

50376
1974
86

N° d'ordre : 483

50376
1974
86

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE 3^e CYCLE
Spécialité Electronique

par

Christians DRUON

Ingénieur C.N.A.M.



**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ÉTATS
DE SURFACE D'UNE ZÉOLITHE 13X
PAR R.P.E. ET SPECTROMÉTRIE DIÉLECTRIQUE.
MISE EN ÉVIDENCE DE CORRÉLATIONS
ET INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS OBTENUS.**

Soutenue le 18 Juillet 1974, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury :	MM.	A. LEBRUN	Président
		G. SALMER	Examineur
		J. P. BONNELLE	Examineur
		A. CHAPOTON	Examineur

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, R. DEFRETIN

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT de l'UNIVERSITE

DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU

Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. DERCOURT Jean-Michel	Sciences de la Terre
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRUSON	Mathématiques

M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LANSRAUX Guy	Physique
M. LEBRUN André	Electronique (Lille)
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LINDER Robert	Botanique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. POUZET Pierre	Informatique (Lille)
M. PROUVOST Jean	Géologie Minérale
M. SCHILTZ René	Physique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BONNOT Ernest	Biologie
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Chimie Minérale
M. DEPRez Gilbert	I.U.T. Lille
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M. LACOSTE Louis	Biologie
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MIGEON	EUDIL
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. RACZY	Physique
M. ROUSSEAU J. P.	Physiologie Animale
M. SALMER Georges	I.E.E.A.
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUI Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BOSCOQ Denis	Mathématiques
M. BREZINSKI Claude	I.E.E.A.
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COQUERY Jean-Louis	Biologie
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. CROSNIER Yves	E.U.D.I.L.
M. COUTURIER Daniel	Chimie
Mlle DACCHARI Monique	Géographie et Aménagement Spatial
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DHAINAUT André	Biologie
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DUEE Gérard	Sciences de la Terre
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M. FONTAINE Jacques-Marie	I.U.T. Lille
M. FOURNET Bernard	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M. HECTOR Joseph	S.E.N. Calais
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A.
M. JOURNAL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	Electronique (Lille)

M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHET Pierre	I.U.T. Lille
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T. Lille)
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie et Aménagement Spatial
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MOTZKIN Joseph	Mathématiques
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L.)
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. ROGALSKI Marc	Mathématiques
M. ROY Jean-Claude	Biologie
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SOMME Jean	Géographie
Mle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. THERY Pierre	Calais
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique (Béthune)
M. WERNER Georges	Informatique (I.U.T. Lille)
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques.

A mes Parents,

A Monique,

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectrométrie des Solides de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE.

J'exprime à Monsieur le Professeur LEHRUN ma profonde gratitude pour l'enseignement et la formation qu'il m'a donnés ainsi que pour les encouragements qu'il m'a toujours prodigués.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur SALMER de l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger mon travail.

Monsieur BONNELLE a porté beaucoup d'intérêt à cette étude. J'ai eu avec lui des discussions très profitables. Aussi, je suis très sensible à sa présence dans ce jury.

Je remercie vivement Monsieur CHAPOTON pour l'aide amicale qu'il m'a toujours apportée. Je lui témoigne toute ma gratitude pour l'honneur qu'il me fait en jugeant mon travail.

L'ensemble de ce travail a été réalisé en collaboration étroite avec Messieurs WACRENIER et TABOURIER avec qui j'ai eu de nombreuses et fructueuses discussions.

Monsieur TABOURIER m'a fait bénéficier, en particulier, de son aide sur le plan théorique.

Qu'ils trouvent ici l'expression de toute ma reconnaissance.

Enfin, j'exprime mes remerciements à Madame KEROMNES qui a dactylographié le manuscrit ainsi qu'à l'ensemble du personnel technique et administratif pour sa participation dévouée.

P L A N

INTRODUCTION

CHAPITRE I - PROPRIETES MAGNETIQUES ET DIELECTRIQUES D'UNE ZEOLITHE 13X

I.1. Propriétés magnétiques de la zéolithe 13X

I.1.1. Rappels sur l'utilisation de la résonance paramagnétique électronique (R.P.E.)

a) Informations apportées par la R.P.E.

b) Possibilités de mesure du spectromètre utilisé

I.1.2. Examen du paramagnétisme de la zéolithe 13X

I.1.3. Choix d'un procédé de création de paramagnétisme sur la surface de la zéolithe

a) Différentes possibilités de création de centres R.P.E.

b) Recherche d'un adsorbat

I.1.4. Conditions expérimentales de l'adsorption du T.C.N.E. sur la zéolithe 13X

a) Traitement de la zéolithe

b) Traitement de la solution contenant l'adsorbat

c) Réaction d'adsorption

I.1.5. Caractéristiques des spectres R.P.E.

a) Etude du spectre à puissance hyperfréquence variable

b) Mesure du facteur g

c) Mesure absolue du nombre de centres R.P.E.

d) Comparaison du spectre avec celui de l'ion (T.C.N.E.)⁻ en solution

I.2. Propriétés diélectriques de la zéolithe 13X

I.2.1. Rappels sur l'utilisation de la méthode d'absorption diélectrique.

- a) *Informations apportées par la méthode d'absorption diélectrique*
- b) *Possibilités de mesure en absorption diélectrique*

I.2.2. Examen du spectre diélectrique de la zéolithe 13X

I.2.3. Influence des centres R.P.E. sur le spectre diélectrique.

CHAPITRE II - CONTRIBUTION A L'ETUDE PAR R.P.E. ET SPECTROMETRIE DIELECTRIQUE DES ETATS DE SURFACE D'UNE ZEOLITHE 13X ACTIVEE PAR DIFFERENTS TRAITEMENTS THERMIQUES ET ANALYSE SYSTEMATIQUE DES CARACTERISTIQUES DU SIGNAL R.P.E.

II.1. Etude par R.P.E. et spectrométrie diélectrique des états de surface d'une zéolithe 13X activée par différents traitements thermiques

II.1.1. Classification des traitements de surface retenus

- a) *Généralités*
- b) *Etude du rôle de différents paramètres intervenant dans le traitement thermique*

II.1.2. Résultats expérimentaux obtenus en R.P.E.

- a) *Conditions de préparation des échantillons*
- b) *Evolution du paramagnétisme en fonction de la température de dessiccation*
- c) *Etude d'un cycle thermique*
- d) *Conclusions*

II.1.3. Résultats expérimentaux obtenus en absorption diélectrique

- a) *Conditions expérimentales*
- b) *Caractéristiques du domaine II*
- c) *Etude d'un cycle thermique*
- d) *Conclusions*

II.1.4. Conclusions

II.2. Analyse systématique des caractéristiques du signal R.P.E. pour différentes conditions d'adsorption et de mesure

II.2.1. Influence du temps de réaction

II.2.2. Influence des caractéristiques de la solution de T.C.N.E.

- a) *Influence de la concentration en T.C.N.E.*
- b) *Etude d'un échantillon après élimination de la solution de T.C.N.E.*

II.2.3. Influence de la température de mesure

- a) *Evolution du nombre de centres R.P.E.*
- b) *Evolution de la forme du spectre avec la température de mesure*

II.2.4. Influence de la nature de la surface de la zéolithe

- a) *Nature du cation*
- b) *Rapport Si/Al*

II.2.5. Conclusions

CHAPITRE III - MISE EN EVIDENCE DE CORRELATIONS ENTRE LES RESULTATS EXPERIMENTAUX FOURNIS PAR LA R.P.E. ET L'ABSORPTION DIELECTRIQUE POUR DES ECHANTILLONS DE ZEOLITHE 13X AYANT ADSORBE UNE SOLUTION DE T.C.N.E.

III.1. Echantillons retenus pour l'étude de corrélations

III.1.1. Traitements thermiques utilisés

III.1.2. Méthode expérimentale

III.2. Résultats obtenus en R.P.E.

III.2.1. Traitement thermique "N₂ seul"

III.2.2. Traitement thermique "O₂ - N₂"

III.3. Résultats obtenus en absorption diélectrique

III.3.1. Spectres diélectriques

III.3.2. Caractéristiques du domaine II

a) *Fréquence critique*

b) *Energie d'activation*

III.3.3. Comparaison des spectres pour deux échantillons type

III.4. Interprétations

III.4.1. Influence de l'adsorbat sur la relaxation des cations

III.4.2. Nature des liaisons du T.C.N.E. avec la surface.

III.5. Conclusions

CHAPITRE IV - ETUDE THEORIQUE DU SPECTRE R.P.E. : MISE EN EVIDENCE DE DEUX TYPES DE CENTRES PARAMAGNETIQUES

IV.1. Rappels sur les études précédentes

IV.1.1. Spectre de l'ion (T.C.N.E.)⁻ en solution

a) *Hypothèses*

b) *Résultats*

IV.1.2. Spectre du (T.C.N.E.)⁻ adsorbé sur la zéolithe 13X
Structure hyperfine anisotrope

a) *Hypothèses*

b) *Résultats*

IV.1.3. Conclusions

IV.2. Calcul de spectres de (T.C.N.E.)⁻ adsorbé sur la zéolithe 13X

IV.2.1. Spectre d'un échantillon présentant une anisotropie de g

- a) *Hypothèses*
- b) *Calcul théorique*
- c) *Calcul numérique*
- d) *Comparaison avec le spectre expérimental*
- e) *Conclusion*

IV.2.2. Spectre dû à l'existence de deux types de centres paramagnétiques

- a) *Hypothèses*
- b) *Calcul théorique*
- c) *Calcul numérique. Recherche de la valeur des paramètres caractérisant le spectre*
- d) *Comparaison avec le spectre expérimental*

IV.3. Discussion des résultats obtenus

IV.3.1. Interprétation

IV.3.2. Etudes complémentaires envisagées

- a) *Une étude du spectre à fréquence plus élevée*
- b) *Une étude expérimentale du spectre pour d'autres molécules adsorbées*
- c) *Une étude théorique du spectre*

CONCLUSION

ANNEXES

BIBLIOGRAPHIE

I N T R O D U C T I O N

Le Laboratoire étudie les états de surface des corps poreux dans le but de réunir des informations d'ordre électrique, magnétique, thermodynamique et de mettre en évidence des corrélations entre ces différents renseignements. L'objectif à long terme est de relier les informations obtenues aux propriétés catalytiques. Dans le cadre de cette recherche, l'Equipe de Spectrométrie des Solides a développé la méthode d'absorption diélectrique. La mise au point de tout un ensemble de dispositifs de mesure de la permittivité complexe des solides, à large bande de fréquence, a permis d'étudier les propriétés diélectriques de différents corps poreux et en particulier des zéolithes. L'ensemble des travaux qui les concerne est considérable ⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾ ...

Pour étudier les propriétés superficielles, une seule méthode de mesure se révèle insuffisante. C'est pourquoi, on utilise également d'autres méthodes comme l'analyse thermogravimétrique, l'analyse thermique différentielle, l'absorption en infrarouge, etc... Et, afin d'obtenir des informations sur les propriétés magnétiques de la surface des corps poreux, l'Equipe de Spectrométrie des Solides a développé l'étude des zéolithes par la résonance paramagnétique électronique (R.P.E.). Au sein de cette équipe, nous avons participé depuis de nombreuses années à l'élaboration d'un spectromètre et à son adaptation aux mesures envisagées.

Dans un premier temps, Monsieur TABOURIER ⁽⁵⁾ a étudié le paramagnétisme créé à la surface d'une zéolithe 13X par adsorption de molécules de Tétracyanoéthylène (T.C.N.E.). Il a montré que le nombre de centres R.P.E. formés à la surface de ce produit dépend fortement de la température de dessiccation pour le traitement thermique particulier utilisé. Enfin, il a proposé un premier modèle pour le calcul du spectre relevé.

Nous avons poursuivi ce premier travail en portant notre effort sur l'étude de la surface de la zéolithe 13X par deux méthodes de mesure : la R.P.E. et la spectrométrie diélectrique.

L'activité de la surface est en général étudiée en fonction de la température de dessiccation à laquelle est soumis le corps considéré. La plupart des auteurs utilisent des traitements thermiques effectués dans des conditions très variées. Celles-ci sont choisies dans un but qui n'est pas toujours indiqué clairement dans la bibliographie. Il apparaît souvent que les méthodes utilisées par ces auteurs sont choisies conventionnellement. Cependant, l'état d'un échantillon dépend du traitement qu'il a subi dans le passé y compris les conditions de sa fabrication. Par conséquent, il est très difficile de trouver une méthode qui permette un contrôle parfait de tous les paramètres qui fixent l'état de la surface. D'autre part, il est peu judicieux de se limiter à une seule méthode de préparation dont les conditions seraient choisies de manière conventionnelle. Il semble en effet que certains traitements se prêtent mieux que d'autres à l'étude de propriétés particulières de la surface de la zéolithe.

Nous avons étudié de façon systématique ces conditions afin de connaître leur influence sur les propriétés magnétiques et diélectriques de la surface et aussi pour déterminer dans chaque cas le traitement thermique qui convient le mieux à une étude projetée. Les difficultés rencontrées sont nombreuses puisqu'il faut contrôler différents paramètres pour obtenir des échantillons reproductibles. Dans chaque traitement thermique interviennent en effet : le nombre de prétraitements, la durée et la température choisie, la nature et la pression du gaz sous lequel est desséché le produit.

Le travail entrepris a nécessité l'élaboration de deux séries d'échantillons adaptés à chacune des deux méthodes de mesure. L'étude de l'influence des traitements thermiques sur la formation des complexes paramagnétiques a demandé la réalisation d'un très grand nombre d'échantillons et le relevé de beaucoup de spectres tant en R.P.E. qu'en absorption diélectrique. Nous ne donnons dans notre mémoire que les résultats essentiels et les principaux spectres relevés. Rappelons que l'exploitation complète d'un échantillon demande plusieurs semaines et nous avons étudié plus de cent échantillons.

Avec l'exploitation des deux méthodes de mesure, nous avons pour la première fois à notre connaissance, mis en évidence une corrélation entre les résultats expérimentaux relatifs aux propriétés magnétiques et diélectriques de la surface d'une zéolithe 13X.

Enfin, nous avons entrepris le calcul du spectre relevé en reprenant le modèle⁽⁵⁾ et en le modifiant.

Nous avons étudié l'effet d'une anisotropie du facteur spectroscopique pour rendre compte de la dissymétrie du spectre expérimental et nous avons effectué l'analyse des différentes possibilités d'anisotropies ce qui nous a incité à considérer le spectre expérimental comme résultant plutôt de la composition de deux spectres dus à deux espèces paramagnétiques.

- Dans le premier chapitre de notre mémoire, nous présentons les deux méthodes de mesure et après avoir rappelé la méthode sélectionnée pour créer des centres R.P.E. sur la surface de la zéolithe, nous donnons les principales caractéristiques du spectre R.P.E. relevé. Nous examinons ensuite les propriétés diélectriques de la surface à partir des caractéristiques des spectres d'absorption relevés.
- Dans le deuxième chapitre, nous étudions l'influence des conditions de traitements thermiques de la zéolithe sur l'activité de la surface en considérant l'évolution du nombre de centres R.P.E. créés en fonction de la température de dessiccation pour différents traitements thermiques. Nous analysons ensuite les caractéristiques du spectre R.P.E. pour diverses conditions d'adsorption et de mesure.
- Dans le troisième chapitre, nous mettons en évidence une corrélation entre les résultats expérimentaux donnés par les deux méthodes de mesure pour l'étude de la surface de la zéolithe 13X qui a adsorbé une solution benzénique de Tétracyanoéthylène.
- Dans le quatrième chapitre, nous proposons une étude théorique du spectre R.P.E. Nous donnons d'abord les hypothèses et les résultats obtenus dans l'étude précédente⁽⁵⁾. Ensuite, pour rendre compte de la dissymétrie du spectre relevé, nous étudions l'effet d'une anisotropie du facteur spectroscopique. Enfin, nous montrons que le spectre expérimental résulte plutôt de la composition de deux spectres dus à deux espèces paramagnétiques.

Nous donnons dans une discussion, quelques interprétations sur la présence des deux types de centres R.P.E. et nous proposons une orientation pour la poursuite de ce travail.

C H A P I T R E I

PROPRIETES MAGNETIQUES ET DIELECTRIQUES D'UNE ZEOLITHE 13X

Sommaire :

I.1. Propriétés magnétiques de la zéolithe 13X

I.2. Propriétés diélectriques de la zéolithe 13X.

Les zéolithes X font partie de la catégorie d'adsorbants (charbons actifs, gels de silice, zéolithe de type A, Y, L, etc...) qui ont une structure cristalline bien définie. Ils trouvent de nombreuses applications dans des domaines aussi variés que la dessiccation de gaz, l'utilisation en tamis moléculaire, l'échange d'ions, etc... Ces corps décrits largement dans des publications ont donné lieu à de très nombreuses études⁽⁶⁾⁽⁷⁾. Le Laboratoire contribue⁽²⁾⁽⁸⁾ à cette étude générale des états de surface.

Notre travail est relatif à une étude systématique des propriétés des zéolithes 13X. Il s'agit d'une zéolithe synthétique fournie par la Société "LINDE" du groupe "UNION CARBIDE"⁽⁹⁾. La structure de la zéolithe 13X est formée d'un assemblage de blocs élémentaires donnés fig. 1 suivant le réseau qu'indique la fig. 2. Nous donnons une description plus détaillée de cette structure dans l'annexe I.

Nous montrons que pour étudier les propriétés magnétiques de la surface, il faut créer un paramagnétisme lié à l'état de surface. Ce résultat peut être obtenu en créant des centres R.P.E. au niveau de la surface ou en faisant adsorber une molécule-sonde sur cette surface. Dans ce dernier cas, on étudie les perturbations apportées par la surface sur les propriétés de la sonde.

Nous avons choisi de créer un paramagnétisme par adsorption de molécules initialement non paramagnétiques et nous donnons les principales caractéristiques du spectre obtenu après adsorption.

I.1. Propriétés magnétiques de la zéolithe 13X

I.1.1. Rappels sur l'utilisation de la résonance paramagnétique électronique (R.P.E.).

Nous rappelons brièvement les propriétés paramagnétiques mises en évidence en R.P.E. Ces propriétés et la théorie de la résonance paramagnétique électronique ont été décrites en détail par ailleurs⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾.

Rappelons que pour observer la résonance R.P.E., la substance à étudier doit subir l'action simultanée d'un champ magnétique continu \vec{H} et d'un champ magnétique oscillant \vec{H}_1 . Ces deux champs appliqués doivent être orthogonaux. Le champ magnétique \vec{H} appliqué à l'échantillon paramagnétique entraîne, par effet Zeeman, la levée plus ou moins complète de la dégénérescence des niveaux d'énergie. L'onde électromagnétique de

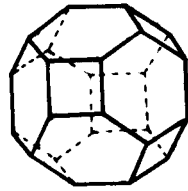


Fig: 1 _Structure d'un bloc élémentaire

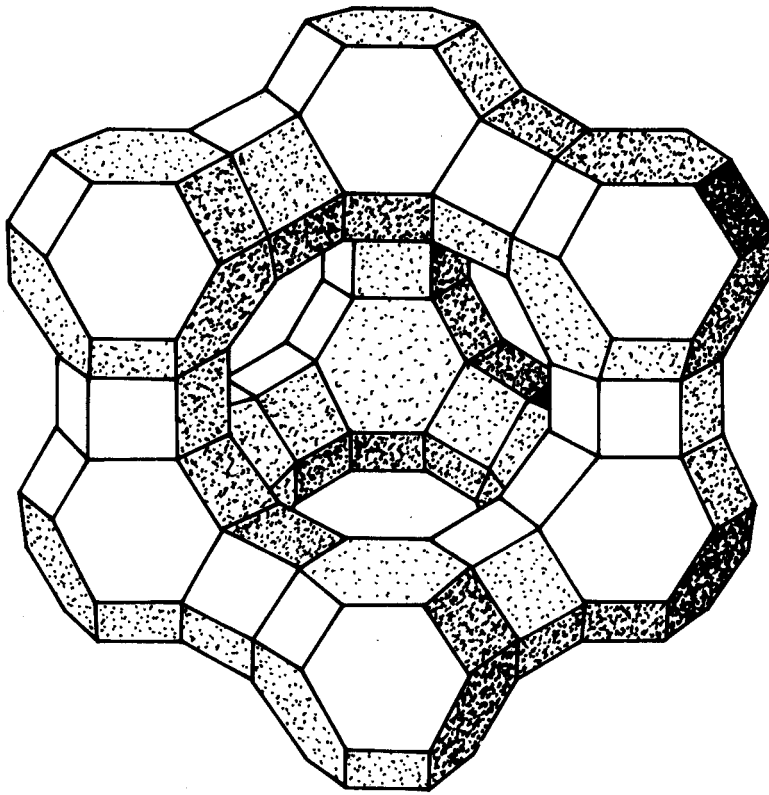


Fig: 2 _Structure de la zéolithe 13X

fréquence ν peut alors induire des transitions entre ces niveaux.

Les spectromètres habituels travaillent à fréquence fixe ($\nu = \text{constante}$) et à champ magnétique \vec{H} variable. Le passage par la résonance confère à la substance une susceptibilité magnétique :

$$\chi = \chi' - j \chi''$$

La substance étudiée est introduite dans une cavité hyperfréquence. Le champ magnétique hyperfréquence qui y règne est donc perpendiculaire au champ magnétique continu \vec{H} . Le phénomène de résonance R.P.E. modifie les caractéristiques électromagnétiques de cette cavité. En particulier, lors de la résonance, l'échantillon absorbe une puissance ⁽¹²⁾ :

$$Pa = \frac{1}{2} \omega \chi'' H_1^2$$

Dans cette expression H_1 est l'amplitude maximale du champ magnétique de pulsation ω qui règne dans la cavité et auquel est soumis l'échantillon.

Cette absorption de puissance entraîne une modification du coefficient de qualité de la cavité. La détection de cette information correspond au signal d'absorption de la R.P.E. L'exploitation correcte de ce signal d'absorption implique l'absence de saturation. Cette notion est introduite de façon quantitative dans la théorie phénoménologique de Bloch ⁽¹²⁾. La partie imaginaire χ'' de la susceptibilité magnétique dont dépend le signal d'absorption est donné suivant cette théorie, par l'expression :

$$\chi'' = \frac{1}{2} \cdot \frac{\gamma H T_2 \chi_0}{1 + T_2^2 (\omega - \gamma H)^2 + \gamma^2 H_T^2 T_1 T_2}$$

dans laquelle :

$$H_T = \frac{H_1}{2}$$

γ : rapport gyromagnétique des électrons célibataires

T_1 : temps de relaxation longitudinal

T_2 : temps de relaxation transversal.

Le terme $\gamma^2 H_T^2 T_1 T_2$ est le facteur de saturation. Ce dernier, lorsqu'il n'est plus négligeable devant 1, provoque une diminution de l'amplitude de la raie, une augmentation de sa largeur et une mauvaise résolution dans le cas où le spectre plus complexe présente une structure hyperfine.

a) *Informations apportées par la R.P.E.*
.....

Un spectre de résonance paramagnétique est en général assez complexe car il est formé de raies dues à différentes transitions électroniques. De plus, ces raies peuvent être à leur tour scindées en plusieurs composantes du fait de l'interaction avec des moments nucléaires. La position en champ de ces raies sur le spectre dépend de la fréquence du rayonnement appliqué et, s'il y a anisotropie, elle dépend aussi de l'orientation du champ magnétique extérieur par rapport aux axes du cristal. L'analyse d'un spectre repose sur l'emploi d'un hamiltonien de spin. Ce dernier, obtenu à partir d'une théorie phénoménologique développée par Abragam et Pryce⁽¹³⁾ comporte un certain nombre de termes. Grâce à l'hamiltonien de spin, on peut faire une description complète des résultats expérimentaux en donnant les valeurs des coefficients des différents termes et, dans le cas où il y a une anisotropie, les orientations des axes des tenseurs par rapport aux axes cristallins. Pour des substances sur lesquelles on dispose d'informations cristallographiques détaillées concernant l'ion paramagnétique et ses voisins, il est souvent possible de construire un modèle et d'obtenir l'hamiltonien de spin en faisant un traitement complet du problème. Cependant, dans le cas de substances polycristallines, les spectres obtenus sont en général très complexes et leur structure est souvent mal résolue. Les informations dont on dispose alors permettent de donner une première estimation grossière de l'importance des différents termes, et de prévoir un hamiltonien de spin plausible⁽¹¹⁾.

La forme la plus générale de l'hamiltonien de spin comporte un grand nombre de termes qui représentent l'interaction Zeeman entre les électrons non appariés et le champ extérieur, les décompositions de niveau provoquées par les effets indirects du champ cristallin appelées "structure fine", la "structure hyperfine" due à la présence de l'ion central de dipôles magnétiques nucléaires et de moments quadrupolaires électriques, et enfin l'interaction Zeeman entre les moments nucléaires et le champ extérieur.

Dans le cas des zéolithes 13X et avec les hypothèses faites

au chapitre IV, la théorie de l'hamiltonien de spin permet d'exploiter deux grandeurs essentielles :

1) Le facteur g ou facteur spectroscopique

Ce facteur, qui caractérise l'interaction spin-orbite, est d'ordinaire une grandeur tensorielle et dépend de l'orientation du cristal par rapport au champ magnétique. Dans le cas de substances polycristallines, lorsque les différentes raies qui composent le spectre sont bien séparées, leur analyse, peut fournir des informations sur la symétrie locale du champ cristallin agissant sur l'électron à spin non couplé.

2) La structure hyperfine

Dans des conditions correctes de résolution, c'est-à-dire lorsque l'écart entre les raies élémentaires qui composent le spectre est grand devant leur largeur, la structure hyperfine peut être analysée quantitativement. En effet, la décomposition hyperfine observée caractérise l'interaction entre l'électron à spin non couplé et les différents noyaux atomiques qui se trouvent au voisinage de l'orbitale décrite. La structure hyperfine traduit donc le couplage spin électronique-spin nucléaire. En particulier, la partie isotrope de ce couplage représente le terme d'interaction de contact qui dépend de la densité électronique au noyau correspondant. Ce terme est relié à l'écart hyperfin dans le spectre R.P.E.

Le spectre peut encore être exploité de façon à obtenir des informations complémentaires⁽¹⁰⁾. En effet, la théorie de l'hamiltonien de spin considère que le spectre est formé de raies d'amplitude et d'espacement bien déterminées mais de largeur nulle. Or, en pratique les raies considérées ont des caractéristiques (largeur et d'amplitude) qui dépendent du nombre d'électrons non appariés, des interactions spin-spin et spin-réseau et de ce fait des conditions de puissance hyperfréquence et de températures auxquelles est soumis l'échantillon.

On peut alors analyser le spectre pour obtenir les informations suivantes :

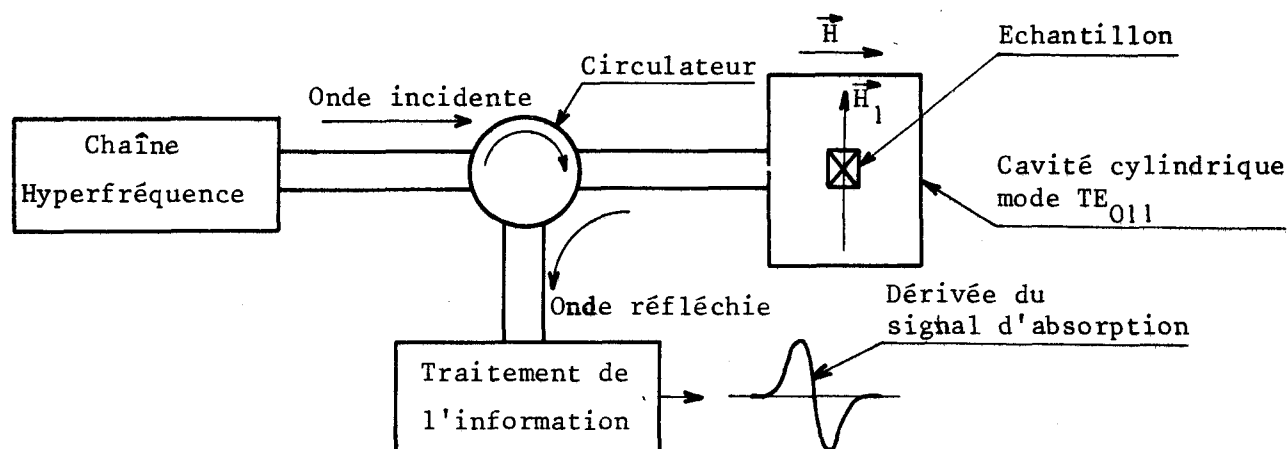
- L'aire sous la courbe d'absorption permet de déterminer le nombre d'électrons non appariés.
- Lorsque le spectre se compose de raies suffisamment séparées les unes

- des autres, on peut mesurer la largeur de chaque raie. Cette largeur est reliée au temps de relaxation transversal T_2 qui correspond à une interaction spin-spin et à leur environnement. Si les raies considérées sont de forme gaussienne ou lorentzienne, une relation simple lie T_2 à Δ la largeur de ces courbes.
- Une étude de l'amplitude des raies en fonction du champ magnétique hyperfréquence permet de déterminer T_1 le temps de relaxation spin-réseau si l'on connaît T_2 . Dans certains cas, on peut éventuellement utiliser le phénomène de saturation pour analyser un spectre et séparer des composantes dont les temps de relaxation sont différents⁽¹⁴⁾.
 - L'évolution de l'amplitude du spectre, c'est-à-dire de χ'' avec la température de mesure apporte des précisions sur la nature des interactions des centres R.P.E. dans le matériau⁽¹⁵⁾. Dans le cas particulier où le paramagnétisme provient de molécules adsorbées, le nombre de centres R.P.E. adsorbés peut dépendre de la température de mesure et ce fait complique les interprétations.

b) Possibilités de mesure du spectromètre utilisé

Le spectromètre réalisé au Laboratoire a été décrit en détail par ailleurs⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽⁵⁾. Nous indiquons uniquement ses performances et les améliorations qui y ont été apportées dans le cadre de ce travail.

- 1) Le spectromètre fonctionne à fréquence fixe et champ variable. Le schéma synoptique est donné sur la fig. 3.



\vec{H} : champ magnétique continu
 \vec{H}_1 : champ magnétique hyperfréquence

FIG. 3 - Schéma synoptique du spectromètre

L'onde hyperfréquence incidente a une fréquence ajustable autour de 9 GHz et une puissance réglable entre 0,1 et 100 mW. Le signal, enregistré sur table traçante est la dérivée du signal d'absorption.

2) Sa sensibilité définie par le rapport :

$$S = \frac{N}{\Delta H} / \frac{V}{VB}$$

est de $2 \cdot 10^{12} \Delta H \cdot \text{spins}$.

$\frac{V}{VB}$ est le rapport signal sur bruit du spectre de largeur ΔH , enregistré à partir d'un échantillon étalon contenant N spins.

- 3) Il permet la mesure absolue du nombre de centres R.P.E. par comparaison du spectre expérimental à celui d'un échantillon témoin : le STRONG PITCH VARIAN qui contient $3 \cdot 10^{15}$ spins par cm de hauteur.
- 4) Il permet la mesure du facteur g par enregistrement simultané des spectres de l'échantillon à étudier et d'un échantillon de diphénylpicryl-hydrazyle (D.P.P.H.) de facteur g bien connu. Nous avons pu exploiter cette méthode même dans le cas de raies étroites comme celle du D.P.P.H.
- 5) Une transition Dewar, réalisée en quartz, permet de faire des mesures en maintenant l'échantillon à une température régulée qui peut être choisie dans la gamme $- 130^{\circ}\text{C}$, $+ 20^{\circ}\text{C}$.
- 6) La cavité R.P.E. et le système de mesure à température variable imposent une limite supérieure à la taille de l'échantillon. Ce dernier doit se présenter dans un tube en quartz de diamètre extérieur 5 mm maximum. La hauteur utile est celle de la cavité hyperfréquence soit 31 mm. Ce qui représente un volume utile assez important. Ceci est particulièrement avantageux pour des substances diélectriques peu absorbantes.

I.1.2. Examen du paramagnétisme de la zéolithe 13X

La fig. 4 montre le spectre d'une zéolithe 13X sous forme de granules. Ce spectre est représentatif de tous les spectres que donne ce produit quel que soit le traitement thermique qu'il a subi parmi tous ceux décrits au chapitre II.

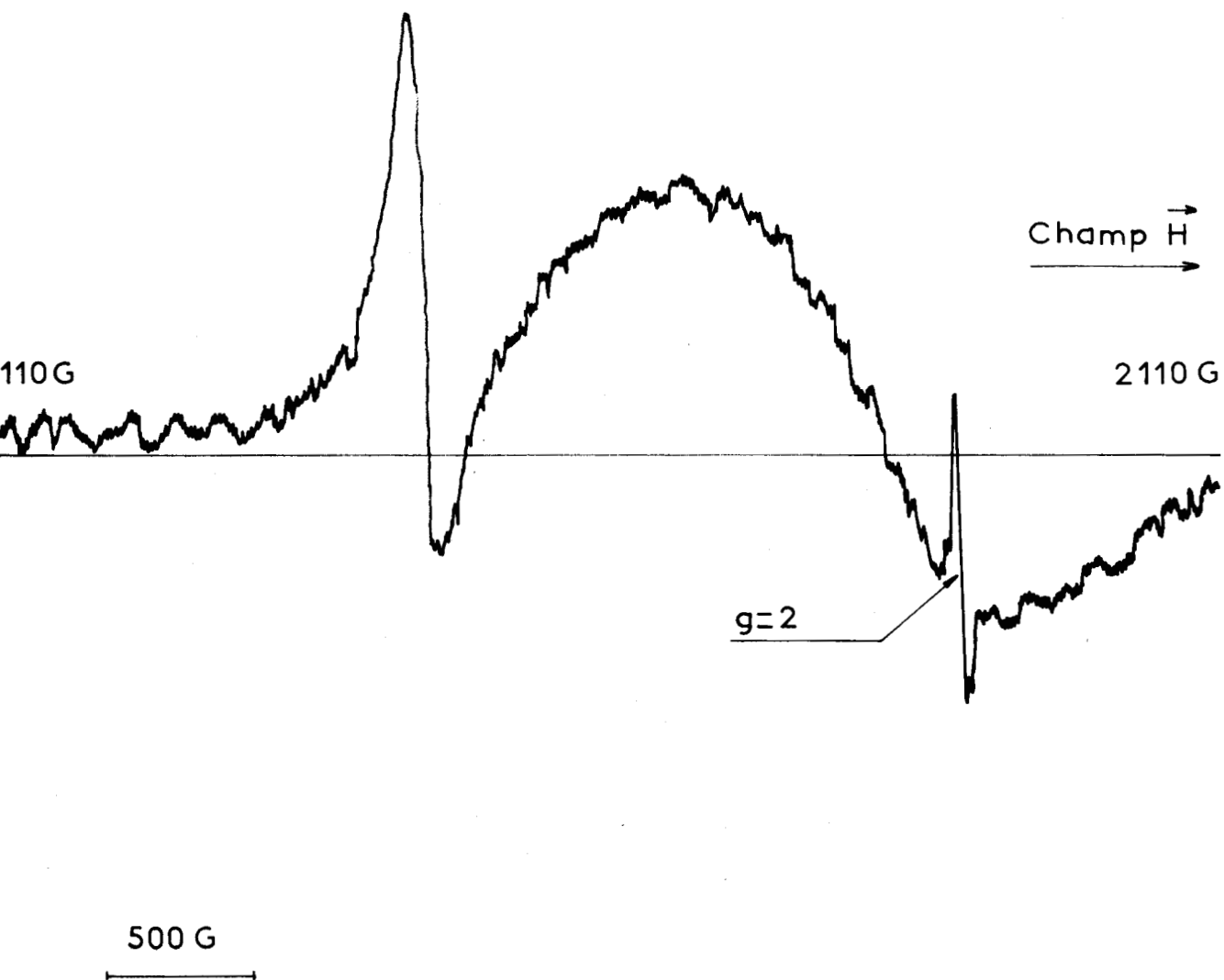


Fig. 4 - Spectre R.P.E. d'une zéolithe 13X



Les raies observées proviennent d'impuretés ferromagnétiques dont la plus grande partie se trouve dans le ciment⁽⁵⁾.

Dans ces conditions, le paramagnétisme observé ne peut pas être considéré comme caractéristique de l'état de surface de la zéolithe. Il faut donc faire suivre la dessiccation d'un traitement physico-chimique qui crée un paramagnétisme en relation étroite avec l'état de surface.

Signalons que dans ce travail, les différentes raies de la fig. 6 provenant de la zéolithe non traitée ont une amplitude très faible par rapport au signal qui apparaît pour une zéolithe traitée. Elles ne constituent donc qu'une perturbation négligeable pour celui-ci.

Cette méthode d'étude indirecte de la zéolithe par la mesure d'un paramagnétisme sensible à l'état de la surface peut se concevoir de différentes manières que nous indiquons maintenant.

I.1.3. Choix d'un procédé de création de paramagnétisme sur la surface de la zéolithe

a) Différentes possibilités de création de centres R.P.E. :

Chacune des solutions présentées met en évidence un paramagnétisme en relation avec un aspect particulier de l'activité catalytique de la surface. Ces méthodes ont donc un caractère complémentaire et le choix de l'une d'entr'elles ne donnera des informations que sur une partie des propriétés de la surface étudiée. On distingue :

1) Paramagnétisme créé par l'action d'un rayonnement

Des auteurs⁽¹⁸⁾ ont étudié le signal R.P.E. obtenu à partir de certains radicaux adsorbés sur un gel de silice et formés par photolyse ou radiolyse.

2) Paramagnétisme créé par irradiation de la surface

L'irradiation par un rayonnement γ peut créer des défauts paramagnétiques d'espèces différentes, en particulier à la surface de silices-alumines⁽¹⁹⁾.

3) Paramagnétisme créé par échange de cations

L'échange des ions d'un cristal permet d'obtenir un signal R.P.E. dont l'analyse renseigne sur les liaisons des ions échangés.

Ainsi, Richardson a étudié l'échange d'ions de faujasites synthétiques par des ions Cu^{++} (20).

4) Paramagnétisme créé par adsorption de molécules

Certains molécules non paramagnétiques donnent naissance à des centres paramagnétiques lorsqu'elles sont adsorbées sur la surface des corps poreux dans diverses conditions⁽²¹⁾⁽⁵⁾⁽²²⁾⁽¹⁹⁾.

Les molécules, une fois adsorbées, ont un rôle de "molécule sonde" dont on étudie les interactions avec la surface au sein du complexe de transfert de charge ainsi formé.

b) Recherche d'un adsorbat

La méthode de création de centres R.P.E. par adsorption de molécules est une méthode générale. Elle présente une simplicité de mise en oeuvre et elle avait été exploitée lors d'une précédente étude⁽⁵⁾ en utilisant la molécule de Tétracyanoéthylène (T.C.N.E.). Nous avons poursuivi ce travail en étudiant l'adsorption de différentes molécules.

1) Caractéristiques de la molécule de l'adsorbat

Rappelons que la molécule doit présenter certaines caractéristiques pour être adsorbée sur la surface de la zéolithe. Elle doit avoir un encombrement stérique assez faible pour lui permettre de migrer dans les cavités de la zéolithe à travers les canaux de la structure. D'autre part, son affinité électronique dans le cas d'accepteurs doit être telle qu'un complexe de transfert de charge puisse se créer. Ces conditions limitent considérablement le nombre de molécules exploitables. Signalons qu'il est possible de créer soit des radicaux positifs, soit des radicaux négatifs à la surface de la zéolithe. Cependant, certains auteurs⁽²¹⁾ signalent l'importance que joue l'oxygène dans la création de radicaux positifs paramagnétiques. Aussi, pour éviter les inconvénients signalés, nous avons choisi l'étude des radicaux négatifs.

2) Molécules étudiées :

Nous avons utilisé les molécules de Trinitrobenzène, de Chloranil et de T.C.N.E. en examinant les spectres R.P.E. obtenus après adsorption de ces dernières sur la zéolithe.

- Le Trinitrobenzène n'a donné lieu à aucun paramagnétisme décelable avec notre spectromètre. Ce résultat s'interprète par le fait que l'affinité électronique du T.N.B. (0,6 e.V) est beaucoup plus faible que celle du T.C.N.E. (1,6 e.V).
- Le Chloranil (affinité électronique : 1,35 e.V) adsorbé sur la surface de la zéolithe 13X donne un paramagnétisme important. Toutefois, le spectre obtenu se compose d'une raie unique, dissymétrique de 10 Gauss de largeur. Nous avons aussi créé l'ion libre du Chloranil dans du Benzène. Le spectre obtenu est aussi une raie simple, dissymétrique mais cette fois de 0,63 Gauss de largeur.

D'autre part, une étude du nombre de centres R.P.E. créés à la surface de la zéolithe en fonction du traitement thermique de cette surface a montré que le paramagnétisme variait peu avec la température de dessiccation. Cette molécule se prête mal à une étude plus approfondie puisque :

- l'absence de structure hyperfine reporte le problème au niveau d'une étude de la forme de raie, étude toujours difficile.
- le traitement thermique ne modifie pas le nombre des centres R.P.E. créés.

3) Intérêt de la molécule de Tétracyanoéthylène (T.C.N.E.)

La molécule de T.C.N.E. échappe aux inconvénients précédents et se prête mieux à une étude plus approfondie des interactions entre la surface et la molécule sonde. Le spectre obtenu présente en effet une structure hyperfine et les conditions de traitements thermiques ont un rôle important sur le nombre de centres R.P.E. créés.

Nous présentons dans le chapitre II les résultats expérimentaux obtenus par l'adsorption de la molécule T.C.N.E. sur la surface de la zéolithe 13X. Cette étude présente deux aspects :

- l'évolution du nombre de centres R.P.E. créés pour différentes conditions d'activation de la surface.
- l'évolution, pour une activation donnée de la surface, des caractéristiques du signal R.P.E. lorsque les conditions d'adsorption et de mesure sont modifiées.

Avant d'exposer ces résultats, nous précisons ci-après les conditions expérimentales d'adsorption et nous donnons les principales

caractéristiques du signal R.P.E. obtenu.

I.1.4. Conditions expérimentales d'adsorption

Nous rappelons brièvement dans ce paragraphe les différentes conditions d'adsorption des molécules de T.C.N.E. sur la surface de la zéolithe 13X.

a) *Traitement de la zéolithe*

La zéolithe est d'abord broyée puis réduite sous forme de granules de 0,2 à 0,4 mm de diamètre. Une masse déterminée de ces granules est alors soumise à un traitement thermique. Nous présentons au chapitre II les différents traitements thermiques étudiés. Lorsque le traitement thermique est terminé, la zéolithe est transférée dans un tube de réaction. Afin que l'adsorption des molécules de T.C.N.E. ne soit pas gênée par les molécules d'air et que d'autre part l'oxygène n'influe pas de façon incontrôlée sur les centres R.P.E. ainsi créés, l'adsorption doit se faire sous vide. La zéolithe est donc dégazée sous une pression inférieure à 10^{-4} torr pendant 8 heures.

b) *Traitement de la solution contenant l'adsorbat*

Le T.C.N.E. est en solution dans du benzène. Pour les raisons précédentes, cette solution doit aussi être dégazée. La méthode consiste d'abord à réaliser des ampoules en pyrex contenant la solution. On effectue ensuite le dégazage de cette solution au cours de plusieurs séquences comprenant chacune un cycle de refroidissement de la solution avec pompage suivi d'un cycle de réchauffage progressif de celle-ci.

Ces séquences terminées, l'ampoule est scellée sous vide.

c) *Réaction d'adsorption*

Il y a lieu de distinguer deux cas pour les conditions expérimentales d'adsorption suivant que l'étude est faite en R.P.E. ou en absorption diélectrique.

1) Cas de l'étude faite en R.P.E. uniquement

Nous donnons fig. 5 le schéma du tube de réaction utilisé. 500 mg de zéolithe traitée thermiquement sont introduits dans ce tube. L'ampoule contient 75 mg de T.C.N.E. en solution dans 10 cm^3 de benzène. Une étude de concentration et de reproductibilité⁽⁵⁾ a montré que cette quantité de T.C.N.E. était suffisante. L'ampoule est mise en place dans

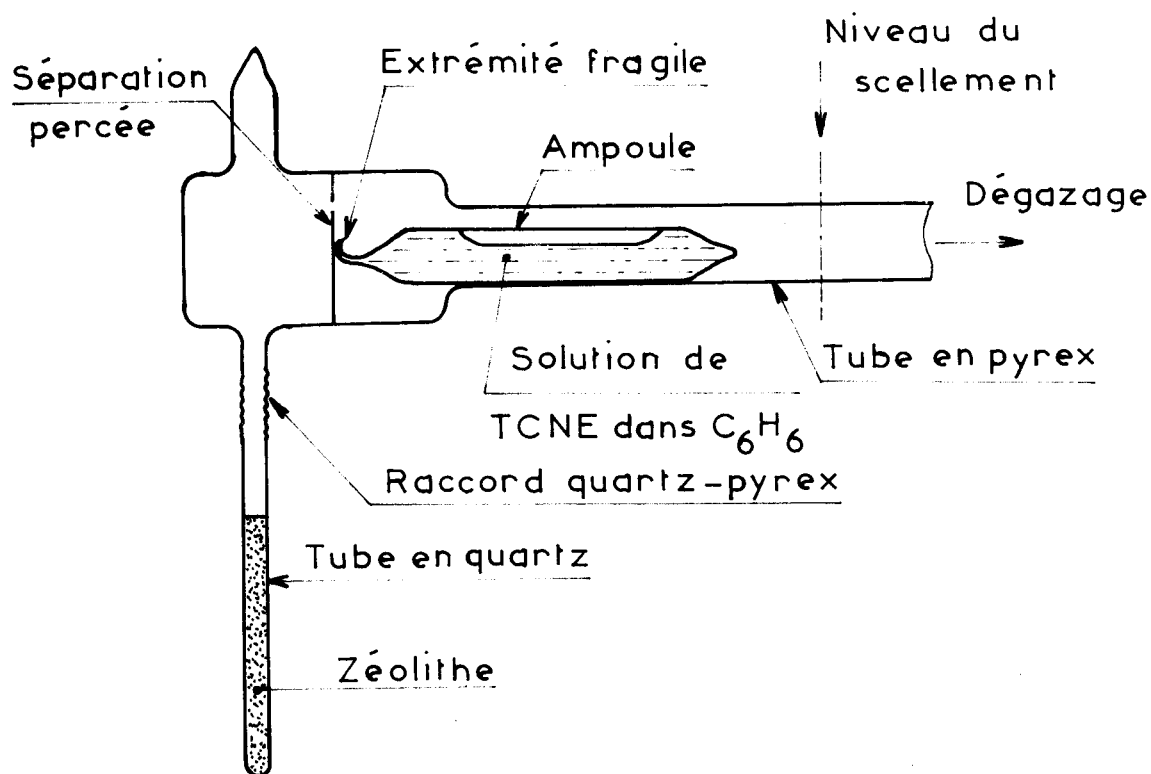


Fig. 5 - Tube de réaction utilisé en R.P.E.

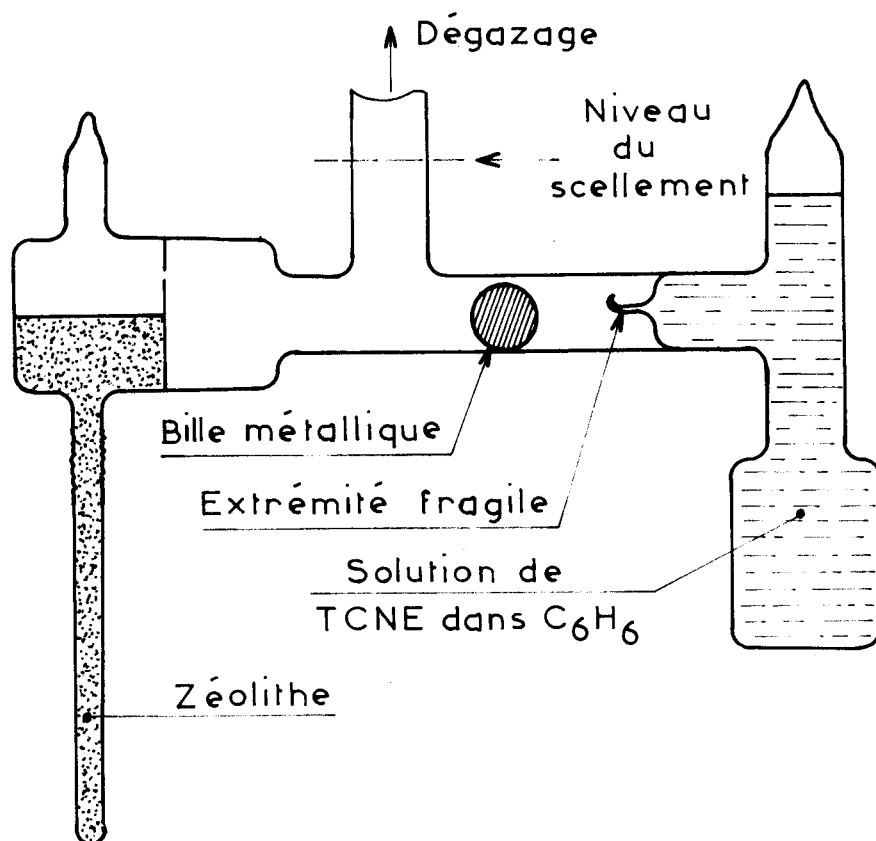


Fig. 6 - Tube de réaction utilisé en R.P.E. et en absorption diélectrique



le tube de réaction et la zéolithe est dégazée. L'opération terminée, le tube est scellé sous vide. Il suffit alors, en secouant l'ensemble, de provoquer la rupture de l'extrémité fragile de l'ampoule pour que la réaction d'adsorption ait lieu.

Signalons que le nombre de centres R.P.E. formés, augmente dans le temps suivant une loi du 1er ordre avec une constante de temps de 1 à 2 jours. Mais il faut au minimum 15 jours pour que la courbe atteigne son palier.

2) Cas de l'étude faite en R.P.E. et en absorption diélectrique

Nous donnons fig. 6 le schéma du tube de réaction utilisé. 10 g de zéolithe traitée thermiquement sont introduits dans ce tube. Il n'est plus possible d'utiliser une ampoule comme précédemment car la solution bien que portée à saturation présente un volume assez important. On utilise alors un vase contenant 1,5 g de T.C.N.E. en solution dans 100 cm³ de benzène. Lorsque le dégazage est terminé, une bille métallique vient casser l'extrémité fragile du vase et la réaction d'adsorption a lieu.

Ce dispositif permet ainsi de suivre par R.P.E. l'évolution du nombre de centres R.P.E. créés dans le temps. Lorsque l'on désire faire l'étude diélectrique, il suffit d'ouvrir le tube de réaction, de faire évacuer la solution excédentaire sous atmosphère d'azote sec. Le produit est alors plongé dans de l'huile au silicone (SI 200, 350 cSt), puis il est introduit dans la cellule de mesure diélectrique.

I.1.5. Caractéristiques des spectres R.P.E.

a) Etude du spectre à puissance hyperfréquence variable

1) Existence d'une saturation hyperfréquence

La puissance hyperfréquence maximum que peut envoyer la source hyperfréquence dans la cavité est de 100 mW. Dans ces conditions, l'échantillon se trouve soumis au champ hyperfréquence maximum et le spectre R.P.E. relevé est très mal résolu comme l'indique la fig. 7.

2) Forme du spectre en l'absence de saturation hyperfréquence

La résolution du spectre s'améliore lorsque l'intensité du champ hyperfréquence diminue. La meilleure résolution est obtenue pour des puissances incidentes inférieures à 1 mW et ne s'améliore plus pour

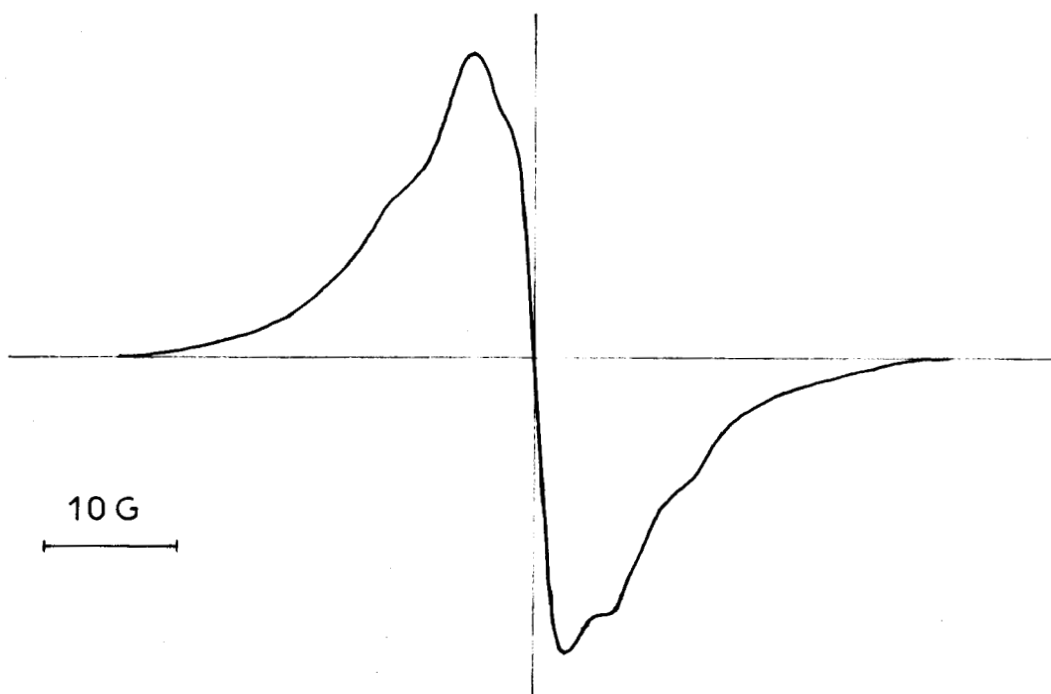


Fig. 7 - Spectre relevé pour une puissance incidente de 100 mW

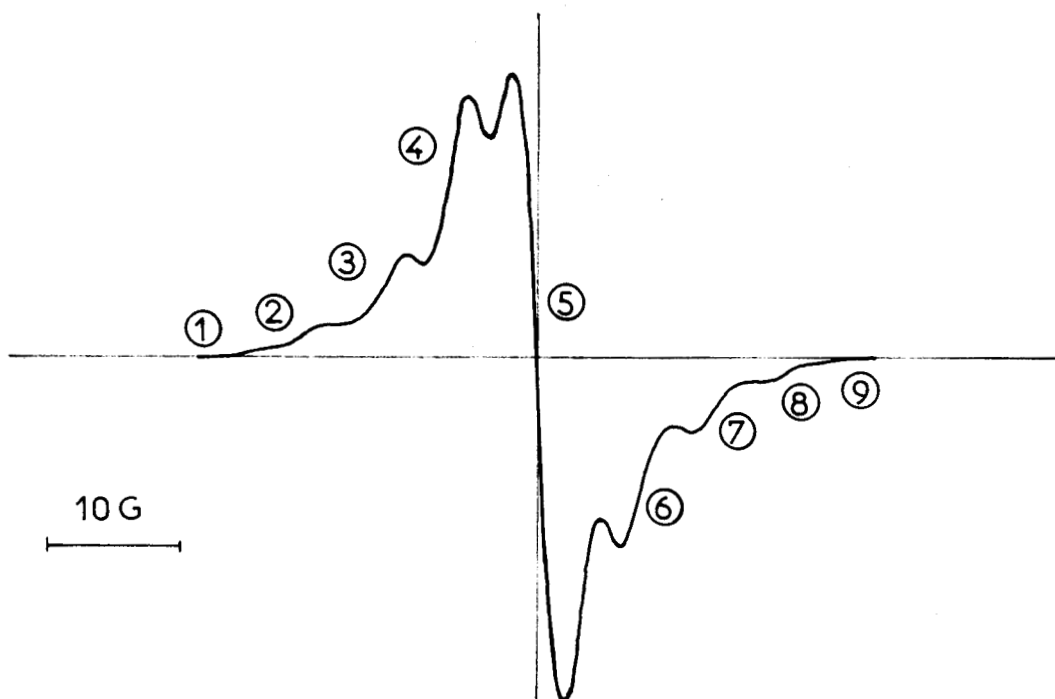


Fig. 8 - Spectre relevé pour une puissance incidente de 0,1 mW



des puissances plus basses. La fig. 8 montre le spectre obtenu avec une puissance incidente de 0,1 mW. On observe sur ce spectre une structure hyperfine que l'on peut considérer comme résultant de la composition de 9 raies élémentaires. Les raies extrêmes 1 et 9 ont une amplitude très faible par rapport à la partie centrale du spectre. Nous mettons en évidence ces dernières sur la fig. 9 en utilisant une amplification 5 fois plus importante. Sur ce dernier enregistrement la partie centrale du spectre se trouve tronquée du fait de l'amplification.

b) Mesure du facteur g
.....

Nous déterminons la valeur de g pour le spectre relevé avec une puissance hyperfréquence de 0,1 mW suivant le procédé schématisé sur la fig. 10. Un échantillon de D.P.P.H. est introduit dans la cavité alors que le tube de quartz contenant la zéolithe à étudier reste en place. On relève dans ces conditions le spectre reproduit sur la fig. 11.

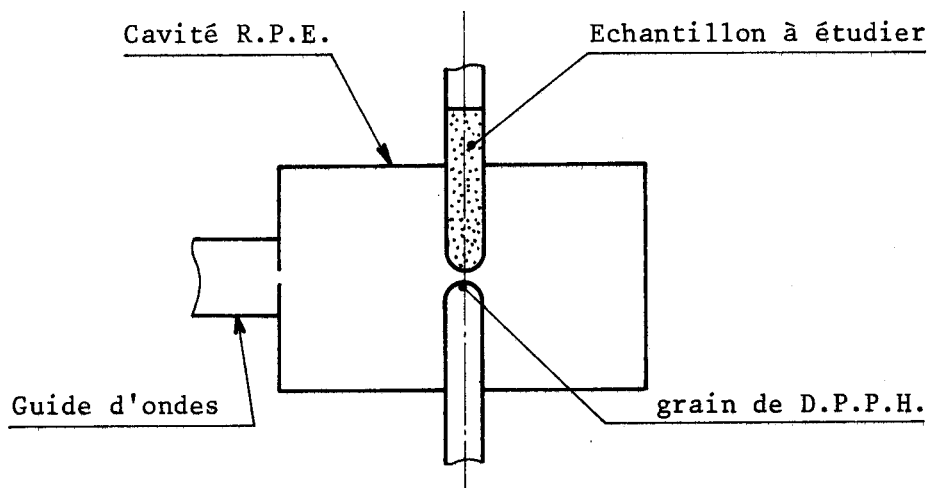


Fig. 10 - Principe de mesure de g

Ce spectre est la somme des spectres de l'échantillon à étudier et du D.P.P.H. Par ailleurs, on effectue séparément l'enregistrement du spectre de l'échantillon de zéolithe et celui du D.P.P.H. L'étude comparative de ces spectres permet d'obtenir l'écart en champ magnétique qui sépare le centre de ces deux spectres. A partir de cette donnée et du facteur g du D.P.P.H. (2,0036) on déduit la valeur de g de l'échantillon :

$$g = 2,0027 \pm 0,0003$$

L'erreur sur la mesure de g est fonction de la précision sur la détermination du facteur g du D.P.P.H. et de la reproductibilité des mesures

avec le spectromètre utilisé.

c) Mesure absolue du nombre de centres paramagnétiques
.....

L'aire sous la courbe d'absorption est proportionnelle au nombre de centres paramagnétiques contenus dans un échantillon. Une détermination précise de ce nombre de centres peut être obtenue lorsque le spectre est relevé en absence de saturation et que sa forme est celle d'une fonction bien connue⁽¹⁰⁾. Notre spectre ayant une forme quelconque, nous préférons utiliser une autre méthode. Nous comparons le spectre, enregistré dans des conditions de puissance moyenne, d'un échantillon traité sous vide à 350°C avec celui d'un échantillon de référence : le "STRONG PITCH VARIAN" qui contient 3.10^{15} spins/cm de hauteur utile. Le nombre exact de centres est relié à l'aire du spectre par une relation qui fait intervenir un facteur de forme⁽¹⁰⁾ difficile à déterminer dans le cas d'une raie quelconque comme celle donnée par nos échantillons. Néanmoins, enregistrés dans ces conditions, les spectres de l'échantillon et de la référence ont une forme assez voisine. La méthode ainsi utilisée donne un ordre de grandeur du nombre de centres R.P.E. Nous savons que le résultat peut être entaché d'une erreur importante, toutefois comme nous le verrons au II.2.5., ce résultat peut être exploité sans ambiguïté. Le spectre du "STRONG" et celui de l'échantillon donnés fig. 12 et 13 sont enregistrés séparément mais dans des conditions rigoureusement identiques : mêmes réglages des paramètres du spectromètre (gain, modulation, etc...). Une double intégration numérique permet d'obtenir l'aire des courbes d'absorption. La partie utile de l'échantillon située dans la cavité R.P.E. contient :

$33,2.10^{15}$ spins, soit $2,7.10^{17}$ spins/g d'échantillon.

d) Comparaison du spectre avec celui de l'ion (T.C.N.E.)⁻
.....
en solution
.....

Le spectre de l'ion (T.C.N.E.)⁻ a déjà été publié par différents auteurs⁽⁵⁾. Nous rappelons fig. 14 le spectre obtenu à partir d'une solution aqueuse de NaOH et de T.C.N.E. dans du benzène. Un échange électronique s'effectue entre les (OH)⁻ et les molécules de T.C.N.E. Les caractéristiques principales de ce spectre sont :

- spectre centré au voisinage de $g = 2$
- structure hyperfine comportant 9 raies également espacées

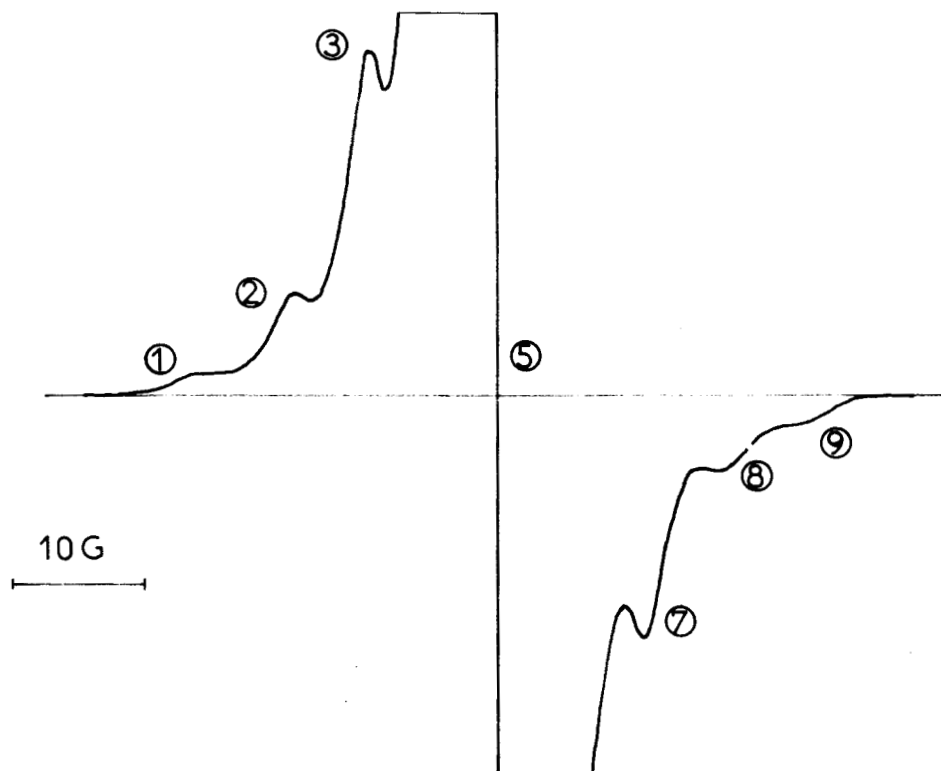


Fig. 9 - Mise en évidence des raies ① et ⑨

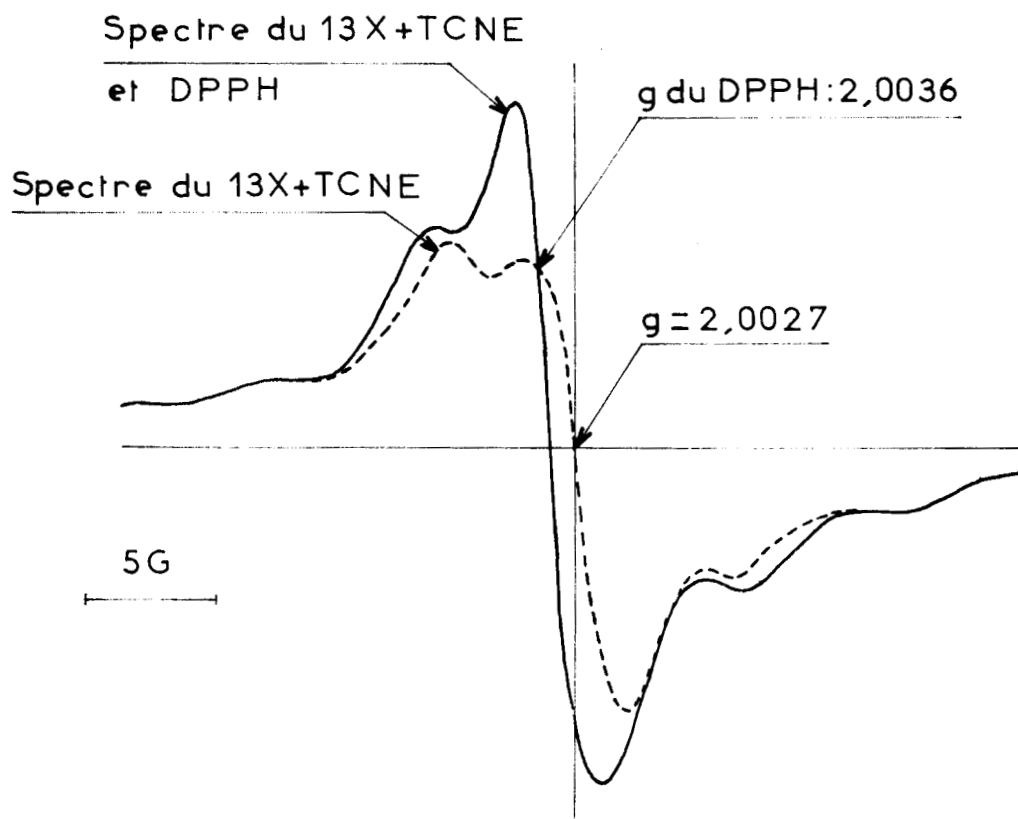


Fig. 11 - Spectres relevés pour la mesure de g



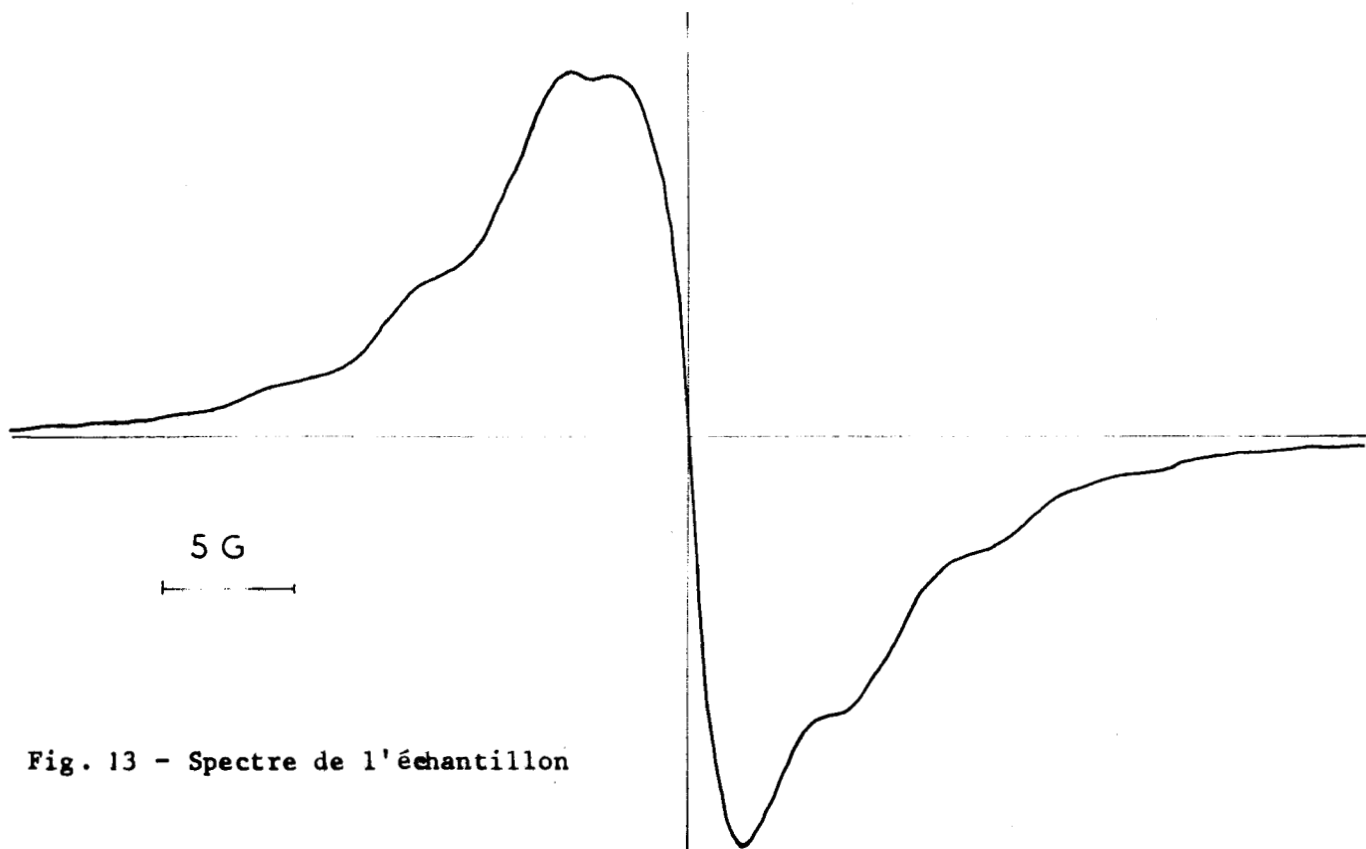


Fig. 13 - Spectre de l'échantillon

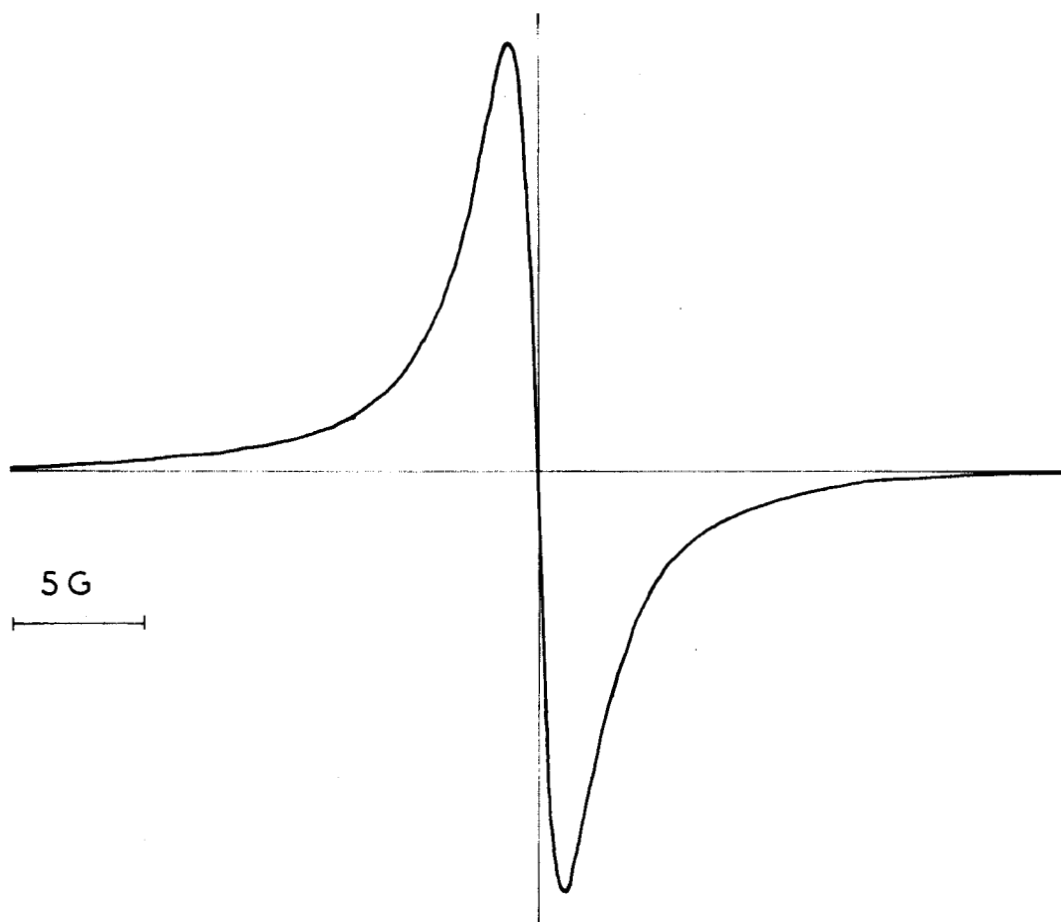


Fig. 12 - Spectre du STONG PITCH VARIAN

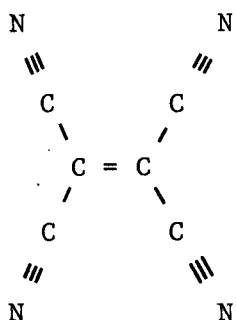


- écart hyperfin : $A = 1,6 \pm 0,1$ Gauss

- amplitude des raies dans le rapport 1 - 4 - 10 - 14 - 17 pour la première partie du spectre.

On observe sur ce spectre une petite dissymétrie qui s'explique par une légère évolution du nombre de centres (T.C.N.E.)⁻ au cours de la mesure⁽⁵⁾.

Le spectre peut être interprété en considérant que l'électron célibataire, situé sur une orbitale π de la molécule de T.C.N.E., est en interaction de façon équivalente avec les 4 noyaux d'azote N^{14} ($I = 1$) de la molécule dont la formule développée est :



Le calcul théorique montre que les amplitudes des raies sont dans les rapports : 1 - 4 - 10 - 16 - 19 - 16 - 10 - 4 - 1, ainsi que nous le verrons dans le chapitre IV.1.1.

Nous remarquons que le spectre donné par l'adsorption de T.C.N.E. sur la zéolithe 13X présente une structure analogue à celui de l'ion T.C.N.E. en solution.

On a vu, en effet, que l'on pouvait considérer le spectre à étudier comme formé de 9 raies élémentaires, donc du même type que celui de l'ion T.C.N.E. en solution. Cependant, la résolution du spectre expérimental n'est pas suffisante pour déterminer l'amplitude de chacune des raies. D'autre part, la valeur approchée de l'écart hyperfin, relevée sur ce spectre : 4,5 Gauss est plus importante que celle mesurée sur le spectre du T.C.N.E. en solution.

L'élargissement et la diminution de résolution observés indiquent des interactions plus profondes dans l'environnement de l'ion adsorbé sur la surface de la zéolithe.

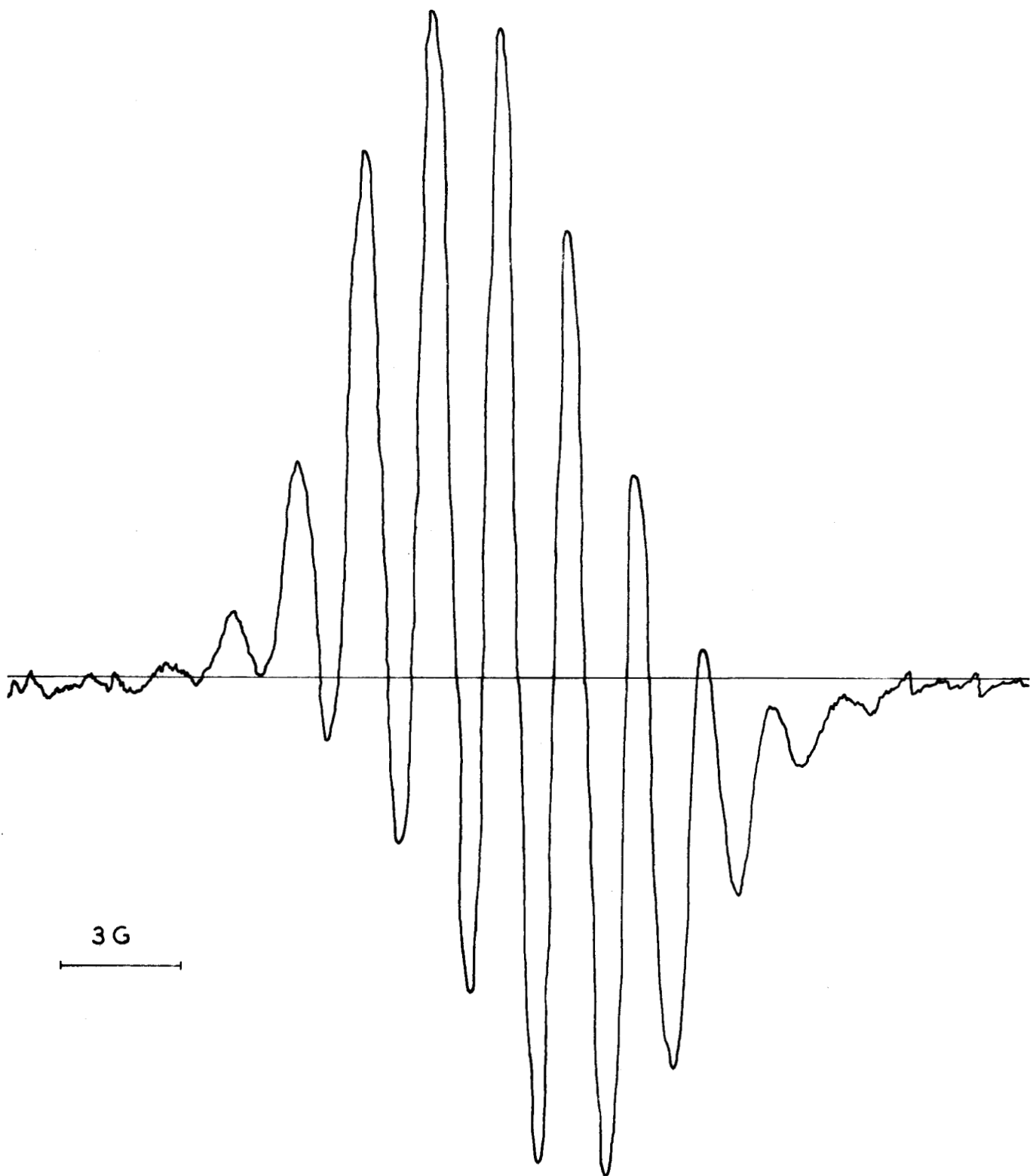


Fig. 14 - Spectre de l'ion $(T.C.N.E.)^-$ en solution



I.2. Propriétés diélectriques de la zéolithe 13X

I.2.1. Rappels sur l'utilisation de la méthode d'absorption diélectrique

La méthode d'absorption diélectrique, développée au Laboratoire depuis plusieurs années a fait l'objet de nombreuses publications. Nous rappelons brièvement ci-dessous en quoi elle consiste, les informations qu'elle apporte dans l'étude des corps poreux et enfin les possibilités de mesure dont dispose le Laboratoire. Une description très détaillée de cette méthode ainsi que de ses applications dans de nombreux domaines, notamment pour l'étude des corps poreux sont donnés dans de nombreux travaux⁽²³⁾⁽²⁾⁽⁸⁾ ...

La méthode d'absorption diélectrique consiste à mesurer les composantes réelle et imaginaire de la permittivité complexe :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon''$$

du matériau étudié.

Dans le cas des diélectriques hétérogènes telles les zéolithes le matériau est constitué de granules que l'on enrobe dans une huile aux silicones. Cette huile, inerte chimiquement et sans pertes diélectriques dans la bande de fréquences considérée, isole la zéolithe du milieu extérieur et diminue la conductivité superficielle⁽²⁾.

Le produit ainsi préparé peut être soumis à l'étude diélectrique dans les meilleures conditions et les informations obtenues sont très variées⁽²⁾.

a) *Informations apportées par la méthode d'absorption diélectrique*

La fig. 15 montre la forme générale d'un spectre $\epsilon'' = f(F)$ pour une zéolithe hydratée.

Sur ce spectre, on distingue plusieurs domaines d'absorption dont chacun est caractérisé par une amplitude, une fréquence critique et une distribution.

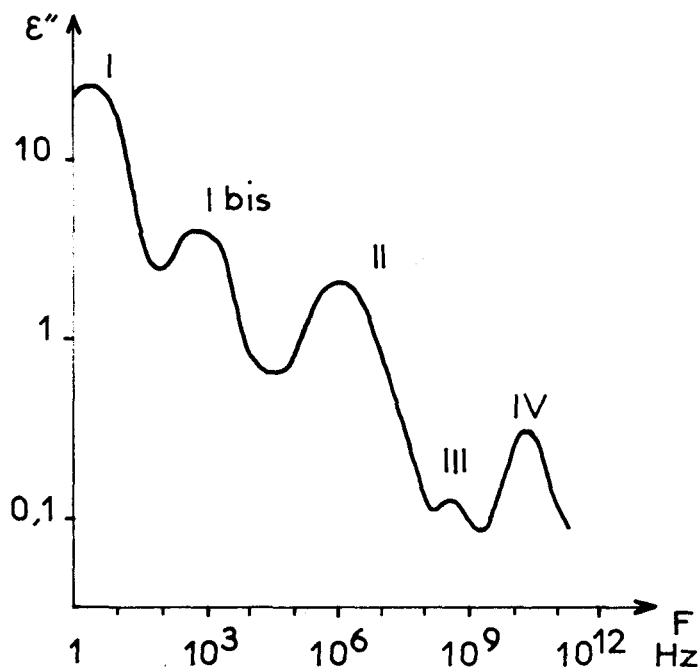


Fig. 15 - Spectre hertzien $\epsilon'' = f(F)$ d'une zéolithe hydratée.

Les caractéristiques de ces domaines sont reliées aux propriétés électriques de la zéolithe :

- 1) Les domaines I et I bis sont liés à des mécanismes du type "polarisation interfaciale" dus aux déplacements de charges à la périphérie des granules ou des cristaux qui composent l'échantillon et ils traduisent ainsi une conductivité superficielle. Leur amplitude est élevée et constante en fonction de l'hydratation et de la température de mesure. Leur fréquence critique varie fortement avec ces paramètres. L'énergie d'activation est importante (supérieure à 0,5 e.V).
- 2) Le domaine II traduit la relaxation des cations dans les cavités. Les caractéristiques de ce domaine sont analogues à celles des domaines I et I bis.
- 3) Les domaines III et IV sont liés à la durée de vie des liaisons labiles et à des orientations de dipôles. Ils ont des amplitudes qui dépendent de l'hydratation et de la température de mesure. Leur fréquence critique dépend peu de ces paramètres. Leur énergie d'activation est inférieure à 0,5 e.V.

Dans l'étude des propriétés diélectriques de la zéolithe, nous examinons plus particulièrement les caractéristiques du domaine II

lié à la relaxation des cations. Ce domaine est en fait la composition de domaines élémentaires en relation avec les différentes populations de cations⁽⁸⁾.

b) Possibilités de mesures en absorption diélectrique
.....

Les mesures en absorption diélectrique sont faites au Laboratoire en utilisant une série de dispositifs adaptés chacun à la mesure de la susceptibilité électrique du produit dans une bande de fréquences bien précise. Ces appareils permettent ainsi l'étude des échantillons diélectriques dans la gamme 1 Hz - 26 GHz.

Ces dispositifs : comparateurs d'admittance, résonateur, ratiomètre, ligne de mesure coaxiale, analyseur de réseau, guides ont déjà été décrits⁽²⁾⁽⁸⁾⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾.

Le relevé des spectres hertziens s'effectue à l'aide de deux échantillons seulement :

- l'un placé dans une cellule coaxiale pour la gamme 1 Hz - 5 GHz
- l'autre dans une cellule guide d'onde pour la gamme 8 - 26 GHz.

Les mesures sont faites à une température régulée comprise dans la gamme - 75°C, + 75°C.

Le domaine II, dans l'étude diélectrique de la zéolithe 13X, s'étend sur une gamme de fréquences toujours inférieures à 1 GHz aussi, pour l'étude projetée, nous utilisons la cellule de type coaxial.

Cette cellule est constituée d'un tronçon de ligne coaxiale d'impédance caractéristique 50 Ω ouvert à une extrémité et délimité à l'autre par une fine rondelle en mica qui en détermine le plan d'entrée. Nous avons réalisé une cellule dont les dimensions sont celles du standard Général Radio ($\phi = 6,2$ et $14,3$ mm). Le plan de cette cellule est donné fig. 16. Cette cellule présente par rapport aux modèles précédents deux avantages principaux :

- 1) Elle nécessite une faible quantité de produit puisque 5 g sont suffisants. Pour être étudiée en R.P.E., nous avons vu que la zéolithe doit subir un traitement physico-chimique. Il est donc intéressant de travailler avec le minimum de produit lorsqu'un même échantillon doit être exploité à la fois en R.P.E. et en absorption diélectrique comme nous le verrons au chapitre III. Par conséquent, une cellule de faibles dimensions est avantageuse.

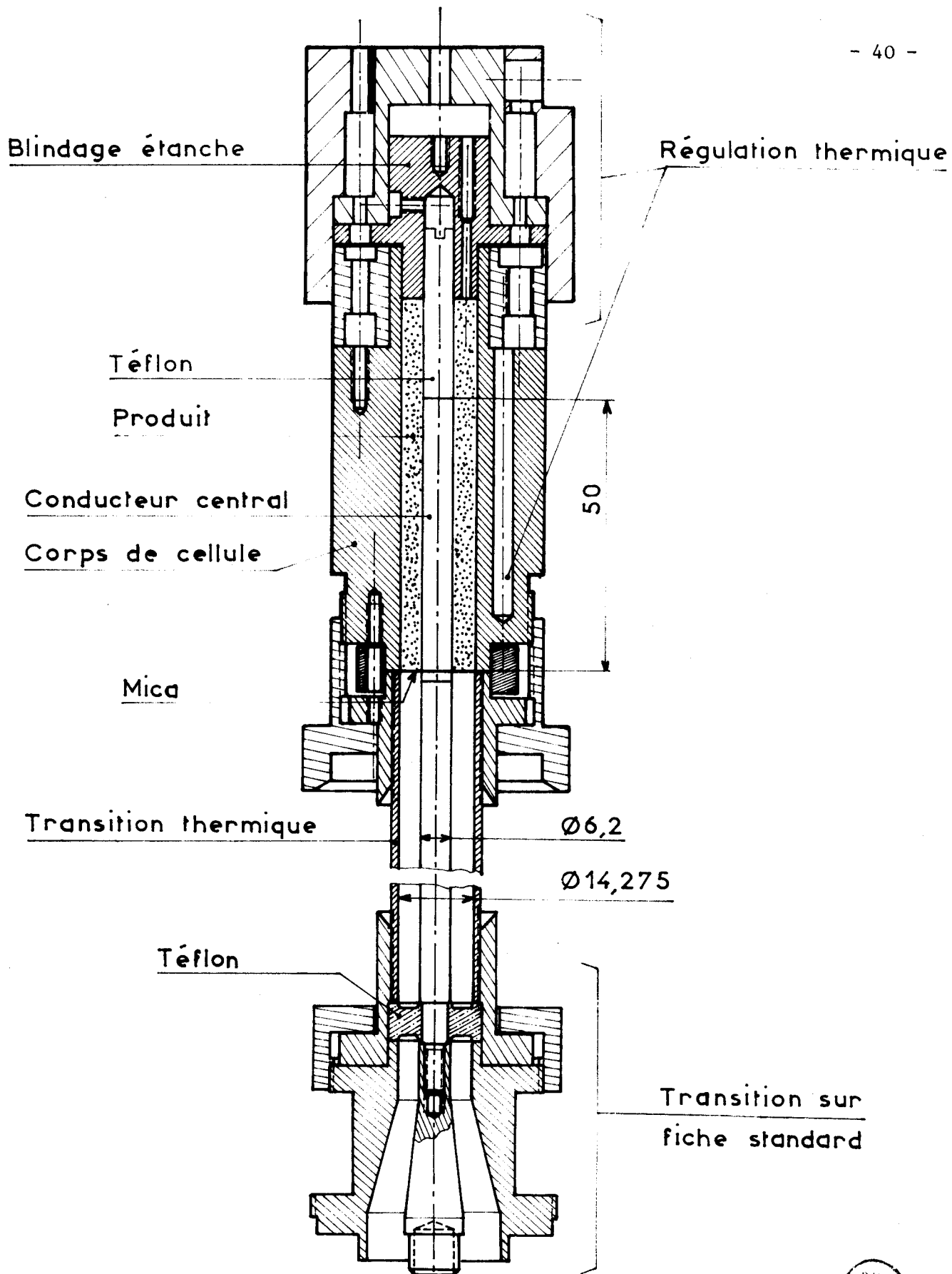


Fig. 16 - Cellule de mesure utilisée en absorption diélectrique



2) Le système de chauffage, les sondes de mesure de température et de régulation sont incorporés à la cellule. Ceci permet une utilisation très souple du dispositif.

I.2.2. Examen du spectre diélectrique

Nous donnons fig. 17 les spectres diélectriques obtenus à partir d'une zéolithe 13X qui a subi uniquement un traitement thermique sous azote à 540°C. Ces spectres sont typiques de ceux que l'on obtient en soumettant la zéolithe à divers traitements thermiques pour des températures de dessiccation comprises entre 100 et 650°C. Ils représentent l'évolution de ϵ'' en fonction de la fréquence pour différentes températures de mesure. On distingue sur ces spectres, vers les basses fréquences, la partie haute fréquence des domaines I et I bis qui traduisent une conductivité superficielle au niveau des granules. Vient ensuite le domaine II de fréquence critique $F_c = 100$ kHz pour la température de mesure égale à + 25°C. Nous avons limité l'étude en fréquence du spectre au domaine II car la zéolithe étant desséchée les domaines III et VI ont des amplitudes faibles et inférieures aux erreurs de mesure.

L'étude de la variation de F_c avec la température de mesure donne l'énergie d'activation de ce domaine. Nous trouvons 0,43 e.V pour le domaine II.

I.2.3. Influence des centres R.P.E. sur le spectre diélectrique

Nous réservons le chapitre III pour l'étude de l'influence des centres R.P.E. créés par adsorption de molécules de T.C.N.E. sur les caractéristiques du domaine II. Nous ferons en particulier cette étude pour des traitements thermiques et des températures de dessiccation différents.

Température de mesure:

----- +50°C

————— +25°C

- - - - - 0°C

..... -50°C

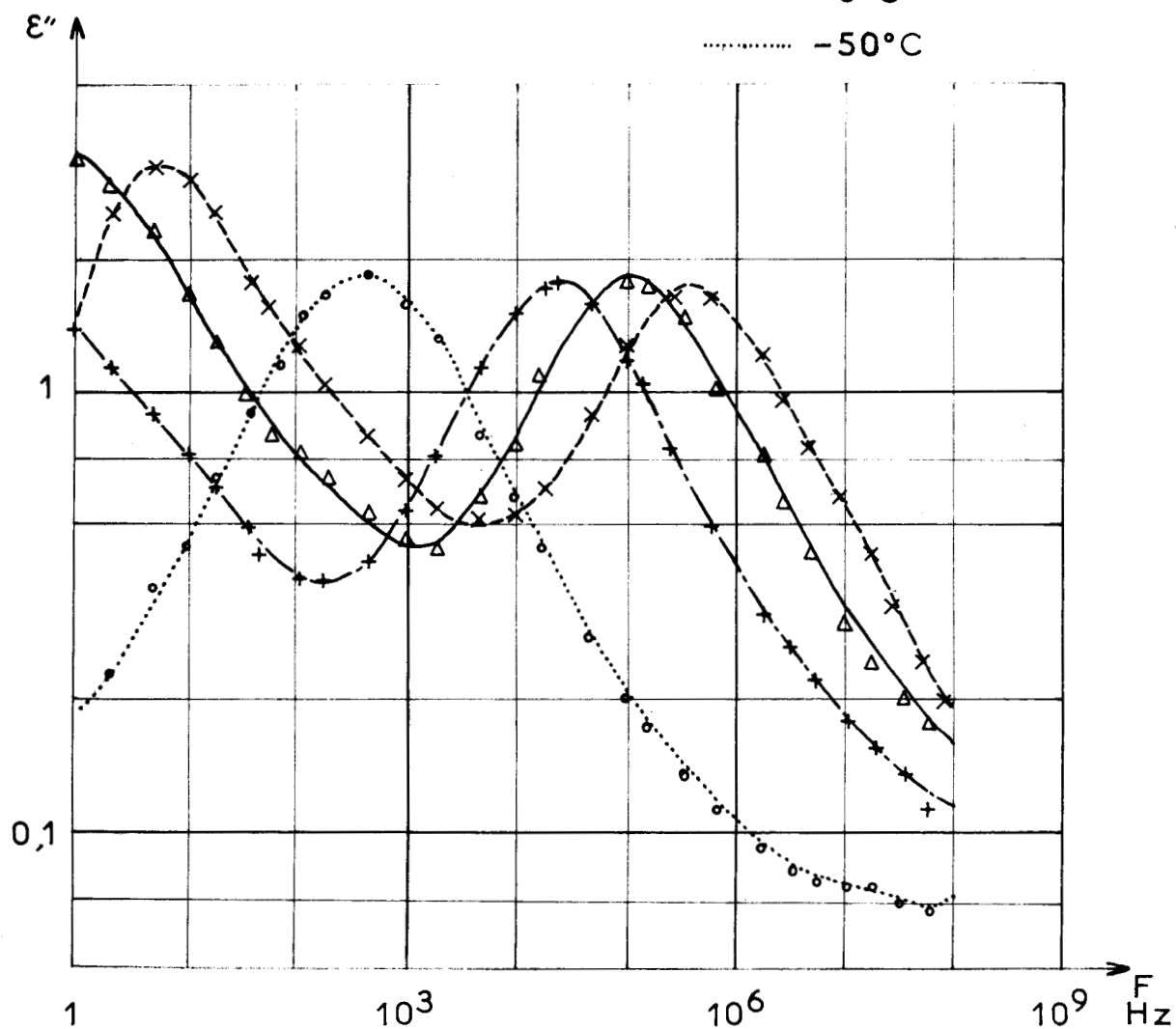


Fig. 17 - Spectres diélectriques de la zéolithe 13X



C H A P I T R E I I

CONTRIBUTION A L'ETUDE PAR R.P.E. ET SPECTROMETRIE DIELECTRIQUE DES ETATS DE SURFACE D'UNE ZEOLITHE 13X ACTIVEE PAR DIFFERENTS TRAITEMENTS THERMIQUES ET ANALYSE SYSTEMATIQUE DES CARACTERISTIQUES DU SIGNAL R.P.E.

Sommaire :

- II.1. Etude par R.P.E. et spectrométrie diélectrique des états de surface d'une zéolithe 13X activée par différents traitements thermiques.
- II.2. Analyse systématique des caractéristiques du signal R.P.E. pour différentes conditions d'adsorption et de mesure.

Dans ce chapitre, nous présentons quelques uns des nombreux résultats expérimentaux obtenus en R.P.E. et en absorption diélectrique à partir de la zéolithe 13X. Ces résultats se groupent en deux catégories.

- Dans une première partie, nous présentons les résultats obtenus sur de nombreux échantillons de zéolithe 13X ayant subi des traitements thermiques variables. Le contrôle de l'influence de ces traitements thermiques sur la surface s'effectue par les deux méthodes de mesure : la R.P.E. pour les propriétés magnétiques et l'absorption diélectrique pour les propriétés diélectriques. Pour cela, nous étudions de façon parallèle deux fractions d'un même échantillon de zéolithe qui a subi le traitement thermique considéré. L'une des fractions sert directement au relevé du spectre diélectrique, l'autre subit une adsorption standard de T.C.N.E. pour la mesure en R.P.E.
- Dans une deuxième partie, nous étudions pour une zéolithe qui a subi un traitement thermique déterminé les caractéristiques du signal R.P.E. obtenu lorsque les conditions d'adsorption, de mesure et de nature de surface du produit sont modifiées.

Rappelons que l'étude systématique a demandé l'élaboration de très nombreux échantillons et le relevé de plusieurs centaines de spectres en R.P.E. et en absorption diélectrique. D'autre part, les temps de réaction, de l'ordre de plusieurs jours, sont tels que l'étude d'un échantillon qui fournit un point de mesure, est longue. Aussi nous ne donnons ici que quelques spectres caractéristiques parmi les nombreux relevés et nous ne signalons que les résultats les plus importants.

II.1.1. Classement des traitements de surface retenus

a) *Généralités*

Une étude bibliographique et un examen critique de nos premiers résultats expérimentaux, nous ont amenés à considérer plus en détail l'influence de diverses conditions de traitement de surface.

- Gallezot et Imelik signalent la difficulté de mettre au point un traitement thermique de déshydratation des zéolithes de type Y partiellement décationnisées. Des défauts de réseau apparaissent lors d'un traitement thermique sous vide. Ces auteurs font subir à la zéolithe un prétraitement à 400°C sous atmosphère d'oxygène. Ceci a pour effet d'éliminer les molécules organiques adsorbées par

la zéolithe en les brûlant dans le but d'éviter la formation des défauts. Toutefois, cette méthode ne permet pas d'éliminer totalement ces défauts⁽²⁶⁾.

- D'autre part, plusieurs auteurs⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾ soulignent l'important du rôle de l'oxygène dans la formation de radicaux positifs adsorbés sur la surface de zéolithe X, Y, Z.
- Enfin, la plupart des auteurs utilisent souvent des traitements thermiques différents effectués dans des conditions très variées. Le but de ces traitements n'est pas toujours indiqué clairement dans la bibliographie consultée.
- Des difficultés de cet ordre ont été rencontrées au Laboratoire lors d'une précédente étude sur l'évolution du paramagnétisme en fonction de la température de dessiccation pour une zéolithe 13X ayant adsorbé du T.C.N.E. On observe une dispersion de l'ordre de 15 % dans la reproductibilité des résultats obtenus dans le cas d'une dessiccation sous courant d'azote sec⁽⁵⁾.

De façon générale, les paramètres qui interviennent dans ces traitements sont :

- La pression et la nature du gaz sous lequel est desséché le produit.
- Le nombre et le type de traitements thermiques successifs.
- La durée de ces traitements.

*b) Etude du rôle de différents paramètres intervenant dans
.....
le traitement thermique
.....*

Nous avons étudié en R.P.E. et en absorption diélectrique l'influence des conditions de dessiccation suivantes :

1) Dessiccation sous une atmosphère neutre d'azote

La zéolithe est desséchée sous courant d'azote sec pendant une durée standard de 8 heures ou de 15 heures.

2) Dessiccation sous vide

La zéolithe est desséchée pendant 8 heures sous une pression inférieure à 10^{-4} torr.

3) Influence d'un prétraitement à l'oxygène

Il s'agit d'étudier le rôle d'un prétraitement à l'oxygène de la zéolithe pendant une durée de 8 heures ou de 15 heures. Ce prétraitement est suivi d'un des deux traitements 1) ou 2) signalés plus haut.

Pour étudier l'influence de ces paramètres, nous avons préparé différents échantillons qui sont indiqués dans le tableau I.

Un traitement thermique est présenté à chaque ligne de ce tableau. Les deux premières colonnes donnent les conditions du prétraitement à l'oxygène s'il a lieu. Les deux colonnes suivantes donnent le type et les caractéristiques du traitement thermique. La dernière colonne est réservée à la désignation de l'échantillon préparé suivant le traitement considéré.

Six traitements de surface ont donc été étudiés.

- Les trois premiers traitements thermiques du tableau, c'est-à-dire ceux qui correspondent aux échantillons désignés par : " N_2 seul", "Vide seul", " $O_2 - N_2$ " ont été faits pour des températures de dessiccation comprises entre 300 et 650°C.
- Les trois derniers du tableau, c'est-à-dire : " $O_2 - N_2$ ", " $O_2 - Vide$ ", " $O_2 - Vide - N_2$ " ont été faits pour une seule température de dessiccation : TD = 400°C.

L'influence des paramètres étudiés apparaît de façon bien plus sensible sur les résultats R.P.E. que sur ceux de l'absorption diélectrique comme nous le verrons ci-après. C'est pourquoi, nous donnons une plus large place à la description des résultats fournis par la R.P.E.

Il est à remarquer que l'étude entreprise présente l'inconvénient d'être liée à une expérimentation longue. Le tracé d'une courbe donnant le nombre de centres R.P.E. en fonction de la température de dessiccation demande au minimum 15 points de mesure. Rappelons qu'un point de mesure est obtenu à partir d'un échantillon préparé suivant le traitement thermique envisagé à une température de dessiccation déterminée. D'autre part, le temps de réaction est de l'ordre de 15 jours ce qui augmente encore la durée des mesures. On rencontre des difficultés analogues pour les mesures diélectriques.

Nous donnons dans ce qui suit les résultats obtenus en R.P.E. et en absorption diélectrique.

Traitement thermique				Dénomination de l'échantillon	
Prétraitement		Traitement			
Nature	Durée	Nature	Durée		
Aucun		sous azote à TD	8 H	"N ₂ seul"	échantillons faits à des TD différents
		sous vide à TD	8 H	"Vide seul"	
Sous O ₂ à TD - 10°C	8 H	Sous azote à TD	15 H	"O ₂ - N ₂ "	échantillons faits à TD = 400°C uniquement
Sous O ₂ à 300°C	8 H	sous azote à TD = 400°C	15 H	"O ₂ - N ₂ "	
	15 H	sous vide à TD = 400°C	8 H	"O ₂ - Vide"	
Sous O ₂ à 300°C puis sous vide à + 25°C	6 H 3 H	sous azote à TD = 400°C	15 H	"O ₂ - Vide - N ₂ "	

TABLEAU I - Différents procédés de traitements de surface.

II.1.2. Résultats expérimentaux obtenus en R.P.E.

Nous avons étudié en R.P.E. la variation du nombre de centres R.P.E. créés en fonction de la température de dessiccation.

En effet, la forme du signal R.P.E. reste identique quels que soient le traitement thermique et la température de ce traitement, seule son amplitude varie.



Avant de donner les résultats, nous précisons les conditions expérimentales.

a) *Conditions de préparation des échantillons*
.....

1) Chauffage des échantillons

Le chauffage de l'échantillon a lieu dans un four ADAMEL dont la température est réglée à mieux que 5°C. Cet échantillon est placé dans un tube de calcination en quartz qui peut être suivant le cas le tube de réaction R.P.E. lui-même. La montée en température est lente. Il faut 1 H 30 pour amener l'ensemble à 600°C à partir de la température ambiante. Le refroidissement est plus rapide. Il se fait au contact de l'air ambiant, le tube de calcination étant sorti du four et la zéolithe restant au contact de l'atmosphère choisie pour le traitement thermique.

2) Manipulations des échantillons de zéolithe 13X

- Lorsque le chauffage a lieu sous atmosphère d'oxygène ou d'azote, l'échantillon est placé dans un tube de calcination différent du tube de réaction R.P.E. L'opération du traitement thermique terminée, le produit est transféré sous atmosphère d'azote dans le tube R.P.E., pour y être dégazé avant la réaction d'adsorption du T.C.N.E. Nous réduisons au minimum les manipulations du produit afin d'avoir des conditions de dessiccation reproductibles.
- Lorsque le traitement thermique se fait sous vide uniquement, cette opération s'effectue dans le tube R.P.E. et le dégazage de la zéolithe se fait donc au cours de la dessiccation. Dans ce cas, il n'y a aucun transfert de la zéolithe et les manipulations sont réduites au minimum.

3) Adsorption du T.C.N.E.

Lorsque le traitement thermique est terminé, la zéolithe est dégazée. Ensuite, on effectue la réaction d'adsorption en cassant l'ampoule qui contient la solution de T.C.N.E. comme nous l'avons indiqué au I.1.4.c.

b) *Evolution du paramagnétisme en fonction de la température de dessiccation*
.....
.....

Nous donnons fig. 18 les courbes : nombre de centres R.P.E. = f (TD) pour les trois premiers traitements thermiques du

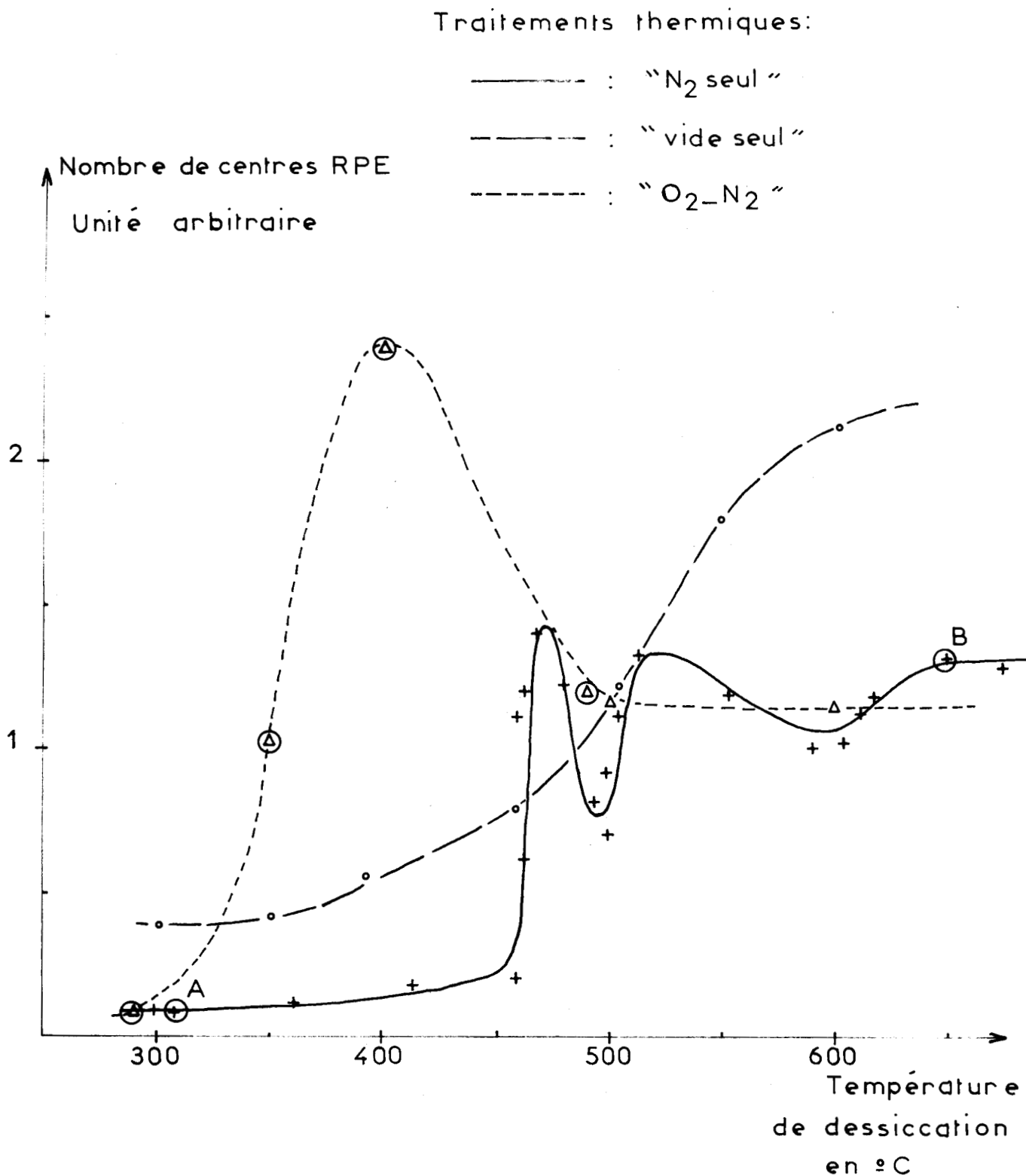


Fig. 18 - Evolution du nombre de centres R.P.E. créés avec la température de dessiccation pour différents traitements thermiques.



tableau I, c'est-à-dire pour les échantillons : "N₂ seul", "Vide seul" et "O₂ - N₂". Le nombre de centres R.P.E. porté en ordonnées est exprimé en unité arbitraire mais l'échelle est commune pour les trois courbes. Pour plus de clarté, nous n'avons pas reporté tous les points expérimentaux sur les courbes.

1) Echantillon "N₂ seul"

Cette courbe a été publiée dans un travail précédent⁽⁵⁾. Nous avons précisé son profil en utilisant le même lot de zéolithe. On distingue plusieurs zones :

- Pour des températures de dessiccation inférieures à 460°C :

Le paramagnétisme est minimum et correspond à un petit nombre de centres R.P.E. créés.

- Pour des températures de dessiccation comprises entre 460 et 500°C :

Le paramagnétisme varie fortement. Il apparaît un maximum très accusé à 475°C. Puis le paramagnétisme décroît et présente un minimum vers 500°C.

- Pour des températures de dessiccation supérieures à 500°C :

Le paramagnétisme varie peu. Sa valeur reste importante avec une légère diminution vers 600°C.

Rappelons que dans ce cas, la reproductibilité des mesures est médiocre. La dispersion des points expérimentaux est de l'ordre de 15 %.

2) Echantillon "Vide seul"

La courbe obtenue est continuellement croissante. C'est entre 500 et 600°C que le paramagnétisme augmente le plus fortement. A 650°C, le nombre de centres R.P.E. créés est environ le double de celui correspondant à la même température de dessiccation pour l'échantillon "N₂ seul".

La reproductibilité des mesures est bien meilleure pour ce type de traitement thermique. La dispersion des résultats expérimentaux est de 1 à 2 %.

Au I.1.5.c, nous avons mesuré le nombre de centres R.P.E. formés à la surface de la zéolithe pour ce traitement thermique et pour une température de dessiccation égale à 350°C.

Soit : $2,7 \cdot 10^{17}$ spins/g d'échantillon.

Comme l'indique la fig. 18, pour les échantillons de zéolithe traités sous vide, le paramagnétisme mesuré est maximum pour les températures de dessiccation supérieures à 600°C. Il est alors environ 5 fois plus important que celui de l'échantillon considéré ci-dessus (TD = 350°C). Ce qui correspond à :

14.10^{17} spins/g d'échantillon.

3) Echantillon "O₂ - N₂"

La courbe indique un paramagnétisme très important pour une température de dessiccation de 400°C. Il croît entre 300 et 400°C puis diminue entre 400 et 500°C. Il se stabilise ensuite pour atteindre le palier de la courbe correspondant à l'échantillon "N₂ seul".

La reproductibilité des résultats de mesure est de l'ordre de 10 %.

4) Echantillons faits à une seule température de dessiccation : TD = 400°C

Ce sont les trois derniers traitements thermiques indiqués dans le tableau I. Nous donnons simplement le nombre de centres R.P.E. obtenus avec les mêmes unités que précédemment.

- Echantillon "O₂ - N₂"

L'amplitude obtenue est nettement plus faible que celle de la courbe "O₂ - N₂" qui correspond à un échantillon ayant subi un prétraitement effectué à TD = 10°C.

- Echantillon "O₂ - Vide"

L'amplitude obtenue est comprise entre celles des courbes "O₂ - N₂" et "Vide seul".

- Echantillon "O₂ - Vide - N₂"

Ce traitement a pour but d'éliminer toute trace d'oxygène dans le produit avant le traitement thermique sous azote. La zéolithe subit donc un prétraitement sous oxygène à 300°C puis, est dégazée à température ambiante. On réalise ensuite le traitement thermique standard sous azote. L'amplitude obtenue est voisine de celle de la courbe "Vide seul".

5) Remarque

Ces résultats diffèrent encore suivant le lot de zéolithe de même type fourni par le constructeur.

c) *Etude d'un cycle thermique*
.....

Nous étudions l'influence d'un cycle thermique sur la nature des états de surface et sur le caractère de reproductibilité et de réversibilité des échantillons de zéolithe.

Ce cycle est effectué de la manière suivante :

- 1) Un échantillon ① de zéolithe est desséché à une température TD_1
- 2) Un autre échantillon ② de zéolithe est desséché à une température différente TD_2
- 3) L'échantillon ② est ensuite hydraté à saturation
- 4) Il est redesséché à la température TD_1

Les résultats obtenus en R.P.E. dépendent de la valeur de la température de dessiccation TD choisie. Il est intéressant de choisir un mode de traitement thermique et des températures TD_1 et TD_2 pour lesquelles le paramagnétisme a une valeur très différente. Dans ces conditions, nous dirons qu'il y a "réversibilité" des états de la surface de la zéolithe 13X si, après le cycle thermique ainsi effectué les résultats en 4) sont comparables aux résultats trouvés en 1).

Après de nombreux essais, nous avons choisi un traitement thermique sous azote et des températures :

$$TD_1 = 320^\circ\text{C}$$

$$TD_2 = 650^\circ\text{C}$$

Nous donnons sur la fig. 18 les points R.P.E. A et B correspondant aux échantillons ① et ② .

La zéolithe de l'échantillon ② hydratée à 20 %, redesséchée à $TD_1 = 320^\circ\text{C}$, adsorbe la solution de T.C.N.E. L'expérience montre que l'amplitude du signal R.P.E. obtenu est comparable à celle du point A pour l'échantillon ① .

Nous n'observons pas de phénomènes d'hystérésis, ce qui est très important pour valider l'ensemble des résultats précédents.

d) Conclusions
.....

Deux conclusions apparaissent au terme de cette étude faite par R.P.E.

- 1) Dans tous les cas la forme du spectre reste identique.
- 2) L'activité de la zéolithe est très sensible au type de traitement thermique. D'autre part, l'oxygène fixé sur la surface avant la réaction d'adsorption a une très forte influence sur le nombre de centres R.P.E. créés.

II.1.3. Résultats expérimentaux obtenus en absorption diélectrique

Nous relevons les spectres diélectriques pour des échantillons de zéolithe 13X qui ont subi les traitements thermiques décrits ci-dessus. Comme nous l'avons indiqué au I.4.1., nous étudions plus particulièrement les caractéristiques du domaine II.

a) Conditions expérimentales
.....

La zéolithe placée dans un tube de calcination est soumise aux différents traitements thermiques. Lorsque le traitement est terminé, le produit est plongé dans une huile aux silicones SI 200. Pour cette étude, la zéolithe n'adsorbe pas de T.C.N.E.

b) Caractéristiques du domaine II
.....

Sur la fig. 19, nous avons porté les spectres diélectriques correspondant à trois températures de dessiccation différentes : 320°C, 650°C, 700°C. Ces spectres représentent l'évolution du domaine II avec la température de dessiccation comme paramètre. Afin de ne pas surcharger la figure, nous n'avons pas tracé les nombreux spectres relevés pour des températures de dessiccation allant de 100 à 700°C. Ces courbes montrent que les différents types de traitements thermiques n'apportent que très peu de modifications dans les caractéristiques de ce domaine. D'une manière générale, lorsque la température de dessiccation varie de 100 à 650°C nous retrouvons pour le domaine II les caractéristiques suivantes :

- une amplitude constante,
- une fréquence critique qui passe progressivement de 300 à 50 kHz.

Cette évolution de la fréquence critique traduit un départ d'eau de la zéolithe⁽²⁾.

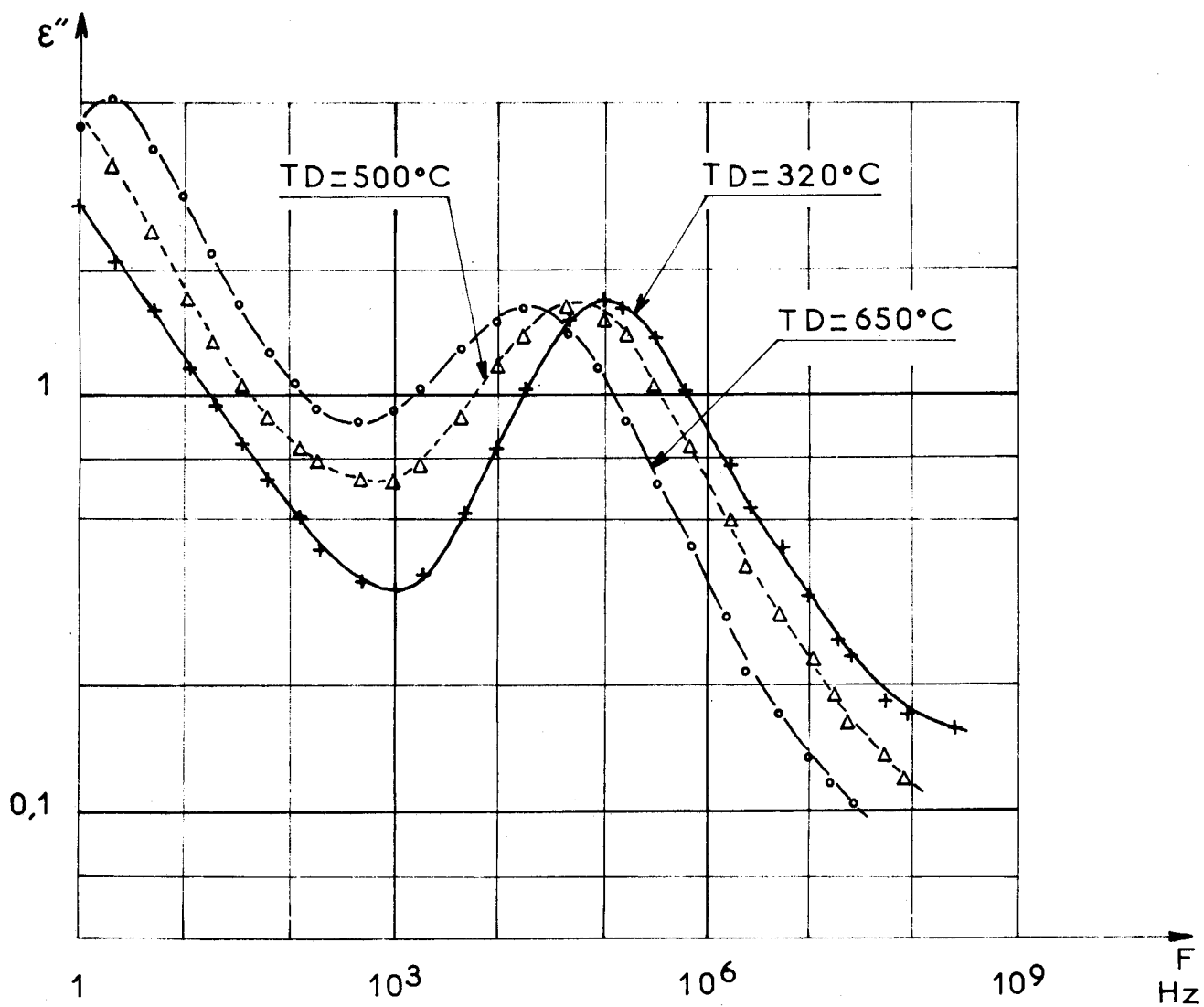


Fig. 19 - Spectres diélectriques de la zéolithe 13X



c) Etude d'un cycle thermique
.....

Nous réalisons un cycle thermique de façon parallèle à celui étudié en R.P.E. au II.1.2.c.

Nous choisissons le même traitement sous azote et les températures de dessiccation :

$$TD_1 = 320^{\circ}\text{C}$$

$$TD_2 = 650^{\circ}\text{C}$$

Nous portons sur la fig. 19 les spectres correspondants.

L'échantillon desséché à $TD_2 = 650^{\circ}\text{C}$ puis hydraté à 20 % est redesséché à $TD_1 = 320^{\circ}\text{C}$. Le spectre diélectrique de ce produit correspond bien au spectre d'une zéolithe initialement desséchée à 320°C qui n'a pas subi de cycle thermique.

Il y a donc bien réversibilité des états de surface.

d) Conclusion
.....

Les différents types de traitements thermiques ne modifient pas sensiblement les caractéristiques du domaine II dans le spectre diélectrique de la zéolithe 13X.

II.1.4. Conclusions

Cette étude sur les traitements de surface conduit aux conclusions suivantes :

- 1) Chaque type de traitement thermique active la surface de la zéolithe 13X de façon différente. Cette activité est mise en évidence de façon très sensible par la R.P.E. Par contre, elle ne modifie pas notablement la relaxation des cations comme l'indiquent les résultats en absorption diélectrique.
- 2) Chaque traitement thermique, active de façon particulière la surface. Selon le type de phénomène que l'on souhaite mettre en évidence, il faut donc choisir un traitement thermique approprié.

D'autre part, pour obtenir des résultats expérimentaux reproductibles, les différentes conditions du traitement thermique choisi doivent être répétées fidèlement pour chaque température de dessiccation.

3) Le spectre d'absorption diélectrique ne met pas en évidence les phénomènes de surface qui sont responsables de la R.P.E. (pour la zéolithe qui a adsorbé du T.C.N.E.).

Des corrélations directes entre les résultats des méthodes de mesure en R.P.E. et en absorption diélectrique ne sont pas apparentes à partir des résultats expérimentaux obtenus pour des échantillons ayant subi des traitements thermiques différents.

II.2. Analyse des caractéristiques du signal R.P.E. pour différentes conditions d'adsorption et de mesure.

Les résultats expérimentaux précédents montrent que, pour une température de dessiccation donnée, les modalités des traitements thermiques influent uniquement sur le nombre de centres paramagnétiques formés. Nous analysons dans ce qui suit l'influence des paramètres autres que la température de dessiccation.

Les caractéristiques du signal R.P.E. correspondant au T.C.N.E. adsorbé sur une zéolithe 13X dépendent de nombreux paramètres. Nous donnons ci-dessous la liste de ceux dont le rôle a été étudié.

- Le temps de réaction
- Les caractéristiques de la solution de T.C.N.E.
- Les conditions de mesure
- La nature de la surface de la zéolithe.

II.2.1. Influence du temps de réaction

Nous donnons fig. 20 l'évolution dans le temps du paramagnétisme mesuré pour l'échantillon desséché sous vide à 350°C. On observe dès l'instant de la mise en contact sous vide de la zéolithe avec la solution de T.C.N.E. qu'un paramagnétisme apparaît. On remarque que le nombre de centres R.P.E. croît ensuite jusqu'à atteindre un palier au bout de 8 jours environ. Durant cette évolution, la forme du spectre ne change pas, seule son amplitude augmente. Nous avons déterminé la constante de vitesse de la réaction d'adsorption en traçant sur la fig. 21 $\log (y_M - y)$ en fonction du temps. y représente la valeur du paramagnétisme à un instant donné au cours de l'évolution et y_M sa valeur maximum. La courbe obtenue est linéaire, ce qui indique que la réaction

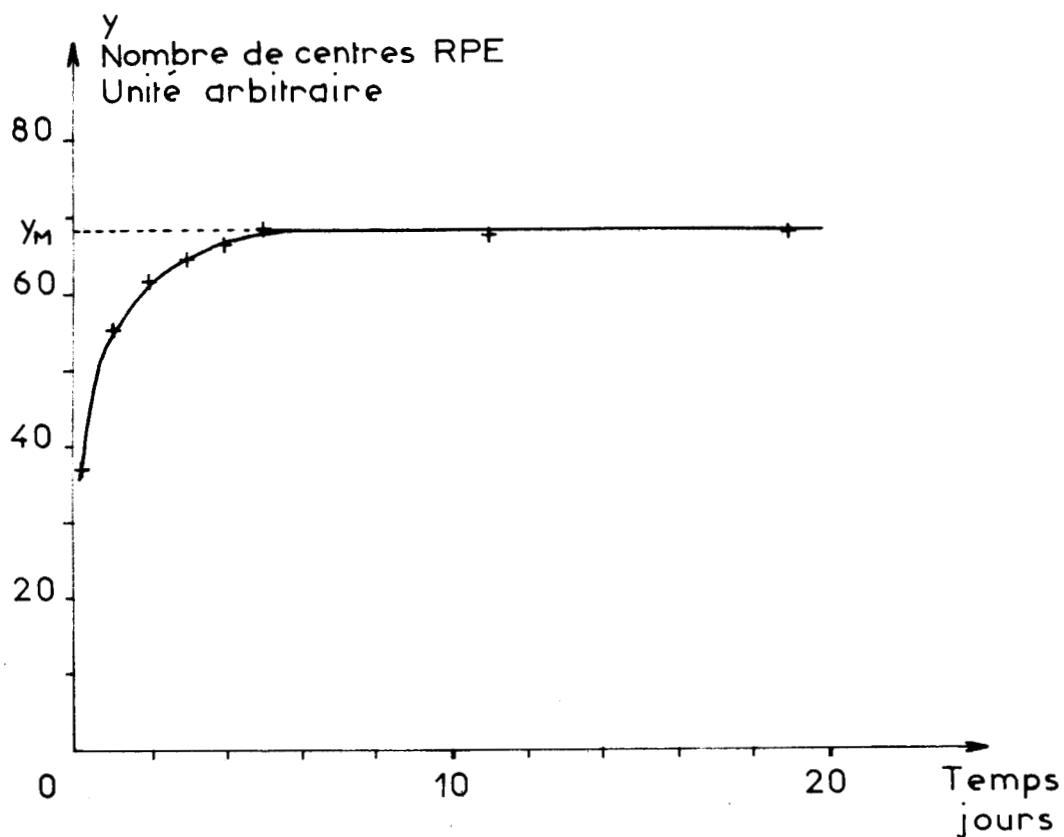


Fig. 20 - Evolution du nombre de centres R.P.E. avec le temps

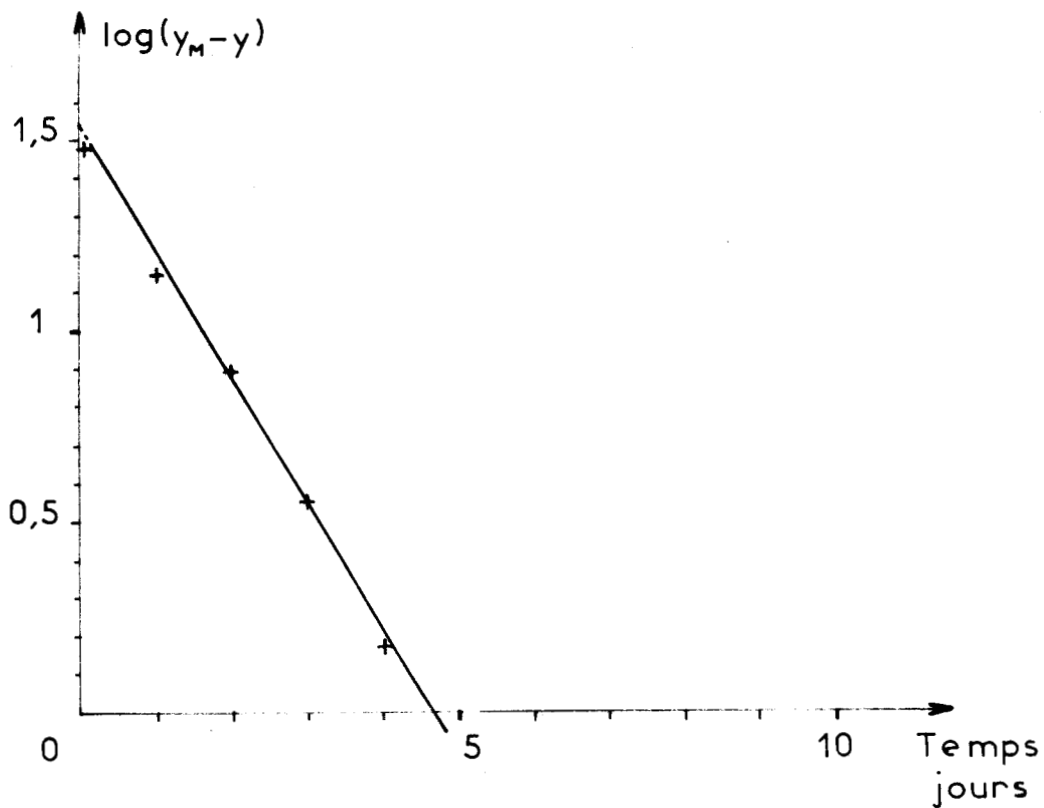


Fig. 21 - Evolution du nombre de centres R.P.E. avec le temps

est du premier ordre. En extrapolant les résultats jusqu'à $t = 0$, on trouve que 50 % des centres R.P.E. sont créés dès le début de la réaction. D'autre part, la pente de cette droite est proportionnelle à la constante de vitesse : cette dernière vaut $0,033 \text{ heures}^{-1}$.

En conclusion, la formation des centres R.P.E. s'effectue suivant une réaction du premier ordre. La constante de temps de cette loi de forme exponentielle est d'environ 32 heures.

Remarque :

Une étude analogue effectuée au Laboratoire sur une zéolithe de type Y montre que la réaction d'adsorption du T.C.N.E. sur la surface de cette zéolithe est aussi du premier ordre. L'énergie d'activation mesurée est de $13,8 \text{ kcal/mole}^{(29)}$.

II.2.2. Influence des caractéristiques de la solution de T.C.N.E.

a) *Influence de la concentration en T.C.N.E.*
.....

L'étude de la variation de l'amplitude du paramagnétisme en fonction de la concentration de la solution a déjà été faite⁽⁵⁾. Elle indique essentiellement que pour de faibles concentrations, le nombre de centres R.P.E. créés est limité par le nombre de molécules de T.C.N.E. dans la solution en présence de la zéolithe. La forme du spectre est indépendante de la concentration de la solution.

b) *Etude d'un échantillon après élimination de la solution de T.C.N.E.*
.....

Pour étudier l'influence de l'excès de solution de T.C.N.E., nous avons éliminé cette dernière par évaporation sous courant d'azote sec. L'échantillon, qui se présente alors sous la forme d'une poudre sèche, est ensuite placé dans un tube scellé et se trouve sous une atmosphère neutre d'azote sec.

Nous appelons "échantillon S" le produit ainsi préparé. Nous donnons fig. 22 l'évolution du nombre de centres R.P.E. en fonction du temps mesuré dans ces conditions nouvelles. On constate que le nombre de centres R.P.E. diminue suivant une loi sensiblement exponentielle, avec une constante de temps d'environ 12 heures. Au cours de cette évolution du signal R.P.E., la forme du spectre reste identique. Cependant, si les mesures sont faites après plusieurs jours d'attente, le signal R.P.E. très faible qui subsiste ne présente plus de structure hyperfine.

II.2.3. Influence de la température de mesure

a) Evolution du nombre de centres R.P.E.

1) Généralités

L'étude de l'évolution du nombre de centres R.P.E. à température de mesure variable permet d'avoir des informations sur les caractéristiques des radicaux formés. Des auteurs exploitent cette méthode pour analyser le type de formation des radicaux à la surface des corps poreux.

Ainsi Stamires⁽¹⁹⁾ étudie le paramagnétisme créé par adsorption de triphénylamine sur des zéolithes Y décationisées en fonction de la température de mesure T avec le nombre N de molécules adsorbées comme paramètre. Les courbes représentent l'inverse de la susceptibilité magnétique χ'' en fonction de T pour différentes valeurs de N. Les variations obtenues sont soit linéaires avec une constante de Weiss dépendant de N soit exponentielles. Cet auteur suppose que les radicaux peuvent interagir et l'évolution de $1/\chi''$ en fonction de T résulte de deux phénomènes :

- l'évolution du paramagnétisme, due à un nombre constant de radicaux, qui suit la loi de Curie
- l'évolution du paramagnétisme, due à un nombre variable de radicaux, qui suit une loi exponentielle.

D'autres auteurs⁽¹⁵⁾ font une étude analogue avec des zéolithes chromées. L'évolution de $1/\chi''$ en fonction de T est linéaire et suit une loi de Curie-Weiss. Ils relient la constante de Weiss trouvée à une interaction entre les ions chromés.

2) Résultats obtenus avec la zéolithe 13X

Nous avons mesuré le paramagnétisme de divers échantillons de zéolithe 13X ayant adsorbé du T.C.N.E. pour des températures allant de l'ambiante à - 130°C. Les résultats obtenus sont donnés sur la fig. 23. La variation linéaire de $1/\chi''$ en fonction de T qui est la température en degrés Kelvin montre que le paramagnétisme suit la loi de Curie du type :

$$\chi = \frac{C}{T}$$

dans laquelle χ est la susceptibilité magnétique de l'échantillon et C la constante de Curie.

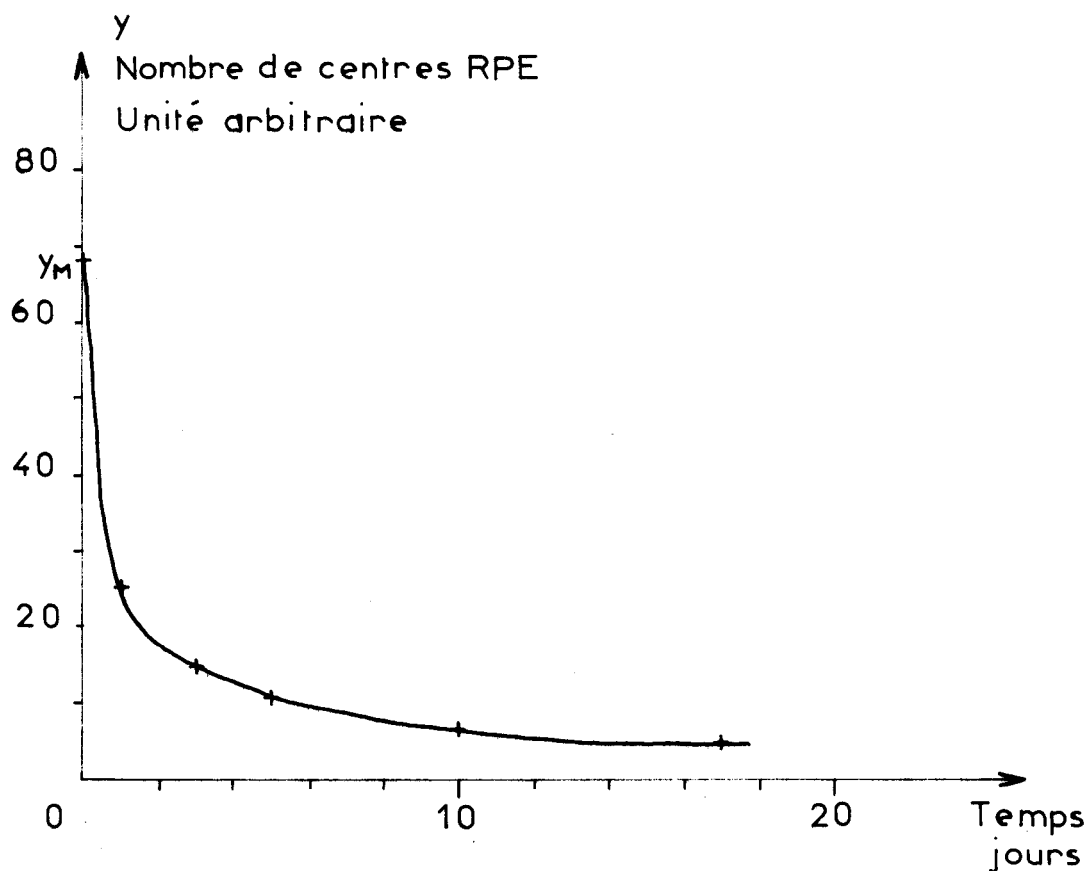


Fig. 22 - Evolution du nombre de centres R.P.E. en absence de solution de TCNE

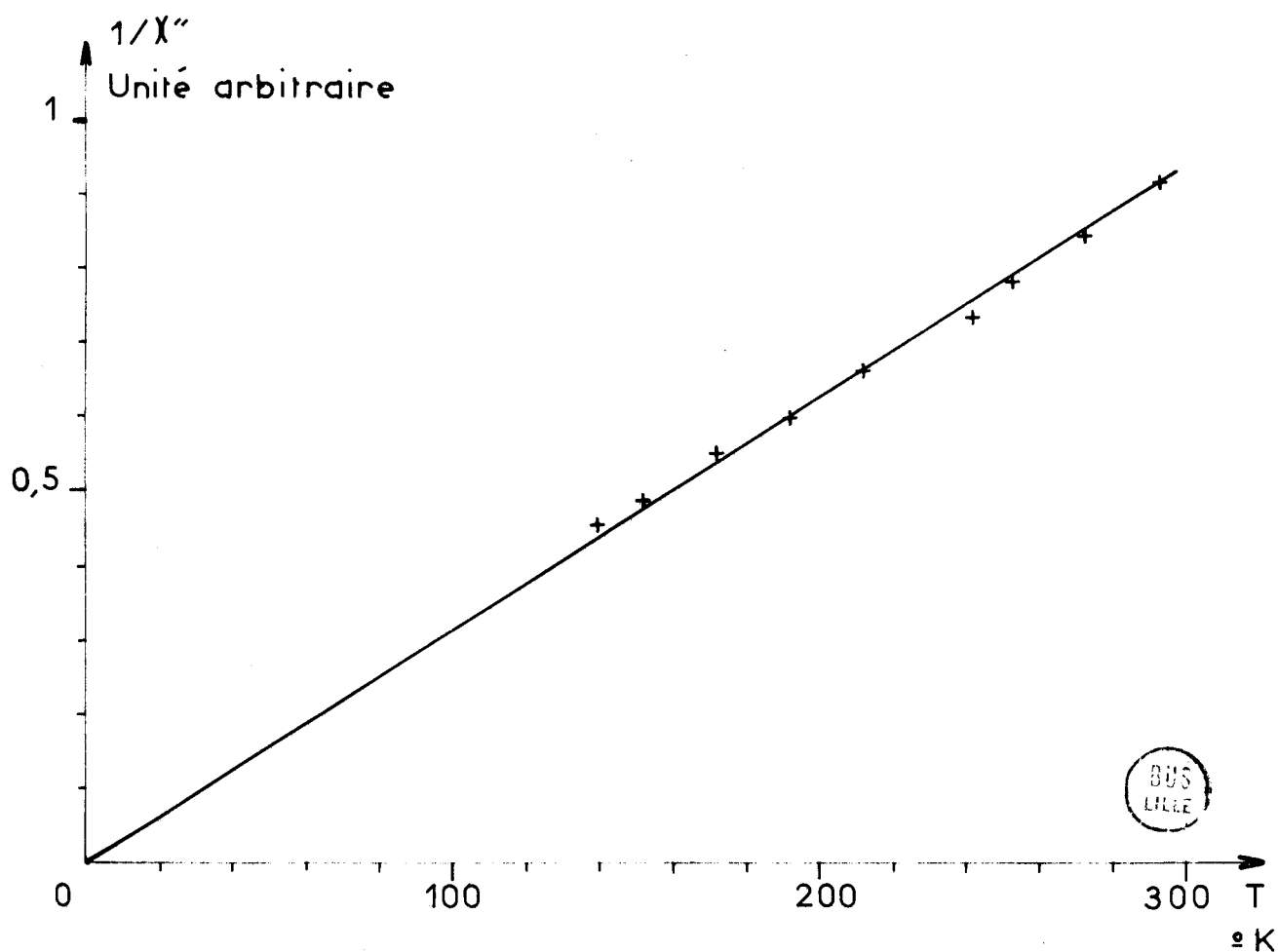


Fig. 23 - Evolution du paramagnétisme avec la température de mesure

Nous avons fait les mêmes mesures pour des échantillons dont l'excès de la solution de T.C.N.E. a été éliminé après adsorption. La loi obtenue pour ces échantillons est encore une loi de Curie. Signalons que pour des échantillons où la zéolithe reste en contact avec la solution de T.C.N.E., le changement de phase du benzène situé vers $- 10^{\circ}\text{C}$, modifie les caractéristiques de résonance de la cavité du spectromètre provoquant un dérèglement de ce dernier. Pour éviter cette perturbation et afin de suivre l'évolution du paramagnétisme de ces échantillons avec le maximum de précision, nous avons fait les mesures de $- 20$ à $- 130^{\circ}\text{C}$. Bien entendu cet inconvénient n'existe pas pour les échantillons S.

Dans tous les cas, nous mettons en évidence le fait suivant : le paramagnétisme suit une loi de Curie ce qui permet de conclure que le nombre de centres R.P.E. est indépendant de T au cours de la mesure dans la gamme de température choisie et que les centres R.P.E. sont en interaction très faible.

b) *Evolution de la forme du spectre avec la température de mesure*
.....
.....

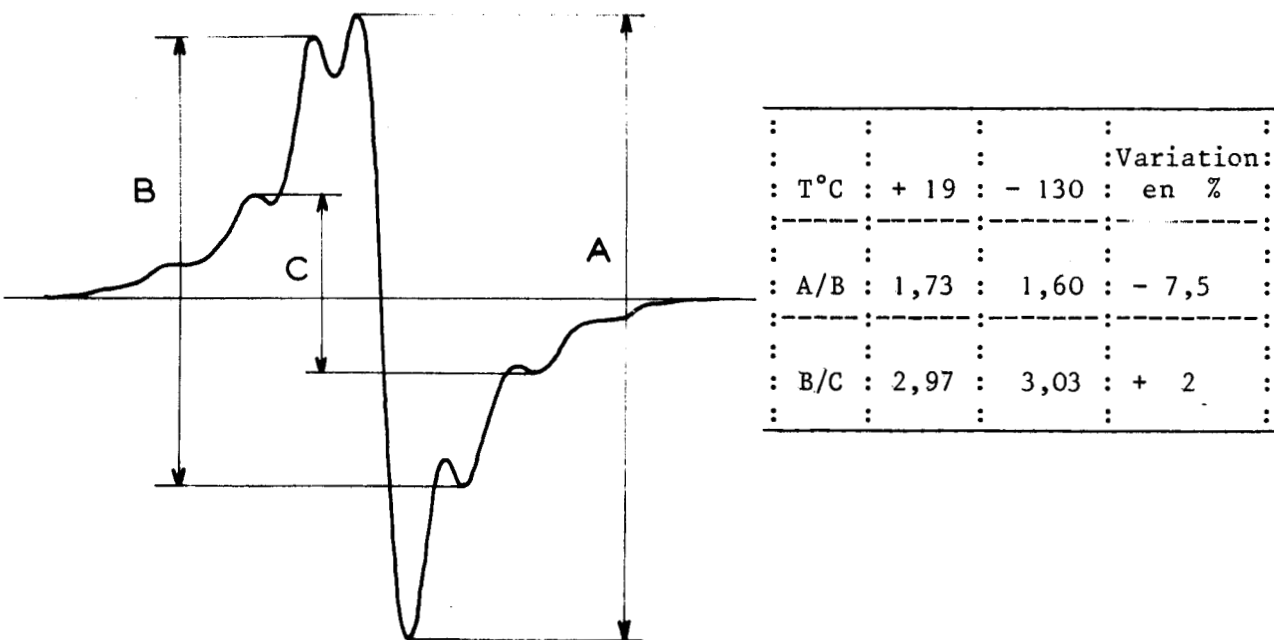
La forme du spectre se modifie très légèrement au cours de ces mesures à température variable. Nous remarquons en effet que l'amplitude de la raie centrale diminue par rapport aux autres raies du spectre lorsque la température décroît. Il est commode de contrôler les modifications du spectre par la mesure des amplitudes pic à pic des raies qui apparaissent sur le spectre. Nous notons par A, B, C ces grandeurs sur le spectre donné fig. 24.a.

Nous avons mesuré pour tous les échantillons étudiés des variations sensiblement identiques de l'amplitude de ces grandeurs avec la température. Nous donnons dans le tableau de la fig. 24.b. les variations des rapports A/B et B/C pour deux températures de mesure : $+ 19^{\circ}\text{C}$ et $- 130^{\circ}\text{C}$ pour un spectre type.

Nous observons dans tous les cas que :

A/B diminue de 6 à 10 %

B/C varie de 1 à 2 % en plus ou en moins.



a - Forme du spectre

b - Tableau comparatif des amplitudes des raies

Fig. 24

Cette évolution reste faible mais parfaitement reproductible pour tous les échantillons étudiés. Nous pouvons donc en déduire que certaines des raies composant la partie centrale du spectre se modifient légèrement avec la température.

II.2.4. Influence de la nature de la surface de la zéolithe

Les zéolithes de type 13X, 10X, Y ont un réseau cristallin bâti suivant la même structure. La surface de chaque type diffère par la nature du cation et par la valeur du rapport Si/Al dans la structure. Cette surface doit donc avoir des propriétés différentes suivant le type de zéolithe considéré. Aussi, nous donnons ci-après des résultats obtenus en étudiant l'influence en R.P.E. d'un changement de cation et d'une modification du rapport Si/Al par rapport à la zéolithe 13X.

a) Nature du cation
.....

La zéolithe 10X diffère de la zéolithe 13X par la nature des cations. Cette zéolithe est obtenue par échange de 75 % des cations "Na" de la zéolithe 13X par des "Ca". Une étude entreprise au Laboratoire sur l'adsorption d'une solution benzénique de T.C.N.E. sur la surface de cette zéolithe donne les résultats essentiels suivants ⁽³⁰⁾ :

- Le nombre maximum de centres R.P.E. créés est du même ordre de grandeur que celui obtenu avec la zéolithe 13X.
- La forme du spectre est très voisine à celle donnée par la zéolithe 13X. Cependant, contrairement à la zéolithe 13X, il existe une légère modification de la forme de ce spectre avec la température de dessiccation.

b) Rapport Si/Al
.....

La zéolithe Y diffère de la zéolithe 13X par une modification du rapport Si/Al. Ce rapport passe de 1,25 dans la structure 13X à 2,5 dans la structure Y.

Flockhart⁽³¹⁾ a étudié en R.P.E. l'adsorption d'une solution benzénique de T.C.N.E. sur une zéolithe Y. Le nombre de centres R.P.E. en fonction de la température de dessiccation est, au maximum, de $3 \cdot 10^{17}$ spins/g. Ce résultat est environ 4 fois plus faible que celui obtenu avec la zéolithe 13X. Une étude semblable effectuée au Laboratoire⁽²⁹⁾ a conduit à des résultats analogues et a montré de plus que la forme du spectre était inchangée.

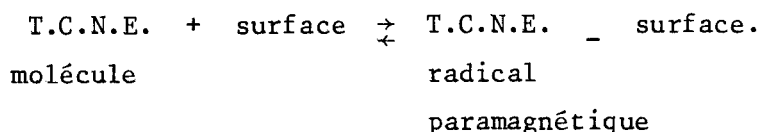
II.2.5. Conclusions

L'analyse de ces résultats permet de dégager un certain nombre de faits.

1) Premièrement, nous avons vu que :

- Au maximum $1,4 \cdot 10^{18}$ centres R.P.E. peuvent être créés dans 1 gramme de zéolithe qui contient $3,6 \cdot 10^{20}$ cavités. Dans ces conditions, on dénombre en moyenne 1 centre R.P.E. pour 250 cavités. De ce fait, les centres R.P.E. sont très éloignés les uns des autres.
- Le paramagnétisme relevé suit la loi de Curie, ce qui indique que les interactions entre les centres R.P.E. sont nulles ou négligeables.

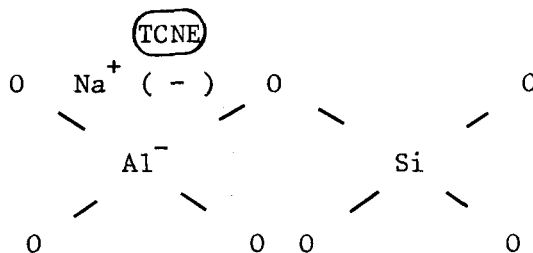
Ces faits nous permettent donc de tirer une première conclusion. La réaction d'adsorption que nous écrivons de façon très simplifiée :



s'effectue de telle sorte que l'on observe statistiquement 1 centre R.P.E. pour 250 cavités. En conséquence, dans la suite de notre travail, nous

considèrerons chaque centre comme isolé et ne subissant pas d'interaction avec d'autres radicaux.

- 2) On observe que la forme du spectre n'évolue que légèrement et en fonction d'un seul paramètre : la température de mesure. Ceci nous incite à supposer que la partie centrale du spectre est complexe. Nous tiendrons compte de ce fait dans le calcul théorique du spectre au IV.2.2.
- 3) D'autre part, une étude comparative à partir des différentes surfaces de zéolithe montre que le paramagnétisme relevé est lié au nombre d'atomes "Al" de la structure. On peut en conclure que l'ion(T.C.N.E.)⁻ est formé au voisinage de ces atomes. Ceci semble justifié par le fait que l'atome "Al" en coordinance quatre reçoit un électron de l'atome "Na"⁽²⁾. L'échange électronique s'effectuerait donc entre un groupement (Al O₄)⁻.. Na⁺ et la molécule de T.C.N.E. qui reçoit un électron de la surface :



Ceci mériterait une étude plus approfondie qui n'est pas faite dans ce travail et que nous développerons ultérieurement.

C H A P I T R E I I I

MISE EN EVIDENCE DE CORRELATIONS ENTRE LES RESULTATS EXPERIMENTAUX
FOURNIS PAR LA R.P.E. ET L'ABSORPTION DIELECTRIQUE POUR DES
ECHANTILLONS DE ZEOLITHE 13X AYANT ADSORBE UNE SOLUTION DE T.C.N.E.

Sommaire :

- III.1. Echantillons retenus pour l'étude de corrélations
- III.2. Résultats obtenus en R.P.E.
- III.3. Résultats obtenus en absorption diélectrique
- III.4. Interprétations
- III.5. Conclusions

Nous avons vu au chapitre II que l'étude de la polarisation électrique d'une zéolithe 13X ne met pas en évidence l'activité de la surface de façon aussi sensible que la R.P.E. pour une zéolithe qui a adsorbé du T.C.N.E. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus sur l'étude d'une zéolithe 13X qui a été en contact avec une solution benzénique de T.C.N.E. Les mesures en R.P.E. et en absorption diélectrique sont faites sur un même échantillon. L'étude de la surface se fait de manière indirecte par les deux méthodes de mesure. La molécule de T.C.N.E. joue un rôle de sonde au niveau de la surface du corps poreux. D'une part, elle est responsable d'un paramagnétisme fortement lié à l'état de la surface, d'autre part, les propriétés diélectriques de la surface étudiée dépendent de la nature et du lieu d'adsorption de cette molécule⁽³²⁾.

III.1. Echantillons retenus pour l'étude des corrélations

III.1.1. Traitements thermiques utilisés

L'étude de l'évolution du nombre de centres R.P.E. créés en fonction de la température de dessiccation pour différents traitements thermiques a été décrite au II.1. Nous avons sélectionné deux de ces traitements pour l'étude en absorption diélectrique. Nous avons choisi de suivre l'évolution des caractéristiques du domaine II en fonction de la température de dessiccation pour des traitements thermiques qui font varier fortement le paramagnétisme. Nous étudions tout d'abord des échantillons traités sous azote uniquement (échantillons "N₂ seul") en considérant deux températures de dessiccation pour lesquelles les nombres de centres R.P.E. créés sont très différents. Nous étudions ensuite les échantillons traités sous azote mais qui ont subi auparavant un prétraitement à l'oxygène à une température inférieure à 10°C à celle de la température de dessiccation choisie (échantillons "O₂ - N₂").

III.1.2. Méthode expérimentale

Le dispositif expérimental a été décrit au I.1.4. Le tube de réaction (fig. 6) contient une quantité de zéolithe suffisante pour effectuer les mesures en absorption diélectrique. Nous suivons l'évolution du nombre de centres R.P.E. formés dans le temps. Lorsque ce nombre a atteint le maximum, le produit séché et enrobé dans l'huile aux silicones est alors étudié en absorption diélectrique.

III.2. Résultats obtenus en R.P.E.

Les résultats obtenus par l'étude R.P.E. de chaque échantillon sont portés sur les courbes de la fig. 18 suivant le traitement thermique correspondant.

III.2.1. Traitement thermique "N₂ seul"

Deux échantillons sont utilisés. Les nombres de centres R.P.E. correspondant " ⊕ " sont portés sur la courbe "N₂ seul" de la fig. 18 du chapitre II. Ils traduisent le paramagnétisme pour deux températures d'activation de la surface :

- point A pour T.D. = 320°C : nombre de centres R.P.E. faible
- point B pour T.D. = 650°C : nombre de centres R.P.E. important.

III.2.2. Traitement thermique "O₂ - N₂"

Nous utilisons quatre échantillons pour les températures de dessiccation suivantes :

T.D. = 280°C, 350°C, 400°C, 480°C

Les points expérimentaux " ⊕ " sont portés sur la courbe "O₂ - N₂" de la fig. 18 du chapitre II. Les principales zones de l'évolution du nombre de centres R.P.E. pour toute la gamme des températures de dessiccation sont ainsi représentées par ces quatre échantillons.

III.3. Résultats obtenus en absorption diélectrique

Tous ces échantillons sont ensuite étudiés en absorption diélectrique. Nous donnons ci-après les spectres obtenus et nous examinons les caractéristiques du domaine II.

III.3.1. Spectres diélectriques

Nous donnons fig. 25 les spectres diélectriques pour les échantillons du traitement "N₂ seul". Ils correspondent aux points A et B de l'étude en R.P.E.

Sur la fig. 26 sont portés les spectres diélectriques des quatre échantillons qui ont subi le traitement "O₂ - N₂".

Enfin les fig. 27 et 28 montrent les spectres relevés à différentes températures de mesure pour les échantillons "N₂ seul" donc pour les températures de dessiccation : T.D. = 320°C et 650°C.

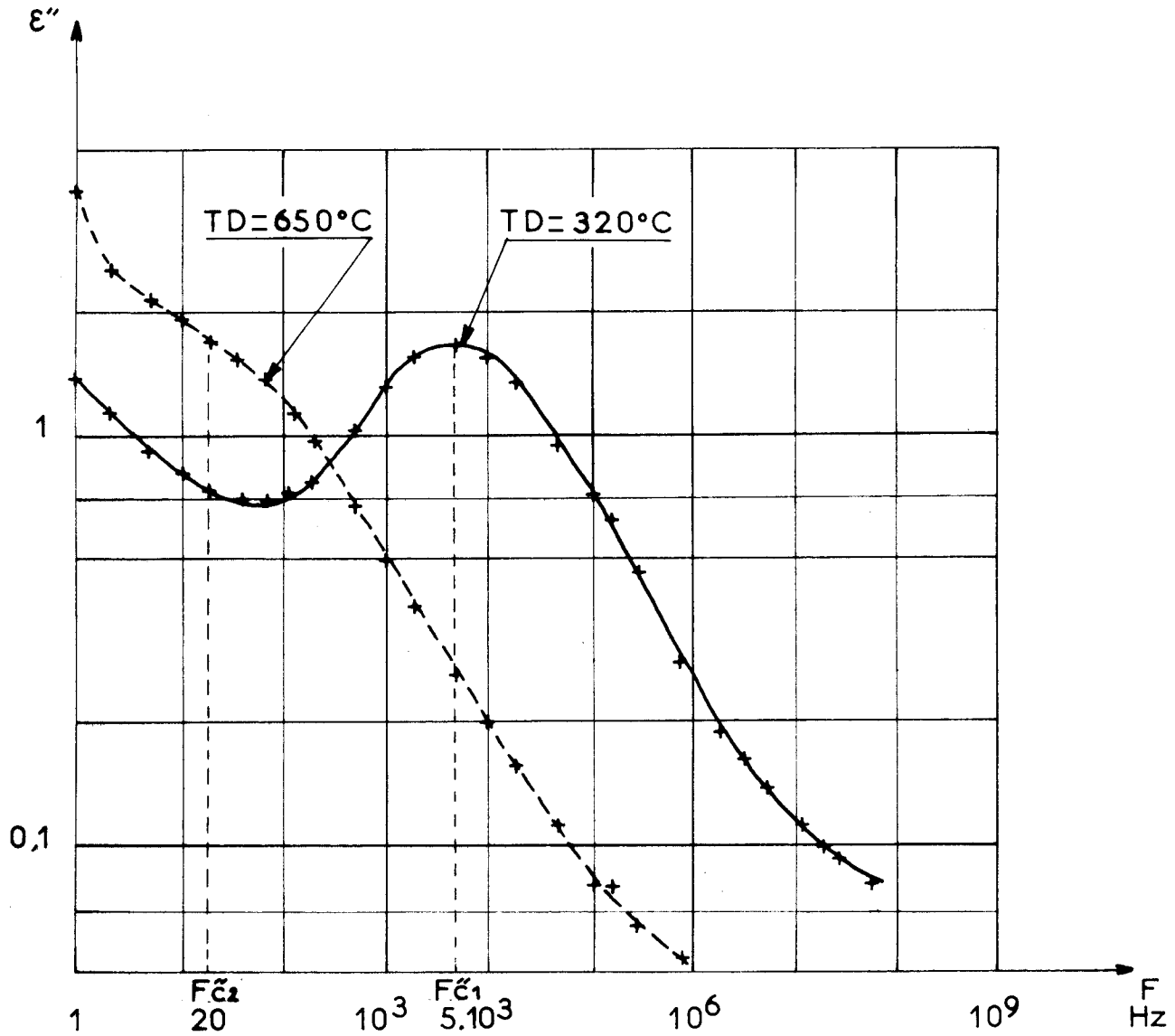


Fig. 25 - Spectres diélectriques de la zéolithe 13X + T.C.N.E.
traitement thermique "N₂ seul"



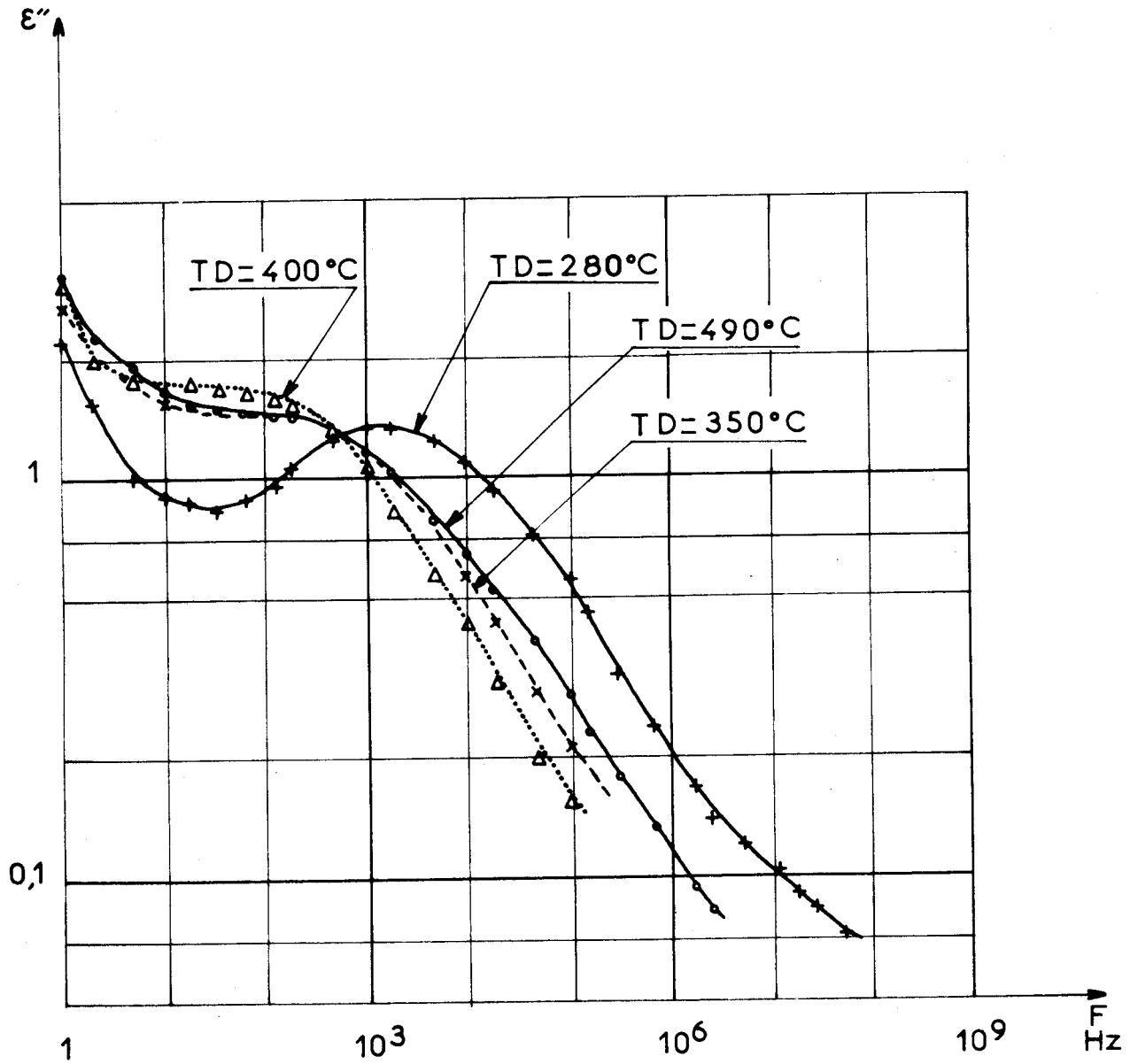


Fig. 26 - Spectres diélectriques de la zéolithe 13X + T.C.N.E.
traitement thermique "O₂ - N₂"



III.3.2. Caractéristiques du domaine II

Nous rappelons fig. 29 les spectres diélectriques relevés à partir d'une zéolithe 13X qui n'a subi qu'un traitement thermique du type "N₂ seul" aux températures de dessiccation : 320°C et 650°C. Ces spectres constituent, pour l'étude comparative, des spectres de référence.

a) Fréquence critique

L'examen des spectres donnés fig. 25 et 26 montre que pour une zéolithe qui a adsorbé du T.C.N.E., la fréquence critique du domaine II se déplace vers les basses fréquences par rapport à celle du spectre de référence. Ce décalage est d'autant plus important que le nombre de centres R.P.E. des échantillons considérés est grand. Dans le cas où la température de dessiccation correspond à un nombre de centres important, le domaine II se trouve rejeté en très basse fréquence et il est alors partiellement masqué par les mécanismes de polarisation interfaciale du type Maxwell-Wagner au niveau des granules et des polycristaux de l'échantillon.

b) Energie d'activation

Sur les fig. 27 et 28 sont portés respectivement les spectres des échantillons à 320 et 650°C traités sous azote uniquement. Les mesures faites à température variable montrent que l'énergie d'activation du domaine II est de 0,83 eV. L'énergie d'activation augmente donc lorsque la zéolithe adsorbe du T.C.N.E. puisqu'elle passe de 0,43 à 0,83 eV.

III.3.3. Comparaison des spectres pour deux échantillons du type A et B

Pour suivre de façon quantitative l'évolution de la fréquence critique du domaine II en fonction de la température de dessiccation, nous examinons plus particulièrement deux échantillons du type A et B. Ce sont les échantillons "N₂ seul" pour T.D. = 320°C et 650°C. Ces produits donnent en effet des résultats très différents quant aux nombres de centres R.P.E. créés.

Ces centres résultent de l'adsorption d'une solution benzénique de T.C.N.E. sur la zéolithe. Il faut donc étudier l'influence progressive, sur la fréquence critique du domaine II, du benzène adsorbé puis des molécules de T.C.N.E. adsorbées. Nous pourrions alors relier de façon quantitative la variation de fréquence critique due au T.C.N.E. adsorbé sur l'échantillon de référence.

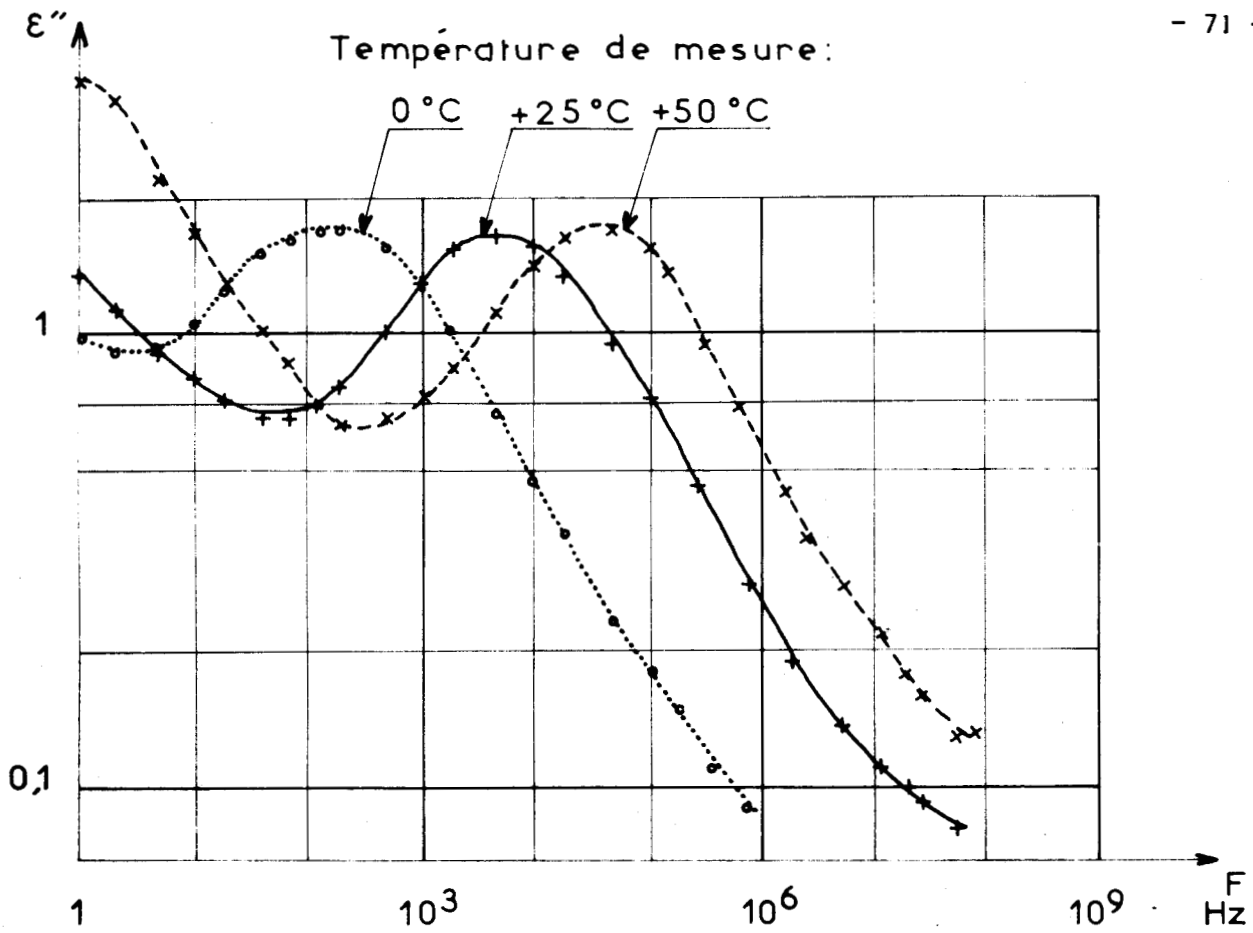


Fig. 27 - Spectres diélectriques de la zéolithe 13X + T.C.N.E.
T.D. = 320°C mesures à température variable.

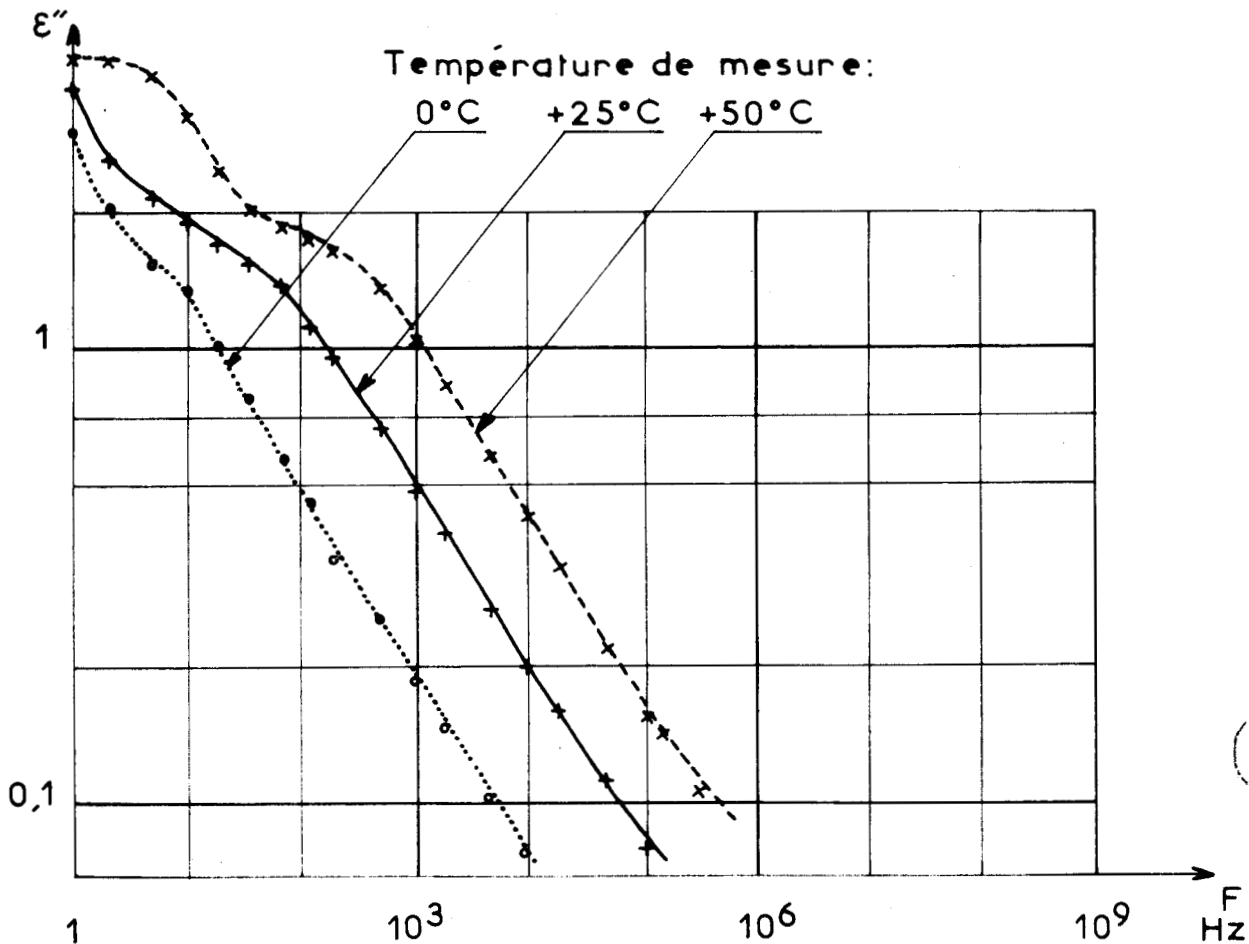


Fig. 28 - Spectres diélectriques de la zéolithe 13X + T.C.N.E.
T.D. = 650°C mesures à température variable.



Pour étudier ce point plus précisément en absorption diélectrique, nous opérons en trois étapes :

- a) Nous relevons sur les spectres des échantillons de référence, de la fig. 29, les fréquences critiques, soit :

$$F_{c1} = 100 \text{ kHz pour T.D.}_1 = 320^\circ\text{C}$$

$$F_{c2} = 20 \text{ kHz pour T.D.}_2 = 650^\circ\text{C}$$

- b) On fait adsorber du benzène sur une zéolithe 13X qui a subi le traitement thermique de l'échantillon de référence ci-dessus. Le produit est alors séché sous courant d'azote sec, dans les mêmes conditions que celles employées pour l'élimination de l'excès de la solution de T.C.N.E. Il est ensuite enrobé dans l'huile aux silicones puis est mesuré en absorption diélectrique.

Nous donnons fig. 30 les spectres correspondant aux deux températures de dessiccation.

On note :

$$F'_{c1} = 30 \text{ kHz pour T.D.}_1 = 320^\circ\text{C}$$

$$F'_{c2} = 5 \text{ kHz pour T.D.}_2 = 650^\circ\text{C}$$

- c) On relève sur la fig. 25, les fréquences critiques correspondant aux échantillons de zéolithe qui ont adsorbé la solution de T.C.N.E.

On note :

$$F''_{c1} = 5 \text{ kHz pour T.D.}_1 = 320^\circ\text{C}$$

$$F''_{c2} = 20 \text{ Hz pour T.D.}_2 = 650^\circ\text{C}$$

Cette dernière valeur est obtenue en déduisant la contribution de la conductivité basse fréquence sur le spectre. On obtient ainsi un ordre de grandeur de cette fréquence, ce qui est suffisant pour notre étude.

Pour comparer ces valeurs, nous résumons l'ensemble des résultats dans le tableau II ci-dessous :

	T.D. ₁ = 320°C	T.D. ₂ = 650°C	Rapport des fréquences critiques
Zéolithe 13X seule	$F_{c1} = 100 \text{ kHz}$	$F_{c2} = 20 \text{ kHz}$	$\frac{F_{c1}}{F_{c2}} = 5$
Zéolithe 13X + C ₆ H ₆	$F'_{c1} = 30 \text{ kHz}$	$F'_{c2} = 5 \text{ kHz}$	$\frac{F'_{c1}}{F'_{c2}} = 6$
Zéolithe 13X + T.C.N.E.	$F''_{c1} = 5 \text{ kHz}$	$F''_{c2} = 20 \text{ Hz}$	$\frac{F''_{c1}}{F''_{c2}} = 250$

Tableau II - Tableau comparatif des fréquences critiques du domaine II.

Dans la dernière colonne est porté le rapport des fréquences critiques pour les deux températures de dessiccation correspondant à un même traitement de la zéolithe. Ce rapport est très important (250) pour la zéolithe qui a adsorbé la solution de T.C.N.E. alors qu'il est faible (6 ou 5) pour la zéolithe qui a adsorbé ou non du benzène. Par conséquent, c'est bien l'adsorption du T.C.N.E. à une température de dessiccation donnée qui est responsable du décalage de la fréquence critique du domaine II.

III.4. Interprétation

III.4.1. Action sur la relaxation des cations

Le décalage de la fréquence critique du domaine II vers les basses fréquences et l'augmentation de l'énergie d'activation de ce domaine montrent que l'adsorbé a pour effet de gêner la relaxation des cations. Un tel effet se manifeste lorsqu'un corps de permittivité faible (ϵ' de l'ordre de 3) est adsorbé sur une zéolithe.

Les molécules ne peuvent plus comme dans le cas d'adsorption d'eau (ϵ' fort, de l'ordre de 80) former un écran entre la surface active et le cation et faciliter la relaxation des cations en diminuant les barrières de potentiel. Au contraire la solution de T.C.N.E. qui a la permittivité du benzène ($\epsilon' = 2,28$) joue un rôle analogue à celui

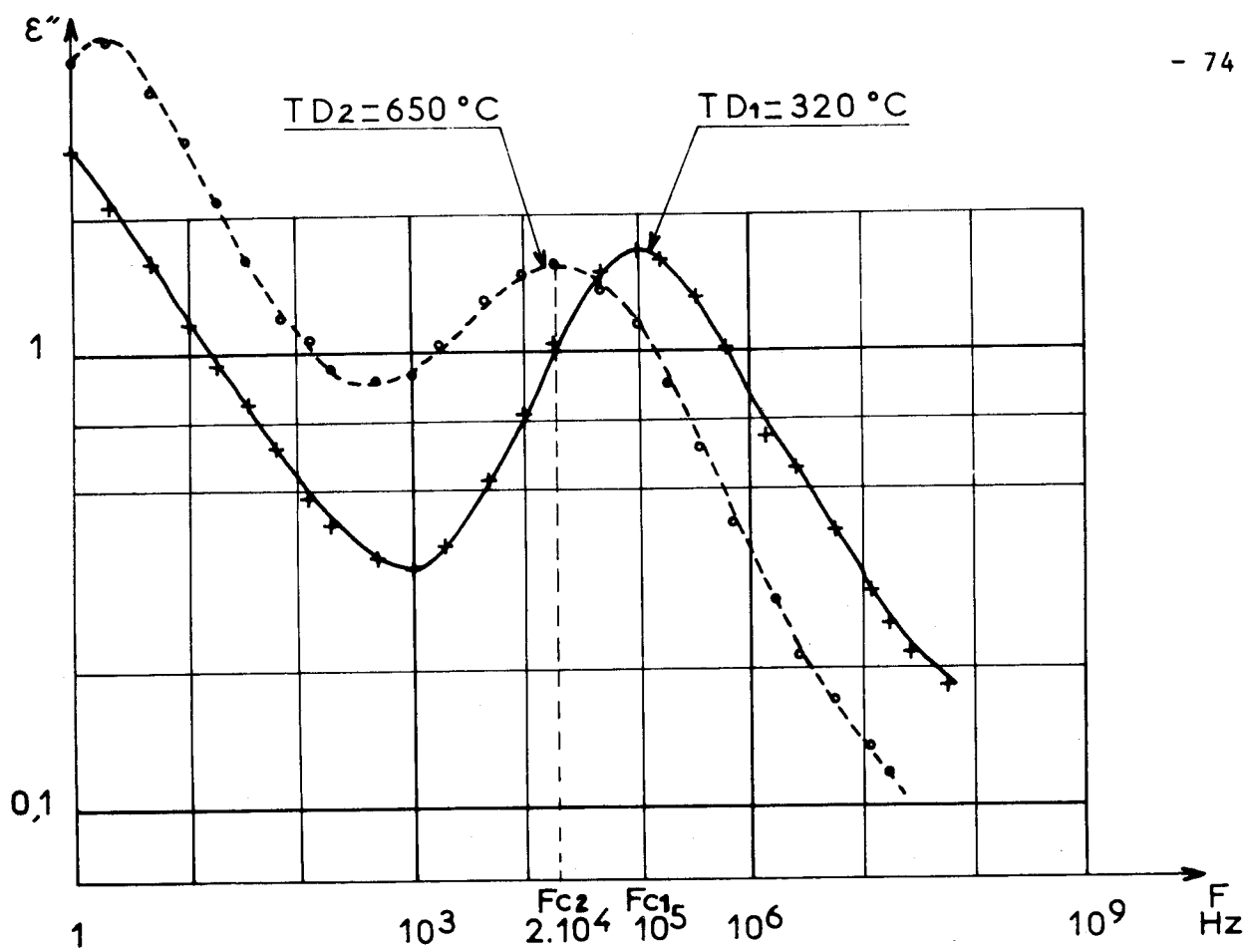


Fig. 29 - Spectres diélectriques de la zéolithe 13X seule

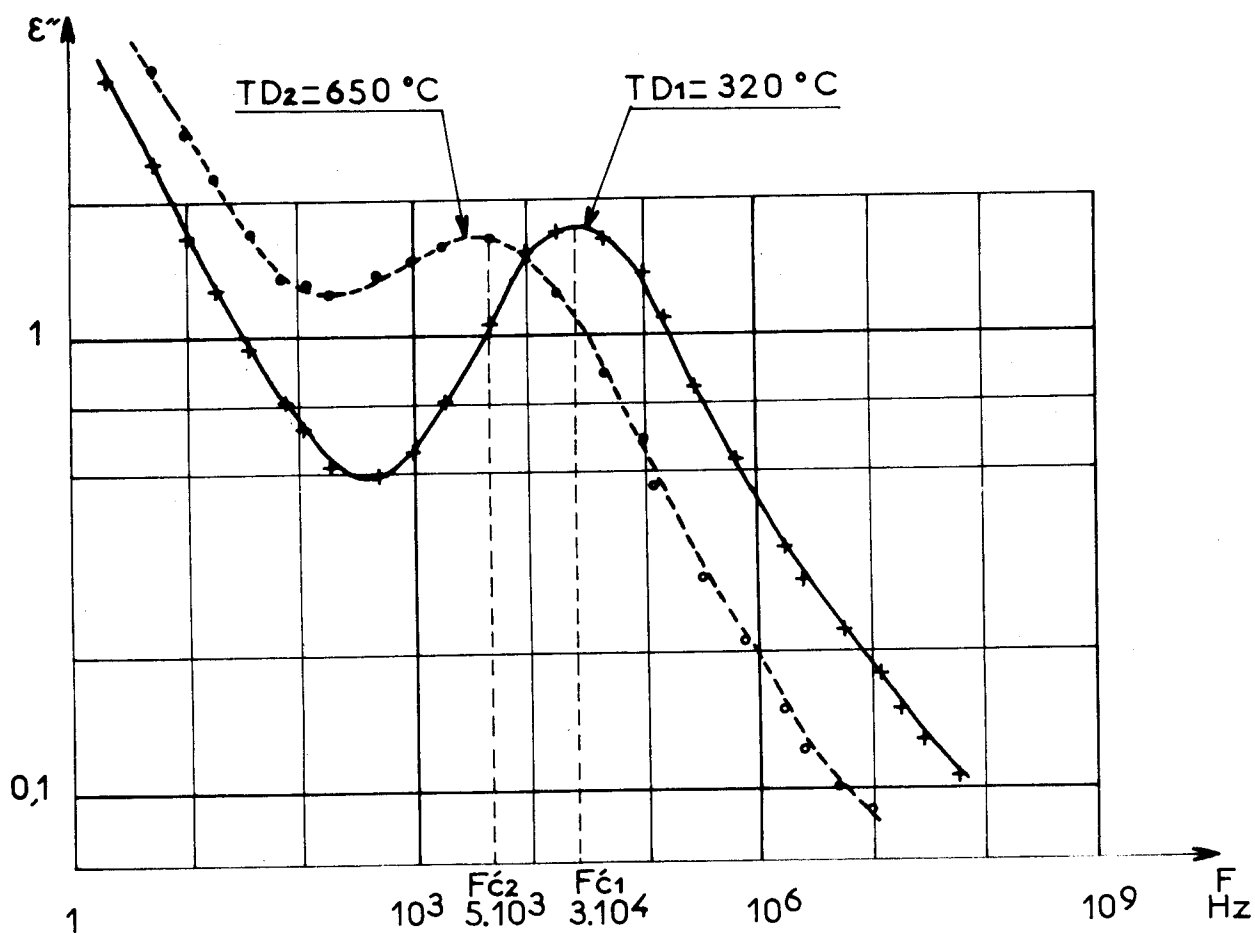


Fig. 30 - Spectres diélectriques de la zéolithe 13X + C_6H_6



des molécules d'huile lorsque celles-ci pénètrent dans les cavités de la zéolithe⁽³³⁾. Le résultat est une perturbation du mouvement des cations qui se caractérise par un abaissement de la fréquence critique.

III.4.2. Nature des liaisons au niveau de la surface active

Nos résultats donnés dans les chapitres II et III, nous permettent de proposer quelques interprétations sur la nature des liaisons qui existent au niveau de la surface active. Rappelons que dans les phénomènes d'adsorption, on distingue des adsorptions de type physique et de type chimique. Ils se caractérisent par les forces qui existent entre la surface et la molécule adsorbée. Ce sont des forces de type électrostatiques pour la physisorption et des forces de covalence pour la chimisorption⁽³⁴⁾.

a) Informations apportées par la R.P.E.

Les résultats expérimentaux montrent que statistiquement un centre R.P.E. est au plus créé pour 250 cavités et que ce nombre de centres dépend de la température de dessiccation de la surface donc de son activité. Les complexes paramagnétiques dus aux transferts de charge créés par la chimisorption des molécules de T.C.N.E., sont ainsi mis en évidence. On observe, pour cette chimisorption que l'équilibre s'établit très lentement dans le temps. Il s'agit probablement d'une adsorption activée. Ceci est confirmé par le fait que la vitesse d'adsorption augmente avec la température⁽³⁴⁾.

b) Informations apportées par l'absorption diélectrique

Nous avons remarqué que la polarisation diélectrique est très sensible à l'adsorption du T.C.N.E. sur la zéolithe 13X. Il faut noter cependant que puisque le nombre de centres R.P.E. est petit par rapport au nombre de cavités dans la zéolithe (1 pour 250) l'influence des molécules chimisorbées sur la relaxation des cations doit être trop faible pour être mise en évidence en absorption diélectrique. Ce sont donc essentiellement les molécules physisorbées qui sont responsables de modification de relaxation des cations. Ainsi l'absorption diélectrique donne des informations sur l'ensemble des molécules adsorbées tandis que la R.P.E. donne des informations sur les caractéristiques des transferts de charge suffisants pour la création de complexes paramagnétiques.

III.5. Conclusion

Nous avons mis en évidence une première corrélation entre les résultats obtenus par les deux méthodes de mesure. La R.P.E. permet de suivre une activité particulière de la surface en fonction de la température de dessiccation en considérant l'évolution du nombre de centres R.P.E. créés. L'absorption diélectrique montre que la fréquence critique du domaine II évolue parallèlement à ces résultats R.P.E.

Nous avons l'intention de poursuivre l'étude de cette corrélation afin d'obtenir des informations plus précises sur la nature des sites de la surface qui sont affectés par l'adsorbat. On sait en effet que le domaine II est, en principe, décomposable en domaines élémentaires non distribués⁽⁸⁾. Chaque domaine élémentaire est relatif à la relaxation d'une population donnée de cations. Une décomposition du domaine II, du spectre de la zéolithe qui a adsorbé du T.C.N.E., doit mettre en évidence les domaines élémentaires les plus affectés par l'adsorption. Cependant, cette décomposition n'est possible que pour un domaine II bien isolé dans le spectre. Ceci implique des conditions d'adsorption et de mesure judicieusement choisies pour le relevé du spectre diélectrique.

C H A P I T R E I V

ETUDE THEORIQUE DU SPECTRE R.P.E. : MISE EN EVIDENCE DE DEUX TYPES DE CENTRES PARAMAGNETIQUES

Sommaire :

IV.1. Rappels sur les études précédentes

IV.2. Calcul du spectre du $(T.C.N.E.)^-$ adsorbé sur la zéolithe 13X

IV.3. Discussion des résultats obtenus.

Dans ce chapitre, nous recherchons une forme d'hamiltonien de spin capable de décrire le spectre R.P.E. que présente une zéolithe 13X après adsorption de T.C.N.E. Cette étude théorique du spectre est faite dans le but d'obtenir des informations sur le complexe paramagnétique et son entourage. On recherche donc à préciser les conditions de l'adsorption du T.C.N.E. sur la surface par la mesure des paramètres qui caractérisent entièrement le signal R.P.E.

Pour étudier le spectre R.P.E. on construit à priori un modèle du centre paramagnétique adsorbé dont les caractéristiques sont fixées à partir de l'analyse du spectre expérimental. La structure hyperfine, la dissymétrie du spectre et sa forme dans différentes conditions de mesure sont des informations que l'on exploite directement pour établir le modèle. Cependant, certaines hypothèses simplificatrices sont nécessaires pour permettre une première approche du problème. Ceci provient essentiellement du fait que le spectre R.P.E. du système étudié est difficile à analyser. Le produit est un solide polycristallin et même dans des conditions expérimentales favorables, les spectres observés sont toujours mal résolus. Des phénomènes d'anisotropie masquent les détails plus fins du spectre ce qui rend difficile toute mesure directe et précise des paramètres introduits dans l'hamiltonien de spin.

Avec les hypothèses de départ, on effectue le calcul théorique du spectre. Une table traçante associée à un ordinateur en donne l'enregistrement. Un ajustement des paramètres introduits permet d'approcher le spectre expérimental. Dans les conditions d'une bonne superposition des spectres calculés et expérimentaux, le modèle proposé se trouve validé. Certains auteurs ont obtenu par cette méthode des résultats satisfaisants sur l'étude de spectres de poudre⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾.

Pour toute cette étude, nous utilisons le formalisme de l'hamiltonien de spin qui est une théorie phénoménologique largement utilisée⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾. Certains rappels de cette théorie sont donnés dans l'annexe II.

L'analyse présentée dans ce chapitre fait suite à une étude précédente menée au Laboratoire par Monsieur TABOURIER⁽⁵⁾.

- Dans la première partie du chapitre, nous donnons les hypothèses et les résultats déjà obtenus⁽⁵⁾ pour le spectre de l'ion (T.C.N.E.)⁻ en

solution et pour celui du $(\text{T.C.N.E.})^-$ adsorbé sur une zéolithe 13X en considérant l'effet d'une anisotropie de l'interaction hyperfine. Nous montrons que ce modèle ne permet pas d'aboutir à un spectre calculé qui se rapproche suffisamment du spectre expérimental et que par conséquent d'autres hypothèses sont nécessaires.

- Dans la deuxième partie, nous étudions l'influence d'une anisotropie du facteur spectroscopique g . Nous en déduisons que cette hypothèse ne donne pas une forme d'hamiltonien capable de décrire le spectre R.P.E. Nous montrons que ce dernier résulte plutôt de la superposition de deux spectres dont nous proposons quelques interprétations dans une discussion. Enfin, nous indiquons les études envisagées pour la poursuite de l'analyse plus détaillée de la forme particulière de ce spectre.

IV.1. Rappels sur les études précédentes

IV.1.1. Spectre de l'ion $(\text{T.C.N.E.})^-$ en solution

a) Hypothèses

Le spectre expérimental de l'ion $(\text{T.C.N.E.})^-$ en solution a été donné fig. 14. Il se compose de 9 raies simples également espacées. Le spin \vec{S} distribué sur une orbitale moléculaire du T.C.N.E. interagit de façon équivalente avec les quatre noyaux d'azote.

Les hypothèses faites pour déterminer la forme de l'hamiltonien de spin sont :

- le facteur spectroscopique g isotrope
- le terme d'interaction électronique spin-spin est nul. En effet, on considère D isotrope et un spin $S = 1/2$.
- le terme d'interaction de contact isotrope $\sum_j \vec{I}^j \cdot \vec{A}_j \cdot \vec{S}$ est prépondérant devant l'interaction hyperfine anisotrope.
- les termes d'interaction quadrupolaire et Zeeman des noyaux sont négligés.

L'hamiltonien considéré est le suivant :

$$H_{SP} = g_0 \cdot \beta_e \cdot \vec{H} \cdot \vec{S} + \sum_{j=1}^4 A_0 \cdot \vec{S} \cdot \vec{I}^j$$

b) Résultats

Le calcul montre qu'au premier ordre, les valeurs propres de cet hamiltonien sont :

$$m_s (g_o \cdot \beta_e \cdot H + A_o \sum_{j=1}^4 m_{Ij})$$

$$m_s = \pm 1/2$$

$$m_{Ij} = 0, \pm 1 (j = 1, 2, 3, 4.)$$

Dans ces conditions, le spectre théorique de l'ion (T.C.N.E.)⁻ en solution comporte 9 raies, également espacées en champ d'une quantité

$$A = \frac{A_o}{g_o \cdot \beta_e} \text{ et dont la distribution des intensités est :}$$

$$1 - 4 - 10 - 16 - 19 - 16 - 10 - 4 - 1$$

Dans le calcul, on remplace chaque raie infiniment étroite du calcul théorique par une raie de forme gaussienne, normée, de largeur Δ entre points de pente maximum. L'amplitude de chaque raie est multipliée par le poids déterminé dans le calcul théorique.

Nous rappelons fig. 31 le spectre calculé. Ce spectre se superpose presque parfaitement au spectre expérimental de la fig. 14. Ce résultat est obtenu pour les paramètres suivants :

$$\beta = 0,728 \quad (\beta = \frac{\Delta}{A} \text{ fixe la résolution du spectre})$$

$$A = 1,65 \text{ Gauss}$$

$$\Delta = 1,2 \text{ Gauss}$$

IV.1.2. Spectre du (T.C.N.E.)⁻ adsorbé sur la zéolithe 13X - Structure hyperfine anisotrope

a) Hypothèses

Les hypothèses faites pour déterminer la forme de l'hamiltonien de spin sont les suivantes :

- le facteur spectroscopique g est isotrope
- l'effet de la surface est introduit en particulierisant l'un des 4 noyaux d'azote du T.C.N.E. Pour ce noyau I_4 , on tient compte de l'interaction avec la surface en introduisant un terme anisotrope. Pour les trois autres noyaux, le terme d'interaction isotrope est supposé prépondérant.

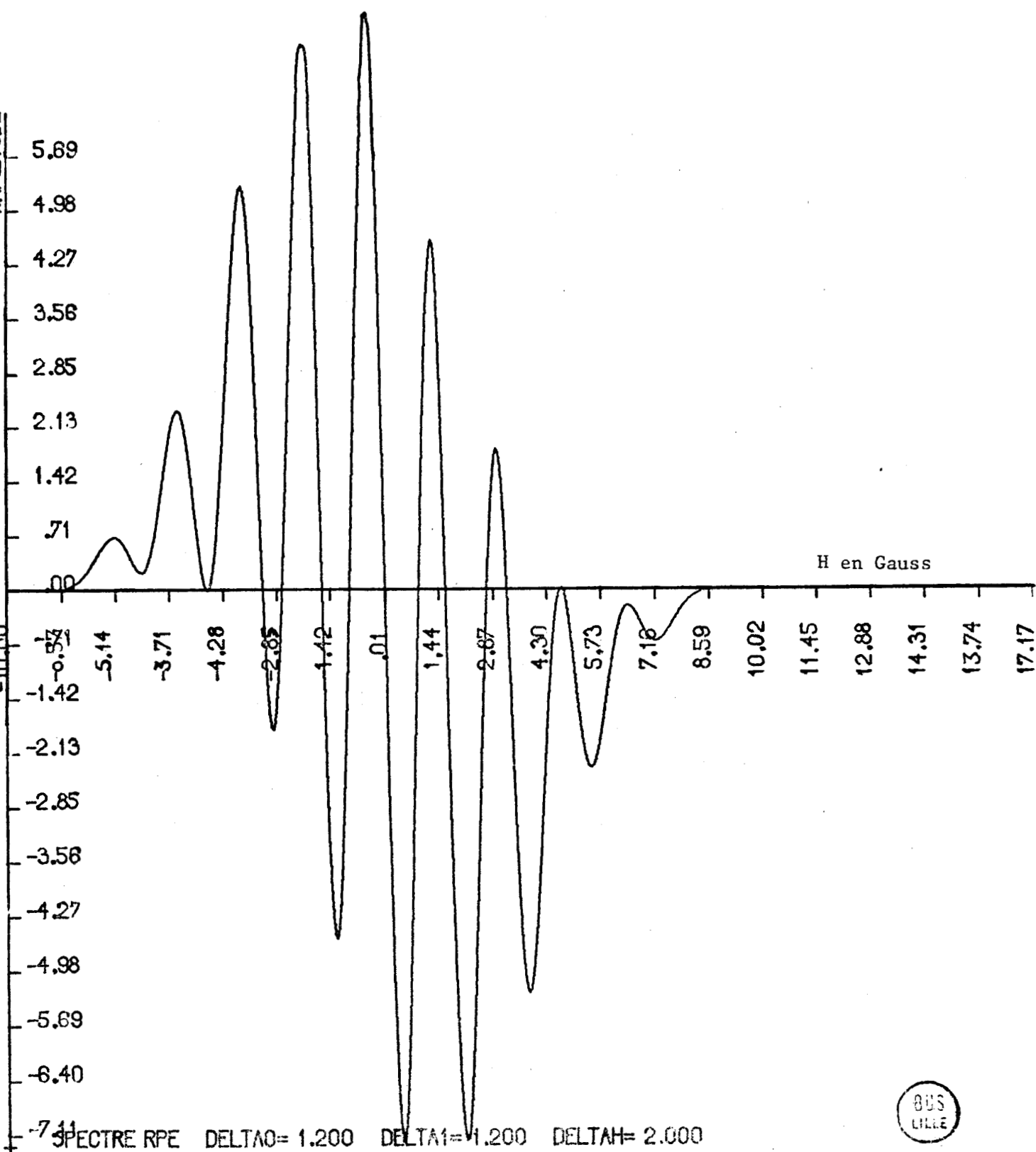


Fig. 31 - Spectre calculé de l'ion (T.C.N.E.)⁻ en solution

D'autre part, compte tenu de l'environnement, il est supposé que la symétrie est axiale.

- il existe un seul électron célibataire : $S = 1/2$ et le terme d'interaction électronique spin-spin est donc nul.
- les termes d'interaction quadrupolaire et de couplage Zeeman des noyaux sont négligeables.

L'hamiltonien prend donc la forme suivante :

$$H_{SP} = g_o \cdot \beta_e \cdot \vec{H} \cdot \vec{S} + A_o (\vec{S} \cdot \vec{I}_1 + \vec{S} \cdot \vec{I}_2 + \vec{S} \cdot \vec{I}_3) + A'_o \cdot \vec{S} \cdot \vec{I}_4 + \vec{S} \cdot \vec{B} \cdot \vec{I}_4$$

b) *Résultats*
.....

Le calcul montre que les valeurs propres de l'hamiltonien sont :

$$m_s \left[g_o \cdot \beta_e \cdot H + A_o \sum_{j=1}^3 m_{Ij} + (A'_o + E(\theta)) m_{I4} \right]$$

où

$$E(\theta) = B_{\perp} \sin^2 \theta + B_{\parallel} \cos^2 \theta$$

Dans le système d'axes principaux O_{xyz} qui diagonalise \vec{B} , on a :

$$B_{\perp} = B_{xx} = B_{yy}$$

$$B_{\parallel} = B_{zz}$$

θ est l'angle entre le vecteur \vec{H} et l'axe O_z

m_{Ij} et $m_{I4} = 0, \pm 1$.

Le spectre comporte 21 raies. La position de certaines d'entr'elles dépend de θ . Ces dernières ont une forme dissymétrique. Le spectre comporte au total 7 raies de forme gaussienne et 14 raies dissymétriques.

La fig. 32 montre le spectre calculé obtenu qui se rapproche le plus du spectre expérimental. Les valeurs des paramètres ainsi déterminés sont :

$$\Delta O = 3,5 \text{ Gauss (largeur de la raie centrale)}$$

$$A = A' = 3,8 \text{ Gauss (écart hyperfin)}$$

$$\beta = 0,61 \text{ (caractérise l'élargissement en fonction du nombre quantique total } M_I)$$

$$\delta H = 3 \text{ Gauss (largeur d'une raie dissymétrique).}$$

Courbe — Spectre calculé

Courbe - - - Spectre expérimental

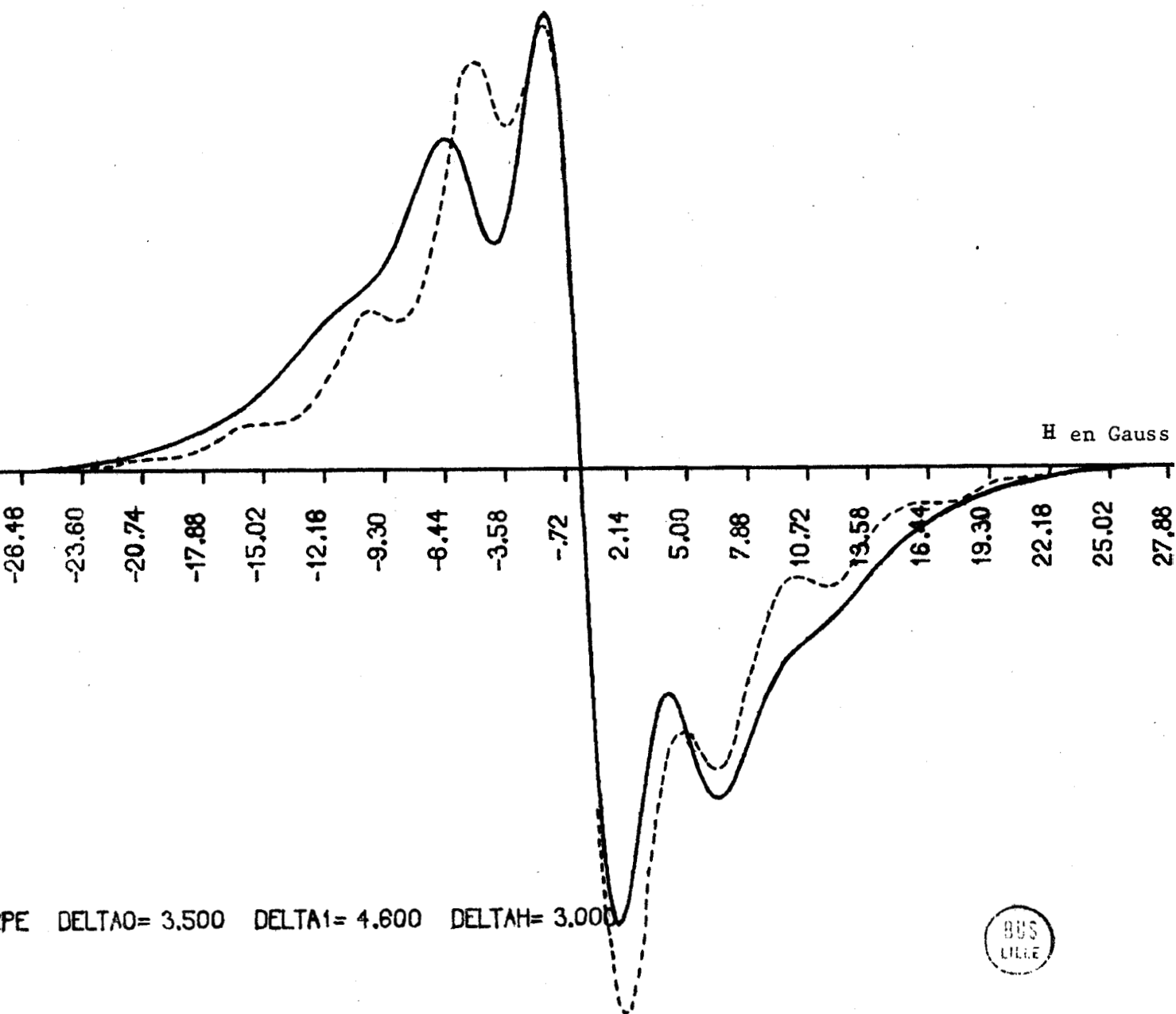


Fig. 32 - Spectres du (T.C.N.E.)⁻ adsorbé
Structure hyperfine anisotrope

IV.1.3. Conclusions

Les hypothèses précédentes et plus précisément l'anisotropie introduite pour le noyau I_4 ne permettent pas d'obtenir un spectre calculé qui se rapproche suffisamment du spectre expérimental. En particulier, le spectre calculé est symétrique alors que le spectre expérimental présente une dissymétrie dans sa partie centrale. D'autre part, l'existence d'une anisotropie de la structure hyperfine n'entraîne pas de modification du spectre avec la température de mesure⁽¹⁴⁾. Au contraire, nous avons indiqué au chapitre II.2.3. que les études de l'échantillon à température de mesure variable conduisent à un spectre dont la forme évolue légèrement avec ce paramètre.

Dans ces conditions, il apparaît nécessaire de reprendre le modèle d'hamiltonien précédent pour mieux rendre compte des résultats expérimentaux.

IV.2. Calcul de spectres de (T.C.N.E.)⁻ adsorbé sur la zéolithe 13X

IV.2.1. Spectre d'un échantillon présentant une anisotropie de g.

Les études en R.P.E. sur les échantillons polycristallins sont classées en deux catégories suivant la cause d'élargissement considérée : anisotropie du facteur g ou anisotropie de l'interaction hyperfine. Dans certains travaux, on examine l'action combinée de ces deux causes d'élargissement⁽¹⁰⁾.

Nous n'envisageons pas une action simultanée de ces deux anisotropies. Il faut séparer les effets dans le calcul du spectre pour mettre en évidence ceux qui sont prépondérants.

Nous étudions donc dans un premier temps l'effet d'une anisotropie de g seule. Une anisotropie du facteur spectroscopique conduit à un spectre dissymétrique. L'existence effective d'une telle anisotropie dans le spectre expérimental pourrait être décelée avec certitude si les raies qui le composent se dégageaient suffisamment. On sait, qu'il est possible à partir de telles raies de mesurer les valeurs principales du tenseur \bar{g} ⁽¹⁰⁾. Dans notre cas, une telle exploitation est impossible à cause de la faible résolution.

Par conséquent, nous introduisons dans le calcul des valeurs d'essai qui seront ajustées par comparaison du spectre calculé avec le spectre expérimental.

a) Hypothèses

- Le facteur g est un tenseur qui traduit l'environnement de la liaison de la molécule de T.C.N.E. adsorbée avec la surface de la zéolithe. Nous adoptons l'hypothèse d'une symétrie axiale car nous n'avons pas d'informations suffisamment précises sur la nature de cette liaison. Ce type de symétrie conduit d'autre part à des calculs plus simples et permet dans un premier temps si le calcul est suffisamment précis de valider l'hypothèse émise.
- Nous négligeons l'anisotropie de la structure hyperfine et considérons un couplage hyperfin isotrope pour les quatre noyaux d'azote de la molécule de T.C.N.E.
- Nous considérons d'autre part qu'il existe un seul électron célibataire : $S = 1/2$.
- Les termes d'interaction quadrupolaire et de couplage Zeeman des noyaux sont négligeables.
- Du fait de la symétrie axiale et que $S = 1/2$, le terme d'interaction électronique spin-spin est nul.

L'hamiltonien s'écrit donc :

$$H_{SP} = \beta_e \cdot \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \sum_{j=1}^4 A_o \cdot \vec{I}(j) \cdot \vec{S}$$

b) Calcul théorique

1) Calcul du spectre de raies

L'hamiltonien H_{SP} est la somme de deux termes :

$$H_{SP} = H_1 + H_2$$

avec

$$H_1 = \beta_e \cdot \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}$$

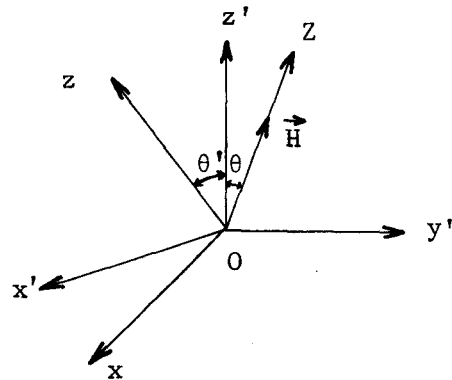
Dans un système d'axes principaux $O x' y' z'$ qui diagonalise \vec{g} , on a :

$$g_{z'z'} = g_{\parallel}$$

$$g_{x'x'} = g_{y'y'} = g_{\perp}$$

Le champ magnétique \vec{H} est appliqué suivant OZ qui fait un angle θ avec Oz'.

Considérons un trièdre O x y z dans lequel Oz est l'axe de quantification. La symétrie étant axiale, nous pouvons choisir OZ dans le plan x' O y' et prendre les plans x O y et x' O y' confondus.



La première partie de H_{SP} s'écrit :

$$H_1 = \beta_e (H_{x'} \cdot g_{\perp} \cdot S_{x'} + H_{y'} \cdot g_{\perp} \cdot S_{y'} + H_{z'} \cdot g_{\parallel} \cdot S_{z'})$$

On a :

$$H_{x'} = H \sin \theta$$

$$H_{y'} = 0$$

$$H_{z'} = H \cos \theta$$

D'autre part :

$$S_{x'} = S_x \cdot \cos \theta' + S_z \cdot \sin \theta'$$

$$S_{y'} = S_y$$

$$S_{z'} = -S_x \cdot \sin \theta' + S_z \cdot \cos \theta'$$

En choisissant judicieusement la valeur de θ' , H_1 se met sous la forme la plus simple :

$$H_1 = \beta_e \cdot g \cdot H \cdot S_z$$

avec :

$$g_{\perp} \sin \theta \cdot \sin \theta' = g \cdot \sin \theta'$$

$$g_{\parallel} \cos \theta \cdot \cos \theta' = g \cdot \cos \theta'$$

et

$$g^2 = g_{\perp}^2 \cdot \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cdot \cos^2 \theta$$

La deuxième partie de H_{SP} s'écrit :

$$H_2 = \sum_{j=1}^4 A_o (S_x \cdot I_x^{(j)} + S_y \cdot I_y^{(j)} + S_z \cdot I_z^{(j)})$$

Nous conservons dans l'expression de H_2 uniquement la partie diagonale et nous négligeons les autres termes. Au premier ordre, l'hamiltonien total s'écrit donc :

$$H_{SP} = \beta_e \cdot g \cdot H \cdot S_z + A_o \cdot S_z \sum_{j=1}^4 I_z^{(j)}$$

Dans la base notée $| S > | I >$ les valeurs propres de cet hamiltonien sont :

$$m_s \left[g \cdot \beta_e \cdot H + A_o \sum_{j=1}^4 m_{Ij} \right]$$

avec

$$m_s = \pm 1/2$$

$$m_{Ij} = 0, \pm 1 \quad (j = 1, 2, 3, 4).$$

D'après les règles de sélection, les transitions magnétiques sont possibles si :

$$\Delta m_s = \pm 1$$

$$\Delta m_I = 0$$

La condition de résonance s'écrit donc :

$$h\nu = g \cdot \beta_e \cdot H + A_o \cdot M_I$$

où :

ν est la fréquence de travail

$$M_I = \sum_{j=1}^4 m_{Ij} \quad \text{donc } M_I = -4, -3, \dots, 0, \dots, +4$$

$$g^2 = g_{\perp}^2 \cdot \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cdot \cos^2 \theta$$

Nous déterminons l'intensité des raies en dénombrant le nombre d'états quantiques qui permettent des transitions identiques pour un nombre quantique M_I donné.

On obtient alors un spectre de 9 raies d'amplitudes :

$$1 - 4 - 10 - 16 - 19 - 16 - 10 - 4 - 1$$

et séparées en champ magnétique par la quantité :

$$A = \frac{A_0}{g \cdot \beta_e}$$

2) Forme d'une raie élémentaire dissymétrique du spectre de poudre

La condition de résonance montre que pour chaque valeur de M_I , donc pour chaque raie, la position en champ dépend de l'angle θ .

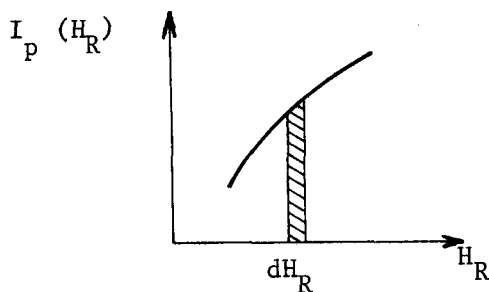
Le spectre de poudre résulte de la superposition d'un très grand nombre de raies dues à l'ensemble des ions $(T.C.N.E.)^-$ orientés au hasard.

Pour déterminer le spectre, il suffit de faire le calcul de moyenne sur la variable θ qui repère cette orientation.

$P(\theta) = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta$ est la probabilité pour que l'axe Oz fasse un angle compris entre θ et $\theta + d\theta$ avec \vec{H} .

$I_p(H_R)$ représente l'intensité du spectre de poudre au point H_R .

$I_p(H_R) \cdot dH_R$ représente la probabilité pour qu'un ion résonne pour une valeur du champ comprise entre H_R et $H_R + dH_R$.



Lorsque l'anisotropie de g est faible, la probabilité de transition ne varie pas avec l'orientation⁽³⁵⁾. La dissymétrie du spectre expérimental étudié et la largeur de ses raies par rapport à l'écart hyperfin, montrent que l'anisotropie de g est certainement faible.

Par conséquent :

$$I_P (H_R) \cdot dH_R = \frac{1}{2} \sin \theta \left(\frac{d\theta}{dH_R} \right) \cdot dH_R$$

Si dans la condition de résonance :

$$h\nu = g \cdot \beta_e \cdot H_R + A_o \cdot M_I$$

on prend $g_{\perp} < g_{\parallel}$

et si on pose :

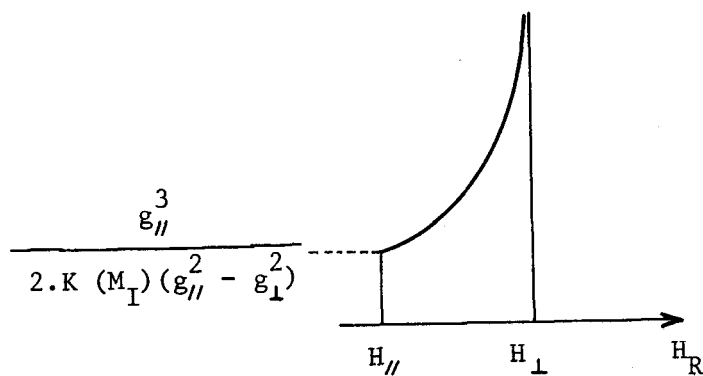
$$K (M_I) = \frac{h\nu - A_o \cdot M_I}{\beta_e}$$

L'intensité d'une raie vaut :

$$I_P (H_R) = \frac{K^2 (M_I)}{2 \sqrt{g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2} \cdot H_R \cdot \sqrt{K^2 (M_I) - g_{\perp}^2 H_R^2}}$$

$$H_R \text{ est compris entre } H_{\parallel} = \frac{K (M_I)}{g_{\parallel}} \text{ et } H_{\perp} = \frac{K (M_I)}{g_{\perp}}$$

La forme théorique d'une raie est la suivante :



Le spectre total est composé de 9 raies ayant toutes, quelle que soit leur position en champ, la forme indiquée ci-dessus. Dans ces conditions, le spectre obtenu est dissymétrique.

c) *Calcul numérique*

Dans l'expression $I_p (H_R)$, on a :

$$K (M_I) = \frac{h\nu - A_o \cdot M_I}{\beta_e}$$

or $A_o \cdot M_I \ll h\nu$

donc, nous pouvons poser :

$$K = \frac{h\nu}{\beta_e} \sim K (M_I)$$

Posons d'autre part :

$$H_{\perp} = \frac{h\nu}{g_{\perp} \cdot \beta_e} \quad \text{et} \quad H_{//} = \frac{h\nu}{g_{//} \cdot \beta_e}$$

$$\Delta g = g_{//} - g_{\perp}$$

L'expression de $I_p (H_R)$ s'écrit :

$$I_p (H_R) = \frac{H_{\perp} \cdot \sqrt{K}}{4 \cdot H_R^2 \sqrt{\Delta g} \sqrt{H_{\perp} - H_R}}$$

H_R variant de $H_{//}$ à H_{\perp} .

En fait, les raies dissymétriques ne présentent pas d'amplitude infinie. Elles sont la composition de raies élémentaires de largeur finie et on peut donc pour les décrire, introduire dans $I_p (H_R)$ un facteur de forme gaussienne.

Pour une raie dissymétrique caractérisée par le nombre quantique :

$$M_I = \sum_{j=1}^4 M_{Ij}$$

la largeur ΔM_I des courbes gaussiennes qui la composent vaut⁽¹²⁾ :

$$\Delta M_I = \sqrt{a^2 + M_I (M_I + 1) b^2}$$

si $M_I = 0$, on a $\Delta M_I = \Delta 0$

$\Delta 0$ est la largeur de la raie centrale pour le spectre.

On écrit :

$$\Delta M_I = \Delta 0 \sqrt{1 + \beta^2 \cdot M_I (M_I + 1)}$$

où $\beta = \frac{b}{a}$

β est un paramètre ajustable, en relation avec des causes d'élargissement homogène.

L'intensité de la raie s'écrit :

$$I_p (H') = \int_{H_{//}}^{H_{\perp} - \epsilon} k' \cdot \frac{1}{\Delta M_I} \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \exp \left[\frac{-2 (H' - H_R)^2}{\Delta M_I^2} \right] \cdot \frac{H_{\perp} \cdot \sqrt{K}}{4 H_R^2 \sqrt{\Delta g} \sqrt{H_{\perp} - H_R}} \cdot dH_R$$

k' est un coefficient de normalisation

ϵ est un infiniment petit devant H_{\perp} .

On pose :

$$H_R = H_{\perp} - H_R$$

$$H = H_{\perp} - H'$$

$$\Delta H = H_{\perp} - H$$

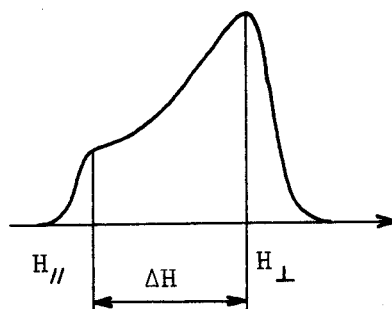
On obtient pour l'intensité de la raie :

$$I_p (H) = \int_{+\epsilon}^{\Delta H} \frac{k}{\Delta M_I} \cdot \exp \left[\frac{-2 (H - H_R)^2}{\Delta M_I^2} \right] \cdot \frac{1}{(H_{\perp} - H_R)^2 \sqrt{\Delta g} H_R} \cdot dH_R$$

k est déterminé dans le calcul numérique de sorte que :

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} I_p (H) \cdot dH = 1$$

La forme de chaque raie du spectre est du type :



Pour le calcul numérique, les paramètres qui caractérisent une telle raie sont :

- ΔH , relié au facteur g par la relation :

$$\Delta H = \frac{h\nu}{\beta_e} \left(\frac{1}{g_{\perp}} - \frac{1}{g_{\parallel}} \right)$$

- ΔM_I , largeur de la raie gaussienne caractérisant la résonance de chaque ion pour le nombre quantique M_I considéré.

La dissymétrie de chaque raie sera d'autant plus accentuée que le rapport $\frac{\Delta M_I}{\Delta H}$ sera petit (40).

Dans le calcul du spectre expérimental composé des 9 raies dissymétriques, les paramètres ajustables sont :

$\Delta H, \Delta O, A.$

Le spectre est d'autant plus résolu que $\frac{A}{\Delta H}$ est grand et il est d'autant plus dissymétrique que $\frac{\Delta O}{\Delta H}$ est petit.

d) Comparaison avec le spectre expérimental
.....

Nous donnons fig. 33 le spectre calculé qui se rapproche le plus du spectre expérimental. Ce spectre est obtenu pour les valeurs suivantes :

$\Delta H = 3$ Gauss

$\Delta O = 3$ Gauss

$A = 3,2$ Gauss

Nous remarquons que seule la partie centrale du spectre calculé comporte une résolution semblable à celle du spectre expérimental. Par contre, il n'est pas possible d'améliorer la coïncidence au niveau des ailes du spectre. En effet, pour obtenir un meilleur découpage dans cette zone, il est nécessaire d'augmenter le rapport $\frac{A}{\Delta H}$ et les ailes prennent alors une importance beaucoup trop grande par rapport à la partie centrale du spectre. La modification d'ensemble est alors tout à fait défavorable.

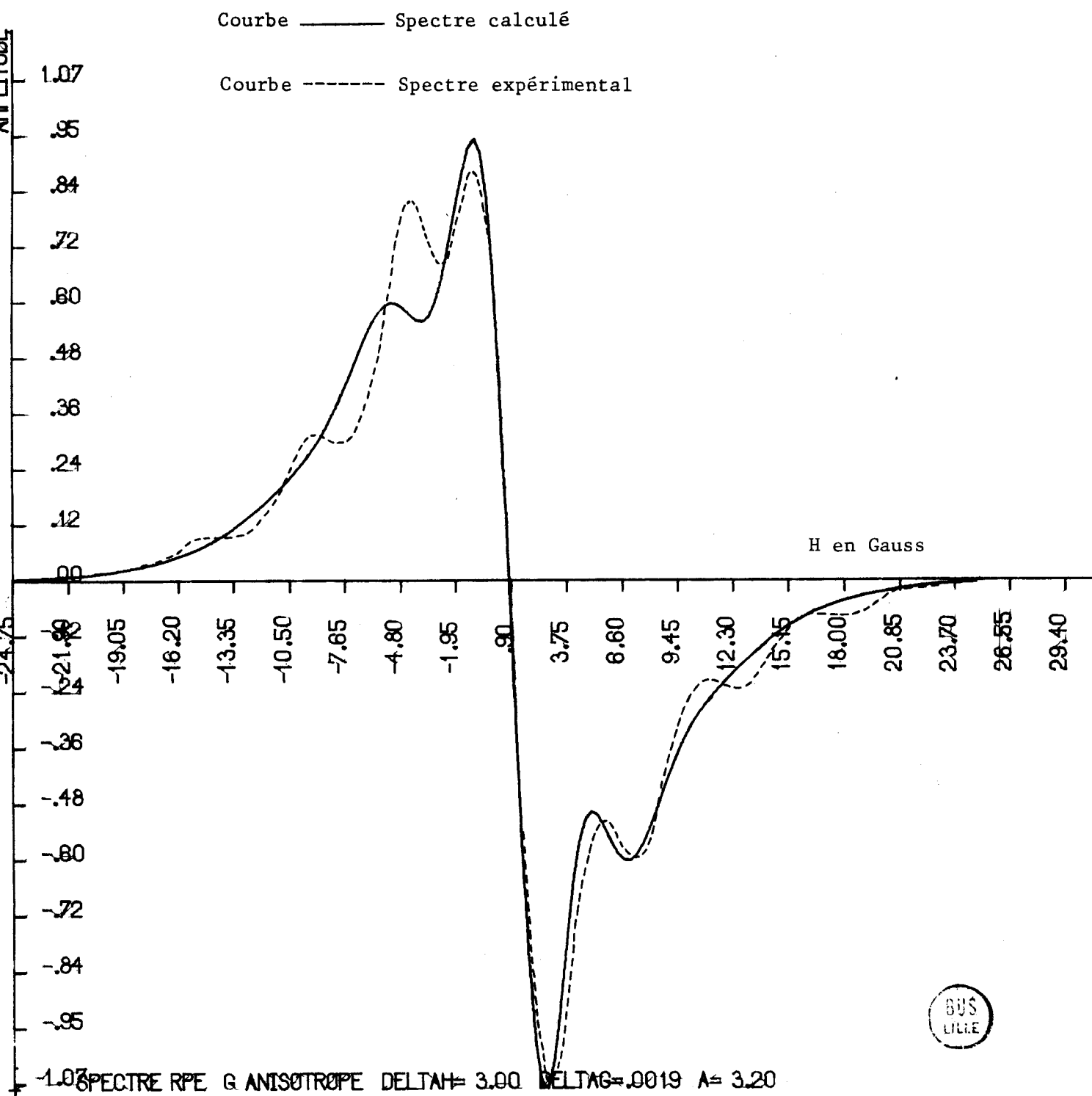


Fig. 33 - Spectres du (T.C.N.E.)⁻ adsorbé - g anisotrope

e) *Conclusion*
.....

De très nombreux essais nous ont montré que le spectre indiqué fig. 33 est celui qui se rapproche le plus du spectre expérimental. Nous remarquons que la différence entre les spectres reste appréciable. Cet écart est trop important pour pouvoir être attribué à une anisotropie (éventuellement non négligeable) de la structure hyperfine. De même cet écart n'est pas imputable au calcul théorique fait au premier ordre. Un calcul au second ordre n'apporterait que de légères corrections dans ce domaine.

IV.2.2. Spectre dû à l'existence de deux types de centres paramagnétiques

Les conclusions sur les études de spectres comportant une anisotropie de la structure hyperfine ou du facteur spectroscopique conduisent à abandonner les hypothèses précédentes.

La comparaison entre les divers spectres calculés et le spectre expérimental montre que ce dernier présente une partie centrale de forte intensité par rapport à ses ailes. Cette particularité est telle que le spectre calculé dans la seule hypothèse d'un électron célibataire en interaction avec les quatre noyaux d'azote de la molécule de T.C.N.E. ne correspond pas au spectre expérimental quel que soit le type d'anisotropie introduit.

Il faut donc faire d'autres hypothèses pour expliquer la forme particulière de ce spectre. Toutefois, nous admettons comme précédemment que le spectre donné par le $(\text{T.C.N.E.})^-$ adsorbé est caractéristique de l'ion $(\text{T.C.N.E.})^-$ ainsi que nous l'avons montré au I.I.5.

a) *Hypothèses*
.....

Pour rendre compte de l'amplitude particulièrement forte au centre du spectre, nous supposons qu'au spectre de l'ion $(\text{T.C.N.E.})^-$ vient s'ajouter le spectre d'une autre espèce paramagnétique dont nous ne justifions pas l'existence à ce niveau du calcul. Nous ne possédons aucune information expérimentale précise sur la nature des centres R.P.E. aussi nous supposons que le spectre associé est une raie gaussienne dont les caractéristiques de position, de largeur et d'amplitude sont à déterminer. L'hypothèse d'une telle raie est la plus simple qui soit. Cependant, il est important de préciser dans un deuxième temps les

caractéristiques de cette raie en tenant compte des interactions qui peuvent intervenir dans la mesure où l'existence de cette seconde espèce paramagnétique est décelable expérimentalement.

Signalons que certains auteurs⁽¹⁴⁾ ont étudié les spectres R.P.E. dans lesquels ils ont mis en évidence la superposition de raies dues à des centres R.P.E. créés sur des sites différents d'une même zéolithe Y.

Pour calculer le spectre total, nous considérons donc la superposition des deux spectres suivants :

1) Le spectre de l'ion (T.C.N.E.)⁻ adsorbé sur la surface de la zéolithe 13X.

Pour ce spectre, nous négligeons les possibilités d'anisotropie du couplage hyperfin ou du facteur spectroscopique.

Nous considérons donc l'hamiltonien suivant :

$$H_{SP} = g_o \cdot \beta_e \cdot \vec{H} \cdot \vec{S} + \sum_{j=1}^4 A_o \cdot \vec{I} \cdot \vec{S}$$

où g_o et A_o sont donc des constantes à déterminer.

2) Un spectre de seconde espèce paramagnétique constitué par une seule raie de forme gaussienne dont les caractéristiques (largeur, amplitude, position) sont à déterminer.

b) Calcul théorique
.....

Pour obtenir le spectre théorique total, on calcule donc séparément ces deux spectres :

1) Calcul de la condition de résonance pour l'ion (T.C.N.E.)⁻ adsorbé

Si on choisit l'axe de quantification suivant \vec{H} , l'hamiltonien s'écrit :

$$H_{SP} = g_o \cdot \beta_e \cdot H \cdot S_z + A_o \sum_{j=1}^4 (S_x \cdot I_x + S_y \cdot I_y + S_z \cdot I_z)$$

En considérant la partie diagonale de H_{SP} , comme nous l'avons fait au IV.2.1.b, on a :

$$H_{SP} = g_o \cdot \beta_e \cdot H \cdot S_z + A_o \sum_{j=1}^4 S_z \cdot I_z$$

Les valeurs propres sont :

$$m_s (g_o \cdot \beta_e \cdot H + A_o \sum_{j=1}^4 m_{Ij})$$

avec $m_s = \pm 1/2$

$$m_{Ij} = 0, \pm 1$$

A partir des règles de sélection, nous obtenons la condition de résonance :

$$h\nu = g_o \cdot \beta_e \cdot H + A_o \cdot M_I$$

où $M_I = \sum_{j=1}^4 m_{Ij}$

Nous obtenons une expression semblable à celle du IV.2.1.b, mais plus simple puisque g_o est une constante.

Le spectre se compose donc de 9 raies d'amplitudes :

$$1 - 4 - 10 - 16 - 19 - 16 - 10 - 4 - 1$$

également espacées en champ magnétique d'une quantité :

$$A = \frac{A_o}{g_o \cdot \beta_e}$$

2) Caractéristiques de la raie superposée

L'écart en champ magnétique entre cette raie superposée d'intensité PG et le centre du spectre de l'ion (T.C.N.E.)⁻ adsorbé est ΔX .

c) Calcul numérique. Recherche de la valeur des paramètres caractérisant le spectre.

Nous avons établi un programme sur ordinateur qui permet à partir de l'introduction des paramètres caractérisant les deux spectres étudiés d'obtenir le spectre total.

Chaque raie élémentaire composant le spectre de l'ion (T.C.N.E.)⁻ adsorbé est une raie de forme gaussienne de largeur ΔM_I qui dépend du nombre quantique M_I .

Tous les paramètres ajustables qui interviennent dans le spectre total sont :

A : écart hyperfin du spectre de l'ion (T.C.N.E.)⁻ adsorbé

$\Delta 0$: largeur de la raie pour $M_I = 0$

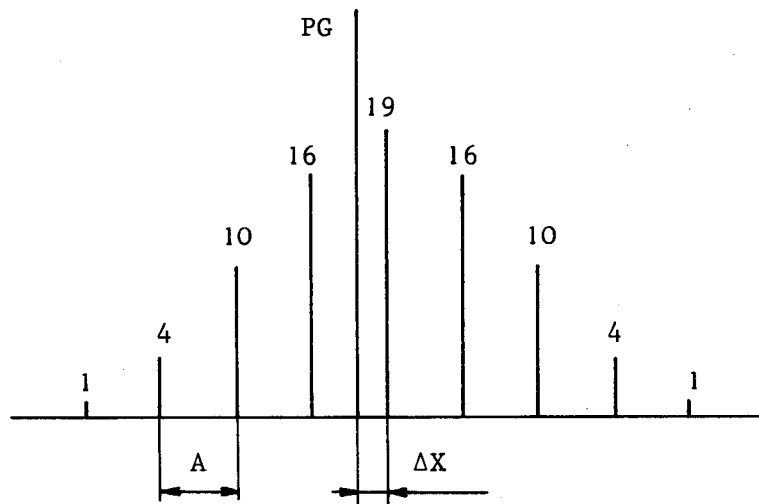
β : défini au IV.2.1.b tient compte de l'élargissement en fonction de M_I

ΔX : position de la raie superposée par rapport au centre du spectre de l'ion (T.C.N.E.)⁻ adsorbé

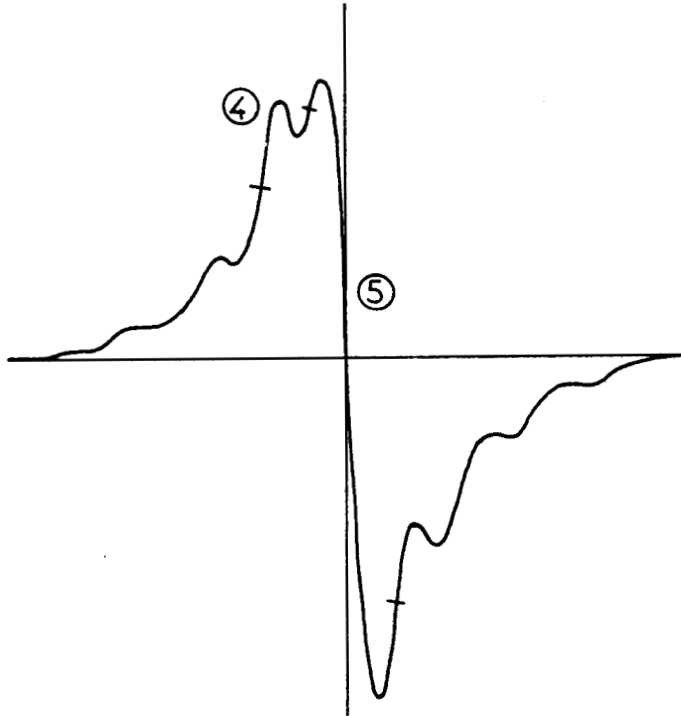
ΔG : largeur de la raie superposée

PG : amplitude de la raie superposée.

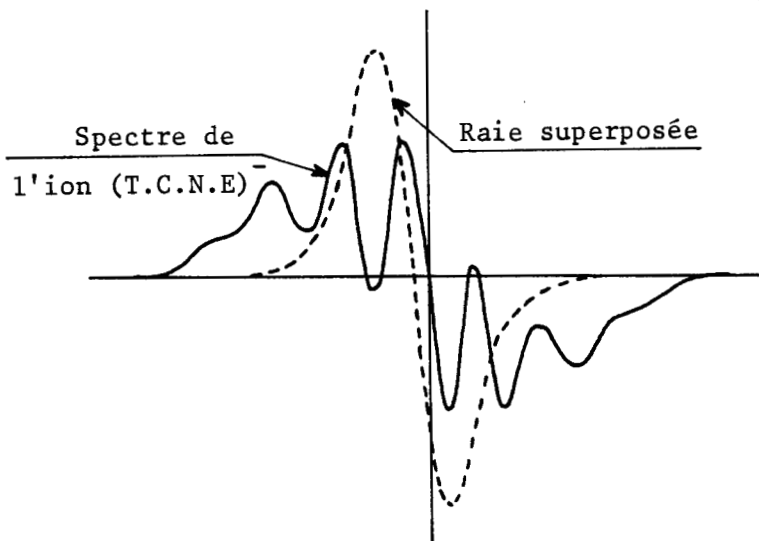
On a donc le diagramme de raies suivant :



Dans cette nouvelle optique, l'analyse du spectre expérimental montre que l'on peut expliquer la dissymétrie de la partie centrale en considérant que la partie positive des raies ④ et ⑤ et la partie négative de la raie ⑤ se trouvent renforcées par la présence de la raie gaussienne additionnelle.



Il apparaît donc que la raie superposée est située à une valeur de g légèrement supérieure à celle de l'ion $(T.C.N.E.)^-$ adsorbé. On utilise pour commencer le calcul, des valeurs qui correspondent à une superposition de spectres selon la figure suivante :



d) Comparaison avec le spectre expérimental
.....

Nous donnons fig. 34 le spectre calculé qui se rapproche le plus du spectre expérimental. Les valeurs des différents paramètres sont :

$$A = 4,5 \text{ Gauss (écart hyperfin)}$$

$$\Delta O = 3,8 \text{ Gauss (largeur de la raie centrale)}$$

$$\beta = 0,25$$

$$\Delta X = - 0,6 \text{ Gauss}$$

$$\Delta G = 5,5 \text{ Gauss (largeur de la raie superposée)}$$

$$PG = 27 \text{ (poids de la raie superposée)}$$

Nous remarquons que la partie centrale du spectre est assez bien reproduite. Seules les positions des raies dans les ailes sont légèrement décalées. Notons aussi que le spectre calculé est plus découpé que le spectre expérimental.

Ce spectre a été obtenu après de très nombreux essais. Nous avons effectué une étude de précision en modifiant la valeur de tous les paramètres introduits dans le calcul. Nous pouvons conclure que le spectre est obtenu avec unicité car une faible variation de ses paramètres entraîne une modification importante de sa forme.



C'est sur l'amplitude PG de la raie superposée que l'on obtient la moins bonne précision.

Nous donnons ci-dessous l'ordre de grandeur de la précision avec laquelle sont connues les caractéristiques de la raie superposée :

$$\Delta X = - 0,6 \pm 0,02 \text{ Gauss}$$

$$\Delta G = 5,5 \pm 0,5 \text{ Gauss}$$

$$PG = 27 \pm 5$$

Nous donnons fig. 35 les courbes dérivées des spectres de l'ion $(T.C.N.E.)^-$ adsorbé et de la raie superposée. Ces spectres donnés par l'ordinateur sont tracés avec les mêmes échelles de telle sorte que leur somme donne exactement le spectre de la fig. 34.

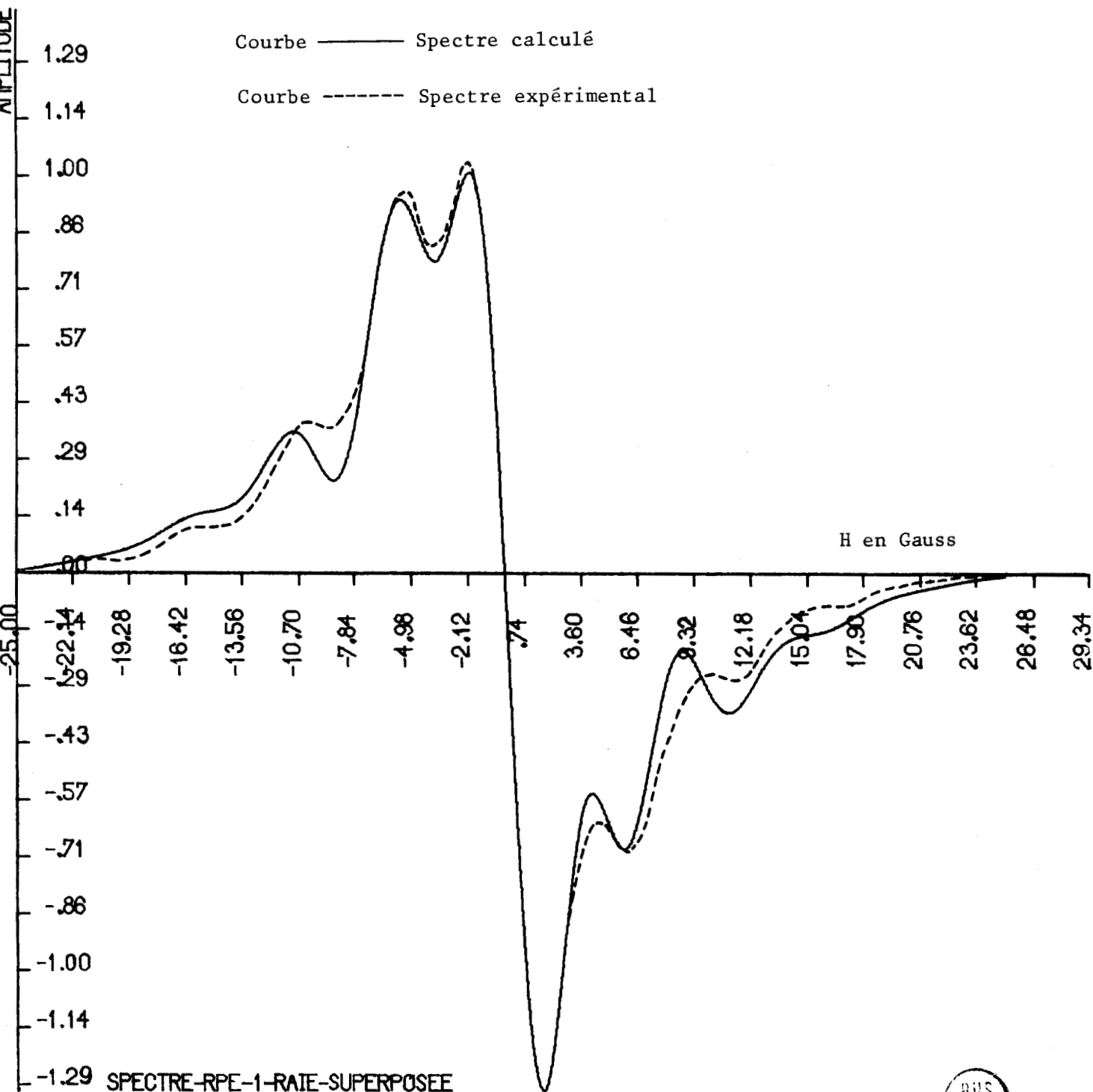
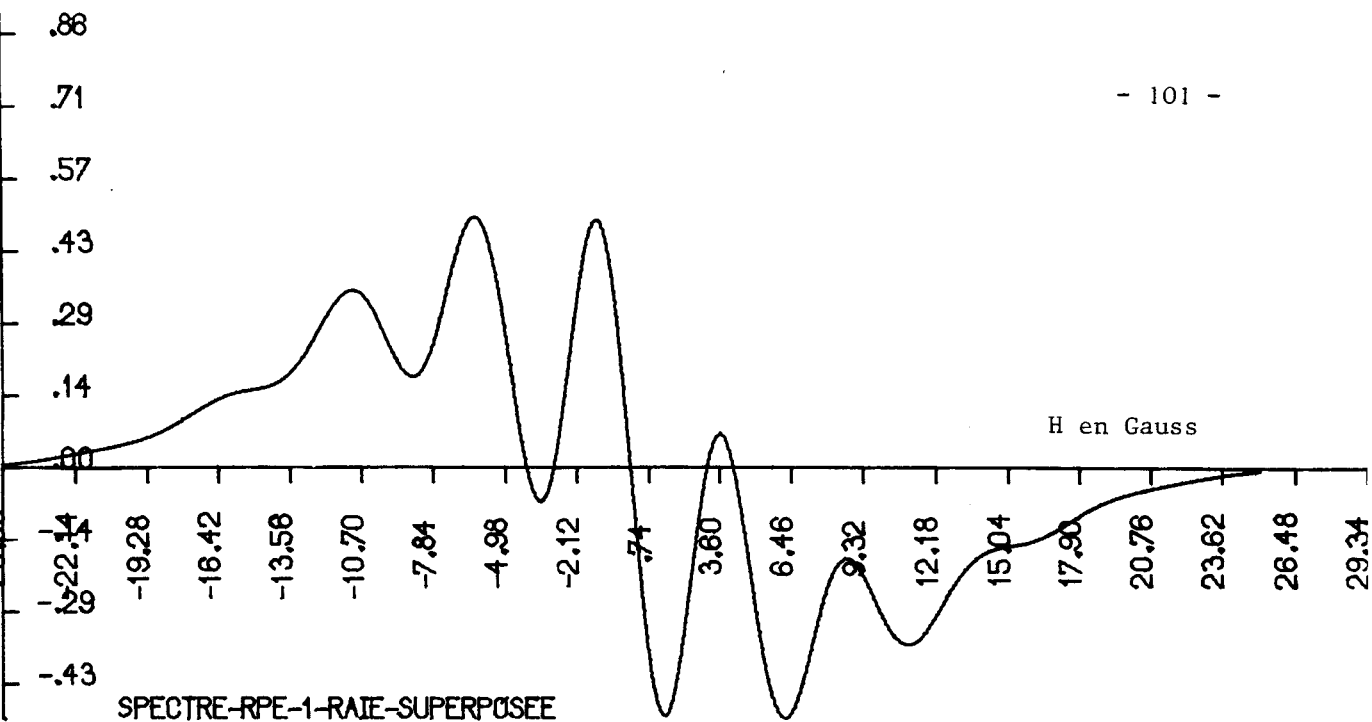
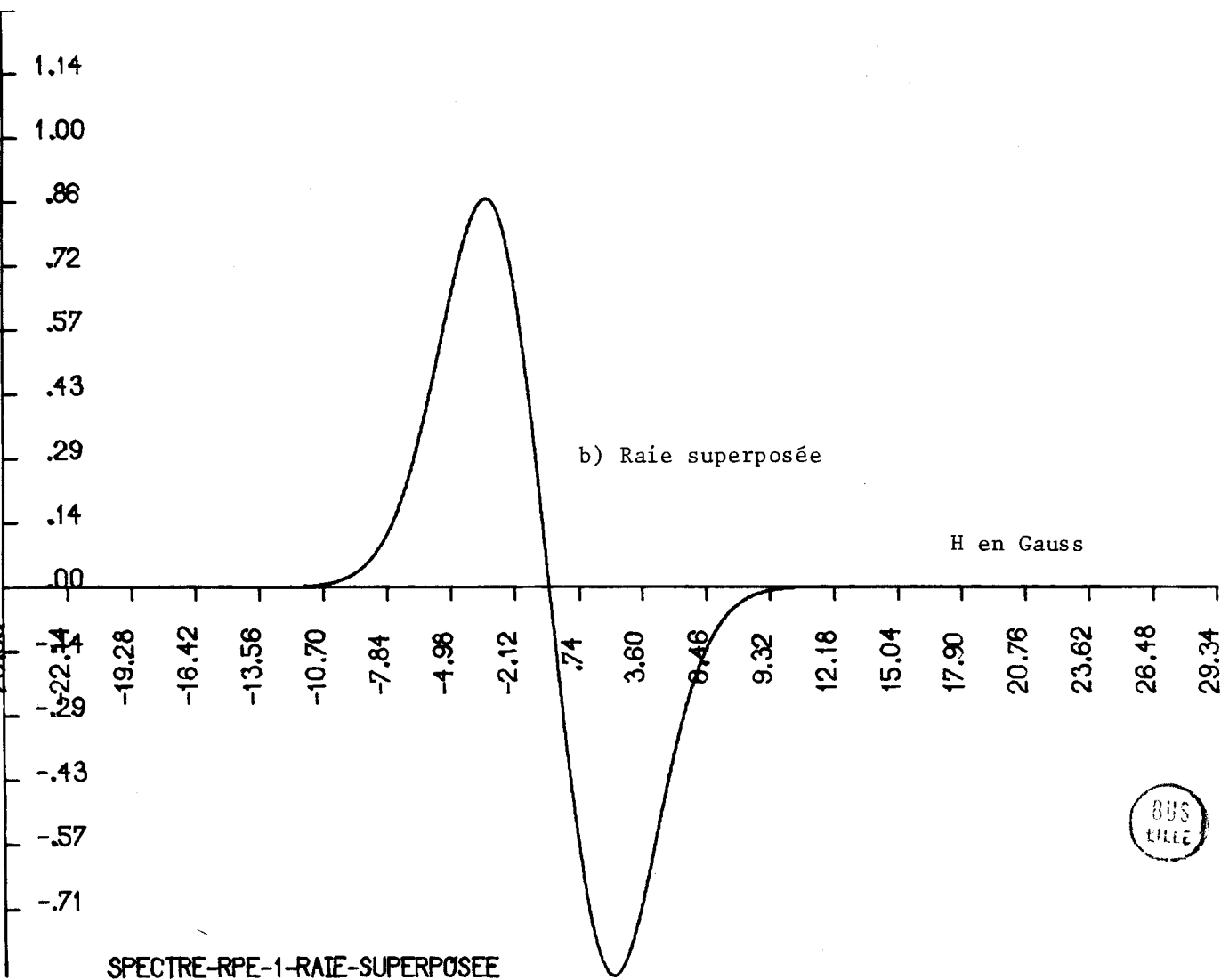


Fig. 34 - Spectres du (T.C.N.E.)⁻ adsorbé
Superposition de deux spectres.





a) Spectre de l'ion (T.C.N.E.)⁻



b) Raie superposée



Fig. 35 - Spectres calculés pour le (T.C.N.E.)⁻ adsorbé

L'importance de la raie superposée par rapport au spectre de l'ion (T.C.N.E.)⁻ est dans le rapport des poids des raies :

- poids de la raie superposée : 27
- somme des poids de toutes les raies du spectre de l'ion (T.C.N.E.)⁻ adsorbé : 81

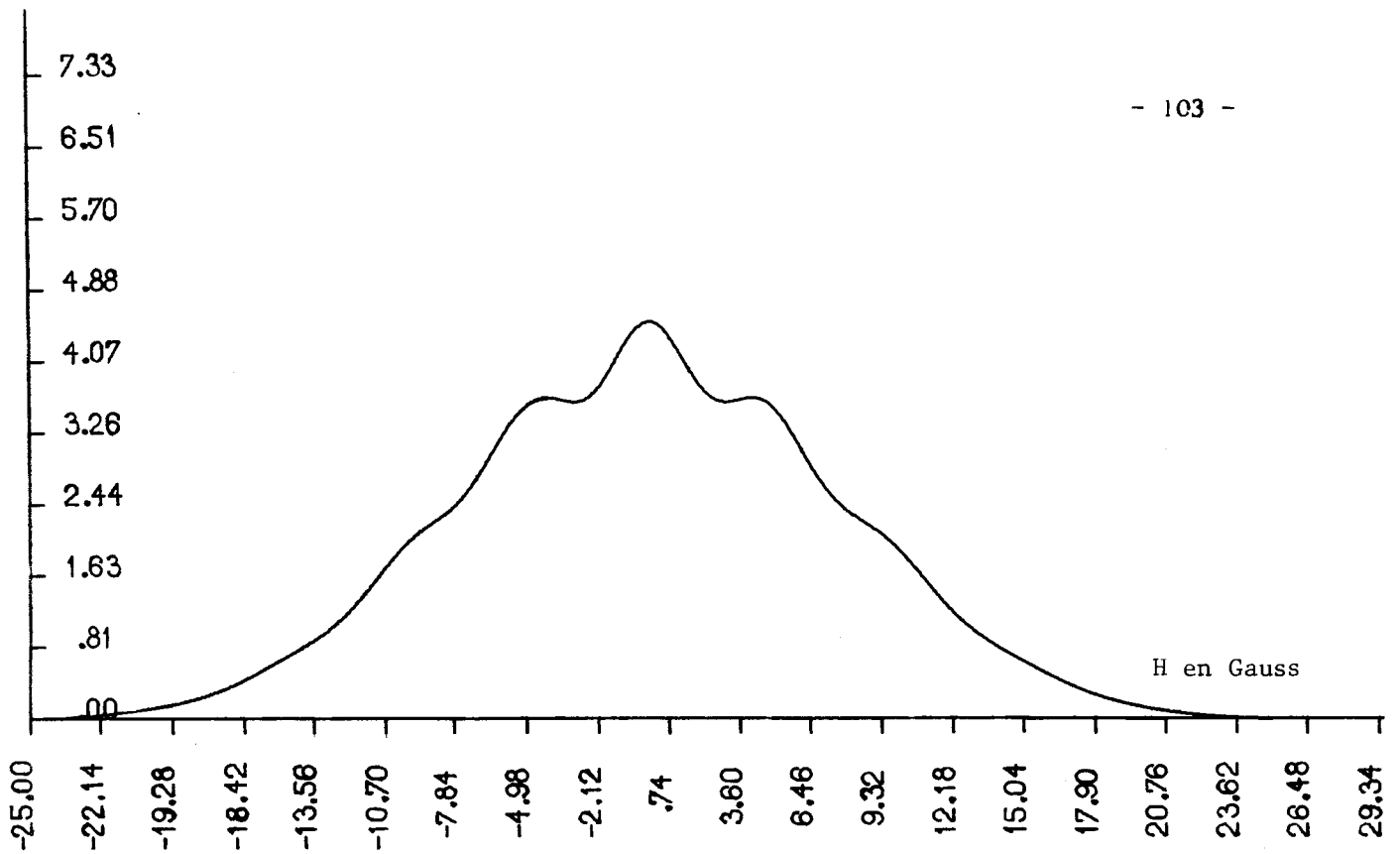
Pour mettre en évidence l'effet de la raie superposée, nous donnons fig. 36 les spectres d'absorption de l'ion (T.C.N.E.)⁻ adsorbé et de la raie superposée. Ces spectres sont obtenus en intégrant point par point les spectres précédents. Ils sont portés avec la même échelle et leur somme est montrée fig. 37. Cette courbe calculée est en fait le spectre intégré de la fig. 34.

Là aussi, nous pouvons comparer le spectre théorique au spectre expérimental. Les écarts sont moins importants que sur la courbe dérivée dans laquelle les détails de la raie sont fortement accentués. Nous remarquons que la partie centrale coïncide avec celle du spectre expérimental.

Les spectres considérés présentent une légère différence au niveau des ailes. Signalons que cet écart peut s'expliquer par la forme de courbe attribuée aux raies élémentaires. Nous avons choisi de représenter ces dernières par des courbes gaussiennes. Dans certains travaux, on utilise des raies lorentziennes. En fait, la raie expérimentale a une forme qui se situe en général entre la courbe gaussienne et la courbe lorentzienne⁽¹⁰⁾.

Le choix d'une forme de raie introduit donc des erreurs qui s'accumulent principalement sur les ailes du spectre. C'est pourquoi, il est toujours difficile de faire coïncider les ailes du spectre calculé et celles du spectre expérimental.

Le tableau III résume les caractéristiques de tous ces spectres :



a) Spectre de l'ion (T.C.N.E.)⁻

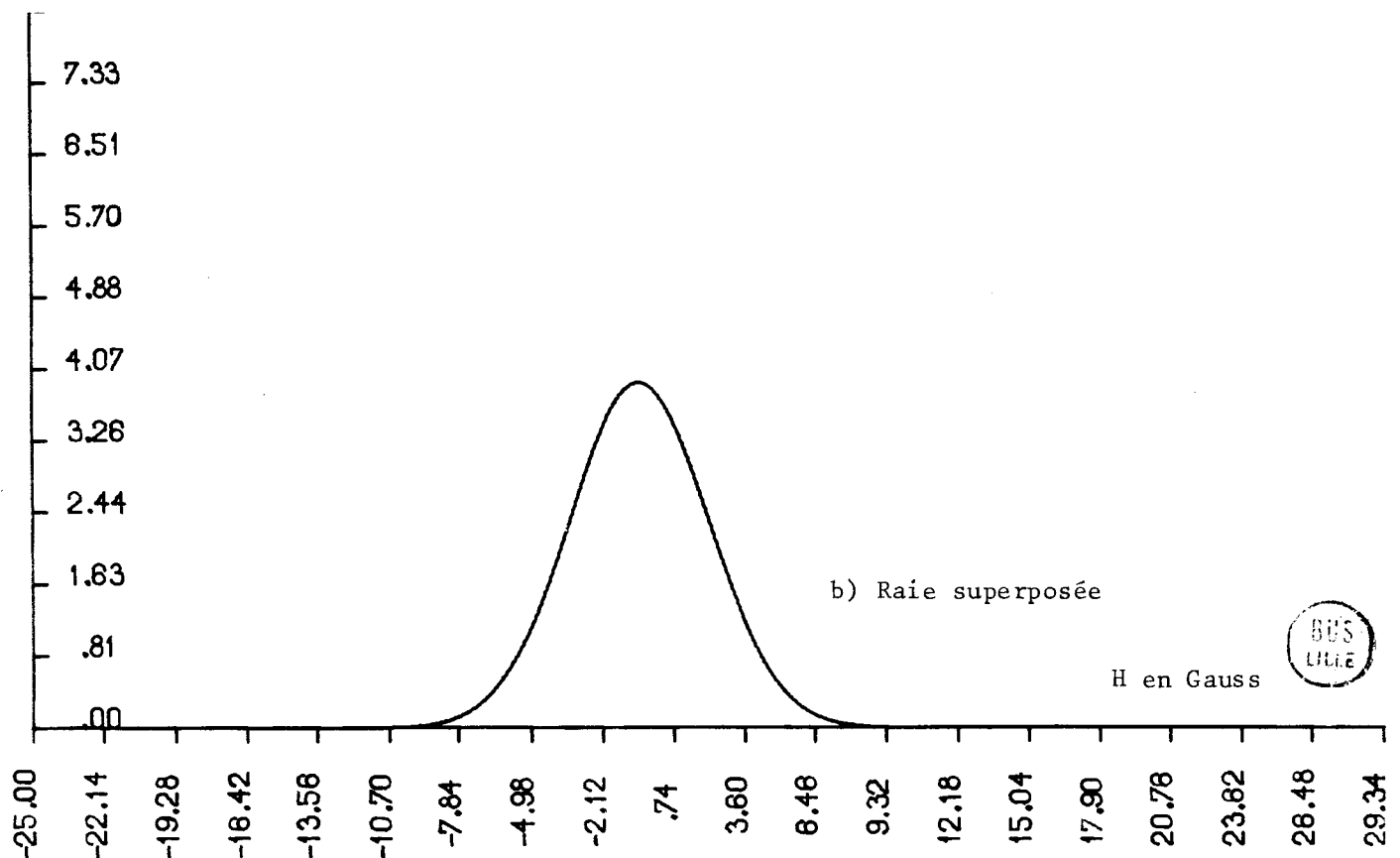


Fig. 36 - Spectres calculés pour le (T.C.N.E.)⁻ adsorbé

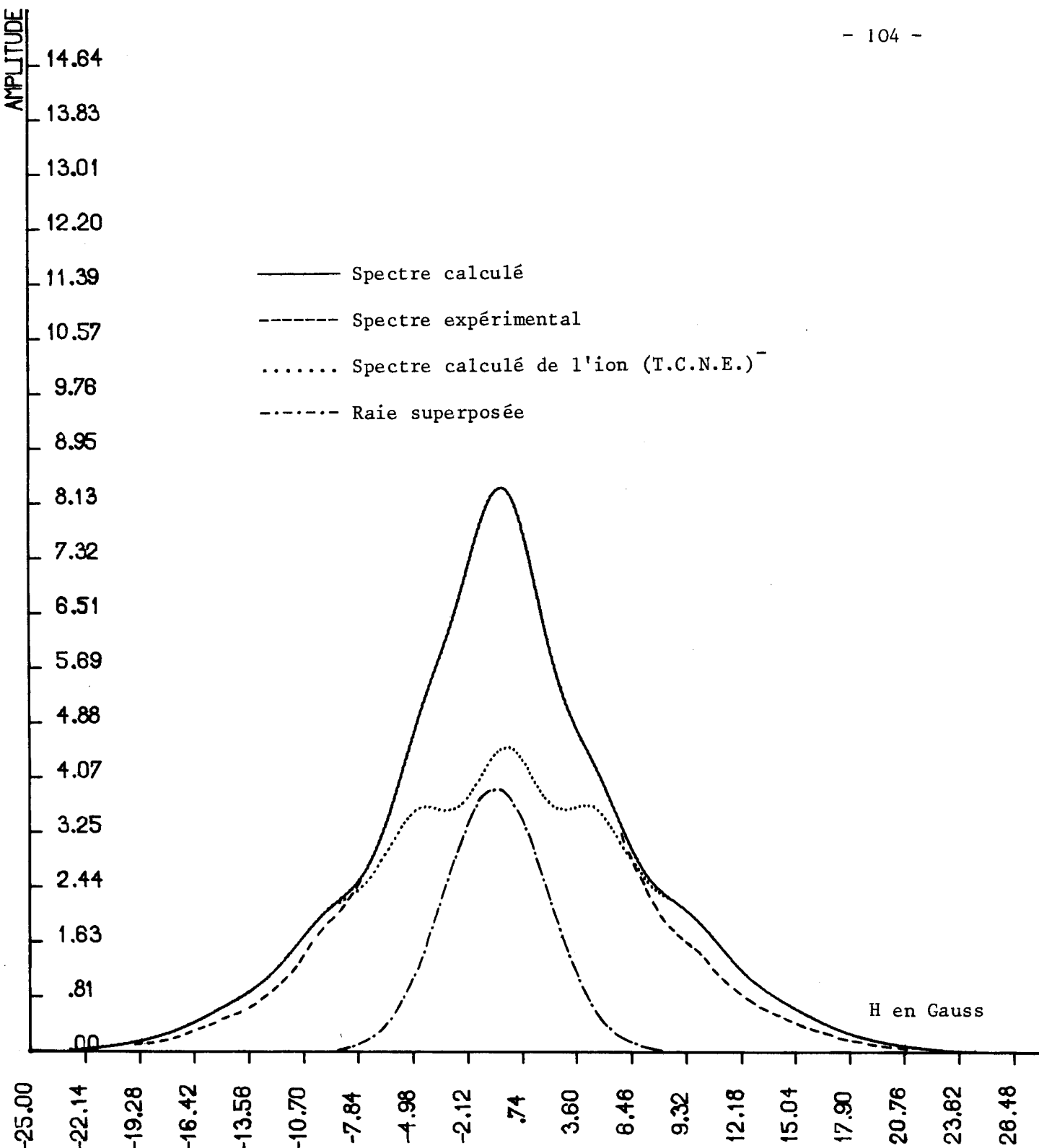


Fig. 37 - Spectres du (T.C.N.E.)⁻ adsorbé
Superposition de deux spectres.



	Spectre calculé pour l'ion (T.C.N.E.) ⁻ adsorbé	Spectre superposé calculé	Spectre expérimental
Nombre de raies	9	1	
Poids des raies	1-4-10-16-19-16-10-4-1	27	
Largeur des raies en Gauss	$\Delta O = 3,8$ ($\beta = 0,25$)	$\Delta G = 5,5$	
Position du spectre en g	2,0026	2,0029	2,0027 $\pm 0,0003$

Tableau III - Caractéristiques des spectres

IV.3. Discussion des résultats obtenus

IV.3.1. Interprétations

Nous avons mis en évidence que des anisotropies du couplage hyperfin ou du facteur spectroscopique sont insuffisantes pour expliquer la forme du spectre étudié. La recherche d'une meilleure précision conduit à considérer le spectre R.P.E. comme le résultat de la superposition de deux spectres dont l'un caractérisé par 9 raies est lié aux ions (T.C.N.E.)⁻ adsorbés. En ce qui concerne le second spectre, nous envisageons deux types d'hypothèses possibles selon que les centres R.P.E. responsables sont étroitement liés ou non au ions (T.C.N.E.)⁻ adsorbés.

1ère hypothèse : Les centres R.P.E. "supplémentaires" sont indépendants de l'ion (T.C.N.E.)⁻.

Dans cette explication, on suppose l'existence d'autres sites superficiels sur lesquels les molécules de T.C.N.E. viennent créer des complexes de transfert de charge paramagnétiques. Ces sites doivent être différents des premiers, responsables du spectre de l'ion (T.C.N.E.)⁻. Pour justifier cette hypothèse, il faudrait qu'expérimentalement, un deuxième type de site soit mis en évidence.

Des auteurs⁽¹⁴⁾ ont obtenu, en étudiant des zéolithes Y irradiées, un spectre composé de la superposition de deux raies. Ils ont attribué ces raies à deux types de sites car la forme du spectre évolue en fonction des conditions de traitement de la surface en particulier.

Au contraire, dans notre cas, les études faites montrent que la forme du signal R.P.E. est indépendante des paramètres suivants :

- Type de traitement thermique
- Température de dessiccation
- Nature des cations
- Rapport Si/Al

Dans ces conditions, le signal R.P.E. obtenu ne présente pas de caractéristiques liées à des sites d'adsorption différents et cette hypothèse peut donc être abandonnée.

2ème hypothèse : Les centres R.P.E. "supplémentaires" dépendent de l'ion (T.C.N.E.)

Ces centres R.P.E. sont donc présents dès l'instant où l'ion (T.C.N.E.)⁻ est lui même créé à la surface. Plusieurs possibilités se présentent.

- En plus des ions (T.C.N.E.)⁻ isolés, il pourrait exister des ions proches les uns des autres. Pour ces ions, les interactions magnétiques ne seraient plus négligeables et conduiraient à un spectre nettement différent de celui de l'ion libre. Ce cas se rencontre notamment pour les zéolithes auxquelles on a échangé les cations "Na" par des ions cuivre⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾. Cette hypothèse est peu vraisemblable car les mesures indiquent qu'il y a très peu de molécules paramagnétiques au niveau de la surface (1 pour 250 cavités au maximum). Ceci est confirmé par le fait que quelle que soit la concentration de la solution de T.C.N.E., la forme du spectre est inchangée et que l'évolution de χ'' en fonction de la température de mesure suit la loi de Curie.

- La vacance d'électron au niveau de la zone de surface où a lieu l'adsorption peut être responsable de ces centres R.P.E. supplémentaires. Kodratoff⁽²¹⁾ signale que des complexes de transfert de charge peuvent se dissocier en un ion positif et un ion négatif. Le signal R.P.E. est alors la superposition des signaux de ces deux ions. Cependant, dans la plupart des cas, on observe que le signal R.P.E. de l'un ou de l'autre des espèces paramagnétiques.

Il est difficile à ce stade d'étude de dégager une probabilité suffisante quant à la nature des centres supplémentaires. Nous avons surtout insisté ici sur la mise en évidence d'une deuxième espèce paramagnétique. Les résultats expérimentaux sont en faveur de cette hypothèse. Rappelons qu'au II.2.b nous avons montré que la partie centrale du spectre se modifie légèrement avec la température de mesure. Ceci peut être dû au fait que la raie superposée a ses caractéristiques qui évoluent avec la température. En particulier, une variation de largeur ou de position peut expliquer la modification observée sur le spectre.

Par ailleurs, des premières mesures effectuées sur un spectromètre travaillant en bande Q (36 GHz)* indiquent que le spectre se déforme comme le prévoit l'hypothèse d'une raie superposée et décalée par rapport au spectre de l'ion (T.C.N.E.)⁻ adsorbé.

IV.3.2. Etudes complémentaires envisagées

Nous envisageons la poursuite de ce travail par des études expérimentales et théoriques qui devraient permettre de préciser les hypothèses formulées ci-dessus.

a) Une étude du spectre à fréquence plus élevée

Le spectromètre actuel ne permet pas de faire ces mesures aussi nous avons l'intention de l'améliorer dans ces perspectives. Nous envisageons de poursuivre l'analyse commencée au Laboratoire du Professeur Mattler. Cette étude systématique doit permettre de mettre en évidence les deux types de spectres par comparaison des relevés à 10 GHz et à 36 GHz et de déceler des anisotropies supplémentaires du facteur g si elles existent.

* Nous remercions le Professeur Mattler qui nous a permis d'effectuer ces mesures dans son Laboratoire à la Faculté des Sciences de PARIS.

b) *Une étude expérimentale du spectre pour d'autres molécules adsorbées*

Nous pensons en particulier utiliser la molécule de T.C.N.E. en changeant les atomes d'azote de façon à modifier les interactions de l'électron célibataire avec ces noyaux d'azote. Ceci peut s'obtenir en changeant les noyaux d'azote N^{14} de spin nucléaire 1 par des noyaux N^{15} de spin 1/2. Un échange total doit donner un spectre plus simple donc plus facile à identifier. Un échange partiel doit permettre de suivre l'influence de chaque noyau et des interactions de la surface.

Muha⁽²²⁾ étudie de cette façon l'évolution du spectre R.P.E. en deutérant partiellement puis totalement une molécule d'anthracène et en la faisant adsorber sur une silice alumine.

Nous pensons obtenir des résultats analogues à partir de la molécule de T.C.N.E.

c) *Une étude théorique du spectre*

A partir des nouvelles informations ainsi obtenues, il doit être possible de préciser un modèle et en particulier de proposer une forme d'hamiltonien capable de rendre compte de la forme exacte de la raie superposée.

CONCLUSION

C O N C L U S I O N

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés des états de surface de la zéolithe 13X en exploitant les résultats obtenus par la résonance paramagnétique électronique et par la spectrométrie diélectrique.

Un paramagnétisme caractéristique de l'état de surface est obtenu en faisant adsorber à la substance des molécules de Tétracyanoéthylène initialement non paramagnétiques. Un transfert électronique a lieu et il crée dans ces conditions un complexe paramagnétique. La molécule utilisée a un rôle de "molécule-sonde" au niveau de la surface de la zéolithe. On recueille un signal R.P.E. caractéristique du radical formé et de son environnement. Les propriétés de ce signal que nous avons analysé dans diverses conditions se groupent en deux catégories.

D'une part, l'amplitude de ce signal, qui est reliée au nombre de centres R.P.E. créés, dépend du traitement thermique subi par le produit. Au maximum, on dénombre 1 centre R.P.E. pour 250 cavités dans la zéolithe 13X. De plus, comme le signal d'absorption suit une loi de Curie on en conclue qu'il n'y a pas d'interaction entre ces centres. Nous avons aussi montré que la formation des complexes est étroitement liée au nombre d'atomes "Al" de la surface ce qui indique que ces derniers sont probablement responsables du transfert électronique.

D'autre part, la forme du spectre R.P.E. ne dépend pas des conditions de traitement de la surface et d'adsorption. Seule la température de mesure modifie la partie centrale du spectre. De plus, la forme de ce spectre est caractéristique de l'ion (T.C.N.E.)⁻.

En plus de ces renseignements, notre travail met en évidence trois résultats importants :

D'abord, nous avons étudié de façon systématique l'influence de divers traitements thermiques sur les propriétés magnétiques et diélectriques de la surface de la zéolithe 13X. Nous avons montré que la formation des complexes paramagnétiques dépend fortement des conditions d'activation de la surface. Il apparaît que l'état du produit dépend du

traitement qu'il a subi dans le passé. Par conséquent, il est difficile de trouver une méthode qui permette un contrôle parfait de tous les paramètres qui fixent l'état de la surface. Ceux-ci sont en effet nombreux et il convient de bien les contrôler pour obtenir des résultats reproductibles.

Mais il n'est pas judicieux de se limiter à une seule méthode de préparation conventionnelle. Il apparaît au contraire que certains traitements thermiques se prêtent mieux que d'autres à l'étude de propriétés particulières de la surface de la zéolithe.

Ensuite, à partir d'une étude systématique de la surface de la zéolithe 13X, qui a adsorbé la solution benzénique de T.C.N.E., par R.P.E. et absorption diélectrique, nous avons mis en évidence une corrélation entre les résultats expérimentaux donnés par les deux méthodes de mesure. En effet, la fréquence critique du domaine II du spectre diélectrique varie dans le même sens que le nombre de centres R.P.E. créés en fonction de la température de dessiccation pour un traitement thermique déterminé.

Enfin, nous avons proposé un calcul théorique du spectre R.P.E. Après avoir rappelé les résultats obtenus à partir de l'effet d'une anisotropie de l'interaction hyperfine, nous avons étudié l'influence d'une anisotropie du facteur spectroscopique. Les conclusions de cette analyse nous ont amenés à émettre comme hypothèse que le spectre expérimental est en fait composé de deux spectres. Le premier est caractéristique de l'ion $(T.C.N.E.)^-$, le second qui peut être représenté avec une très bonne approximation par une raie de forme gaussienne correspond à une seconde espèce paramagnétique. L'analyse des résultats expérimentaux indique que cette raie supplémentaire ne correspond pas à des molécules de T.C.N.E. adsorbées sur des sites différents de la surface ou à des complexes paramagnétiques en interaction. Cette seconde espèce semble fortement dépendante de l'ion $(T.C.N.E.)^-$. L'hypothèse d'un paramagnétisme lié à la vacance d'électron au niveau de la surface là où le transfert d'électron a lieu nous semble probable.

Nous envisageons la poursuite de ce travail en menant des recherches dans trois directions.

Premièrement, pour confirmer les hypothèses concernant l'existence de la raie supplémentaire nous envisageons d'effectuer une étude systématique du spectre expérimental avec un spectromètre fonctionnant en bande Q. D'autre part, nous projetons d'analyser le spectre R.P.E. de manière plus précise en modifiant la molécule-sonde utilisée. En effet, un échange partiel ou total des noyaux d'azote de spin 1 par des noyaux de spin 1/2 dans cette molécule va apporter des modifications dans les interactions de l'électron célibataire avec son environnement. Cette méthode est avantageuse car le spectre sera modifié en fonction de perturbations que l'on contrôlera. Nous pensons ainsi déterminer la forme de la raie superposée avec plus de précision.

Deuxièmement, nous envisageons l'étude des propriétés d'une zéolithe dont la surface est déjà paramagnétique. Ce type de zéolithe s'obtient en échangeant les cations "Na" de la zéolithe 13X par des cations "Cu⁺⁺" ou "Mn⁺⁺" qui sont paramagnétiques. Le spectre relevé doit être caractéristique du cation en interaction avec son entourage. Cette méthode permettra une étude plus directe de la surface.

Troisièmement, les études projetées doivent être menées de façon parallèle en spectrométrie diélectrique. Nous envisageons d'analyser plus précisément les spectres diélectriques obtenus par décomposition en domaines élémentaires du domaine d'absorption relevé. Cette étude doit apporter des informations plus précises sur les différentes populations de cations de la surface de la zéolithe. On doit pouvoir mettre en évidence les cations dont la relaxation est affectée par l'adsorption de T.C.N.E. et donc de préciser les conditions d'adsorption. Dans le cas de l'échange de cations, les informations obtenues seront directement reliées aux populations de cations responsables du paramagnétisme et de l'absorption diélectrique.

Par conséquent, une étude plus approfondie tant en R.P.E. qu'en spectrométrie diélectrique, l'apport du caractère complémentaire des deux méthodes de mesure doivent permettre d'aboutir à une meilleure compréhension des états de surface de la zéolithe 13X et des corps poreux en général.

ANNEXES

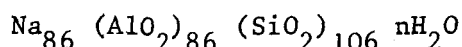
A N N E X E I

STRUCTURE DE LA ZEOLITHE 13X

La zéolithe livrée par le constructeur se présente sous la forme de bâtonnets de ϕ 1,6 mm et de 5 mm de longueur environ. Ces bâtonnets sont constitués par des cristaux de zéolithe 13X liés par un ciment inerte. Le ciment représente 20 % de la masse des granules⁽⁹⁾.

Description de la structure

La zéolithe 13X, est un alumino-silicate alcalin. La formule chimique est :



n est un nombre lié à l'hydratation du matériau.

La structure appartient au groupe d'espace Fd 3m. Le réseau est bâti à partir de blocs élémentaires ayant une structure tétraédrique.

1) Le bloc élémentaire :

Le bloc élémentaire a la structure d'un cubooctaèdre. Il est constitué par un assemblage de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 . Pour ces derniers, l'atome "Al" est à coordinence 4 et un cation est alors nécessaire pour conserver la neutralité électrique de l'ensemble. Dans la structure cristalline 13X, c'est un ion sodium qui assure ce rôle. Nous donnons dans la fig. 1 le schéma de structure d'un tel bloc élémentaire. Les atomes "O" sont représentés par des segments de droite et les atomes "Si" ou "Al" par les sommets. On distingue sur ce bloc, six anneaux octaédriques formés chacun de 4 atomes "O" et d'atomes "Si" et "Al" au nombre total de 4. Ces anneaux, reliés entr'eux par d'autres atomes "O", déterminent une petite cage rigide de 6,6 Å de diamètre. Cette dernière communique avec l'extérieur par 8 ouvertures, de 2,6 Å de diamètre, délimitées chacune par un anneau à 6 atomes "O".

2) La maille élémentaire :

Structure de la maille :

La fig. 2 montre la structure d'une zéolithe X. La maille élémentaire est constituée de 10 blocs élémentaires disposés les uns par rapport aux autres comme les atomes de carbone dans la structure du diamant. Ces blocs sont réunis entr'eux par des anneaux à 6 atomes "O".

- 10 blocs élémentaires délimitent une cavité de 24 Å de diamètre qui communique avec ses voisines par 4 anneaux à 12 atomes "O" de 10 Å de diamètre.

- 1 bloc élémentaire, encore appelé bloc sodalite, communique avec une cavité par, soit un anneau à 6 atomes "O", soit un anneau à 4 atomes "O". Un bloc élémentaire est commun à 10 cavités.

- On dénombre par conséquent dans la structure, un bloc élémentaire par cavité.

Remarquons que la formule chimique est donnée pour une cellule unitaire de 8 blocs élémentaires.

Le calcul de la masse molaire à partir de la formule chimique pour un bloc élémentaire donne : 1.680 g.

On en déduit le nombre N_c de cavités par gramme de zéolithe (cristaux enrobés de ciment) :

$$N_c \sim 3,6 \cdot 10^{20} \text{ cavités/gramme.}$$

Positions des cations :

La cellule unitaire contient 86 cations "Na". Les positions des cations ne sont pas toutes encore bien connues. Néanmoins, on distingue (6)(7)(2)

- 16 cations au centre des prismes hexagonaux reliant 2 blocs élémentaires (sites I)

- 32 cations au voisinage des anneaux à 6 atomes "O" des blocs élémentaires (sites II)

- 38 cations au voisinage des anneaux à 4 atomes "O" des blocs élémentaires et des prismes hexagonaux. (sites III)

Remarque sur le rapport Si/Al :

La formule chimique montre que, pour la zéolithe 13X, le rapport Si/Al vaut environ 1,25. Le nombre total d'atomes "Si" et "Al", dans un bloc élémentaire, étant 24, ces blocs ne sont pas tous identiques dans la structure.

A N N E X E I I

GENERALITES SUR L'HAMILTONIEN DE SPIN

L'état d'un ion paramagnétique introduit dans un réseau cristallin et placé dans un champ magnétique statique est exprimé par un hamiltonien composé de plusieurs termes ⁽¹⁰⁾ :

$$H = H_0 + H_{LS} + H_c + H_M + H_Q$$

H_0 est l'énergie de l'ion libre, qui ne dépend pas du spin. Il représente la somme des énergies cinétiques, des énergies potentielles d'interaction des électrons et des énergies d'interaction électrostatique entre les noyaux et les électrons.

H_{LS} représente l'interaction spin-orbite qui dans le cas du couplage Russell-Saunders vaut λ_{LS} où λ est une constante d'interaction spin-orbite (L est le moment orbital et S le spin total des électrons).

H_c permet de tenir compte du champ cristallin. Dans la théorie du champ des ligands, on fait intervenir ce dernier en le comparant à H_0 et H_{LS} .

H_Q est le terme d'interaction électrostatique avec le moment quadrupolaire des noyaux.

H_M a l'expression suivante ⁽¹³⁾ :

$$H_M = \beta_e (\vec{L} + g_o \cdot \vec{S}) \vec{H} + \frac{1}{2} g_o^2 \beta_e^2 \left[\sum_{i,k} \frac{\vec{S}^i \cdot \vec{S}^k}{r_{ik}^3} - \frac{3 (\vec{S}^i \cdot \vec{r}_{ik}) (\vec{S}^k \cdot \vec{r}_{ik})}{r_{ik}^5} \right]$$

$$+ \sum_{i,j} g_o \gamma_j \beta_e \beta_N \left[\left(\frac{(\vec{L}^i - \vec{S}^i) \cdot \vec{I}^j}{r_{ij}^3} + \frac{3 (\vec{S}^i \cdot \vec{r}_{ij}) (\vec{I}^j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right) + \frac{8 \pi}{3} \delta(r_{ij}) \vec{S}^i \cdot \vec{I}^j \right]$$

$$- \sum_j \gamma_j \cdot \beta_N \cdot \vec{I}^j \cdot \vec{H}$$

Les sommations portent sur l'ensemble des électrons de la molécule d'après le principe d'indiscernabilité.

\vec{L} et \vec{S} sont les moments orbital et de spin de l'ensemble des électrons.

\vec{H} est le champ magnétique appliqué

\vec{S}^i et \vec{S}^k sont les spins des électrons i et k , r_{ik} leur distance

\vec{L}^i est le moment orbital de l'électron i

\vec{I}^j est le spin du noyau j

r_{ij} est la distance de l'électron i au noyau j

β_e est le magnéton de Bohr pour l'électron

β_N est le magnéton nucléaire

γ est le rapport gyromagnétique

g_0 est le facteur spectroscopique électronique : $g_0 \sim 2,0023$.

Le premier terme de H_M représente le couplage Zeeman des électrons avec le champ externe, le deuxième les interactions spin-spin entre électrons, le troisième les interactions spin-spin entre électrons et noyaux (dipolaire et de contact), le dernier le couplage Zeeman des noyaux.

Nous supposons que l'état fondamental est un singulet orbital et que l'ensemble des termes $H_{LS} + H_M + H_Q$ est un terme de perturbation pour l'hamiltonien H dont on considère les effets du premier et du second ordre.

L'expression de H est très compliquée. L'hamiltonien de spin permet de construire plus simplement un modèle pour lequel on détermine une énergie de perturbation H_{SP} qui dépend seulement des coordonnées de spin.

On exprime H en fonction des opérateurs \vec{L} , \vec{S} , \vec{I}^j en utilisant le théorème de Wigner-Eckart. Partant de la théorie développée par Pryce⁽³⁷⁾ pour traiter le cas des ions des éléments de transition, Stone⁽³⁸⁾ a montré comment le traitement peut se généraliser dans le cas des molécules.

L'hamiltonien de spin se met alors sous la forme :

$$H_{SP} = \beta_e \cdot \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} + \sum_j \vec{I}^j \cdot \vec{A}_j \cdot \vec{S} + \sum_j \vec{I}^j \cdot \vec{B}_j \cdot \vec{S} - \sum_j \gamma_j \cdot \beta_N \cdot \vec{I}^j \cdot \vec{H} + H_Q^{SP}$$

H_Q^{SP} représente le terme d'interaction quadrupolaire de l'hamiltonien de spin

\bar{g} est le tenseur spectroscopique électronique. Il traduit le défaut de blocage du moment orbital électronique.

\bar{D} est le tenseur de couplage spin-spin électronique qui mesure l'interaction entre les moments magnétiques distribués et corrélés des électrons non appariés.

Lorsque le tenseur \bar{D} est ramené à ses axes principaux, le terme $\vec{S} \cdot \bar{D} \cdot \vec{S}$ s'écrit ⁽¹¹⁾ :

$$D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + \frac{1}{2} E (S_x^2 - S_y^2)$$

avec

$$D = \frac{3}{2} D_z$$

et

$$E = \frac{1}{2} (D_x - D_y)$$

Si la symétrie est axiale, $D_x = D_y$ et $E = 0$. Dans ces conditions, si $S = 1/2$, le terme $\vec{S} \cdot \bar{D} \cdot \vec{S}$ est nul.

\bar{A}_j est le tenseur de couplage hyperfin isotrope pour le noyau j . Il représente le terme d'interaction de contact, et est proportionnel à la densité d'électrons non appariés au niveau du noyau ⁽³⁹⁾⁽¹²⁾.

\bar{B}_j est le tenseur d'interaction hyperfine anisotrope. Il correspond au couplage dipôle-dipôle des spins électroniques avec le spin nucléaire j ($\text{Tr} \cdot \bar{B}_j = 0$).

B I B L I O G R A P H I E

- (1) A. CHAPOTON - Thèse 3e cycle, Lille ; 1966
- (2) A. CHAPOTON - Thèse d'Etat, Lille ; 1973
- (3) M. CHOQUET - Thèse 3e cycle, Lille ; 1973
- (4) J. M. WACRENIER - Thèse 3e cycle, Lille, 1968
- (5) P. TABOURIER - Thèse 3e cycle, Lille, 1972
- (6) J. V. SMITH - Advances in chemistry séries 101, p. 171 ; 1971
- (7) D. W. BRECK - J. chem. Educ., 41, p. 678 ; 1964
- (8) G. RAVALITERA - Thèse 3e cycle, Lille ; 1974 à paraître
- (9) Union Carbide - Documentation
- (10) I. URSU - La résonance paramagnétique électronique, DUNOD ; 1968
- (11) A. ABRAGAM, B. BLEANEY - Résonance paramagnétique électronique des ions de transition, PUF ; 1971
- (12) A. ABRAGAM - Les principes du magnétisme nucléaire, PUF ; 1961
- (13) A. ABRAGAM - M.H.L. PRYCE - Proc. Roy. Soc., A 250, p. 135 ; 1951
- (14) A. ABOU-KAIS, J. C. VEDRINE, J. MASSARDIER, G. DALMAI-IMELIK, B. IMELIK Jour. Ch. Phys., 69, n° 4, p. 561, p. 570 ; 1972
- (15) J. F. HEMEDY, F. DELAVENNAT, D. CORNET - J. chim. Phys., 70, n° 11-12, p. 1716 ; 1973
- (16) C. DRUON - Mémoire Ingénieur C.N.A.M., Lille ; 1970
- (17) C. DRUON - D.E.A., Lille ; 1971
- (18) V. B. KAZANSKII, G. B. PARIISKII - Congress in catalysis, Amsterdam, 1, North Holland Publish Cy, p. 367 ; 1964
- (19) D. N. STAMIREN, J. TURKEVITCH - J. of the Am. Soc. 86, p. 757 ; 1964
- (20) J. T. RICHARDSON - J. of catalysis 9, p. 172 ; 1967
- (21) Y. KODRATOFF - Thèse d'Etat, Lyon ; 1967
- (22) G. M. MUHA - J. phys. Chem., 71, n° 3, p. 633, p. 640 ; 1967

- (23) A. LEBRUN - Thèse d'Etat, Lille ; 1953
- (24) J. M. WACRENIER - Mémoire Ingénieur C.N.A.M., Lille, 1966
- (25) J. C. CARRU - D.E.A., Lille ; 1973
- (26) P. GALLEZOT, B. IMELIK - J. Chim. Phys. 68, n° 5, p. 816 ; 1971
- (27) Y. B. TAARIT, C. NACCACHE, B. IMELIK - J. chim. Phys. 67, n° 1, p. 389 ; 1970
- (28) F. R. DOLLISH, HALL. W. KEITCH - J. phys. Chem., 71, n° 4, p. 1005 ; 1967
- (29) C. BOURGEOIS - Résultats non publiés ; 1973
- (30) D. PASQUET - Thèse 3e cycle, à paraître
- (31) B. D. FLOCKHART, L. Mc. LOUGHLIN, R. C. PINK - J. of Catalysis, 25, p. 305 ; 1972
- (32) P. TABOURIER, C. DRUON - C. R. Acad. Sc. Paris, T. 276, C, p. 1425 ; 1973
- (33) J. C. CARRU - Thèse 3e cycle, à paraître
- (34) Th. WOLKENSTEIN - Théorie électronique de la catalyse sur les semi-conducteurs, Masson, p. 16 ; 1961
- (35) J. L. MARILL, D. CORNET, J. Chim. Phys., 70, n° 2, p. 336 ; 1973
- (36) J. ADRIAN - Jour. of Colloid and Interface Sc. 26 - 317 ; 1968
- (37) M. H. L. PRYCE - Phys. Rev., 50, p. 1107 ; 1950
- (38) A. J. STONE - Proc. Soc. A 271, p. 424 ; 1963
- (39) R. LEFEBVRE - J. chim. Phys. 61, p. 1592 ; 1964
- (40) Y. S. LEBEDEV - Zh. Strukt Khim, 4, 19 ; 1963
- (41) C. C. CHAO, J. H. LUNSFORD - Jour. of Chem. Phys., 57, n° 7, p. 2890 ; 1972
- (42) C. C. CHAO - J. of magn. res. 10, p. 1 ; 1973