), et les couples (γ_i, v_i) valeurs propres et vecteurs propres de la matrice A. L'expression de ces couples est donnée en annexe.

Les sept valeurs propres obtenues sont reportées dans le Tableau 9:

Tableau 9 – Valeurs propres obtenues après diagonalisation de la matrice.

γ_1	k^{IP}_0
γ_2	k_{IP}
γ_3	k^{EX1}_0
γ_4	k^{EX2}_0
γ_5	$k_{EX1} - k^{FC}_0 - k_{LE} - k_T$
γ_6	$0,5 \times (k_{CS} + k_{EX2} + k^{LE}_0 + k_T + k_{diff}) - 0,5 \times [(k_{CS} + k_{EX2} + k^{LE}_0 + k_{diff})^2 + 4k_T^2]^{1/2}$
γ_7	$0,5 \times (k_{CS} + k_{EX2} + k^{LE}_0 + k_T + k_{diff}) + 0,5 \times [(k_{CS} + k_{EX2} + k^{LE}_0 + k_{diff})^2 + 4k_T^2]^{1/2}$

Les constantes de réaction obtenues pour les valeurs propres γ_{1-5} sont clairement associées aux durées de vie des espèces IP, CS*, EX* 1 et 2, et FC*. Les deux autres sont plus difficiles à interpréter.

Les vecteurs propres v_{1-7} exprimés dans la base des populations des différents états sont de la forme :

Tableau 10 – Vecteurs propres obtenus après diagonalisation de la matrice.

	v_1 $e^{-\gamma_1 t}$	v_2 $e^{-\gamma_2 t}$	v_3 $e^{-\gamma_3 t}$	v_4 $e^{-\gamma_4 t}$	v_5 $e^{-\gamma_5 t}$	v_6 $e^{-\gamma_6 t}$	v_7 $e^{-\gamma_7 t}$
FC*					v_{5_1}		
LE*					v_{5_2}	v_{6_2}	v_{7_2}
T					v_{5_3}	v_{6_3}	v_{7_3}
CS*		v_{2_4}			v_{5_4}	v_{6_4}	v_{7_4}
IP	1	1			v_{5_5}	v_{6_5}	v_{7_5}
EX₁*			1		v_{5_6}		
EX₂*				1	1	1	1

Le Tableau 10 donne directement les contributions des différentes constantes de réaction à l'évolution de population des différentes espèces. Par exemple :

$$FC(t) = c_5 \times v_{5_1} \times e^{-\gamma_5 t} \quad \text{ou}$$

$$LE(t) = c_5 \times v_{5_2} \times e^{-\gamma_5 t} + c_6 \times v_{6_2} \times e^{-\gamma_6 t} + c_7 \times v_{7_2} \times e^{-\gamma_7 t} \quad \dots$$

Les cinétiques des déclins d'émission et des bandes d'absorption IR transitoires sont alors des combinaisons linéaires de ces populations, les coefficients étant des sections efficaces d'émission ou d'absorption aux longueurs d'ondes considérées. Il s'agit donc d'associer, au moins qualitativement,

les constantes de temps issues des ajustements des déclinés avec les constantes de réaction résultant du modèle photo-physique proposé.

La première constante de réaction qu'il est assez facile d'identifier est celle associée à la durée de vie de l'état FC*. Il est en effet naturel d'assimiler la durée d'émission la plus courte (20-70 ps) à la durée de vie de cet état. Cette constante de temps est également présente dans les ajustements réalisés en IR femtoseconde. Ainsi on obtient : $\gamma_1 = 20-70$ ps. Cette constante de réaction apparaît dans presque toutes les populations.

Dans le cas des excimères (EX₁* et EX₂*), dont l'émission se situe dans le rouge (> 540 nm), deux constantes de temps, issues des ajustements, peuvent être attribuées directement aux constantes de réactions $k^{\text{EX}_1}_0$ (γ_3) et $k^{\text{EX}_2}_0$ (γ_4). Deux constantes de temps apparaissent exclusivement dans la partie rouge des spectres : $\tau_4' \approx 5$ ns et $\tau_6' \approx 20$ ns. La première contribue plus fortement à 580 nm et peut être associée à une seconde constante de plus courte durée de vie ($\approx 400-700$ ps), elle aussi contribuant fortement à 580 nm. Ces deux temps de vie (5 ns/ 400-700 ps) pourraient ainsi être associés à la population de l'état EX₂* dont la cinétique implique un grand nombre d'exponentielles (Tableau 10), tandis que l'autre constante de temps ($\tau_6' \approx 20$ ns) pourrait correspondre à l'espèce EX₁*. Ainsi γ_3 correspondrait à $\tau_6' \approx 20$ ns et γ_4 à $\tau_4' \approx 5$ ns puisque $\gamma_7 > \gamma_6$ (voir annexe) et que γ_7 est associée à $\tau_2' \approx 600$ ps (400-700 ps) durée de vie apparent de l'état LE*.

La constante de réaction γ_6 doit être associée à la population de l'état triplet T puisque les deux autres constantes apparaissant dans la cinétique T(t) ont déjà été attribuées aux états FC* et LE*. Cependant, il n'existe pas de preuve directe de la participation d'un état T, état non émissif et donc indétectable par TCSPC. Il n'a pas non plus été identifié par absorption transitoire IR femtoseconde. Des calculs de chimie quantique, non reportés ici, prédisent une fréquence de vibration de cet état en dessous de 2140 cm⁻¹ et aucune bande de vibration n'a été détectée dans cette région. Cet état T pourrait cependant être observé indirectement via la recombinaison pour donner l'état LE*. Les constantes de temps observées dans la partie bleue du spectre ($\tau_3' \approx 3$ ns et $\tau_5' \approx 14$ ns) sont, en effet, de bonnes candidates pour caractériser cet état. Dans cette hypothèse, elles correspondraient à de la luminescence retardée de l'état LE* induite par la recombinaison de ¹(TT). Cependant, dans ces conditions, ces contributions devraient également apparaître dans la formation de l'état EX₂*, dans la partie rouge du spectre, ce qui n'est pas le cas. La fission de l'état singulet ne peut donc pas être mise en évidence.

Ainsi, la première valeur propre γ_1 serait associée au temps $\tau_5' \approx 14$ ns et correspondrait à la recombinaison d'une paire d'ions. La seconde, γ_2 pourrait correspondre à $\tau_3' \approx 3$ ns associé à la durée de vie de l'état de charges séparées excité (CS*).

En résumé, le nombre important de constantes de temps issues des ajustements des cinétiques d'émission et de vibration conduit à considérer un modèle photo-physique complexe pour décrire les processus photo-induits dans les échantillons de DCA et DCA@NaZSM-5. Une analyse empirique des données, dans le cadre de ce modèle, permet de proposer une première corrélation entre les espèces transitoires et les constantes de temps. Bien que de nombreux points restent à élucider, il a été établi que :

- La formation quasi-instantanée de trois espèces transitoires peut être différenciée grâce à la vibration $C\equiv N$. Ce mélange d'espèces forme un état multi-excitonique, appelé FC^* , qui se relaxe avec des constantes de temps d'environ 1 ps (non incluse dans les modèles cinétiques) et 20 ps (τ_6').
- A partir de 20 ps, une conversion de LE^* en EX_2^* et CS^* est observée. Le modèle cinétique suggère l'évolution de CS^* en 3 ns en une paire d'ions (IP) sans pour autant en observer une signature spectrale claire.
- Finalement, entre DCA et DCA@NaZSM-5, les mêmes espèces transitoires sont observées mais une contribution plus importante des formes excimères par rapport à l'état S_1 dans le cas de DCA@NaZSM-5 sont détectées. Cette différenciation dans la répartition des espèces se ferait dans les premiers instants suivant la photo-excitation. Elle résulte très probablement du changement de cristallinité à la surface des cristaux de zéolithe.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, les états excités générés par la photo-excitation du DCA ont pu être caractérisés par spectroscopie d'absorption IR femtoseconde grâce aux groupements nitriles portés par la molécule. L'analyse des bandes de vibration permet l'identification des espèces transitoires formées et, dans les cas étudiés, la formation quasi-instantanée de trois types d'états excités dans les cristaux de DCA. L'état excité S_1 disparaît en quelques centaines de picosecondes au profit de la formation d'espèces excimères et de séparation de charges. L'évolution cinétique des deux échantillons est similaire mais les spectroscopies d'émission transitoire et d'absorption IR femtoseconde montrent que la cristallisation du DCA en surface de la zéolithe modifie la distribution initiale des espèces formées. Cet effet est attribué à une modification de la structure des cristaux de DCA sur la surface externe des zéolithes.

1. Hureau, M. *et al.* Chemical Control of Photoinduced Charges under Confinement in Zeolites. *J. Phys. Chem. C* **116**, 9092–9105 (2012).
2. Moissette, A., Hureau, M., Carré, S., Vezin, H. & Col, P. Comparison between Spontaneous and Photoinduced Ionization Mechanisms for *p*-Quaterphenyl in M-ZSM-5 (M = H⁺, Na⁺) Zeolites. *J. Phys. Chem. C* **117**, 20625–20635 (2013).
3. Hureau, M., Moissette, A., Tzanis, L. & Daou, T. J. Effects of the zeolite particle size on the charge separated states. *Microporous Mesoporous Mater.* **254**, 121–127 (2017).
4. Moissette, A., Hureau, M., Col, P. & Vezin, H. Electron Transfers in Donor–Acceptor Supramolecular Systems: Highlighting the Dual Donor and Acceptor Role of ZSM-5 Zeolite. *J. Phys. Chem. C* **120**, 17372–17385 (2016).
5. Hureau, M., Moissette, A., Vezin, H., Brémard, C. & Orio, M. Influence of Confinement Effect on Electron Transfers Induced by *t*-Stilbene Sorption in Medium Pore Acidic Zeolites. *J. Phys. Chem. C* **116**, 1812–1825 (2012).
6. Crémoux, T. *et al.* Influence of framework Si/Al ratio and topology on electron transfers in zeolites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 14892–14903 (2019).
7. Moissette, A., Lobo, R. F., Vezin, H. & Brémard, C. Influence of Gallium Isomorphous Substitution in the Acidic MFI Zeolite Framework on Hole Formation, Transfer, and Trapping upon Incorporation of Anthracene. *J. Phys. Chem. C* **115**, 6635–6643 (2011).
8. Cremoux, T. *et al.* Influence of hierarchization on electron transfers in structured MFI-type zeolites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 26903–26917 (2018).
9. Barnabas, M. V. & Trifunac, A. D. Ion–molecule reactions of tetramethylethylene radical cations in zeolites. *Chem. Phys. Lett.* **193**, 298–304 (1992).
10. Da Silva, J. P., Jockusch, S., Martinho, J. M. G., Ottaviani, M. F. & Turro, N. J. Photochemistry of 4-Chlorophenol and 4-Chloroanisole Adsorbed on MFI Zeolites: Supramolecular Control of Chemoselectivity and Reactive Intermediate Dynamics. *Org. Lett.* **12**, 3062–3065 (2010).

11. Moissette, A., Hureau, M., Col, P. & Vezin, H. Photoinduced electron transfers after t-stilbene incorporation in zeolite. Effect of the presence of an electron acceptor on the reactivity. *Microporous Mesoporous Mater.* **254**, 128–135 (2017).
12. Carré, S., Luchez, F., Moissette, A., Poizat, O. & Batonneau-Gener, I. Spontaneous Ionization of N-Alkylphenothiazine Molecules Adsorbed in Channel-Type Zeolites: Effects of Alkyl Chain Length and Confinement on Electron Transfer. *ChemPhysChem* **13**, 504–513 (2012).
13. Turro, N. J., Jockusch, S. & Lei, X.-G. Supramolecular Effects on the Dynamics of Radicals in MFI Zeolites: A Direct EPR Investigation †. *J. Org. Chem.* **67**, 5779–5782 (2002).
14. Jang, H.-G., Min, H.-K., Hong, S. B. & Seo, G. Tetramethylbenzenium radical cations as major active intermediates of methanol-to-olefin conversions over phosphorous-modified HZSM-5 zeolites. *J. Catal.* **299**, 240–248 (2013).
15. Pauchard, M., Devaux, A. & Calzaferri, G. Dye-Loaded Zeolite L Sandwiches as Artificial Antenna Systems for Light Transport. *Chem. - Eur. J.* **6**, 3456–3470 (2000).
16. Dean, K. R. & Webber, S. E. Photon harvesting by surface-bound polymers: Poly(2-vinylnaphthalene-alt-methacrylic acid) sensitization of pyrenebutyric acid on zeolite. *J. Lumin.* **43**, 147–159 (1989).
17. Kim, Y. I. & Mallouk, T. E. Dynamic electron-transfer quenching of the tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) MLCT excited state by intrazeolitic methylviologen ions. *J. Phys. Chem.* **96**, 2879–2885 (1992).
18. Coutant, M. A., Sachleben, J. R. & Dutta, P. K. Effect of Rotational Mobility on Photoelectron Transfer: Comparison of Two Zeolite Topologies. *J. Phys. Chem. B* **107**, 11000–11007 (2003).
19. Corma, A., Fornés, V., Galletero, M. S., García, H. & Scaiano, J. C. Evidence for through-framework electron transfer in intrazeolite photochemistry. Case of Ru(bpy)₃²⁺ and methylviologen in novel delaminated ITQ-2 zeolite. *Chem. Commun.* 334–335 (2002). doi:10.1039/b110440c

20. Dutta, P. K. & Turbeville, W. Intrazeolitic photoinduced redox reactions between tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(2+) and methylviologen. *J. Phys. Chem.* **96**, 9410–9416 (1992).
21. Persaud, L. *et al.* Photochemical hydrogen evolution via singlet-state electron-transfer quenching of zinc tetra(N-methyl-4-pyridyl)porphyrin cations in a zeolite L based system. *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 7309–7314 (1987).
22. Incavo, J. A. & Dutta, P. K. Zeolite host-guest interactions: optical spectroscopic properties of tris(bipyridine)ruthenium(II) in zeolite Y cages. *J. Phys. Chem.* **94**, 3075–3081 (1990).
23. Chung, W. S., Turro, N. J., Gould, I. R. & Farid, S. Effect of external pressure on photoinduced electron-transfer reactions in the Marcus inverted region. *J. Phys. Chem.* **95**, 7752–7757 (1991).
24. Gould, I. R., Young, R. H., Mueller, L. J., Albrecht, A. C. & Farid, S. Electronic Structures of Exciplexes and Excited Charge-Transfer Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 8188–8199 (1994).
25. Mylon, S. E., Smirnov, S. N. & Braun, C. L. Exciplex Dipole Moments: Cyanoanthracene Acceptors and Methyl-Substituted Benzene Donors. *J. Phys. Chem. A* **102**, 6558–6564 (1998).
26. Itoh, M. Exciplexes and electron donor-acceptor complexes in the 9,10-dicyanoanthracene and alkyl-naphthalene systems. *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7390–7394 (1974).
27. Chandross, E. A. & Ferguson, J. Mixed Excimer Fluorescence; The Importance of Charge-Transfer Interaction. *J. Chem. Phys.* **47**, 2557–2560 (1967).
28. Olea, A. F., Worrall, D. R., Wilkinson, F., Williams, S. L. & Abdel-Shafi, A. A. Solvent effects on the photophysical properties of 9,10-dicyanoanthracene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 161–167 (2002).
29. Abdullah, K. A. & Kemp, T. J. Electron donor and acceptor quenching of the fluorescence of 9,10-dicyanoanthracene in polar and non-polar solvents. *J. Photochem.* **28**, 61–69 (1985).
30. Blanc, S., Pigot, T., Cugnet, C., Brown, R. & Lacombe, S. A new cyanoaromatic photosensitizer vs. 9,10-dicyanoanthracene: systematic comparison of the photophysical properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 11280 (2010).

31. Vauthey, E. Investigation of the Photoinduced Electron Transfer Reaction between 9,10-Dicyanoanthracene and 1-Methylnaphthalene in Acetonitrile Using Picosecond Transient Grating Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **101**, 1635–1639 (1997).
32. Vauthey, E., Högemann, C. & Allonas, X. Direct Investigation of the Dynamics of Charge Recombination Following the Fluorescence Quenching of 9,10-Dicyanoanthracene by Various Electron Donors in Acetonitrile. *J. Phys. Chem. A* **102**, 7362–7369 (1998).
33. Högemann, C., Pauchard, M. & Vauthey, E. Picosecond transient grating spectroscopy: The nature of the diffracted spectrum. *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 3449–3453 (1996).
34. Koch, M., Licari, G. & Vauthey, E. Bimodal Exciplex Formation in Bimolecular Photoinduced Electron Transfer Revealed by Ultrafast Time-Resolved Infrared Absorption. *J. Phys. Chem. B* **119**, 11846–11857 (2015).
35. Mani, T., Grills, D. C., Newton, M. D. & Miller, J. R. Electron Localization of Anions Probed by Nitrile Vibrations. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 10979–10991 (2015).
36. Koch, M., Letrun, R. & Vauthey, E. Exciplex Formation in Bimolecular Photoinduced Electron-Transfer Investigated by Ultrafast Time-Resolved Infrared Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 4066–4074 (2014).
37. Asbury, J. B. *et al.* Femtosecond IR Study of Excited-State Relaxation and Electron-Injection Dynamics of Ru(dcbpy)₂(NCS)₂ in Solution and on Nanocrystalline TiO₂ and Al₂O₃ Thin Films. *J. Phys. Chem. B* **103**, 3110–3119 (1999).
38. Mohammed, O. F., Banerji, N., Lang, B., Nibbering, E. T. J. & Vauthey, E. Photoinduced Bimolecular Electron Transfer Investigated by Femtosecond Time-Resolved Infrared Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **110**, 13676–13680 (2006).
39. Koch, M. *et al.* Real-Time Observation of the Formation of Excited Radical Ions in Bimolecular Photoinduced Charge Separation: Absence of the Marcus Inverted Region Explained. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 9843–9848 (2013).

40. Strat, G. & Strat, M. Shifts of absorption and fluorescence spectra of some anthracene derivatives in binary and ternary solutions. *J. Mol. Liq.* **85**, 279–290 (2000).
41. Chandross, E. A., Ferguson, J. & McRae, E. G. Absorption and Emission Spectra of Anthracene Dimers. *J. Chem. Phys.* **45**, 3546–3553 (1966).
42. Manna, B., Ghosh, R. & Palit, D. K. Exciton Dynamics in Anthracene Nanoaggregates. *J. Phys. Chem. C* **119**, 10641–10652 (2015).
43. Nandi, A., Manna, B. & Ghosh, R. Interplay of exciton–excimer dynamics in 9,10-diphenylanthracene nanoaggregates and thin films revealed by time-resolved spectroscopic studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 11193–11202 (2019).
44. Itoh, M. Exciplexes and electron donor-acceptor complexes in the 9,10-dicyanoanthracene and alkyl-naphthalene systems. *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7390–7394 (1974).
45. Norman, R. O. C. & Ralph, P. D. 421. The transmission of polar effects through aromatic systems. Part I. Substituted anthracenes. *J. Chem. Soc. Resumed* 2221 (1961).
doi:10.1039/jr9610002221
46. Landolt, R. G. & Snyder, H. R. Reaction of 9-nitroanthracene with sodium cyanide in dimethylformamide. *J. Org. Chem.* **33**, 403–407 (1968).
47. Brigodiot, M. & Lebas, J.-M. Attribution comparée des spectres de vibrations de quelques dérivés de l'anthracène substitués en 9 et 9,10—II. *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.* **27**, 1325–1336 (1971).
48. Brigodiot, M. & Lebas, J.-M. Attribution comparée des spectres de vibrations de quelques dérivés de l'anthracène substitués en 9 et en 9,10—I. *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.* **27**, 1315–1324 (1971).
49. Ballandras, A. Apport et limitation de la spectroscopie infrarouge à la compréhension du phénomène de physisorption sur les zéolithes de topologie MFI. (2011).
50. Stephen Davidson, R. & Pratt, J. E. Excimers and exciplex as sensitizers for photo-oxidation reactions. *Tetrahedron* **40**, 999–1004 (1984).

51. Chandross, E. A. & Ferguson, J. Mixed Excimer Fluorescence; The Importance of Charge-Transfer Interaction. *J. Chem. Phys.* **47**, 2557–2560 (1967).
52. Olea, A. F., Worrall, D. R., Wilkinson, F., Williams, S. L. & Abdel-Shafi, A. A. Solvent effects on the photophysical properties of 9,10-dicyanoanthracene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 161–167 (2002).
53. Koch, M. *et al.* Real-Time Observation of the Formation of Excited Radical Ions in Bimolecular Photoinduced Charge Separation: Absence of the Marcus Inverted Region Explained. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 9843–9848 (2013).
54. Koch, M., Licari, G. & Vauthey, E. Bimodal Exciplex Formation in Bimolecular Photoinduced Electron Transfer Revealed by Ultrafast Time-Resolved Infrared Absorption. *J. Phys. Chem. B* **119**, 11846–11857 (2015).

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les zéolithes sont des matrices poreuses dont les canaux et cages, de dimensions nanométriques, permettent l'adsorption de molécules aromatiques photo-actives. Ces matériaux influent sur la réactivité de ces molécules grâce à l'environnement particulier régnant au sein du volume poreux. Les effets de confinement, la composition de la charpente ainsi que le type de cation compensateur de charges sont autant de facteurs influençant la réactivité des adsorbats. La photo-excitation des molécules confinées dans le réseau poreux génère des espèces très réactives sous forme de radicaux cations ou anions pouvant évoluer vers des complexes de transferts de charges. Les mécanismes aboutissant à la formation de ces espèces restent, dans certains cas, mal compris du fait des nombreux facteurs pouvant influencer la réactivité. Les zéolithes présentent l'intérêt de pouvoir participer aux processus de transferts de charges initiés par la photo-excitation ou l'excitation spontanée des molécules adsorbées. En effet, la structure complexe des zéolithes leur confère des propriétés donneuses et acceptrices d'électrons et facilite la délocalisation des électrons éjectés dans le système. Ce phénomène permet notamment de prolonger les durées de vie des états de charges séparées.

Dans ce contexte, la première partie de ce travail s'est orientée vers l'étude des effets de taille et de morphologie des particules de zéolithes sur les processus de transferts de charges initiés par la photo-excitation d'une molécule de *trans*-Stilbène (*t*-St) adsorbée dans les canaux de zéolithes de type ZSM-5. Ainsi la molécule a pu être incorporée dans des particules de 15/1,5/0,1 μm mais également dans des nanozéolithes de morphologies spécifiques de types nanofeuillets et nanoéponges. Le paramètre de taille de particule a été testé dans un premier temps et les résultats obtenus montrent que les radicaux cations formés par la photo-excitation du *t*-St se recombinaient généralement de manière indirecte. Ces espèces évoluent vers un complexe de transfert de charge (CTC) associée à une paire électron-trou par un phénomène de compartimentalisation de l'électron par « electron hopping » à travers le réseau poreux. Les spectres stationnaires UV-vis et les cinétiques qui en découlent montrent que les quantités d'espèces stabilisées semblent augmenter avec la taille des particules. Les différences observées ne peuvent cependant pas être expliquées uniquement par cette différence de taille. En outre, les spectres obtenus par spectroscopie UV-vis en réflexion diffuse nanoseconde ne présentent pas de bande associée au CTC alors qu'elle est détectée en régime stationnaire. Ceci montre que sa formation se produit sur des durées supérieures à la ms.

La suite de l'étude s'est portée sur l'influence du type de morphologie en incorporant le *t*-St dans des nanofeuillets, feuillets de ZSM-5 de 2 nm d'épaisseur, et des nanoéponges, nanoparticules de 2 à 4 nm autoassemblées de manière à former des mésopores de 5 nm. La spectroscopie UV-vis stationnaire a permis de mettre évidence la formation du radical cation et de la paire électron-trou dans les nanofeuillets mais pas dans les nanoéponges. Les cinétiques montrent néanmoins que le radical cation a une durée de vie supérieure à celle de la paire électron-trou, ce qui est contraire à ce qui a été observé lors de l'étude de l'influence de la taille des particules sur la réactivité. Ce résultat est expliqué par la longueur trop courte des canaux (2 nm) qui ne favorise pas la délocalisation des électrons éjectés et par conséquent, la formation de CTC. Cependant, l'observation d'une certaine quantité de CTC peut être interprétée par l'empilement des paquets de feuillets et une possible délocalisation de l'électron par sauts interparticulaires. La photo-réactivité du *t*-St adsorbé dans les canaux des nanoéponges n'a pu être observé que par spectroscopie UV-vis résolue à la nanoseconde. Les spectres mettent en évidence la recombinaison rapide et directe du radical cation. Ceci peut être expliqué par une localisation des molécules adsorbées dans les mésopores des nanoéponges leur conférant un confinement trop faible pour stabiliser les états de charges séparées. Il est également possible que l'accès aux micropores ne soit pas possible mais ces hypothèses requièrent des études complémentaires pour être confirmées.

Dans une seconde partie, les effets de la teneur en aluminium et du type de cation compensateur de charge sur la recombinaison du radical anion du DCB ont été étudiés par spectroscopie UV-vis en réflexion diffuse nanoseconde. L'influence de la teneur en aluminium a été évaluée par comparaison de la silicalite-1 avec son homologue aluminé, la ZSM-5. Le DCB a été adsorbé dans les deux types de zéolithes et photoexcité à 290 nm. Le DCB^{•-} a pu être détecté dans la ZSM-5 mais pas dans la silicalite-1 ce qui démontre l'importance de l'aluminium dans la formation du radical anion (RA) et donc dans le caractère donneur des zéolithes. Des expériences par spectroscopie d'absorption transitoire IR femtoseconde ont été réalisées mais elles n'ont permis ni la détection de l'état S₁ du DCB confiné dans la zéolithe, ni celle de la formation de l'anion.

Différents cations compensateurs de charges ont ensuite été testés et il a été observé que la taille et donc le pouvoir polarisant du cation influençaient la recombinaison du RA. En effet, les spectres UV-vis nanoseconde ont mis en évidence une décroissance de la bande d'absorption du DCB^{•-} selon H⁺<Na⁺<Cs⁺. Pour obtenir les durées de vie du RA dans les différentes zéolithes, les cinétiques ont été tracées pour les cations H⁺ et Na⁺ et l'application du modèle d'Albery a permis de constater une meilleure stabilisation du RA dans la HZSM-5 que dans la NaZSM-5. En enregistrant les cinétiques à différentes températures et en utilisant la loi d'Arrhenius, les énergies d'activation nécessaires à la recombinaison du RA ont pu être déterminées. Les résultats indiquent une meilleure stabilisation dans

la NaZSM-5 que dans la HZSM-5. L'énergie d'activation ne suffit donc pas à justifier une meilleure stabilisation dans l'une ou l'autre des zéolites ; il faut donc prendre en compte le terme pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius qui peut être décomposé en plusieurs termes grâce à la théorie de Marcus. Ce modèle permet d'accéder au terme d'énergie libre d'activation ΔG à partir de l'énergie d'activation déterminée grâce à Arrhenius pour ensuite déterminer les termes d'énergie potentielle locale du couple $MZSM-5^{*+}/DCB^{\bullet}$. $|\Delta G|$ augmentant de H^+ à Na^+ tout comme les constantes de vitesse calculées avec le modèle d'Albery augmentent avec la taille du cation compensateur, la recombinaison du RA se situe dans la région normale de Marcus.

L'étude de la formation du radical anion du DCB dans la NaZSM-5 par spectroscopie IR femtoseconde s'est révélée infructueuse à cause de la proportion DCB/zéolithe empêchant la détection du DCB. L'étude préliminaire effectuée sur un échantillon de DCB pur (dilué dans du KBr) a cependant mis en évidence la formation d'un état qui a été attribué à l'état S_1 du DCB. Une technique telle que la spectroscopie d'émission résolue en temps pourrait être appliquée pour étudier l'état S_1 du DCB confiné dans la zéolithe.

La dernière partie de l'étude s'est portée sur un type d'échantillon intermédiaire, le DCA adsorbé en surface de la NaZSM-5, les groupements nitriles en para du cycle aromatique central empêchant son insertion dans les pores de la ZSM-5. Le photo-comportement du DCA a d'abord été étudié seul comme référence. Les analyses IR femtoseconde et par TCSPC montrent qu'après photo-excitation du DCA à 420 nm, plusieurs états excités attribués à l'état S_1 , à un état excimérique et à un état de charges séparées se formaient de manière instantanée. Les mêmes conditions expérimentales ont été respectées dans l'étude du DCA recristallisé en surface de la zéolithe. Dans les deux types d'analyse les mêmes bandes d'émission et d'absorption sont obtenues mais elles diffèrent de celles du DCA seul par leur intensité. Ces résultats démontrent tout d'abord la possibilité technique d'utiliser la spectroscopie d'absorption IR femtoseconde pour l'étude de molécules adsorbées dans des proportions de moins d'une molécule par maille de zéolithe. Par ailleurs, ils mettent en évidence la formation ultrarapide d'espèces transitoires dans les cristaux de DCA. Ils suggèrent que le polymorphisme résultant de la recristallisation des molécules de DCA à la surface des zéolites permet la modulation des propriétés photo-physiques des cristaux moléculaires de dérivés de l'anthracène présentant des propriétés intéressantes pour des applications de type cellules photovoltaïques. Des études supplémentaires, où la concentration de DCA en surface des zéolites serait contrôlée, permettraient une meilleure compréhension de ces processus.

ANNEXES

```
In [1]: from sympy import *
```

```
In [2]: kLE, kT, kEX1, kFC0, kCS, kCS1, kEX2, kLE0, kCS0, kEX10, kEX20, kdiff, kTLE = symbols(
        "kLE, kT, kEX1, kFC0, kCS, kCS1, kEX2, kLE0, kCS0, kEX10, kEX20, kdiff, kTLE")
```

```
In [3]: N2 = Matrix([[-(kLE+kT+kEX1+kFC0), 0, 0, 0, 0, 0],
                    [kLE, -(kT+kLE0+kCS+kEX2), kT, 0, 0, 0],
                    [kT, kT, -(kT+kdiff), 0, 0, 0],
                    [0, kCS, 0, -kCS1, 0, 0],
                    [0, 0, 0, kCS1, -kCS0, 0],
                    [kEX1, 0, 0, 0, 0, -kEX10],
                    [0, kEX2, 0, 0, 0, -kEX20]])
```

```
In [4]: v, s = N2.diagonalize()
```

```
In [6]: ## valeurs propres
        s
```

```
Out [6]: Matrix([
[-kCS0,      0,      0,      0,      0,
 0,
 0],
[      0, -kCS1,      0,      0,      0,
 0,
 0],
[      0,      0, -kEX10,      0,      0,
 0,
 0],
[      0,      0,      0, -kEX20,      0,
 0,
 0],
[      0,      0,      0,      0, -kEX1 - kFC0 - kLE - kT,
 0,
 0],
[      0,      0,      0,      0,      0, -kCS/2 - kEX2/2 - kLE0/2
- kT - kdiff/2 - sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*kCS*kdiff + kEX2**2 +
2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*kT**2 + kdiff**2)/2,
 0],
[      0,      0,      0,      0,      0,      0,
 0, -kCS/2 - kEX2/2 - kLE0/2 - kT - kdiff/2 + sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kL
E0 - 2*kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff
+ 4*kT**2 + kdiff**2)/2]])
```

```
In [13]: ## calcul des vecteurs propres
         V = N2.eigenvecs()
```

```
In [14]: # Valeur propre 11
print(V[0][0])
## vecteur propres v1
v1 = V[0][2]
print(v1)
```

```
-kCS0
[Matrix([
  [0],
  [0],
  [0],
  [0],
  [1],
  [0],
  [0]])]
```

```
In [16]: # Valeur propre 12
print(V[1][0])
## vecteur propres v3
v2 = V[1][2]
print(v2)
```

```
-kCS1
[Matrix([
  [          0],
  [          0],
  [          0],
  [-(-kCS0 + kCS1)/kCS1],
  [          1],
  [          0],
  [          0]])]
```

```
In [17]: # Valeur propre 13
print(V[2][0])
## vecteur propres v3
v3 = V[2][2]
print(v3)
```

```
-kEX10
[Matrix([
  [0],
  [0],
  [0],
  [0],
  [0],
  [1],
  [0]])]
```

```
In [18]: # Valeur propre 14
print(V[3][0])
## vecteur propres v4
v4 = V[3][2]
print(v4)
```

```
-kEX20
[Matrix([
  [0],
  [0],
  [0],
  [0],
  [0],
  [0],
  [1]])]
```

```

In [19]: # Valeur propre 15
print(V[4][0])
## vecteur propres v5
v5 = V[4][2]
print(v5)

-kEX1 - kFC0 - kLE - kT
[Matrix([
[-kT*(-(kEX1 + kFC0 + kLE - kdiff - kT**2/kLE)*(-kCS + kEX1 - kEX2 + kFC0 + kLE
- kLE0)/(kT*(kCS - kEX1 + kEX2 - kFC0 + kLE0)) + kT/kLE)*(kCS - kEX1 + kEX2 - kF
C0 + kLE0)*(kEX1 - kEX20 + kFC0 + kLE + kT)/(kEX2*(kLE*(kEX1 + kFC0 + kLE - kdif
f) - kT**2))],
[
-kLE*(kEX1 - kEX20 + kFC0 + kLE + kT)*(kEX1 + kFC0 + kLE - kdiff - kT**2/kLE)/(k
EX2*(kLE*(kEX1 + kFC0 + kLE - kdiff) - kT**2))],
[
kT*(kCS - kEX1 + kEX2 - kFC0 + kLE0)*(kEX1 - kEX20 + kFC0 + kLE + kT)/(kEX2*(kL
E*(kEX1 + kFC0 + kLE - kdiff) - kT**2))],
[
kCS*(kEX1 - kEX20 + kFC0 + kLE + kT)/(kEX2*(-kCS1 + kEX1 + kFC0 + kLE + kT))],
[
-kCS*kCS1*(kEX1 - kEX20 + kFC0 + kLE + kT)/(kEX2*(-kCS0 + kEX1 + kFC0 + kLE + k
T)*(-kCS1 + kEX1 + kFC0 + kLE + kT))],
[ kEX1*(kT**2*(kCS - kEX1 + kEX2 - kFC0 + kLE0) + (kLE*(kEX1 + kFC0 + kLE - kdi
ff) - kT**2)*(kCS - kEX1 + kEX2 - kFC0 - kLE + kLE0))*(kEX1 - kEX20 + kFC0 + kLE
+ kT)/(kEX2*kLE*(kLE*(kEX1 + kFC0 + kLE - kdiff) - kT**2)*(kEX1 - kEX10 + kFC0 +
kLE + kT))],
[
1]]])

```

```
In [21]: # Valeur propre l6
print(V[5][0])
## vecteur propres v6
v6 = V[5][2]
print(v6)
```

```

-kCS/2 - kEX2/2 - kLE0/2 - kT - kdiff/2 - sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0
- 2*kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff +
4*kT**2 + kdiff**2)/2
[Matrix([
[
0],
[2*(kCS + kEX2 + kLE0 - kdiff - sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*kCS*kd
iff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*kT**2 +
kdiff**2))*(kCS/2 - kCS0 + kEX2/2 + kLE0/2 + kT + kdiff/2 + sqrt(kCS**2 + 2*kCS*
kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2
- 2*kLE0*kdiff + 4*kT**2 + kdiff**2)/2)*(kCS/2 - kCS1 + kEX2/2 + kLE0/2 + kT + k
diff/2 + sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*
kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*kT**2 + kdiff**2)/2)*(kCS/2 + k
EX2/2 - kEX20 + kLE0/2 + kT + kdiff/2 + sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 -
2*kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*
kT**2 + kdiff**2)/2)/(kEX2*(-kCS/2 - kEX2/2 - kLE0/2 + kdiff/2 + sqrt(kCS**2 +
2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + k
LE0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*kT**2 + kdiff**2)/2)*(kCS - 2*kCS0 + kEX2 + kLE0 + 2*k
T + kdiff + sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kE
X2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*kT**2 + kdiff**2))*(kCS - 2*
kCS1 + kEX2 + kLE0 + 2*kT + kdiff + sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*kC
S*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*kT**
2 + kdiff**2)))]],
[
-2*(kCS + kEX2 + kLE0 - kdiff - sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*kCS*kd
iff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*kT**2 +
kdiff**2))*(kCS/2 - kCS0 + kEX2/2 + kLE0/2 + kT + kdiff/2 + sqrt(kCS**2 + 2*kCS*
kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2
- 2*kLE0*kdiff + 4*kT**2 + kdiff**2)/2)*(kCS/2 - kCS1 + kEX2/2 + kLE0/2 + kT + k
diff/2 + sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*
kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*kT**2 + kdiff**2)/2)*(kCS/2 + k
EX2/2 - kEX20 + kLE0/2 + kT + kdiff/2 + sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 -
2*kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*
kT**2 + kdiff**2)/2)/(kEX2*kT*(kCS - 2*kCS0 + kEX2 + kLE0 + 2*kT + kdiff + sqrt
(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX
2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*kT**2 + kdiff**2))*(kCS - 2*kCS1 + kEX2 + k
LE0 + 2*kT + kdiff + sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*kCS*kdiff + kEX
2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*kT**2 + kdiff**
2)))]],
[
4*kCS*(kCS/2 - kCS0 + kEX2/2 + kLE0/2 + kT + kdiff/2 + sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2
+ 2*kCS*kLE0 - 2*kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*
kLE0*kdiff + 4*kT**2 + kdiff**2)/2)*(kCS/2 + kEX2/2 - kEX20 + kLE0/2 + kT + kdif
f/2 + sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE
0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*kT**2 + kdiff**2)/2)/(kEX2*(kCS -
2*kCS0 + kEX2 + kLE0 + 2*kT + kdiff + sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*
kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*k
T**2 + kdiff**2))*(kCS - 2*kCS1 + kEX2 + kLE0 + 2*kT + kdiff + sqrt(kCS**2 + 2*k
CS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE
0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*kT**2 + kdiff**2)))]],
[
-4*kCS*kCS1*(kCS/2 + kEX2/2 - kEX20 + kLE0/2 + kT + kdiff/2 + sqrt(kCS**2 + 2*kC
S*kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE
0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*kT**2 + kdiff**2)/2)/(kEX2*(kCS - 2*kCS0 + kEX2 + kLE0 +
2*kT + kdiff + sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*kCS*kdiff + kEX2**2 +
2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*kT**2 + kdiff**2))*(kCS
- 2*kCS1 + kEX2 + kLE0 + 2*kT + kdiff + sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 -
2*kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*
kT**2 + kdiff**2)))]],
[
0],
[
1]]])

```

```
In [22]: # Valeur propre 17
print(V[6][0])
## vecteur propres v6
v7 = V[6][2]
print(v7)
```

```

-kCS/2 - kEX2/2 - kLE0/2 - kT - kdiff/2 + sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0
- 2*kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff +
4*kT**2 + kdiff**2)/2
[Matrix([
[
0],
[2*(kCS + kEX2 + kLE0 - kdiff + sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*kCS*kd
iff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*kT**2 +
kdiff**2))*(kCS/2 - kCS0 + kEX2/2 + kLE0/2 + kT + kdiff/2 - sqrt(kCS**2 + 2*kCS*
kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2
- 2*kLE0*kdiff + 4*kT**2 + kdiff**2)/2)*(kCS/2 - kCS1 + kEX2/2 + kLE0/2 + kT + k
diff/2 - sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*
kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*kT**2 + kdiff**2)/2)*(kCS/2 + k
EX2/2 - kEX20 + kLE0/2 + kT + kdiff/2 - sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 -
2*kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*
kT**2 + kdiff**2)/2)/(kEX2*(-kCS/2 - kEX2/2 - kLE0/2 + kdiff/2 - sqrt(kCS**2 +
2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + k
LE0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*kT**2 + kdiff**2)/2)*(kCS - 2*kCS0 + kEX2 + kLE0 + 2*k
T + kdiff - sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kE
X2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*kT**2 + kdiff**2))*(kCS - 2*
kCS1 + kEX2 + kLE0 + 2*kT + kdiff - sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*kC
S*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*kT**
2 + kdiff**2)))]],
[
-2*(kCS + kEX2 + kLE0 - kdiff + sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*kCS*kd
iff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*kT**2 +
kdiff**2))*(kCS/2 - kCS0 + kEX2/2 + kLE0/2 + kT + kdiff/2 - sqrt(kCS**2 + 2*kCS*
kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2
- 2*kLE0*kdiff + 4*kT**2 + kdiff**2)/2)*(kCS/2 - kCS1 + kEX2/2 + kLE0/2 + kT + k
diff/2 - sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*
kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*kT**2 + kdiff**2)/2)*(kCS/2 + k
EX2/2 - kEX20 + kLE0/2 + kT + kdiff/2 - sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 -
2*kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*
kT**2 + kdiff**2)/2)/(kEX2*kT*(kCS - 2*kCS0 + kEX2 + kLE0 + 2*kT + kdiff - sqrt
(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX
2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*kT**2 + kdiff**2))*(kCS - 2*kCS1 + kEX2 + k
LE0 + 2*kT + kdiff - sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*kCS*kdiff + kEX
2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*kT**2 + kdiff**
2)))]],
[
4*kCS*(kCS/2 - kCS0 + kEX2/2 + kLE0/2 + kT + kdiff/2 - sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2
+ 2*kCS*kLE0 - 2*kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*
kLE0*kdiff + 4*kT**2 + kdiff**2)/2)*(kCS/2 + kEX2/2 - kEX20 + kLE0/2 + kT + kdif
f/2 - sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE
0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*kT**2 + kdiff**2)/2)/(kEX2*(kCS -
2*kCS0 + kEX2 + kLE0 + 2*kT + kdiff - sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*
kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*k
T**2 + kdiff**2))*(kCS - 2*kCS1 + kEX2 + kLE0 + 2*kT + kdiff - sqrt(kCS**2 + 2*k
CS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE
0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*kT**2 + kdiff**2)))]],
[
-4*kCS*kCS1*(kCS/2 + kEX2/2 - kEX20 + kLE0/2 + kT + kdiff/2 - sqrt(kCS**2 + 2*kC
S*kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE
0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*kT**2 + kdiff**2)/2)/(kEX2*(kCS - 2*kCS0 + kEX2 + kLE0 +
2*kT + kdiff - sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 - 2*kCS*kdiff + kEX2**2 +
2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*kT**2 + kdiff**2))*(kCS
- 2*kCS1 + kEX2 + kLE0 + 2*kT + kdiff - sqrt(kCS**2 + 2*kCS*kEX2 + 2*kCS*kLE0 -
2*kCS*kdiff + kEX2**2 + 2*kEX2*kLE0 - 2*kEX2*kdiff + kLE0**2 - 2*kLE0*kdiff + 4*
kT**2 + kdiff**2)))]],
[
0],
[
1]]])

```

In []:

Résumé

L'environnement particulier au sein de la structure poreuse des zéolithes permet à ces matériaux de jouer le rôle de microréacteurs pour optimiser la photo-réactivité de molécules adsorbées. Dans ce contexte, nous reportons l'étude des mécanismes réactionnels intervenant après photo-ionisation du *t*-stilbène confiné dans des cristaux de zéolithes ZSM-5 de tailles et de morphologies différentes. Dans les micro- et nanocristaux de ZSM-5, le radical cation photoinduit évolue vers un complexe de transfert de charge (CTC) très stable, formé par l'éjection d'un électron et stabilisé par un processus de compartimentalisation. Dans les nanofeuillets, le radical cation est l'espèce stabilisée car l'électron éjecté ne peut être piégé suffisamment loin du radical cation pour permettre la formation du CTC. Enfin, dans des nanoéponges, le CTC n'est pas formé et la durée de vie du radical cation est réduite à quelques centaines de μ s. Le cas de la formation d'espèce anionique a été étudié. Ainsi, dans des MZSM-5 aluminées ($M = H^+, Na^+$ et Cs^+), la photo-excitation du 1,4-dicyanobenzène incorporé conduit à la formation d'un radical anion (RA) grâce au caractère donneur de la zéolithe alors que dans la silicalite-1, ne comportant pas d'aluminium, cette réaction n'a pas lieu. La spectroscopie UV-vis résolue à la nanoseconde a notamment permis de mettre en évidence le rôle clé de l'aluminium et l'influence du cation compensateur de charge sur la durée de vie du RA. Les énergies d'activation nécessaires à la recombinaison de l'électron du radical anion avec le trou électronique positif créé dans la zéolithe ont été déterminées et discutées. Enfin, les travaux réalisés sur l'étude des étapes primaires des processus de séparation de charges dans le cas de la molécule de 9,10-dicyanoanthracène (DCA) cristallisée en surface de zéolithes de type ZSM-5 par les techniques de comptage de photons (TCSPC) et de spectroscopie d'absorption IR femtoseconde ont montré la formation ultrarapide et quasi-simultanée de l'état excité singulet S_1 , d'un état de transfert de charge et de formes excimères dont la distribution dépend du polymorphisme du cristal de DCA sur la surface externe de la zéolithe. (Co-financement Région Hauts-de-France/Université de Lille).

Abstract

The particular environment within the porous structure of zeolites allows these materials to act as micro-reactors to optimize the photoreactivity of adsorbed molecules. In this context, we report the reaction mechanisms occurring after photoionization of *t*-stilbene confined into crystals of ZSM-5 zeolites of different sizes and morphologies. In the micro and nanocrystals of ZSM-5, the photoinduced cation radical evolves into a very stable charge transfer complex (CTC), formed by the ejection of an electron and stabilized by a compartmentalization process. In nanosheets, the cation radical is the stabilized species because the ejected electron cannot be trapped far enough from the cation radical to allow the formation of the CTC. Finally, in nanosponges, CTC is not formed and the lifetime of the radical cation is reduced to a few hundred μ s. The case of anionic species formation was also studied. Thus, in aluminized MZSM-5s ($M = H^+, Na^+$ and Cs^+), the photoexcitation of the incorporated 1,4-dicyanobenzene leads to the formation of an anion radical (RA) thanks to the zeolite donor character, whereas in silicalite-1, the Al-free MFI analogue, this reaction does not occur. In particular, nanosecond UV-vis spectroscopy highlighted the key role of aluminum and the influence of the charge-compensating cation on the lifetime of the RA. The activation energies required for the recombination of the electron of the anion radical with the positive electron hole created in the zeolite were determined and discussed. Finally, the work carried out on the study of the primary steps of charge separation processes in the case of the 9,10-dicyanoanthracene (DCA) molecule crystallized on the surface of ZSM-5 zeolites by photon counting (TCSPC) and femtosecond IR absorption spectroscopy techniques showed the ultrafast and quasi-simultaneous formation of the excited S_1 singlet state, a state of charge transfer and excimer forms whose distribution depends on the polymorphism of the DCA crystal on the external surface of the zeolite. (Co-funding Region Hauts-de-France/Université de Lille).