

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Pierre TABOURIER



**ETUDE DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE A
LARGE BANDE DE FREQUENCES DANS LES
ZEOLITHES X.
APPLICATION A LA RECHERCHE D'INFORMATIONS
SUR LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES
DE CES MATERIAUX.**

Soutenue le 26 janvier 1984 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	MM. E.	CONSTANT	Président
	J.B.	UYTTERHOEVEN	Rapporteur
	J.M.	WACRENIER	Rapporteur
	A.M.	BOTTREAU	Rapporteur
	A.	LEBRUN	Examineur
	A.	CHAPOTON	Examineur
	L	RACZY	Examineur
	Me. D.	DELAFOSSE	Invité

à ma femme,
à LAURENCE et CAROLE,

à mes Parents,
à ma famille.

- Ce travail a été effectué au laboratoire de Spectrométrie des Solides de l'Université de Lille I, dirigé par Monsieur le Professeur A. LEBRUN. Je lui exprime ma profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il a suivi mon activité de recherche. Je suis très sensible à sa présence dans ce jury.

Je suis très honoré de la confiance que me fait Monsieur le Professeur E. CONSTANT, Directeur du C.H.S., en acceptant de présider mon jury de thèse. Je lui exprime mon extrême reconnaissance pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe "Nouveaux Matériaux" et offert ainsi les meilleures conditions possibles pour terminer ma thèse et effectuer ma reconversion scientifique.

Monsieur le Professeur J.B. UYTTERHOEVEN me fait l'honneur de juger ce travail. Je l'en remercie vivement. Je lui suis également très redevable des échanges de vue fructueux qu'il m'a permis d'avoir avec les membres de son équipe de recherche.

Qu'il me soit permis de remercier tout particulièrement Monsieur A.M. BOTTREAU, Maître de Recherche CNRS, d'avoir examiné ce travail et accepté d'en être rapporteur.

Je remercie Madame D. DELAFOSSE, Maître de recherche CNRS, d'avoir accepté de participer à ce jury et pour l'intérêt qu'elle porte, de façon générale, aux études diélectriques du laboratoire.

Je remercie Monsieur le Professeur A. CHAPOTON d'avoir accepté de juger ce travail. Son exigence sur le plan scientifique et ses critiques ont été très stimulantes.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur L. RACZY pour sa présence dans ce jury et ses témoignages d'intérêt à l'égard de mon travail scientifique.

Il est difficile d'exprimer en quelques mots la profonde gratitude que j'éprouve envers Monsieur J.M. WACRENIER qui a guidé mon travail de recherche depuis mon entrée au laboratoire. Il a toujours fait preuve d'une extrême disponibilité pour me communiquer patiemment son enthousiasme pour la Physique. J'ai pu

.../...

.../...

clarifier mes idées en bénéficiant très largement de son expérience dans le domaine scientifique et de ses connaissances théoriques. Sans ses encouragements constants, ses interventions décisives, son optimisme contagieux, ce travail serait resté austère et n'aurait très probablement pas abouti.

Je tiens à remercier tout particulièrement mon ami J.C. CARRU dont la collaboration a été très précieuse. Ses objectifs de thèse étant en partie complémentaires des miens, nous avons réalisé ensemble une large part de l'expérimentation rapportée dans ce travail. Il m'a fait bénéficier en outre de sa très bonne connaissance de la bibliographie sur les zéolithes. Il a bien voulu se charger de la relecture de mon manuscrit et nombre d'améliorations résultent de ses critiques constructives.

Je remercie également mon ami C. DRUON avec lequel j'ai longtemps travaillé en étroite collaboration. J'ai souvent eu recours à ses solutions sur le plan des techniques diélectriques et profité directement des réalisations performantes qu'il a faites.

Je remercie Monsieur L. GENGBRE, Ingénieur CNRS, pour sa collaboration amicale et la grande qualité des résultats d'analyses chimiques qu'il a effectuées sur mes échantillons.

Je remercie Madame REMY, Ingénieur Informatique au CITI, pour l'aide qu'elle m'a apportée concernant la mise au point des programmes de calcul numérique.

Je remercie tous les membres des équipes de "Spectrométrie des Solides" et "Nouveaux Matériaux" et en particulier, Monsieur A. RISBOURG et Monsieur M.D. BENADDA.

Enfin, je remercie de son concours le personnel technique et administratif de l'Université et plus particulièrement MM. G. PLUQUET et J.P. DEHORTER.

J'adresse aussi de vifs remerciements à Madame R. CASTEGNIER qui a réalisé, pour ma plus grande satisfaction, la dactylographie du texte et effectué les très nombreuses corrections.

IV-2- ECHANTILLONS ENROBES (Type II _a)	25
IV-2-1- Polarisation dans les zéolithes. Résultats expérimentaux	26
IV-2-2- Etude du domaine II dans les zéolithes	28
IV-2-2-a- Etude des échantillons enrobés (type II _a). Loi de mélange	28
IV-2-2-b- Décomposition du domaine II. Méthode numérique d'analyse	29
IV-2-2-c- Etude du domaine II des zéolithes A.....	29
IV-2-2-d- Etude du domaine II des zéolithes X.....	31
V - CONCLUSION SUR LES RESULTATS DIELECTRIQUES EXISTANTS	31
BIBLIOGRAPHIE	36
DEUXIEME PARTIE : ETUDE DIÉLECTRIQUE DE ZÉOLITHES X PARTIELLEMENT ÉCHANGÉES. ETUDE EXPÉRIMENTALE DE LA CORRÉLATION DES MOUVEMENTS DE CATIONS.	
I - CHOIX EXPERIMENTAUX POUR L'ETUDE DIELECTRIQUE DE ZEOLITHES X PARTIELLEMENT ECHANGEES	47
I-1- LES CHOIX TECHNIQUES.....	47
I-1-1- Mesures fréquentielles : appareillage large bande et cellules de mesures.....	47
I-1-2- Enrobage de la zéolithe	48
I-1-3- Choix de la structure et choix des cations de substitution... ..	49
I-2- PRESENTATION ET ANALYSE DES SPECTRES DIELECTRIQUES	50
I-2-1- Caractérisation globale du domaine II	50
I-2-2- Analyse de la distribution du domaine II. Décomposition en D.E.N.D.	51
II - ETUDE EXPERIMENTALE. PREPARATION DES ECHANTILLONS DE ZEOLITHE AU RUBIDIUM	51
II-1- ECHANGES DE CATIONS : SUBSTITUTION Na ⁺ → Rb ⁺	51
II-2- TRAITEMENT THERMIQUE	53
II-3- ENROBAGE DE LA ZEOLITHE	54
II-4- REPRODUCTIBILITE DES RESULTATS	55
III - RESULTATS DES MESURES DIELECTRIQUES SUR LES ZEOLITHES Rb NaX.....	55
III-1- INFLUENCE DU POURCENTAGE D'ECHANGE PAR Rb ⁺	55
III-2- INFLUENCE DE L'EAU SUR LES SPECTRES DIELECTRIQUES : EAU D'ADSORPTION - EAU RESIDUELLE DE DESORPTION	60

III-2-1- Eau d'adsorption	60
III-2-2- Eau résiduelle de la structure	63
IV - CLASSIFICATION ET ANALYSE DES SPECTRES DIELECTRIQUES	66
IV-1- CLASSIFICATION DES SPECTRES	66
IV-2- ANALYSE DES SPECTRES : CARACTERISATION GLOBALE	67
IV-3- ANALYSE DES SPECTRES : CARACTERISATION FINE DE LA DISTRIBUTION DU DOMAINE II (DECOMPOSITION EN DEND).....	71
V - INTERPRETATION DES RESULTATS. MISE EN EVIDENCE D'UN EFFET DE CORRELATION POUR LES MOUVEMENTS DES CATIONS	71
V-1- ECHANTILLONS DE LA CATEGORIE 1	71
V-2- ECHANTILLONS DE LA CATEGORIE 2	73
VI - ETUDE EXPERIMENTALE DE ZEOLITHES X FAIBLEMENT ECHANGEES AVEC Cu^{2+} . DETERMINATION DE LA DISTANCE MOYENNE DE COR- RELATION POUR LES MOUVEMENTS DE CATIONS.....	75
VI-1- PREPARATION DES ECHANTILLONS	75
VI-2- RESULTATS DIELECTRIQUES CONCERNANT LES ECHANGES PARTIELS AVEC Cu^{2+}	76
VI-3- ANALYSE DES RESULTATS DIELECTRIQUES SUR LES ECHANGES PARTIELS AVEC Cu^{2+}	77
VI-3-1- ANALYSE DES CARACTERISTIQUES MOYENNES DU DOMAINE II ..	77
VI-3-2- DECOMPOSITION DU DOMAINE II en DEND	78
VI-3-3- HOMOGENEITE DE LA REPARTITION SPATIALE DES IONS Cu^{2+} DANS LA ZEOLITHE	85
VII - INFLUENCE DE LA NATURE DES CATIONS DE SUBSTITUTION SUR LA MESURE DE δ	92
VII-1- ETUDE AVEC DES CATIONS DIVALENTS	93
VII-2- ETUDE AVEC DES CATIONS TRIVALENTS Ce^{3+}	101
VIII - INFLUENCE DE L'HYDRATATION DE LA STRUCTURE SUR LA DIS- TRIBUTION DU DOMAINE II	102
IX - ETUDE DES MOUVEMENTS DE CATIONS EN INFRAROUGE LOINTAIN (I.R.L.)	103
BIBLIOGRAPHIE	108

.../...

TROISIEME PARTIE : INTERPRÉTATION DU MÉCANISME DE CORRÉLATION
DES MOUVEMENTS DE CATIONS : RECHERCHE D'UN MODÈLE DE RELAXA-
TION DIELECTRIQUE POUR LES ZÉOLITHES X,

I - CORRELATION DIELECTRIQUE ET RELAXATION DANS LES ZEOLITHES X ..	113
II - SAUTS DE CATIONS ET MODELES POUR LA CORRELATION DIELECTRIQUE EN THEORIE DU CHAMP MOYEN	113
III - CATIONS CONFINES DANS LEURS SITES RESPECTIFS : FONCTION CORRELATRICE DU CHAMP MOYEN	116
IV - ECHANGE DYNAMIQUE DES CATIONS ENTRE SITES : CORRELATION DES SAUTS PAR EXCLUSION MUTUELLE DES CATIONS A L'EQUILIBRE.....	118
IV-1- RELAXATION DIELECTRIQUE D'UNE ZEOLITHE NaX : ECHANGE DYNAMIQUE DES CATIONS ENTRE SITES DE CATEGORIES DIFFERENTES	121
IV-2- MODELE POUR L'ECHANGE DYNAMIQUE DES CATIONS Na ⁺ et Rb ⁺ DANS LES ZEOLITHES RbNaX : EFFET DE CORRELATION	124
V - ETUDE D'UN NOUVEAU MODELE DE RELAXATION DIELECTRIQUE POUR LES ZEOLITHES	127
V-1- TRANSITIONS MONO-CATIONIQUES ET FLUCTUATIONS DU CHAMP LOCAL	127
V-2- MODELE DE POLARISATION INTERFACIALE	128
V-3- MODELE DE RELAXATION POUR LES CATIONS EN INTERACTION FORTE : TRANSITIONS POLY-CATIONIQUES	129
V-3-1- Diagramme énergétique et transitions poly-cationiques pour les systèmes élémentaires	129
V-3-2- Calcul du moment dipolaire μ pour un système élémentaire .	132
V-3-3- Etude de l'élargissement des bandes d'énergie pour les états fondamentaux et les états excités	134
VI - INFORMATION DIELECTRIQUE ET AUTRES DONNES RELATIVES A LA DYNAMIQUE DES CATIONS	138
VI-1- I.R.L. ET RELAXATION DIELECTRIQUE : VIBRATIONS ET SAUTS DE CA- TIONS	138
VI-2- R.M.N. ET RELAXATION DIELECTRIQUE	139
VI-3- MESURES DE CONDUCTIVITE ET DE RELAXATION DIELECTRIQUE	142

.../...

.../...

VII - ETUDE DE L'ORIGINE DE LA DISTRIBUTION DU DOMAINE II EN RELATION AVEC L'HETEROGENEITE DE LA STRUCTURE	145
VII-1- CAUSES D'HETEROGENEITE ET DISTRIBUTION EN FREQUENCES DES MECANISMES DE RELAXATION DIELECTRIQUE	146
VII-2- HETEROGENEITE DU RAPPORT Si/Al ET DISTRIBUTION DU DOMAINE II POUR LA ZEOLITHE NaX	147
VII-3- DISTRIBUTION DU DOMAINE II POUR LES ZEOLITHES X TOTALEMENT ECHANGEES	151
VIII - APPLICATION DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE A L'ETUDE DES ZEOLITHES	152
VIII-1- APPLICATIONS DE L'ETUDE QUALITATIVE DU DOMAINE II	153
VIII-2- APPLICATIONS DE LA DECOMPOSITION DU DOMAINE II	153
BIBLIOGRAPHIE	155
CONCLUSION	157

ANNEXES

ANNEXE A-I : ANALYSE DE LA DISTRIBUTION DU DOMAINE II A PARTIR DE SA DECOM- POSITION EN DEND : ETUDE DE LA DISTRIBUTION POUR LE MELANGE HUILE-ZEOLITHE ET POUR LA ZEOLITHE CRISTAL.....	161
ANNEXE A-II : CARACTERISATION DE LA DISTRIBUTION DU DOMAINE II	169
ANNEXE A-III : ATLAS DES DIAGRAMMES DE COLE ET COLE RELEVES POUR LES ECHAN- TILLONS RbNaX	173
ANNEXE A-IV : ATLAS DES DIAGRAMMES DE COLE ET COLE RELEVES POUR LES ECHAN- TILLONS CuNaX	181
ANNEXE A-V : RAPPELS SUR LES THEORIES DIELECTRIQUES EN REGIME DYNAMIQUE...	193
ANNEXE A-VI : CALCUL EXPLICITE DE LA FONCTION D'AUTOCORRELATION $\gamma(t)$	197
ANNEXE A-VII : MODELE DE RELAXATION DIELECTRIQUE D'UNE ZEOLITHE NaX : ECHANGE DYNAMIQUE DES CATIONS ENTRE SITES	201
ANNEXE A-VIII: CALCUL NUMERIQUE	219
ANNEXE A-IX : ECHANGE DYNAMIQUE DES CATIONS SUR UN ENSEMBLE DE POSITIONS D'EQUILIBRE	221
ANNEXE A-X : ETUDE DE L'ELARGISSEMENT DES BANDES D'ENERGIE POUR LES ETATS FONDAMENTAUX ET LES ETATS EXCITES. MODELE A 4 ETATS FONDA- MENTAUX	227
ANNEXE A-XI : ETUDE DE L'ELARGISSEMENT DES BANDES D'ENERGIE POUR LES ETATS FONDAMENTAUX ET LES ETATS EXCITES. MODELE A 6 ETATS FONDA- MENTAUX.....	231

Les études diélectriques déjà faites sur les zéolithes ont montré que les entités dipolaires et les mécanismes d'absorption électrique possibles sont nombreux et variés. Mais cette attrayante diversité devient source de difficultés au niveau des interprétations. Les problèmes d'interprétation des spectres diélectriques sont liés d'une part à l'existence d'interactions entre les relaxateurs élémentaires dans les zéolithes et d'autre part à la complexité de ces structures dont la caractérisation microscopique reste complète.

Notre travail a donc pour objectif de préciser d'une façon critique la nature et les particularités des informations qu'apporte l'étude de la relaxation diélectrique dans les zéolithes. Ce bilan des potentialités de la méthode est établi dans le cadre restreint d'une étude expérimentale nécessairement limitée. Mais sur le fond, il est destiné à rendre la méthode de relaxation diélectrique la plus opérationnelle possible, au même titre que d'autres méthodes de spectroscopie déjà bien éprouvées dans un domaine difficile de la physico-chimie.

L'exposé de notre travail est divisé en trois parties.

La première partie comporte un rappel des résultats de la littérature relatifs à la conduction et à la relaxation diélectrique dans les zéolithes de type X essentiellement. L'analyse qui s'ensuit est construite autour de la notion de corrélation pour les mouvements des cations dans ces structures. Nous considérons en effet que cette notion peut servir à la fois de dénominateur commun aux diverses interprétations existantes et de thème central pour notre étude diélectrique. Pour traiter des problèmes concernant les rapports entre relaxation diélectrique et interactions dans les zéolithes, il nous paraît favorable de choisir le domaine expérimental des structures X partiellement échangées.

Dans ces conditions, la seconde partie du travail concerne la mise en évidence expérimentale d'une forte corrélation pour les mouvements des cations d'une zéolithe NaX échangée au rubidium. Cet effet de corrélation apparaît en définitive très directement sur les spectres de relaxation relevés. Mais le diagnostic d'un tel effet n'est possible qu'au terme d'une étude physico-chimique originale et passe par la détection diélectrique des hétérogénéités macroscopiques des échantillons concernés.

.../...

La suite traite des investigations expérimentales destinées d'une part, à mesurer la distance moyenne de corrélation dans le milieu diélectrique étudié, et d'autre part à préciser l'origine de la corrélation observée. Les faits suggèrent que pour expliquer les caractéristiques essentielles de la relaxation diélectrique dans une zéolithe, il faut considérer celle-ci comme un ensemble de systèmes élémentaires dont la taille est fixée par la distance de corrélation. Dans cette description, chaque système élémentaire constitue une unité diélectrique fondamentale, caractérisée par un moment dipolaire susceptible de se réorienter indépendamment de ses voisins, ce qui n'est pas le cas pour les moments dipolaires attachés aux différents cations.

Ces idées sont précisées dans la troisième partie et appliquées à l'élaboration d'un nouveau modèle de relaxation diélectrique dans les zéolithes, qui permet d'intégrer les principaux éléments actuels d'une expérimentation très sélective à l'égard des constructions théoriques. Les structures étudiées apparaissent en effet comme des milieux non ferro-électriques qui présentent néanmoins une distance de corrélation importante, de l'ordre de $1/4$ à $1/3$ de maille. Nous montrons que l'existence de corrélations à une telle échelle ne s'explique pas par un mécanisme d'échange dynamique des cations présents, entre les différents sites accessibles à l'intérieur d'un système élémentaire. Le modèle proposé indique au contraire dans quelles conditions les répulsions cation-cation constituent la principale source de corrélation sans conduire pour autant à un blocage de la relaxation. Celle-ci s'opère par réorientation des dipôles des différents systèmes élémentaires. Chaque réorientation résulte d'une redistribution des charges du système élémentaire en question et requiert le déplacement effectif corrélé de plusieurs cations.

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION

- [1] R.H. COLE, J. Phys. Chem., 1975, 79, 1459
- [2] R. CHAHINE et T.K. BOSE, J. Chem. Phys., 1976, 65(6), 2211
- [3] A.M. BOTTREAU, Y. DUTUIT et J. MOREAU, J. Chem. Phys., 1977, 66(8), 3331
- [4] Y. DUTUIT, J.L. SALEFRAN, A.M. BOTTREAU, R. CHAHINE et T.K. BOSE, Advan. Mol. Relax Processes , 1982, 23, 75

PREMIERE PARTIE
GÉNÉRALITÉS SUR LES ZÉOLITHES χ ET RAPPELS
DES ÉTUDES DIÉLECTRIQUES EXISTANTES.

Cette partie introductive est consacrée essentiellement au rappel de certains résultats concernant les zéolithes synthétiques de type X. La méthode de diffraction de rayons X a longtemps tenu une place privilégiée parmi les méthodes d'investigation de ces structures. Mais ses apports sont actuellement complétés par ceux de beaucoup d'autres méthodes, de spectroscopie en particulier, qui contribuent à préciser l'image que l'on se fait des zéolithes et de leurs comportements physico-chimiques. Tous ces résultats constituent donc autant de données pour l'interprétation de nos mesures diélectriques sur ces structures.

Les zéolithes représentent pour la méthode de relaxation diélectrique un champ d'étude particulièrement complexe. L'analyse des résultats diélectriques existants, montre que l'unanimité n'est pas faite au sujet des mécanismes élémentaires responsables de la relaxation observée et du rôle des interactions électriques : cation-surface et cation-cation.

Il ressort d'un examen critique de ces résultats, qu'une étude diélectrique originale sur des zéolithes X contenant des cations de substitution peut constituer un support expérimental intéressant pour traiter les problèmes précédents. Nous indiquons les points de départ de cette nouvelle orientation de recherche dont l'objectif est de rendre la méthode de relaxation diélectrique la plus opérationnelle possible à partir d'une meilleure compréhension de son contenu informatif.

I - PRESENTATION DES ZEOLITHES SYNTHETIQUES : GENERALITES.

R.M. BARRER^[1-5] a effectué un travail de pionnier en ce qui concerne la synthèse des zéolithes. L'intérêt considérable des zéolithes synthétiques en catalyse a conduit rapidement à les produire en quantité industrielle. C'est ainsi que les zéolithes de types A, X, Y sont commercialisées depuis une trentaine d'années. Mais les besoins en catalyse ont orienté les recherches vers la synthèse d'autres structures (du type ZSM5^[6] par exemple) plus performantes, ou capables de catalyser d'autres réactions chimiques. Dans ce domaine des applications, chaque nouvelle structure susceptible de mieux répondre aux exigences industrielles, fait converger sur elle un grand nombre de méthodes d'investigation et devient l'objet d'études systématiques. Le point sur l'évolution de ces recherches et un inventaire des perspectives sont faits en particulier dans plusieurs articles récents^[7-9].

L'objectif de l'étude diélectrique qui constitue ce travail est tout autre. Il s'agit de préciser à propos des zéolithes le contenu de l'information : relaxation diélectrique. Ce point de vue particulier nous autorise à faire des choix expérimentaux adéquats et notamment à préférer la zéolithe X pour bénéficier des bonnes connaissances acquises par ailleurs au sujet de sa structure et de ses comportements physico-chimiques. D'autres raisons, d'ordre technique, justifient ce choix. Elles sont exposées plus loin (cf. 2^e partie § I).

Les zéolithes synthétiques (A, X, Y) de façon générale sont des aluminosilicates de très grande aire spécifique ($\sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la zéolithe X) qui possèdent un volume poreux important ($\sim 0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour la zéolithe X^[10]). On les présente habituellement comme constituées d'un réseau régulier chargé négativement et d'une population mobile de cations qui assurent une compensation locale de charge. Pour la compréhension de l'analyse bibliographique et des considérations théoriques ultérieures, il est nécessaire de dépasser le cadre de cette description trop schématique de la structure sans entrer toutefois dans un ensemble de détails qu'il n'est pas possible ou pas indispensable de prendre en compte sur le plan diélectrique.

I-1- STRUCTURE DU RESEAU

Les nombreuses études faites par diffraction de rayons X^[6,11-25] ont permis de déterminer les éléments constitutifs du réseau, la manière dont ils sont assemblés ainsi que les dimensions géométriques caractéristiques de la maille cristalline.

I-1-1- Blocs élémentaires

Les éléments constitutifs de base du réseau sont des tétraèdres Si O₄ et Al O₄. Chaque tétraèdre partage ses atomes d'oxygène avec 4 tétraèdres voisins (voir figure 1). L'assemblage de 24 tétraèdres forme un cubooctaèdre appelé "bloc sodalite" qui délimite une cage de 6,6 Å de diamètre. Le bloc sodalite dont les sommets sont occupés par des atomes (Si) et (Al) comporte 2 types de faces :

- 6 faces carrées qui correspondent à 6 anneaux à 4 atomes d'oxygène,
- 8 faces hexagonales qui correspondent à 8 anneaux à 6 atomes d'oxygène, de 2,2 Å de diamètre environ.

Les nombres respectifs d'atomes (Si) et (Al) de ces anneaux dépendent de la valeur du rapport Si/Al moyen pour la structure mais aussi de la possibilité d'appliquer ou non la règle de LOEWENSTEIN^[26] qui interdit la configuration de liaison Al-O-Al.

I-1-2- Maille élémentaire

La maille élémentaire est constituée par l'assemblage des blocs élémentaires décrits ci-dessus. Ces blocs élémentaires sont reliés entre eux par des "ponts" à atomes d'oxygène, selon 2 modes possibles qui donnent lieu à 2 types de mailles élémentaires de symétrie cubique :

- i) liaison au niveau des anneaux à 4 atomes d'oxygène : c'est le cas des zéolithes de type A dont le rapport Si/Al vaut 1 et dont la maille comporte 8 blocs élémentaires.
- ii) liaison au niveau des anneaux à 6 atomes d'oxygène : c'est le cas des zéolithes X (rapport Si/Al compris entre 1* et 1,5 environ^[6]) et des zéolithes Y (rapport Si/Al compris entre ~ 1,5 et 3 environ) pour lesquelles la maille comporte 8 blocs élémentaires. De plus, actuellement il est possible de réaliser des zéolithes Y désaluminées^[27,28] dont le rapport Si/Al > 5 (méthode de BEYER et BELENYKAJA).

La figure 1 montre l'assemblage des blocs élémentaires dans une structure X (ou Y), au moyen de prismes hexagonaux. Un ensemble de 10 blocs élémentaires délimite une supercage de 12,5 Å de diamètre. Chaque supercage est en communication avec ses 4 homologues voisines au travers d'anneaux à 12 atomes d'oxygène dont le diamètre dépend de la nature des cations présents dans la zéolithe, mais reste voisin de 8 à 9 Å dans tous les cas.

* J.B. UYTTERHOEVEN , Communication, 5^e Congrès International sur les zéolithes RÉNO, (U.S.A.), 10-15 juillet 1983.

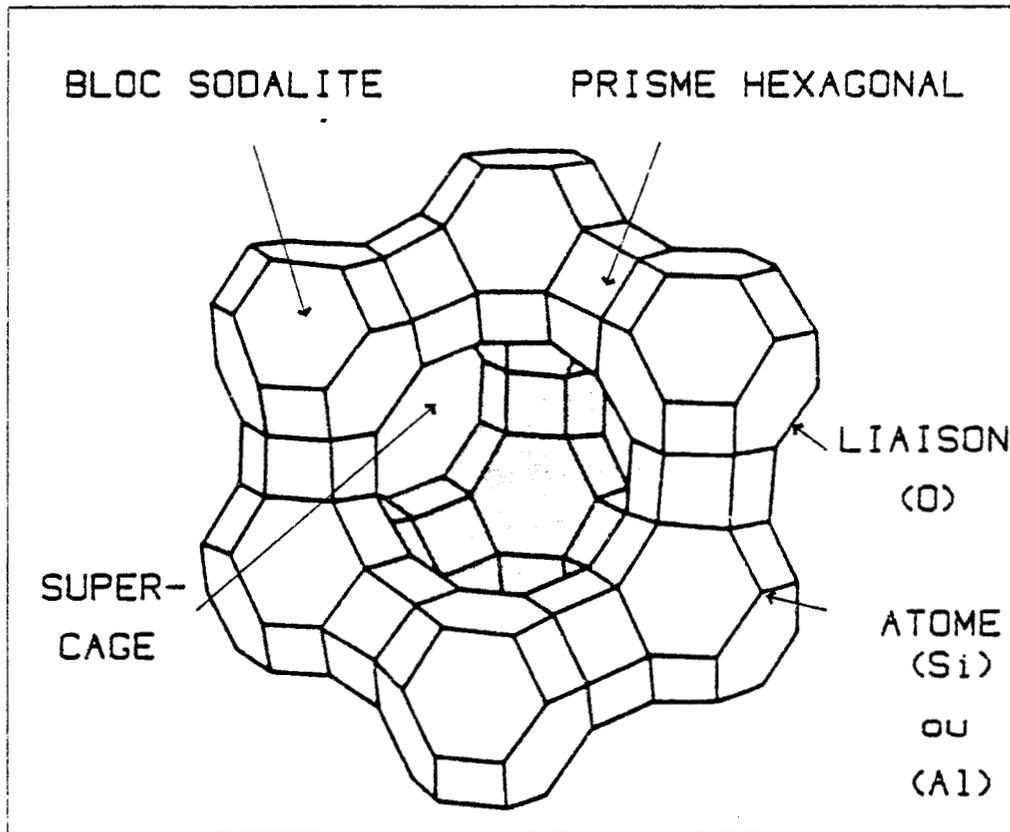


Figure 1 : Assemblage des Blocs élémentaires dans une zéolithe X

I-2- DEFAUTS DE STRUCTURE

La grande stabilité thermique des zéolithes due à la présence d'atomes (Si) dans le réseau n'exclue pas l'existence de défauts de constitution. Les zéolithes synthétiques de type A, X, Y se présentent sous forme de poudre constituée de très petits grains. Ainsi, pour la zéolithe "Linde" de type X que nous avons utilisée, la taille des grains est comprise entre 1 et 10 μm . Ces grains sont poly-cristallins et chaque micro-cristal peut lui-même présenter des défauts à sa périphérie ou en profondeur. Ainsi, tout récemment la caractérisation des cages de zéolithes 13X et SK 40 effectuée par une technique de mesure du temps de vie des positrons^[29] (Positron annihilation life time measurement) a révélé l'existence de macro-cavités d'environ 60 Å de rayon, réparties de façon irrégulière dans la structure. L'utilisation très récente également de la microscopie électronique haute résolution^[30] pour la détection des défauts de réseau paraît prometteuse dans ce domaine. Indépendamment de ce type de défauts, il existe également pour les zéolithes des déficiences superficielles en aluminium qui ont été détectées par différentes méthodes : spectroscopie XPS^[31] (X-ray photoelectron spectroscopy), spectroscopie AES^[32] (Auger electron spectroscopy) et spectrométrie FABMS^[31] (Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry).

Des mesures en RMN du solide (MAS NMR: Magic angle spinning nuclear magnetic resonance) effectuées par différents auteurs^[34-39] montrent qu'il existe une hétérogénéité de répartition des atomes (Si) et (Al) pour un ensemble de structures X et Y qui vérifient la règle de Loewenstein^[40] c'est-à-dire pour lesquelles il existe un ordre à courte distance. De plus, même dans le cas de la zéolithe A où le rapport Si/Al de 1 permet une alternance régulière des atomes Si et Al dans le réseau, la règle de Loewenstein n'est pas vérifiée^{[35,41-43]*}.

En dehors des défauts de constitution du réseau des structures de base, des déformations ou destructions locales peuvent intervenir à la suite de divers traitements physico-chimiques : changements de cations, adsorption, dessiccation etc... Mais d'une façon générale, ces traitements semblent affecter beaucoup plus la répartition moyenne des cations que le réseau lui-même.

II - METHODES D'INVESTIGATION DES ZEOLITHES. RESULTATS CONCERNANT LA STRUCTURE

Le réseau régulier, thermiquement stable, des zéolithes synthétiques est très ouvert et contient une population de cations échangeables et mobiles. Cette propriété essentielle explique que beaucoup de résultats aient été obtenus dans le cadre d'études physico-chimiques visant une meilleure connaissance des possibilités d'utilisation de ces structures (catalyse, etc...).

De très nombreuses méthodes d'investigation, chimiques, thermodynamiques, physiques et spectroscopiques sont actuellement utilisées pour la caractérisation des zéolithes et de leurs comportements catalytiques. En plus des méthodes de mesures déjà indiquées, on peut citer par exemple :

- les mesures d'aire spécifique,
- les méthodes d'adsorption de gaz ou de liquides,
- les dosages par fluorescence X et absorption atomique,
- l'analyse thermique différentielle ; l'analyse enthalpique différentielle,
- la diffraction de rayons X,
- la microscopie électronique,
- la diffusion inélastique de neutrons ; la méthode S.C.C.R. (Szilard-Chalmers cation recoil^[44])
- les mesures par effet MÖSSBAUER^[45]
- les méthodes de résonance magnétique (RPE - RMN)
- la spectroscopie IR et IRL ; la spectroscopie en visible et ultra-violet^[46].

Il n'est pas possible de mentionner cet ensemble considérable de travaux et nous limiterons les rappels à certains résultats concernant les zéolithes X.

* Ce point de vue est susceptible d'être modifié (J. KLINOWSKI, communication personnelle)

La relaxation diélectrique est en relation étroite avec les mouvements de sauts des cations dans la structure. Les méthodes de mesures capables de nous renseigner sur les positions ou la dynamique des cations, présentent donc de notre point de vue, un intérêt tout particulier. Cependant, ces différentes méthodes d'investigation : diffraction de Rayons X, relaxation diélectrique, R.P.E., I.R.L., etc..., font appel à des propriétés différentes de la matière ou permettent l'observation de celles-ci à des échelles de temps très différentes. Dans ces conditions, il ne faut pas attendre un recoupement direct de ces diverses informations ^[47], mais plutôt les considérer comme les éléments d'un puzzle où doivent s'intégrer de façon cohérente les informations diélectriques.

Par ailleurs, la littérature concernant les cations dans les zéolites fournit des données pour différents problèmes tels que : distribution moyenne, échanges, migration, dynamique etc..., obtenues dans le cadre d'études expérimentales variées. Cet ensemble de résultats permet de dégager certaines remarques générales utiles pour l'étude diélectrique que nous entreprenons ici (cf. 2ème partie). Ces remarques concernent la méthodologie à adopter et sont les suivantes :

II-1- REMARQUES GENERALES

- i) Les résultats de mesures sont spécifiques non seulement de la structure étudiée mais également des conditions de préparation de l'échantillon ^[48-51]. Il importe donc de pouvoir contrôler (à défaut de mesurer) les principaux paramètres physico-chimiques qui commandent la reproductibilité du type de mesures effectuées. Ceci oblige, le cas échéant, à vérifier sur chaque échantillon, la validité des conclusions obtenues par d'autres auteurs dans des conditions assez semblables, ou à transposer leurs résultats avec précaution.
- ii) La complexité de la structure supprime pratiquement toute possibilité de modifier séparément la valeur des différents paramètres qui fixent l'état de la zéolithe étudiée. Dans ces conditions, il paraît plus significatif de conclure seulement à partir d'un ensemble de résultats relatifs à une étude physico-chimique donnée et d'interpréter les variations des caractéristiques relevées plutôt que les caractéristiques mêmes.
- iii) Même en prenant les précautions précédentes, les informations apportées par chacune des différentes méthodes de mesures sont partielles et donc rarement dépourvues d'ambiguïtés (l'utilisateur de la relaxation diélectrique se heurtera aussi à cette difficulté). Pour parvenir à les lever, il faut ainsi mettre en oeuvre des méthodes d'investigation complémentaires adaptées à l'étude envisagée. Cette nécessité pose le problème pratique, souvent délicat, de l'adéquation d'un même échantillon à différentes méthodes de mesure.

II-2- DONNEES RELATIVES A LA STRUCTURE DES ZEOLITHES X

Les différentes techniques (diffraction de rayons X, RPE, RMN, IRL) auxquelles nous faisons appel à titre complémentaire de notre point de vue, ont des possibilités d'investigation liées en grande partie à la nature des cations du réseau et à leur "efficacité" spectroscopique. Ainsi, il ne paraît pas possible actuellement, d'utiliser la diffusion inélastique de neutrons pour étudier la dynamique des cations même dans des zéolithes fortement desséchées. La présence de protons résiduels dont la section efficace est beaucoup plus grande que celle des cations à étudier (sauf s'il s'agit de zéolithes décationisées) crée un fond parasite intense dont il est délicat d'extraire l'information. Mais de façon générale, le nombre élevé de publications concernant la structure des zéolithes X indique qu'il existe en fait une grande diversité de situations expérimentales possibles et de méthodes d'investigation adaptées à l'étude des cations. Nous indiquons ci-dessous certains résultats de la littérature qui sont en rapport direct avec nos résultats diélectriques.

II-2-1- Résultats de diffraction de rayons X ^[143]

Malgré la grande diversité des résultats concernant la détermination par diffraction de rayons X, de la répartition moyenne des cations dans les zéolithes [6, 11, 12], la littérature couvre un nombre limité de situations expérimentales et très peu d'études en rayons X se rapportent aux zéolithes X déshydratées. C'est ainsi qu'à notre connaissance, il n'existe pas, dans ce domaine, de données concernant précisément les zéolithes Rb NaX et Cu NaX utilisées dans notre étude.

La plupart des mesures ont été faites sur des poudres avec des structures partiellement hydratées. L'utilisation dans certains cas, de monocristaux apporte bien entendu des informations expérimentales plus complètes. Mais, hormis ce fait, il est toujours possible que, pour une structure donnée, le spectre de diffraction de rayons X d'un monocristal ne présente pas des caractéristiques qui correspondent exactement à celles de l'échantillon en poudre, dans la mesure où la fabrication du monocristal reste particulière. Par ailleurs, les molécules d'eau et les cations des supercages ne sont en général pas localisés et les divers résultats qui concernent leur localisation partielle laissent subsister un manque de concordance. Cependant les études fines par diffraction de rayons X sont nécessaires pour interpréter les résultats des autres méthodes de mesures.

J.V. SMITH ^[52] a indiqué, en particulier à propos des zéolithes X, les positions géométriques des différents sites accessibles aux cations et proposé une nomenclature. Ces positions sont reprises sur la figure 2, mais en définitive chaque structure constitue un cas d'espèce et les positions effectives des cations peuvent s'écarter légèrement de celles indiquées, selon la nature des cations et leur mode de coordination locale (Cf. Tableau I).

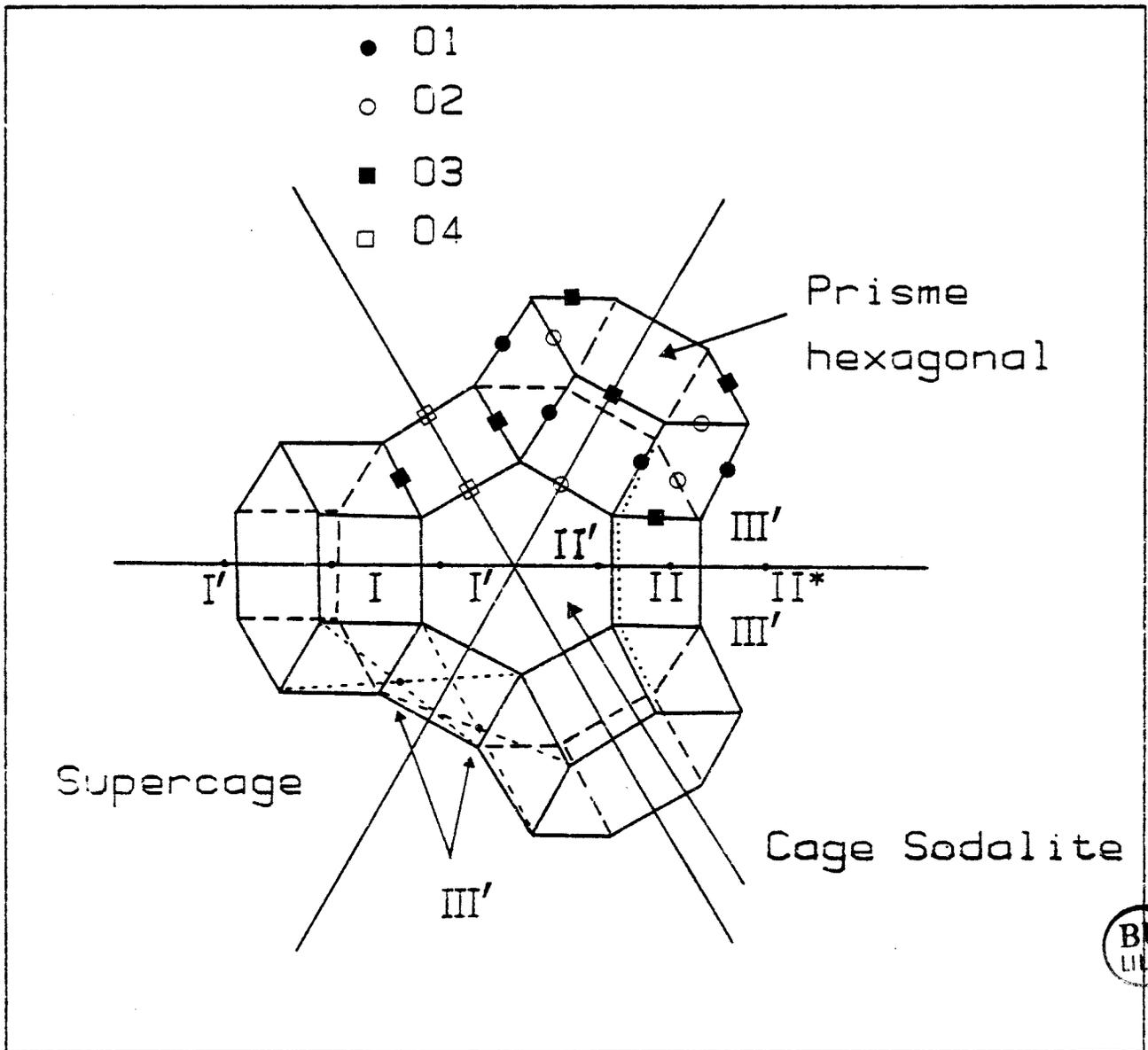


Figure 2 : Positions des différents sites accessibles aux cations

Spécimen	Traitement de la structure	Populations des cations des différents sites	Référence
NaX ₍₈₈₎ monocristal	hydratée	9 Na _I 8 Na _{I'} 24 Na _{II}	[14]
NaX ₍₈₁₎ monocristal	hydratée	9 Na _I 11 Na _{I'} 22 Na _{II} 20 Na _{III} ₁	[15]
NaX monocristal	hydratée	3,6 Na ₁ 11,9 Na ₂ 10,3 Na ₃ 22,8 Na ₄ 9,5 Na ₅ 3,8 Na ₆	[16]
NaX poudre	hydratée	9 Na _I 8 Na _{I'} 22 Na _{II} 32 Na _{III'} 3 Na _{IV} 7 Na _V	[17]
Na ₈₁ X monocristal	déshydratée 420°C sous vide	3,8 Na _I 21 Na _{I'} 11 Na _{I'a} 31 Na _{II} 8 Na _{III} ₁	[15]
LiX	déshydratée	32 Li _{I'} 32 Li _{II}	[25]
KX ₍₈₆₎ poudre	hydratée	9 K _I 7 K _{I'} 23 K _{II}	[23]
CaX poudre	déshydratée 350°C	12,6 Ca _I 4 Ca _{I'} 26 Ca _{II}	[18]
CaX poudre	déshydratée 400°C sous vide	7,5 Ca _I 17 Ca _{I'} 17 Ca _{II} 9 Ca _{II'}	[21]
CaX monocristal	déshydratée 500°C sous vide	13 Ca _I 5 Ca _{I'} 25 Ca _{II}	[19]
CaX monocristal	hydratée	13 Ca _{I'} 6 Ca _{II'}	[20]
Ni ₈ Na ₆₄ X poudre	déshydratée 500°C sous vide	5 Ni _I 20 Na _{I'} 30 Na _{II}	[24]
Ni ₃₁ Na ₂₄ X poudre	déshydratée 500°C sous vide	12 Ni _I 10 Ni _{I'} 6 Ni _{II} 24 Na _{II}	[24]
Na Ce ₂₆ X ₍₈₈₎ poudre	hydratée	9 Ce _{I'} 21 Ce _{II}	[22]
Na Ce ₂₆ X ₍₈₈₎ poudre	déshydratée 540°C sous N ₂	4,2 Ce _I 23 Ce _{I'}	[22]



Tableau I : Localisation des cations monovalents par diffraction de Rayons X.

Quoiqu'il en soit, on dénombre classiquement pour un ensemble de 8 blocs élémentaires :

- 16 sites S_I (aux centres des prismes hexagonaux),
- 32 sites S_{II} ,
- 48 sites S_{III} (dans les supercages).

Plus précisément, on peut distinguer, dans un site S_{III} , 2 sites S_{III}' ,^[23] situés au voisinage des petites faces carrées (cf. figure 2).

II-2-2- Résultats de R.P.E.

Une importante littérature concerne la RPE des ions de transition^[53-55] et en particulier des ions Cu^{2+} . Ils constituent une sonde sensible dans les zéolithes^[56] pour déterminer le champ cristallin local et les propriétés électriques et magnétiques du réseau en complément avec la spectrométrie UV et optique^[57-59]. C'est ainsi, qu'à partir de l'analyse de leur spectre RPE, on peut étudier différents problèmes concernant les cations Cu^{2+} :

- i) leur migration dans la structure en fonction du traitement physico-chimique appliqué^[60-63],
- ii) leur interaction mutuelle, avec la formation de paires^[64], ou leur interaction avec les cations majoritaires de diverses natures dont l'influence à distance dépend de leur pouvoir de polarisation^[65],
- iii) leur comportement lors de l'adsorption de molécules étrangères^[66-69].

Les deux premiers points se rapportent directement à notre étude diélectrique mais l'exploitation fine des spectres RPE est rendue délicate par le fait qu'il s'agit de spectres de poudres. Par ailleurs, les spectres à analyser sont en général composites. Il existe simultanément plusieurs spectres dont les raies se chevauchent ce qui rend impossible, le cas échéant, la détermination des paramètres de structure hyperfine.

Des travaux récents concernent les zéolithes γ ^[70,71] et tendent d'établir une corrélation entre les différents traitements physico-chimiques de la structure et les caractéristiques RPE très variées des ions Cu^{2+} . Les spectres relevés sont complexes et attribués à des ions Cu^{2+} dans des environnements magnétiques différents et à l'existence de paires Cu^{2+} [64, 66, 70]. Ces paires correspondent à un couplage d'échange^[72, 73] entre 2 ions Cu^{2+} distants de quelques Å. Deux types de paires ont été observés dans les zéolithes γ : les paires "identiques" et les paires appelées "non linéaires". Les spectres de ces paires sont constitués de 2 parties^[64] : une partie de très faible intensité due aux transitions $\Delta m = 2$ et une partie 150 à 200 fois plus intense que la précédente, due aux transitions $\Delta m = 1$.

A notre connaissance, très peu d'articles se rapportent à des études RPE détaillées sur des zéolithes Cu NaX^[68,74-76]. LEITH et LEACH^[74] ont publié les spectres RPE pour une zéolithe Cu NaX faiblement échangée et déshydratée. Ils indiquent l'existence de 2 spectres A et B qui présentent en champ magnétique "faible" 2 groupes de 4 raies caractérisés par les valeurs suivantes des paramètres "g" et "A" de l'hamiltonien de spin :

$$\begin{array}{lll} \text{Spectre A} & : & g_{\parallel} = 2.378 & A_{\parallel} = 0.0137 \text{ cm}^{-1} \\ \text{Spectre B} & : & g_{\parallel} = 2.347 & A_{\parallel} = 0.0158 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

En champ "fort", les enregistrements montrent seulement un groupe mal résolu de 4 raies caractérisées par : $g_{\perp} = 2.060$ et $A_{\perp} = 0.0017 \text{ cm}^{-1}$. Des études relatives aux modifications des spectres A et B par adsorption de diverses molécules permettent d'attribuer les spectres A et B à des ions Cu^{2+} dans des environnements magnétiques différents qui sont associés respectivement aux sites II' et I'. Par ailleurs, avec les faibles taux d'échange utilisés ($\leq 10\%$), ces auteurs ne signalent pas l'existence de paires d'ions Cu^{2+} . Nous reviendrons ultérieurement sur cette question à propos de l'homogénéité de la dispersion des ions Cu^{2+} dans la structure (cf. 2^e partie, § VI-3-3).

II-2-3- Résultats de RMN

Les études des zéolithes par RMN large bande ou haute résolution sont très nombreuses et variées. Beaucoup d'entre elles sont consacrées au problème de l'eau^[77] dans ces structures et nécessitent de débarrasser l'échantillon de ses impuretés paramagnétiques^[78]. Récemment, des progrès techniques ont été réalisés avec les spectromètres à transformée de Fourier et M.A.S.N.M.R. (Magic angle spinning NMR) qui permettent d'étudier la résonance de nouveaux noyaux de spin $1 > 1/2$ en supprimant l'interaction quadrupolaire au 1^{er} ordre. Les résultats obtenus avec les spectromètres actuels concernent aussi bien le réseau (cf. § I-2) avec les noyaux ^{29}Si ^[79] et ^{27}Al ^[80,81], que la position et la diffusion des cations (^{23}Na ^[80,84,85], ^{205}Tl ^[80], ^7Li ^[82,83]) ou encore l'étude de molécules adsorbées^[85-93] et de complexes^[94].

En ce qui concerne plus précisément les mouvements des cations dans les zéolithes X, le récent article de H. HERDEN et coll.^[82] donne des résultats de mesures du temps de corrélation et de l'énergie d'activation pour les noyaux ^7Li des cations de différentes zéolithes LiX. Nous reviendrons ultérieurement (cf. 3^e partie, § VI-2) sur ces résultats pour les confronter aux résultats diélectriques.

II-2-4- Résultats en Infrarouge moyen (I.R.M.) et en Infrarouge lointain (I.R.L.)

E. FLANIGEN et Coll.^[95] ont étudié les vibrations du réseau. Ces auteurs ont ainsi identifié en particulier les raies de vibration de certaines unités constitutives du réseau des zéolithes : doubles anneaux à 6 oxygènes, doubles anneaux à 4 oxygènes. MAXWELL et BAKS^[96] ont étudié par la suite l'influence d'une série de cations monovalents sur les vibrations du réseau. Ils ont montré que la perturbation apportée par le couplage des ions avec le réseau affecte à la fois l'intensité et la fréquence de ces raies de vibrations. Pour les zéolithes X, une relation linéaire est obtenue entre la fréquence de certaines de ces raies et l'inverse de la somme des rayons du cation considéré et de l'oxygène du réseau. Les auteurs précédents en concluent que ces différents cations sont situés de la même manière dans le réseau. Les cations Rb^+ et Cs^+ font exception.

D'autres études, faites en IRL dans la gamme $20-200\text{ cm}^{-1}$, concernent les raies de vibrations des différents cations de certaines zéolithes X et Y. Les résultats sont relatifs à la série des monovalents^[97-100] et à certains cations divalents^[100]. En dépit de quelques divergences concernant l'attribution de certaines raies d'absorption, il existe un consensus des différents auteurs pour admettre que les vibrations des cations à faible pouvoir de polarisation (défini par le rapport charge/rayon cationique) sont quasi-indépendantes de celles du réseau. Cette approximation, qui permet d'attribuer les raies de vibration observées aux cations dans les différents sites de la zéolithe, est moins valable pour les cations divalents (Mg^{2+})^[101] ou les monovalents à fort pouvoir de polarisation (Li^+)^[99]. A ce propos, il convient de rappeler la remarque de H. HERDEN et Coll.^[102] indiquant que les cations peuvent présenter des distances de coordination différentes dans un même type de site (Na^+ et Li^+ en site II par exemple), ce qui rend quelquefois délicates les attributions en IRL^[100].

III - ETUDES DIELECTRIQUES EXPERIMENTALES

Les informations diélectriques sont étroitement liées aux phénomènes de transport de charges dans la structure. Dans la gamme de fréquences inférieures à 1 GHz environ, la contribution des cations est essentielle. La relaxation diélectrique paraît donc une méthode d'investigation possible pour l'étude de la mobilité des cations dans les zéolithes. Ce problème est d'un grand intérêt dans le domaine des applications (échange de cations, adsorption de molécules, réactions catalytiques etc...). Cependant, peu d'auteurs se sont attachés à préciser les apports de la relaxation diélectrique à ce propos. Il s'agit pour nous d'une question centrale et l'étude que nous développons dans la seconde partie de ce travail a pour but de tenter d'y répondre. Auparavant, nous analysons ci-dessous (cf. § IV)

l'essentiel des résultats diélectriques de la littérature ainsi que les interprétations existantes. La comparaison de ces résultats demande de prendre en compte les deux éléments suivants :

- i) le traitement physico-chimique des échantillons,
- ii) le type de solution adoptée pour le conditionnement de l'échantillon diélectrique.

Ces éléments diffèrent, en général, d'un auteur à l'autre.

III-1- CONDITIONNEMENT DE L'ECHANTILLON DIELECTRIQUE

Les zéolithes se présentent sous forme de poudre. De multiples choix sont possibles au niveau du conditionnement de l'échantillon diélectrique, mais on peut considérer qu'ils s'apparentent à l'un des 2 grands types suivants :

- Type I : échantillon fortement comprimé (coefficient de tassement $> 0,7$)
- Type II : " faiblement "

Ce second type comporte lui-même 2 sous-types (II_a et II_b) selon que la poudre est ou non enrobée préalablement à l'opération de compression. Notons que la zéolithe étant très active sur le plan physico-chimique et en particulier très avide d'eau, il est toujours nécessaire d'utiliser une cellule de mesure étanche et d'effectuer les manipulations de l'échantillon en atmosphère contrôlée.

Le type I convient essentiellement aux mesures de conductivité. Seule une compression importante de l'échantillon permet de faire des mesures de conductivité volumique vraie^[103].

Les échantillons non enrobés et faiblement comprimés (type II_b) ne conviennent pas pour des mesures correctes de conductivité volumique. En effet, la mise en contact des micro-cristaux n'est que partielle dans ce cas. Cependant la conductivité qui en résulte gêne fortement la mesure de l'absorption diélectrique correspondant aux mécanismes de relaxation basses fréquences (fréquences inférieures à 10 MHz). En plus de cette importante conductivité de l'échantillon, peuvent exister des effets parasites basses fréquences de type MAXWELL-WAGNER^[104-106]. Ces effets sont liés à l'hétérogénéité de l'échantillon qui présente des surfaces de discontinuité, en particulier aux interfaces air-grains. Enfin, ce type de conditionnement II_b se prête difficilement à une bonne reproductibilité des résultats.

Les échantillons de type II_a enrobés et faiblement comprimés, paraissent les mieux adaptés à l'étude de la relaxation moyennes fréquences. En effet dans de bonnes conditions, l'enrobage permet d'éliminer en grande partie la conductivité inter-grains sans faire apparaître de polarisation aux électrodes. Il permet également, dans le cas des zéolithes en poudre du moins, de rejeter à des fréquences bien inférieures à 1 Hz, les mécanismes de polarisation interfaciale au niveau des grains.

L'opération d'enrobage se pratique après le traitement physico-chimique de la zéolithe. L'enrobant peut être liquide, pulvérulent ou polymérisable. De façon idéale, il doit répondre aux impératifs suivants :

- a) Ne pas être chimiquement actif pour le diélectrique étudié, ni pour les parois de la cellule de mesure.
- b) Ne pas pénétrer dans la structure poreuse du diélectrique.
- c) Ne pas présenter de pertes diélectriques.
- d) Posséder une excellente tenue en température dans la gamme la plus large possible.
- e) Constituer un écran isolant efficace entre le diélectrique et le milieu extérieur. Ce dernier point étant plus secondaire dans le cas où la cellule de mesures est étanche.

Dans ces conditions, la présence d'un tel isolant prenant la place de l'air interstitiel entre les grains de zéolithe, entraîne une simple modification de la valeur ϵ' de l'enrobant. Cette technique d'enrobage ne supprime pas l'hétérogénéité macroscopique de l'échantillon mais permet un meilleur contrôle du rapport enrobant-enrobé et une isolation électrique des grains de zéolithe beaucoup plus efficace. Ces avantages peuvent être préservés lors de la compression limitée [107,108] ou centrifugation de l'échantillon enrobé.

Les travaux expérimentaux [107] concernant la recherche d'enrobants adaptés à l'étude des corps poreux et des zéolithes en particulier, ont montré qu'actuellement l'enrobant idéal n'existe pas. Mais certaines huiles aux silicones par exemple, peuvent apporter une solution très satisfaisante dans des gammes de fréquences et de températures limitées.

III-2- L'APPAREILLAGE ET LES DIFFICULTES TECHNIQUES

La possibilité d'effectuer des mesures dans une très large bande de fréquences est presque toujours une nécessité pour étudier la relaxation diélectrique des zéolithes. Elle correspond en effet à un phénomène largement distribué (6 décades de fréquences) dont la fréquence critique peut dépasser 100 MHz pour un produit hydraté.

Beaucoup d'auteurs ne disposant pas d'un matériel suffisant ont dû limiter leurs mesures à la bande 1 Hz - 10 MHz. Pour compenser l'étroitesse de cette fenêtre fréquentielle, ils ont été amenés, la plupart du temps, à faire varier (parfois de quelques centaines de degrés) la température de mesure, mettant ainsi à profit le fait que les mécanismes de relaxation cationique sont thermiquement activés. Ce procédé permet d'amener le domaine de relaxation dans la bande de fréquences de mesures disponibles mais conduit aussi à y concentrer à la fois le domaine de relaxation étudié et les mécanismes d'absorption basses fréquences. Il en résulte un chevauchement des deux contributions pré-

cédentes à l'absorption diélectrique, ce qui est particulièrement défavorable à l'observation du domaine de relaxation lié aux cations, dans le cas surtout des échantillons de type I et II_b. Le fait de couper la forte conductivité de ces échantillons non enrobés et comprimés, par l'emploi de cellules à électrodes bloquantes, n'empêche pas en effet l'existence d'un phénomène de polarisation aux électrodes en général très important. De plus, ces échantillons présentent de la polarisation interfaciale (en particulier, au niveau des grains ou de l'échantillon).

De ce fait, il semble bien que l'utilisation d'échantillons enrobés de type II_a (cf. § III-1) et d'un appareillage à très large bande de fréquences, constitue, dans le cas des zéolithes en poudre, une solution aux difficultés rencontrées pour observer le domaine de relaxation liée aux cations dans des conditions favorables à une bonne détermination de ses caractéristiques. Ceci est illustré sur les figures 3 et 4 qui permettent de comparer les spectres diélectriques relevés dans des conditions expérimentales de mesure différentes :

- i) Echantillon de type II_a mesuré en large bande : 1 Hz - 1 GHz (figure 3)
- ii) Echantillon de type I mesuré dans la bande : 100 Hz- 1 MHz (figure 4)

En contre-partie des avantages que procure l'utilisation des échantillons de type II_a dans le cas des zéolithes en poudre, il est nécessaire d'appliquer une loi de mélange adaptée, valable en dynamique, pour obtenir la permittivité complexe du cristal de zéolithe. Nous reviendrons ultérieurement (cf. § IV-2) sur ce problème qui concerne les échantillons de type II en général.

IV - RESULTATS DIELECTRIQUES ET INTERPRETATIONS

A propos de leurs résultats F.J. JANSEN et R.A. SCHOONHEYDT [109, 112] ont repris et discuté les travaux diélectriques de leurs prédécesseurs. On trouve donc dans leurs articles des références bibliographiques très complètes à ce sujet et une mise au point.

IV-1- ECHANTILLONS NON ENROBES (TYPES I et II_b)

Les études effectuées par R.A. SCHOONHEYDT et Coll. portent sur un ensemble de zéolithes de type X et Y. Ces structures, selon le cas, sont hydratées ou non et échangées par des cations monovalents ou divalents. Les travaux correspondants sont rapportés dans une série de publications parues ces 10 dernières années et constituent un ensemble d'une grande continuité qui concerne à la fois la conduction et la relaxation diélectrique. Les phénomènes basses et moyennes fréquences sont associés à la migration des cations mobiles de la structure et

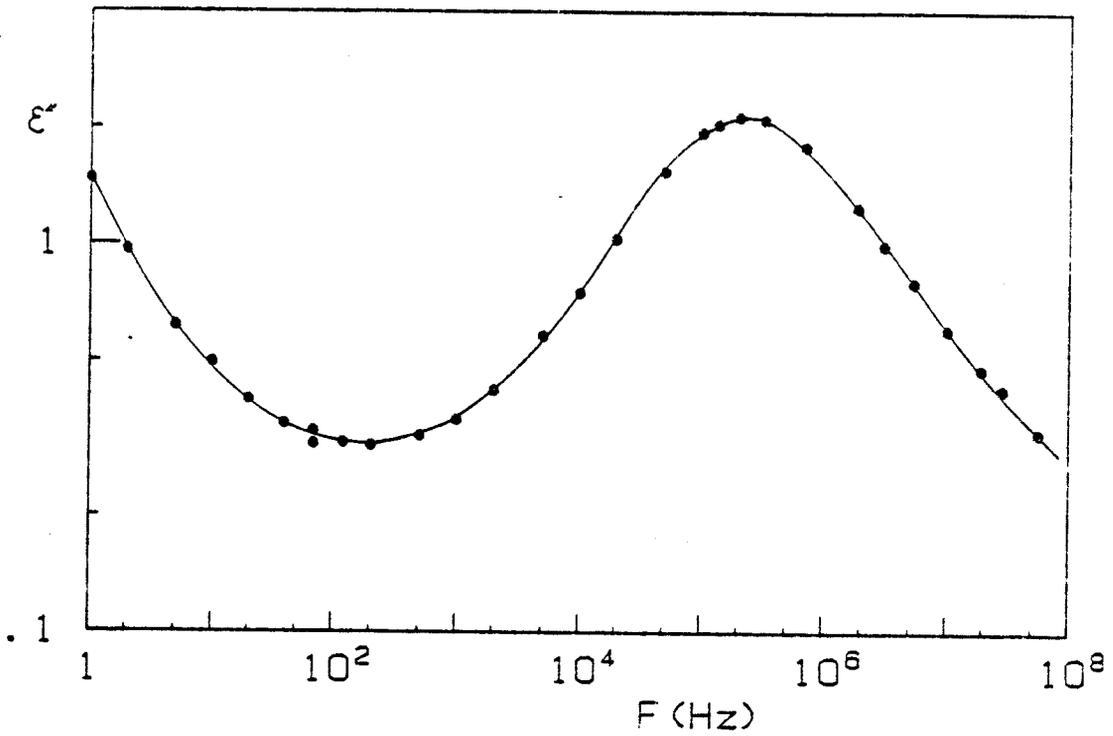


Figure 3 : Spectre diélectrique d'une zéolithe KX à $T_M = 298^\circ\text{K}$
(Echantillon type II_a) d'après J.C. CARRU

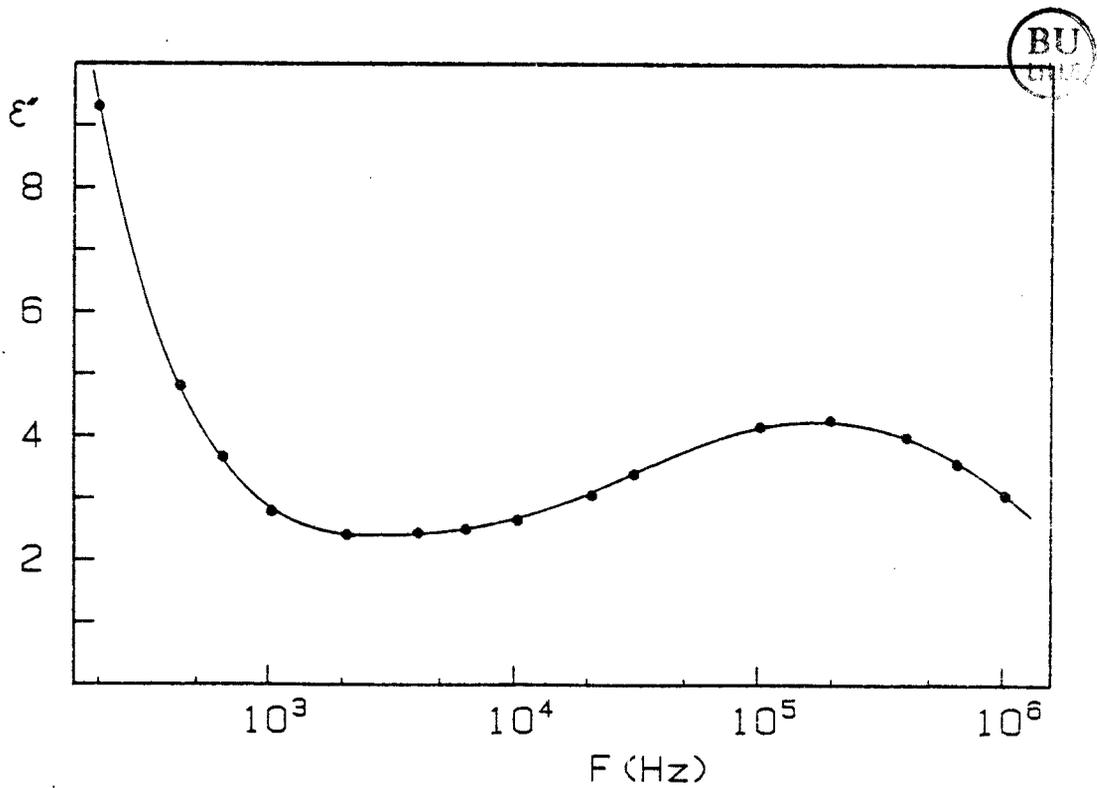


Figure 4 : Spectre diélectrique d'une zéolithe KX à $T_M = 285^\circ\text{K}$
(Echantillon type I) d'après F.J. JANSEN et R.A. SCHOONHEYDT

la discussion ne porte pas sur ce point généralement bien admis. Nous rapportons ci-dessous les résultats expérimentaux essentiels obtenus par ces auteurs et à partir desquels ils proposent un modèle pour la conduction et la relaxation diélectrique dans les zéolithes.

IV-1-1- Propriétés électriques des zéolithes X et Y échangées par des cations monovalents : structures déshydratées^[109,113] - structures hydratées^[111,112,114]

L'étude est faite sur un ensemble de zéolithes contenant des cations monovalents (Li, Na, K, Ag, Rb, Cs). Les mesures sur ces structures déshydratées sont effectuées dans la gamme de fréquences 200 Hz - 10 MHz à des températures comprises entre 250°K et 730°K.

Aux températures élevées (> 350°K), les auteurs observent essentiellement une conduction ionique dont l'énergie d'activation varie entre 50 et 90 kJ mol⁻¹. Ils attribuent cette conductivité de la zéolithe à un mécanisme de migration des cations dans les sites des supercages II → III' → III' → II. L'étape II → III' est limitative pour ce mécanisme dont l'énergie d'activation est la somme de deux contributions : l'interaction cation-réseau et la répulsion cation-cation ; cette dernière étant appréciable seulement pour les cations K⁺, Rb⁺ et Cs⁺ dans les sites III'.

Aux basses températures (< 350°K), ces auteurs observent une relaxation diélectrique intense dont l'énergie d'activation varie de 30 à 43 kJ mol⁻¹ pour les échantillons de rapport Si/Al:1.22 et 1.75. Par contre, ils indiquent que cette relaxation est quasi-inexistante pour des valeurs plus élevées du rapport Si/Al (2.51 et 2.98). Ce fait essentiel leur permet d'attribuer la relaxation observée au mouvement local III' → III' des cations échangeables des supercages. Ainsi, la différence entre les valeurs des énergies d'activation pour la conduction et pour la relaxation traduit simplement la différence de coordination des cations en sites III' et II. Les auteurs précédents suggèrent de plus que la distribution quasi-gaussienne des temps de relaxation provient d'une perturbation thermique de la barrière énergétique contrôlant le saut local III' → III' des cations.

Ils complètent ces résultats en effectuant des études de conduction et de relaxation sur des échantillons hydratés ou partiellement hydratés. Ils observent ainsi en particulier que la zéolithe NaX(Si/Al = 1.25) présente une relaxation (absorption I) quel que soit le taux d'hydratation. Pour la zéolithe Y (Si/Al = 2.5), cette même absorption ne commence à se développer progressivement avec le taux d'hydratation qu'au-delà de 60 H₂O/cellule unité.

Les auteurs trouvent dans ce fait une confirmation de la contribution des seuls cations en sites III', à la relaxation ; ces sites étant peuplés uniquement quand la structure est hydratée dans le cas d'une zéolithe Na Y. Ils précisent que l'effet de l'eau est différent pour la conduction et la relaxation. L'eau facilite

le processus de conduction des cations qui migrent cependant sans entraîner de molécules d'eau avec eux. Au contraire, par sa présence, elle gêne la relaxation des cations dans les sites III' interstitiels, ce qui accroît l'énergie d'activation de ce mécanisme.

IV-1-2- Propriétés électriques des zéolithes X et Y partiellement échangées par des cations divalents : structures déshydratées^[112,115,116], structures hydratées^[112]

Les résultats obtenus par les auteurs précédents avec les zéolithes X et Y partiellement échangées par des divalents, concernent surtout les cations Ca^{2+} et Cu^{2+} qui possèdent l'intéressante particularité de peupler différemment les sites I et I' ; les ions Cu^{2+} peuplent de préférence les sites I' alors que les ions Ca^{2+} occupent avant tout les sites I pour les échantillons étudiés.

IV-1-2-a- Zéolithes déshydratées échangées avec Ca^{2+}

Ces auteurs indiquent que la mobilité des ions Ca^{2+} des supercages est négligeable vis-à-vis de celle des ions Na^+ dans la gamme de températures de mesures explorée (300-700°K). Selon eux, la migration des ions Na^+ des sites II s'effectue suivant un mécanisme analogue à celui d'une diffusion de vacance. L'énergie d'activation de conduction varie de 38 à 59 kJ mol^{-1} . Sa valeur est fortement dépendante de la densité de charge des cages (blocs sodalites et prismes hexagonaux). Ainsi une plus grande densité de charge positive dans les cages entraîne une augmentation de l'énergie potentielle des cations dans les sites II et de ce fait une diminution de leur énergie d'activation de migration.

Dans la gamme de températures considérée, la relaxation cationique observée dont l'énergie d'activation est comprise entre 84 et 106 kJ mol^{-1} , est attribuée par les auteurs précédents aux sauts des cations Ca^{2+} à l'intérieur des blocs sodalites.

IV-1-2-b- Zéolithes déshydratées échangées avec Cu^{2+}

Les mesures sont faites dans la gamme de températures 300-750°K. Jusqu'à un pourcentage d'échange correspondant à 11-14 Cu^{2+} par cellule unité, un seul mécanisme de conduction est observée par les auteurs. Il correspond à la migration des ions Na^+ dans les supercages. Pour des taux d'échange plus élevés, les ions Cu^{2+} supplémentaires occupent les supercages ; il existe alors un mécanisme de conduction basse température et un mécanisme haute température dus aux ions Na^+ et Cu^{2+} respectivement. L'énergie d'activation du processus de conduction des ions Na^+ diminue de 74 à 32 kJ mol^{-1} avec l'augmentation du nombre d'ions Cu^{2+} dans les cages. L'énergie d'activation pour la migration des ions Cu^{2+} vaut

120 kJ mol⁻¹ environ. Les auteurs notent de plus les points suivants :

- i) Le mouvement des ions Na⁺ dans les supercages est conditionné par la présence des autres cations qui se trouvent dans celles-ci.
- ii) La mobilité des cations Cu²⁺ dans les supercages semble être une fonction sensible de la composition des cages.
- iii) L'énergie potentielle des ions Cu²⁺ en sites II est plus grande que celles des ions Ca²⁺ ce qui explique la très faible mobilité de ces derniers et l'absence d'un mécanisme de conduction observable en ce qui les concerne.

Deux relaxations cationiques, notées I et II sont observées, respectivement en haute et basse température.

Ces auteurs attribuent la relaxation I aux cations échangeables dans les blocs sodalites ou cages (sites I'), sur la base des arguments suivants :

- i) l'amplitude de cette relaxation est plus grande avec les ions Cu²⁺ qu'avec les ions Ca²⁺ qui occupent plus facilement les sites I non actifs pour cette relaxation.
- ii) Pour des pourcentages d'échanges supérieurs à 42 %, l'occupation des cages reste inchangée. Cette situation coïncide avec le fait que l'amplitude de la relaxation I demeure constante au-delà de ce pourcentage d'échange.
- iii) La valeur de l'énergie d'activation pour la relaxation I est sensiblement égale à celle mesurée pour la conduction des ions Cu²⁺ dans le cas où les blocs sodalites sont occupés uniquement par des ions Cu²⁺. Ceci indique que la relaxation dans les blocs sodalites correspond à une migration effective des cations qu'ils renferment. De plus, quand des cations Na⁺ et Cu²⁺ sont présents simultanément dans les cages, l'énergie d'activation globale mesurée a une valeur intermédiaire entre celles correspondant aux 2 cas limites où il y a uniquement des cations Na⁺ ou uniquement des cations Cu²⁺. Ceci permet aux auteurs de mettre en évidence la corrélation des mouvements pour les cations des blocs sodalites.

Ces auteurs indiquent par ailleurs que la relaxation II est à peine observable dans le cas des échanges avec Ca²⁺ contrairement au cas des échanges avec Cu²⁺. Ce fait, ajouté à une variation de l'intensité de la relaxation II inversement proportionnelle au nombre de Cu²⁺ de la zéolithe, amène les auteurs à suggérer que cette relaxation est due à des cations Na⁺ confinés dans les sites III' intersticiels entre 2 sites II occupés. Ainsi, pour un tel mécanisme, la migration de ces cations se trouve limitée au saut local III' → III'. Un seul couple de cations Na⁺ par cellule unité est concerné. Ceci est possible avec les structures échangées par Cu²⁺ où la forte densité de charge des blocs sodalites diminue l'affinité des cations pour les sites II et rend possible une occupation non négligeable des sites III'.

A partir de ces résultats, les auteurs dégagent les conditions dans lesquelles s'effectue la relaxation ionique dans les zéolithes et proposent un modèle pour les relaxations I et II.

La relaxation I concerne les cations des blocs sodalites. La corrélation qui existe entre les mouvements de sauts de ces cations entre sites I' est telle qu'il faut, selon ces auteurs, attribuer un moment dipolaire global^[117] au bloc sodalite. L'amplitude et l'orientation instantanée de ce dipôle sont directement liées au nombre et à la répartition des cations du bloc. Le moment dipolaire est maximum pour une population du cubooctaèdre voisine de 2 cations. Dans ce modèle, la dépendance de l'énergie potentielle des différents sites du bloc sodalite vis-à-vis de l'environnement local, explique la distribution importante des temps de relaxation.

La relaxation II intervient à basse température quand les cations des sites II sont considérés comme immobiles en regard des cations qui occupent les sites III' intersticiels et effectuent des sauts III' → III' entre les limites fixées par les 2 sites II adjacents occupés. Dans ce cas aussi, l'hétérogénéité des sites III' amène à une distribution des énergies potentielles pour les cations occupant ces sites qui explique selon les auteurs, la distribution expérimentale importante de la relaxation II.

Ils ont appliqué leurs conceptions précédentes à l'interprétation de résultats sur les structures hydratées. A partir de leurs mesures sur des échantillons de zéolithes X et Y hydratées, ils montrent que la conduction est due au mouvement des cations des supercages (énergie d'activation entre 100 et 30 kJ mole⁻¹) tandis qu'ils attribuent la relaxation à celui des cations des blocs sodalites (énergie d'activation entre 100 et 58 kJ mole⁻¹).

Pour les échantillons partiellement hydratés, il s'avère difficile selon eux (sauf pour NaX) de distinguer clairement si la relaxation provient de la migration des cations en sites III' ou dans les blocs sodalites. Néanmoins, les auteurs indiquent qu'une déshydratation de l'échantillon jusqu'à 90 H₂O/cellule unité n'affecte pas, ou assez peu, la distribution cationique. C'est seulement en-dessous de ce seuil de déshydratation qu'une redistribution des cations intervient traduisant ainsi le passage de l'état hydraté à l'état déshydraté.

IV-2- ECHANTILLONS ENROBES (TYPE II_a)

La littérature fait état de nombreuses études diélectriques effectuées sur des échantillons de zéolithe enrobée du type II_a. Ces travaux ont été effectués pour la plupart au sein d'une équipe diélectrique de l'Université de Lille I dirigée par A. LEBRUN, qui s'est spécialisée depuis 1960 dans la mise au point de techniques

de mesures de permittivité large bande (1 Hz - 26 GHz) d'échantillons pulvérulents (conception d'appareillage et de cellules de mesures diélectriques, techniques d'enrobage).

IV-2-1- Polarisation dans les zéolithes. Résultats expérimentaux

L'application de l'absorption diélectrique large bande à la caractérisation de certaines zéolithes a été développée par A. CHAPOTON et coll. Nous rappelons ci-dessous les principaux résultats obtenus par ces auteurs à propos des zéolithes A et X. Ces résultats s'inscrivent dans le cadre plus général d'études diélectriques sur les corps poreux tels que alumines activées^[118], gels de silice^[119-121,135], zéolithes^[47] sous forme de poudre ou de granules. Ces études font appel aux informations provenant d'autres méthodes d'investigation dont les résultats ont été publiés^[122-123,135]. L'ensemble des travaux a permis d'aboutir à la classification selon leurs caractéristiques diélectriques des différents domaines d'absorption relevés à large bande de fréquences. Ainsi, pour une zéolithe A hydratée (cf. figure 5) ces domaines sont répartis en fréquences de la façon suivante :

- les domaines I et Ibis en basses fréquences (< 100 kHz)
- le domaine II en moyenne fréquence (< 100 MHz)
- le domaine III dans la bande 100 MHz-1 GHz
- le domaine IV au-delà de 10 GHz.

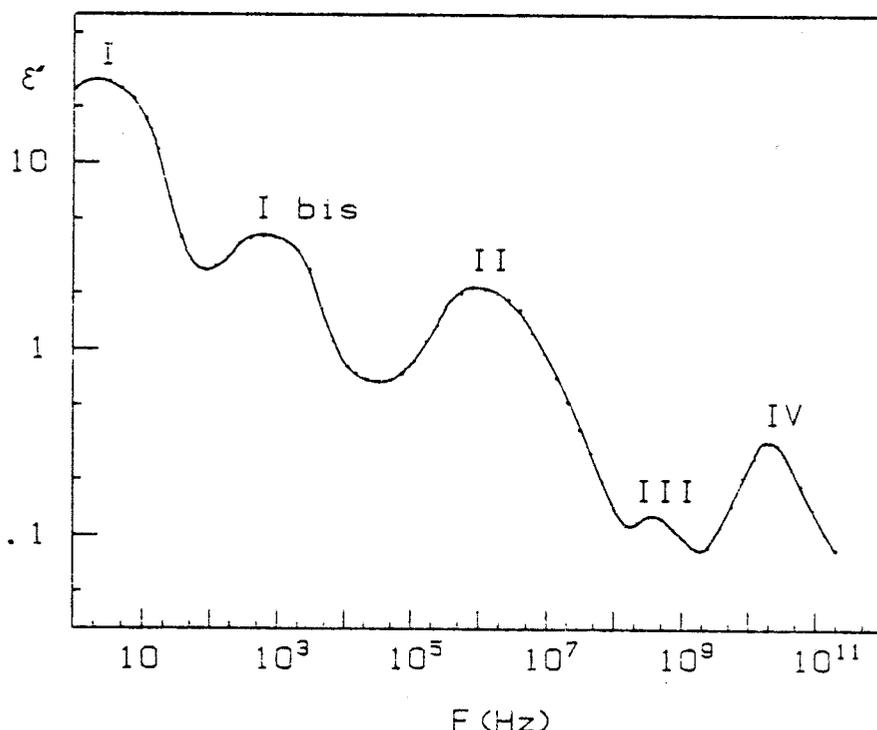


Figure 5 : Domaines d'absorption électrique relevés pour une zéolithe

Chaque domaine est caractérisé globalement par sa fréquence critique (F_C), son amplitude maximale (ϵ''_{Max}), son énergie d'activation (E_A) et son amplitude $\Delta\epsilon' = \epsilon'_S - \epsilon'_\infty$.

L'analyse détaillée des spectres obtenus en faisant varier différents paramètres : taux d'hydratation^[124,125], type de traitement thermique, nature des cations présents, nature de l'enrobant etc... a permis de classer ces domaines en deux groupes.

i) Les domaines du 1er groupe

Les domaines I, Ibis et II appartiennent à ce groupe ; leurs caractéristiques sont les suivantes :

- une amplitude élevée $\epsilon''_{Max} > 2$, en première approximation constante en fonction de l'hydratation, de la température de mesure, et de la nature des cations,
- une fréquence critique F_C variant très largement avec ces trois paramètres,
- une énergie d'activation importante : $E_A > 0.7$ eV (pour I et Ibis)
 $E_A > 0.3$ eV (pour II)

ii) Les domaines du 2è groupe

Les domaines III et IV font partie de ce groupe. Ils possèdent :

- une amplitude liée à l'hydratation, à la température de mesure et à la nature des cations,
- une fréquence critique F_C variant peu avec ces paramètres,
- une énergie d'activation $E_A < 0.4$ eV.

De plus, une étude approfondie des différents domaines^[126] a permis de préciser les mécanismes responsables de chacun d'eux.

Les domaines I et Ibis trouvent leur origine au niveau de l'hétérogénéité des échantillons constitués de cristaux de zéolithe liés par un ciment inerte et formant des granules. Ces granules sont enrobés par un isolant : huile de paraffine ou huile aux silicones. Les domaines I et Ibis sont liés respectivement à des phénomènes de polarisation interfaciale au niveau des granules et au niveau des cristaux en relation avec la conductivité superficielle de ces unités^[127].

Le domaine II est lié directement aux mouvements des cations à l'intérieur des cavités des zéolithes^[128-130].

Enfin, les domaines III et IV sont associés à des mécanismes de polarisation d'orientation dipolaire (orientation de groupes hydroxyles, de molécules ou de groupements de molécules polaires, ou encore durée de vie de liaison : molécules adsorbées-surface ou molécules adsorbées entre elles).

IV-2-2- Etude du domaine II dans les zéolithes

Le domaine II a fait l'objet d'une étude expérimentale détaillée dans le cas des zéolithes A (cf. § IV-2-2-c) et des zéolithes X (cf. § IV-2-2-d).

Pour faire l'analyse fine de la distribution du domaine II, les auteurs ont dû résoudre deux problèmes de déconvolution : l'un à l'échelle macroscopique (loi de mélange) et l'autre à l'échelle microscopique (décomposition du diagramme de Cole et Cole en domaines de type Debye). En effet :

i) Les résultats de mesures concernent la permittivité complexe de l'échantillon qui se présente comme un mélange enrobant-enrobé. Pour remonter aux caractéristiques diélectriques de l'enrobé c'est-à-dire du cristal de zéolithe, il est nécessaire d'appliquer une loi de mélange adaptée.

ii) Le diagramme de Cole et Cole (représentation $\epsilon'' = f(\epsilon')$) correspondant au domaine II de la zéolithe n'est pas du type Debye et présente toujours une distribution importante dans le cas des zéolithes étudiées. Les auteurs ont donc mis au point une méthode numérique d'approche optimisée du diagramme de Cole et Cole expérimental. Celle-ci s'opère par recombinaison d'un nombre minimal de domaines élémentaires non distribués (D.E.N.D.) de type Debye. Chaque domaine élémentaire du résultat final correspond alors à un mécanisme élémentaire de relaxation à l'échelle microscopique dont les caractéristiques constituent une information diélectrique de nature spectroscopique.

Nous reprenons ci-dessous les conclusions essentielles de ces auteurs concernant les deux points précédents.

IV-2-2-a) Etude des échantillons enrobés (type IIa). Loi de mélange

Les études expérimentales faites au laboratoire^[138-140] sur les problèmes enrobant enrobé ont permis d'établir des résultats quantitatifs concernant le domaine de validité expérimentale des lois de mélanges théoriques de la littérature.

Ces résultats indiquent en particulier que dans les conditions utilisées pour les mesures diélectriques sur les zéolithes en poudre : $\Theta = 0.33$ (rapport du volume de zéolithe sur le volume total de l'échantillon), la loi de LOOYENGA^[141,142] étendue en dynamique^[140] s'applique bien. De plus, les études expérimentales et numériques faites par les auteurs sur un domaine Debye (d'amplitude $\Delta\epsilon' = \epsilon'_S - \epsilon'_\infty$) montrent que de façon générale, l'enrobage apporte une perturbation relative assez faible (< 30 %) de la fréquence critique de ce domaine. La perturbation de son amplitude $\Delta\epsilon'$ dépend de la valeur de la permittivité ϵ'_E de l'enrobant par rapport à celle de ϵ'_S , et du facteur de remplissage Θ . Nous avons appliqué en collaboration avec M.D. BENADDA les conclusions de cette étude à l'analyse du domaine II d'un échantillon de zéolithe typique : une zéolithe NaX enrobée dans une huile aux

silicones SI 710. Les amplitudes des DEND pour le diagramme de Cole et Cole du mélange d'une part et de la zéolithe cristal d'autre part ont été déterminées (cf. annexe A-I). La confrontation de ces résultats montre que l'effet du mélange affecte proportionnellement plus les amplitudes des DEND de fréquences critiques basses pour lesquels la permittivité apparente de l'enrobant est plus élevée. Cependant, dans les conditions expérimentales indiquées, les distributions du domaine pour le mélange et pour la zéolithe cristal sont assez semblables : même nombre de DEND et caractéristiques relatives analogues pour les DEND.

Ainsi, dans les conditions favorables réalisées avec les zéolithes, on peut étudier de façon qualitative, directement la distribution du domaine II de la zéolithe cristal à partir de la distribution expérimentale relative au mélange zéolithe huile.

IV-2-2-b) Décomposition du domaine II. Méthode numérique d'analyse.

A. CHAPOTON et G. RAVALITERA^[108,126,132] ont mis au point un programme de décomposition numérique du domaine II. Ce programme leur a permis d'approcher, dans la limite des incertitudes expérimentales, l'ensemble des diagrammes de Cole et Cole des domaines II d'un grand nombre d'échantillons de zéolithes A et X. Dans chaque cas, la convergence est obtenue à partir d'un nombre restreint de DEND (6 ou 7 au plus) ; un DEND "i" étant caractérisé par son amplitude a_i et sa fréquence critique $f_{c_i} = 1/\tau_i$. Nous renvoyons en annexe (A-II) certaines remarques critiques concernant ce procédé de caractérisation du domaine II.

Une étude diélectrique très complète a été réalisée en particulier sur la zéolithe NaX desséchée à 400°C ou réhydratée à différents taux^[134], sur des échantillons enrobés en granules, en poudre comprimée et non comprimée^[110]. Les préparations physico-chimiques, les mesures, le traitement numérique et les opérations de lissage ont été répétés par plusieurs expérimentateurs et repris également à propos de l'étude qui suit. Les résultats obtenus pour les décompositions sont remarquablement cohérents, indiquant toujours les mêmes caractéristiques pour la distribution $g(\tau_i)$ (cf. Annexe A-II) : même nombre de DEND ; mêmes caractéristiques relatives (a_i , τ_i) de ces DEND.

IV-2-2-c) Etude du domaine II des zéolithes A

Le domaine II des zéolithes A a fait l'objet d'une étude expérimentale très détaillée^[126,128,131-133]. Les auteurs en référence ont étudié des structures pour lesquelles l'échange de la zéolithe NaA de base par des cations monovalents et certains divalents, est total ou maximum.

Au cours de leur étude expérimentale, ces auteurs font varier les différents paramètres : température de mesure, taux d'hydratation des échantillons, nature des cations majoritaires de la structure. Ils observent que le domaine II présente les caractéristiques générales suivantes :

- une valeur de ϵ_{Max}'' constante en 1ère approximation en fonction de la température de mesure (entre 198° K et 348° K) et du taux d'hydratation,
- une fréquence critique f_c variant largement avec ces deux paramètres ainsi qu'en fonction de la nature des cations présents dans la structure,
- une énergie d'activation³ décroissant en fonction du taux d'hydratation de la structure, plus élevée dans le cas de cations divalents que dans celui de mono-valents,
- une distribution importante et dissymétrique.

L'utilisation de la méthode numérique de décomposition du diagramme de Cole et Cole du domaine II de chaque échantillon en "DEND" et l'établissement de règles empiriques d'attribution de ces différents "DEND" ont conduit A. CHAPOTON et coll à proposer une interprétation cohérente de l'ensemble de leurs résultats expérimentaux. Dans cette interprétation, chaque DEND est associé à une population de cations occupant un type de sites donné (S_{1A} ou S_{2A}) dans la structure. A. CHAPOTON et coll. appliquant la méthode de HOFFMAN et COLE assimilent l'ensemble cation-site anionique à un dipôle caractéristique à la fois du type de site et du type de cation. Ils indiquent que le mécanisme de passage des cations d'un site à un autre ne permet pas d'interpréter les résultats de la décomposition numérique du domaine II. Selon ces auteurs, la polarisation résulte uniquement du passage des cations d'une position d'équilibre à une autre dans un site donné. Ainsi, chaque dipôle associé à un cation dans son site, est susceptible de se réorienter en occupant l'une quelconque des différentes positions d'équilibre définies pour ce site : 3 pour les sites S_{1A} ; 4 pour les sites S_{2A} .

Ce modèle permet à ses auteurs d'interpréter la distribution du domaine II et de proposer dans tous les cas une attribution des différents DEND obtenus aux cations présents dans la structure. Il permet également de préciser la position et la répartition des cations (de différents types éventuellement : cas de Ca-A) dans les sites S_{1A} et S_{2A} .

Ces études ont été complétées par des mesures sur une zéolithe NaA faiblement hydratée, qui mettent en évidence l'existence des sites S_{3A} en accord avec les résultats de rayons X^[133].

IV-2-2-d) Etude du domaine II des zéolithes X

Les résultats obtenus à propos des zéolithes A ont encouragé les auteurs précédents à appliquer leur conception de la relaxation diélectrique à l'étude du domaine II dans les zéolithes X [108,110,134-137]. Ainsi, à propos des zéolithes 13X et 10X, ils ont indiqué que la distribution du domaine II peut être expliquée en considérant qu'elle résulte de la composition d'un petit nombre de DEND : 3 dans le cas de la zéolithe 13X, 4 dans le cas de la zéolithe 10X. Chacun de ces DEND est relatif à un mécanisme de relaxation qui concerne une population cations-sites d'un type donné. Par ailleurs, dans ce mécanisme, chaque cation effectue des sauts à l'intérieur même du site qu'il occupe. Les 3 types de sauts possibles sont définis comme étant les sauts : $(S_{I'} \leftrightarrow S_{I'})$, $(S_{II'} \leftrightarrow S_{II'})$, $(S_{III'} \leftrightarrow S_{III'})$. L'analyse des paramètres : fréquence critique et amplitude des différents DEND permet de déterminer les différentes populations de cations dans les sites en accord avec les résultats de diffraction de rayons X. De plus, une étude en fonction du taux d'hydratation de la zéolithe 13X montre qu'au delà de 15 molécules H₂O/cavité, un effet de solvation des cations intervient.

V - CONCLUSION SUR LES RESULTATS DIELECTRIQUES EXISTANTS

Les rappels précédents montrent que les travaux les plus complets sur la caractérisation diélectrique des zéolithes ont été réalisés avec 2 techniques expérimentales différentes. Celles-ci conduisent soit à des mesures de conductivité et de relaxation basses fréquences faites à température variable sur des échantillons comprimés, soit à des mesures à large bande de fréquences dans une gamme restreinte de températures, sur des échantillons enrobés. Elles permettent l'une comme l'autre d'obtenir un ensemble de résultats expérimentaux et d'interprétations très cohérents. En dépit de ces conditions expérimentales différentes, une confrontation des résultats concernant la relaxation cationique reste possible à condition d'établir au préalable une correspondance entre les domaines de relaxation mentionnés par les différents auteurs. Ainsi, à propos de la zéolithe NaX, il est possible d'identifier sans ambiguïté le domaine II de CHAPOTON et coll. avec le domaine de relaxation cationique en sites $S_{III'}$ à "basse température" de SCHOONHEYDT et coll. En effet, ces deux domaines présentent les mêmes caractéristiques : fréquence critique, énergie d'activation et distribution. Cependant, l'expérimentation développée séparément par ces auteurs sur des zéolithes pour lesquelles les échanges de cations sont complets ou relativement forts, a conduit à 2 conceptions divergentes de l'origine de la distribution en fréquences du domaine de relaxation cationique.

Pour CHAPOTON et coll., cette relaxation provient de mouvements de sauts non corrélés des différents cations de la structure, groupés en populations dont chaque représentant correspond à un ensemble cation-site donné. Chaque popu-

lation est responsable d'un DEND, et par suite de ses caractéristiques particulières possède une fréquence critique propre, ce qui permet d'interpréter la distribution du domaine II.

Pour SCHOONHEYDT et coll. au contraire, cette relaxation est due exclusivement aux sauts des cations en sites III'. La distribution en fréquence de ce mécanisme unique résulte de l'existence d'une distribution des énergies d'activation (gaussienne pour NaX) due à une perturbation thermique de l'énergie potentielle des ions en sites III'.

La figure 6 montre le relevé expérimental de la quantité $\frac{\epsilon''}{\epsilon''_{\text{Max}}} = F(\log \frac{f}{f_c})$ fait sur une zéolithe NaX desséchée à 400°C et enrobée dans une huile aux silicones, où ϵ'' est la partie imaginaire de la permittivité complexe

f est la fréquence de mesure

f_c est la fréquence critique du domaine correspondant à la valeur maximale ϵ''_{Max} de ϵ'' .

Cette figure montre également l'approche de la courbe expérimentale précédente, faite à partir d'une distribution gaussienne pour les énergies d'activations E_A du mécanisme de saut III'-III' selon la conception de SCHOONHEYDT et coll. :

distribution gaussienne $G(E_A) = e^{-E_A^2/a^2}$ où a est un paramètre phénoménologique qui vaut 1.15, dans le cas de l'échantillon de NaX considéré.

A titre indicatif, nous montrons le résultat correspondant à une distribution lorentzienne : $L(E_A) = \frac{1}{1 + \frac{E_A^2}{b^2}}$ où b est un paramètre phénoménologique qui vaut 0.96 dans le cas de l'échantillon de NaX considéré.

De façon analogue, la figure 7 montre l'approche de la même courbe expérimentale réalisée par recombinaison numérique de DEND selon la conception de CHAPOTON et coll.

Remarquons, de façon plus générale, que l'ensemble très cohérent, des résultats de décomposition obtenus par CHAPOTON et coll. (cf. § IV-2-2-b), constitue un fait expérimental majeur. Il permet de conclure que la distribution $g(\tau_i)$ est caractéristique de l'échantillon, indépendamment de l'interprétation ultérieure qu'il convient de donner des différents DEND. L'unicité des décompositions en DEND, peut être contestée en raison de l'existence d'incertitudes de mesures affectant les données. Mais, cette objection concerne seulement la décomposition du domaine II d'un échantillon considéré isolément. Dans le cas présent, au contraire, l'accu-

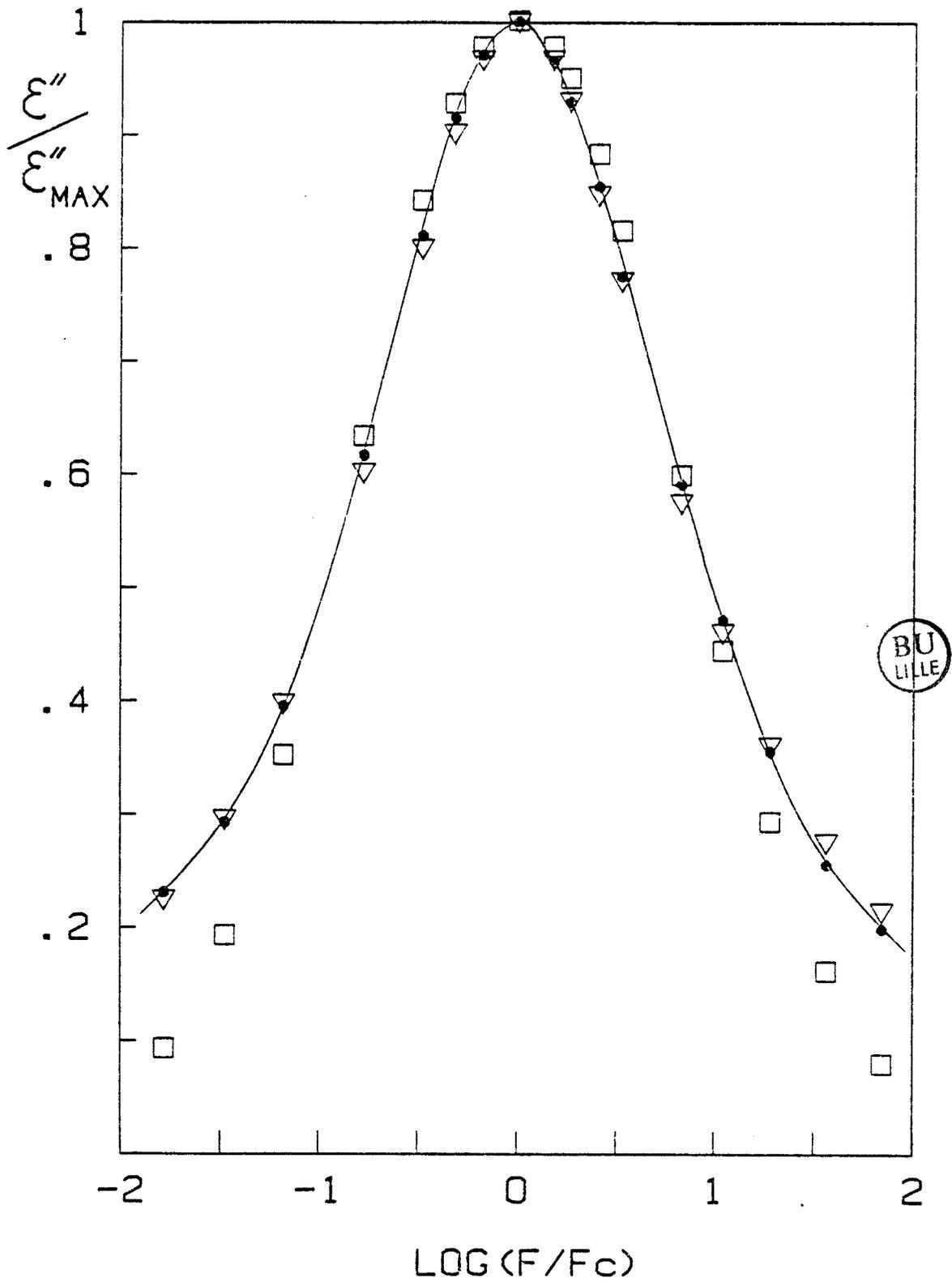


Figure 6 : Courbes $\epsilon''/\epsilon''_{MAX}$ en fonction de $\text{Log}(F/F_C)$ pour une zéolithe NaX :
(●) pts expérimentaux ; (□) pts simulation gaussienne ;
(▽) pts simulation lorentzienne.

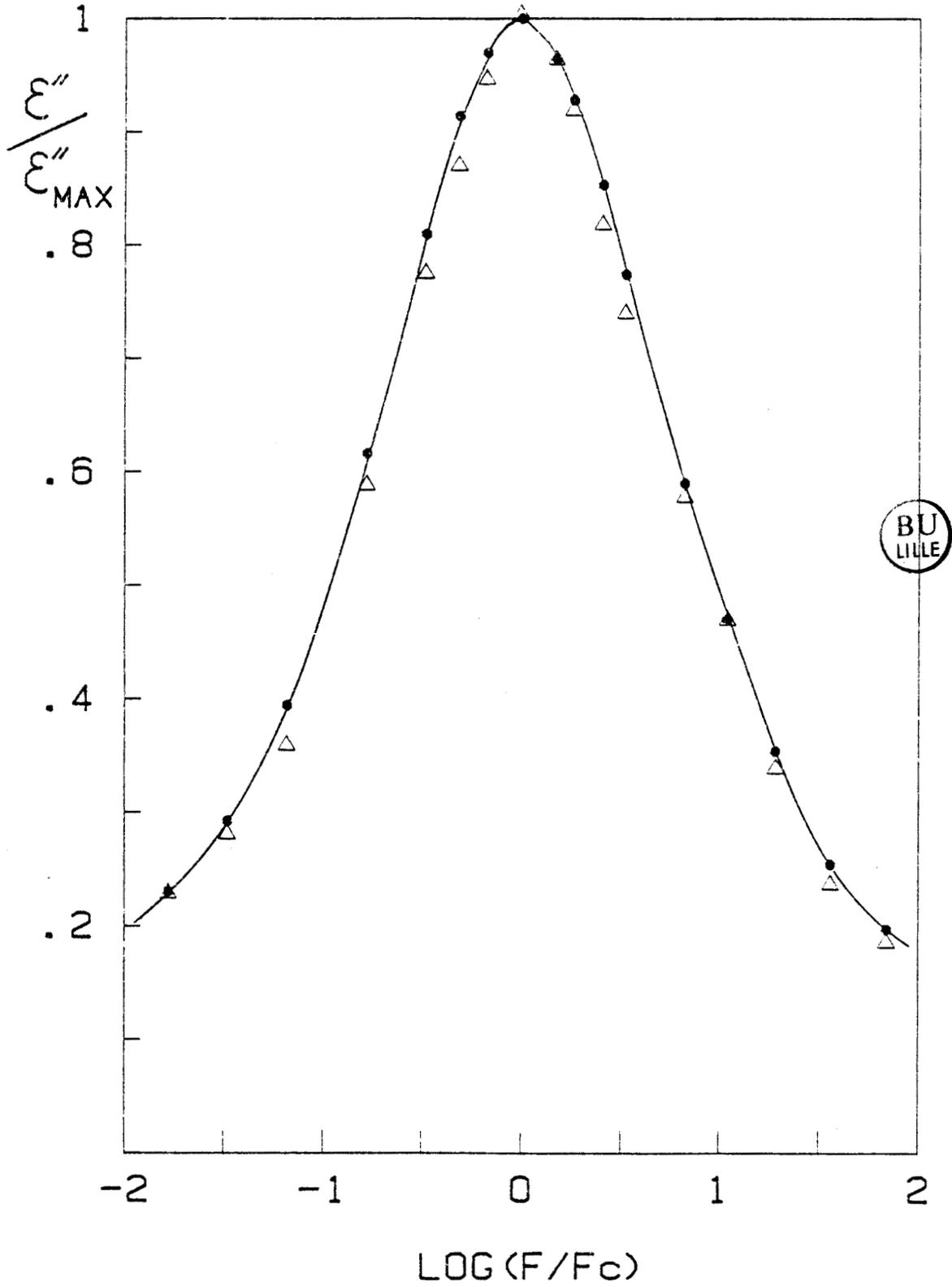


Figure 7 : Courbes $\frac{\epsilon''}{\epsilon''_{MAX}}$ en fonction de $\text{Log}(F/F_C)$ pour une zéolithe NaX :
(●) pts expérimentaux ; (Δ) pts simulation à partir des DEND

mulation d'un grand nombre de résultats cohérents tient lieu d'étude statistique. Elle démontre que l'existence des incertitudes expérimentales ne remet pas en cause la validité des résultats de décomposition, ni leur aptitude à caractériser finement la distribution du domaine II. En effet, dans l'hypothèse contraire où la répercussion des incertitudes de mesures sur l'opération de lissage devient critique, on aboutit en pratique à une incohérence des résultats d'analyse numérique.

On constate en définitive que, compte tenu des incertitudes de mesures, les approches de la courbe expérimentale réalisées à partir des conceptions de CHAPOTON et coll. d'une part et de R. SCHOONHEYDT et coll. d'autre part, sont de qualité assez comparable, dans le cas de la zéolithe NaX en particulier.

Il paraît alors difficile de privilégier une conception par rapport à l'autre et par conséquent de dépasser le stade d'un constat de divergence des interprétations existantes.

Il s'avère donc nécessaire de développer une étude diélectrique originale, centrée sur les caractéristiques du domaine II de zéolithes X partiellement échangées. En effet, les résultats diélectriques rapportés ci-dessus suggèrent que le problème de l'origine de la distribution du domaine de relaxation cationique, fait intervenir deux éléments dont l'influence peut être essentielle sur le plan diélectrique : l'hétérogénéité de l'échantillon d'une part, et les interactions électrostatiques cations-surface et cations-cations d'autre part.

Les zéolithes X partiellement échangées semblent constituer un champ d'investigation propice à l'étude expérimentale de ces questions. La présence simultanée de 2 types de cations dans des proportions contrôlées, permet d'étudier l'influence d'une telle hétérogénéité de la structure sur la distribution du domaine II ainsi que l'influence d'une modification des interactions répulsives entre cations. La difficulté consiste à faire la part des contributions de l'hétérogénéité et des interactions cationiques au niveau de l'information diélectrique. Les choix expérimentaux favorables à une telle étude et l'analyse des résultats obtenus font l'objet de la deuxième partie de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE DE LA PREMIERE PARTIE

- [1] R.M. BARRER , FRS, Zeolites and clay Minerals, Academic Press, 1978
- [2] R.M. BARRER , Proc. Ray. Soc. London A, 1938, 167, 393
- [3] R.M. BARRER , Discussions Faraday Soc., 1944, 40, 206
- [4] R.M. BARRER et D.A. IBBITSON, Trans. Faraday Soc. 1944, 40, 195
- [5] R.M. BARRER, J. Chem. Soc, 1948, 2158
- [6] D.W. BRECK , Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sens, 1974
- [7] D.W. BRECK, Properties and applications of zeolites, R.P. TOWNSEND
The Chemical Society, London, 1979, 391
- [8] D.E.W. VAUGHAN , Properties and applications of zeolites, R.P. TOWNSEND
The Chemical Society, London, 1979, 294
- [9] E.M. FLANIGEN , Proceedings of the fifth international conference on
zeolites , L.V. Rees, 1980, 760
- [10] D.W. BRECK et R.W. GROSE , Molecular Sieves A.C.S. 121, 1973, 319
- [11] W.J. MORTIER , Compilation of extra-framework sites in zeolites, I.P.C.
Science and Technology Press, 1982
- [12] J.V. SMITH , Zeolite chemistry and catalysis, J.A. RABO, A.C.S. Monograph
171, 1976, 3
- [13] B. BEAGLEY, J. DWYER, N.P. EVMERIDES, A.I.F. HAWA et T.K. IBRAHIM, Zeolites
1982, 2 (3), 167
- [14] D.H. OLSON , J. Phys. Chem. 1970, 74, 2758
- [15] K. HSEU, Ph. D. Thesis Univ. of Washington, 1972

.../...

- [16] Yu I. SMOLIN, Yu F. SHEPELEV, I.K. BUTIKOVA, S.P. ZHADNOV et N.N. SAMULEVICH, Sov. Phys. Cryst., 1979, 24 (3), 461
- [17] B. BEAGLEY, J. DWYER et T.K. IBRAHIM, J.C.S. Chem. Comm., 1978, 12, 493
- [18] M.L. COSTENOBLE, W.J. MORTIER et J.B. UYTTERHOEVEN, J.C.S. Faraday Trans I, 1978, 74, 466
- [19] J.J. PLUTH et J.V. SMITH, Matar. Res. Bull., 1972, 11 (7), 1311
- [20] J.J. PLUTH et J.V. SMITH, Matar. Res. Bull., 1973, 8, 459
- [21] D.H. OLSON, J. Phys. chem., 1968, 72, 1400
- [22] F.D. HUNTER et J. SCHERZER, J. Catal., 1971, 20, 246
- [23] W.J. MORTIER et H.J. BOSMANS, J. Phys. Chem., 1971, 75, 3327
- [24] D. DELAFOSSE, Studies in Surface Science and Catalysis, B. Imelik et al. Editors Catalysis by Zeolites V5, 1980, 235
- [25] H. HERDEN, W.D. EINICKE, R. SCHOLLNER, W.J. MORTIER, L.R. GELLENS et J.B. UYTTERHOEVEN, Zeolites, 1982, 2(2), 131
- [26] W. LOEWENSTEIN, Ann. Mineral, 1954, 39,92
- [27] A. YOSHIDA, H. NAKAMOTO, K. OKANISHI et T. TSURU, Bull. chem. Soc. Jpn, 1982, 55, 581
- [28] D. BARTHOMEUF, "Studies in Surface Science and Catalysis", B. Imelik et al. Eds, Elsevier, Amsterdam, 1980, 5, 55
- [29] H. NAKANISHI et Y. UJLHIRA, J. Phys. Chem. , 1982, 86, 4446
- [30] J.M. THOMAS, G.R. MILLWARD, S. RAMDAS, L.A. BURSILL et M. AUDIER, Faraday discussions of the chemical Society, 1981, 72, 345
- [31] J.F. TEMPERE, D. DELAFOSSE et J.P. CONTOUR, A.C.S. Symp. Ser. n° 40, 1977,76
- [32] S.L. SUIB, G.D. STUCKY et R.J. BLATTNER, J. Catal., 1980, 65, 174

- [33] J. DWYER, F.R. FITCH, G. QIN et J.C. VICKERMAN, J. Phys. Chem., 1982,86,4574
- [34] E. LIPPMAA, M. MAGI, A. SAMOSON, G. ENGELHARDT et A.R. GRIMMER, J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 4889
- [35] E. LIPPMAA, M. MAGI, A. SAMOSON et G. ENGELHARDT, J. Am. chem. Soc., 1981, 103, 4992
- [36] G. ENGELHARDT, E. LIPPMAA et M. MAGI, J.C.S. Chem. Comm., 1981, 712
- [37] S. RAMDAS, J.M. THOMAS, J. KLINOWSKI, C.A. FYFE et J.S. HARTMAN, Nature, London, 1981, 292, 228
- [38] J. KLINOWSKI, J.M. THOMAS, C.A. FYFE et J.S. HARTMAN, J. Phys. Chem., 1981, 85, 2590
- [39] J. KLINOWSKI, S. RAMDAS, J.M. THOMAS, C.A. FYFE et J.S. HARTMAN, J. Chem. Soc., Faraday Trans 2, 1982, 78, 1025
- [40] A.W. PETERS, J. Phys. Chem., 1982, 86, 3489
- [41] G. ENGELHARDT, D. KUNATH, A. SAMOSON, M. TARMAK et M. MAGI, Workshop on adsorption of hydrocarbons in zeolites, Berlin Adlershof, 1979
- [42] L.A. BURSILL, E.A. LODGE, J.M. THOMAS et A.K. CHEETHAM, J. Phys. Chem.
- [43] L.A. BURSILL, E.A. LODGE et J.M. THOMAS, Nature, 1980, 286, 111
- [44] P.P. LAI et L.V.C. REES, J.C.S. Faraday I, 1976, 72, Part.1 1809, Part.2 1818, Part.3 1827
- [45] Z. GAO et L.V.C. REES, Zeolites, 1982, 2(2), 72
- [46] K. KLIER, Adv. Chem. Ser. 1971, 101, 480
- [47] P. TABOURIER et C. DRUON, C.R. Acad. Sc. Paris Serie C, 1973, 276, 1425
- [48] F.R. BENN, J. DWYER, A. ESFAHANI, N.P. EVMERIDES et A.K. SZCZEPURA, J. Catal. , 1977, 48, 60

.../...

- [49] J. DWYER, J. Chem. Soc. Faraday Surcat Meeting, Brunel Univ. , 1979
- [50] F.O. BRAVO, J. DWYER et D. ZAMBOULIS, Int. Conf. Molecular Sieves, Naples, 1980
- [51] F.O. BRAVO, J. DWYER et D. ZAMBOULIS, Applications of Zeolites, Chem. Soc. Spec. Publ. 33, 1979
- [52] J.V. SMITH, A.C.S. 101, Molecular Sieve Zeolites I, R.F. Gould Edt, 1971, 171
- [53] A. ABRAGAM et B. BLEANEY, Résonance paramagnétique électronique des ions de transition, P.U.F., 1971
- [54] P.H. KASAI et R.J. BISHOP Jr., A.C.S 171 (J.A. RABO Edt), 1976, 350
- [55] C. NACCACHE et Y. BEN TAARIT, Recueil conferences INSA Lyon, 1974, 75
- [56] K. KLIER, P.J. HUTTA et R. KELLERMAN, A.C.S. 40, Molecular Sieve II, (R.F. Gould Edt), 1977, 108
- [57] E. GARBOWSKI, Thèse 3^e cycle, Lyon, 1971
- [58] I.D. MIKHEIKIN, V.A. SHVETS et V.B. KAZANSKII, Kinetica i Kataliz, 1970, 11(3), 747
- [59] W. DE WILDE, R.A. SCHOONHEYDT et J.B. UYTTERHOEVEN, A.C.S 40, Molecular Sieve II (R.F. Gould Edt), 1977, 132
- [60] H.B. SLOT et J.L. VERBEEK, J. Catal., 1968, 12, 216
- [61] E. TRIF, L. COCIU et A. L. NICULA, Rev. Roum Phys., 1973, 18(4), 451
- [62] J.C. CONESA et J. SORIA, J. Phys. Soc. , Faraday Trans. I, 1979, 75, 406
- [63] NG. MAKSIMOV, V.F. ANUFRIENKO, K.G. IONE et N.A. SHESTAKOVA, Zh. Strukt. Khimii, 1972, 13(6), 1020
- [64] C.C. CHAO et J.H. LUNSFORD, J. Chem. Phys. 1972, 57 (7), 2890
- [65] J.T. RICHARDSON , J. Catal., 1967, 9, 178

- [66] E.F. VASANT et J.H. LUNSFORD, J. Phys. Chem., 1972, 76(20), 2860
- [67] C. NACCACHE et Y. BEN TAARIT, Chem. Phys. Letters, 1971, 11(1), 11
- [68] P. PEIGNEUR, J.H. LUNSFORD, W. DE WILDE et R.A. SCHOONHEYDT, J. Phys. Chem., 1977, 81(12), 1179
- [69] J.C. VEDRINE, E.G. DEROUANE et Y. BEN TAARIT, J. Phys. Chem.; 1974, 78(5), 531
- [70] J.C. CONESA et J. SORIA, J. Phys. Chem., 1978, 82 (13) , 1575
- [71] R.G. HERMAN et D.R. FLENIGE, J. Phys. Chem., 1978, 82(6), 720
- [72] S.G. CARR, T.D. SMITH et J.R. PILBROW, J. Phys. Soc., Faraday Trans II 1974, 70(3), 497
- [73] C.C. CHAO, J. Magn. Res. 1973, 10, 1
- [74] I.R. LEITH et H.F. LEACH, Proc. R. Soc. Lond. A., 1972, 330, 247
- [75] C. KEMBALL, H.F. LEACH et I.R. LEITH, J. Chem. Research (s), 1977, 1, 4
- [76] F.O. BRAVO, J. DWYER, D. ZAMBOULIS, Applications of zeolites conf. city university London, 1979
- [77] H. PFEIFER N.M.R. Basic Principles and Progress, V.7, C.W. HILBERS, C. MACLEAN, H. PFEIFER (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New-York) 1972
- [78] A. ABRAGAM, Les Principes du magnétisme nucléaire, P.U.F., 1961
- [79] G. ENGELHARDT, U. LOHSE, A. SAMOSON, M. MAGI, M. TARMAK et E. LIPPMAA, Zeolites, 1982, 2(1), 59
- [80] G.W. WEST, Zeolites, 1981, 1(3), 150
- [81] K.G. IONE, V.G. STEPANOV, V. MASTIKHIN et E.A. PAUKSHTIS, Proc. Fifth Int. Conf. on Zeolites, Heyden, 1980, 223
- [82] H. HERDEN, W.D. EINICKE et R. SCHOLLNER, J. Inorg. Chem., 1981, 43(10), 2533

- [83] H. HERDEN, G. KORNER et R. SCHOLLNER, J. Inorg. Chem., 1980, 42, 132
- [84] E. KUNDLA, A. SAMOSON et E. LIPPMAA, Chem. Phys. letters, 1981, 83(2), 229
- [85] H. LECHERT, Molecular Sieves, A.C.S. 121, Washington, 1973, 74
- [86] H. PFEIFER, W. SCHIRMER et H. WINKLER, Molecular Sieves, A.C.S. 121, Washington, 1973, 430
- [87] H.A. RESING et J.S. MURDAY, Molecular Sieves, A.C.S. 121, Washington, 1973, 414
- [88] W.D. BASLER, Molecular Sieves II, A.C.S. 40, Washington, 1977, 335
- [89] D. FREUDE et H. PFEIFER, Proc. fifth Int. Conf. on Zeolites, Heyden, 1980, 732
- [90] J. KARGER, W. HEINK, H. PFEIFER, M. RAUSCHER et J. HOFFMANN, Zeolites, 1982, 2(4), 275
- [91] I. JUNGER, W. MEILER et H. PFEIFER, Zeolites, 1982, 2(4), 311
- [92] H.A. RESING et J.K. THOMPSON, Molecular Sieve Zeolites I, A.C.S. 101, Washington, 1971, 473
- [93] E.G. DEROUANE, J.P. GILSON, J.B. NAGY, Zeolites, 1982, 2(1), 42
- [94] S. MACURA et D. VUCELIC, Proc. fifth Int. Conf. on Zeolites, Heyden, 1980, 223
- [95] E.M. FLANIGEN, H. KHATAMI et H.A. SZYMANSKI, Molecular Sieve Zeolites I, A.C.S. 101, 1971, 201
- [96] I.E. MAXWELL et A. BAKS, Molecular Sieve, A.C.S. 121, Washington, 1973, 87
- [97] I.A. BRODSKII, S.P. ZHDANOV et A.E. STANEVICH, Optika i Spektroskopiya, 1971, 30, 58
- [98] I.A. BRODSKII, S.P. ZHDANOV et A.E. STANEVICH, Fiz. Tverd. Tela. , 1973, 15, 2661

- [99] I.A. BRODSKII et S.P. ZHDANOV, Proc. fifth Int. Conf. on Zeolites, L.V. Rees Edt, Heyden, 1980, 234
- [100] C. PEUKER et D. KUNATH, J.C.S. Faraday Trans. I, 1981, 77, 2079
- [101] W.M. BUTLER, C.L. ANGELL, W.M.A. ALLISTER et W.M. RISEN Jr, J. Phys. Chem., 1977, 81, 2061
- [102] H. HERDEN, W.D. EINICKE, R. SCHOLLNER, W.J. MORTIER, L.R. GELLENS et J.B. UYTTERHOEVEN, Zeolites, 1982, 2(2), 131
- [103] R.A. SCHOONHEYDT, Ph D., Leuven, 1975
- [104] K.W. WAGNER, Arch. Electrotechn., 1914, 2, 371
- [105] P. SIXOU, Thèse, Paris, 1965
- [106] J.M. WACRENIER, Thèse 3è cycle, Lille, 1968
- [107] G. RAVALITERA, D.E.A., Lille, 1969
- [108] G. RAVALITERA, Thèse 3è cycle, Lille, 1975
- [109] F.J. JANSEN et R.A. SCHOONHEYDT, J. Chem. Soc., Faraday I, 1973, 69(8), 1338
- [110] J.C. CARRU , Thèse 3ème cycle, Lille, 1976
- [111] F.J. JANSEN et R.A. SCHOONHEYDT, Molecular Sieve, A.C.S. 121, (W.M. MEIER et J.B. UYTTERHOEVEN Edt), 1973, 96
- [112] R.A. SCHOONHEYDT, W. DE WILDE et F. VELGHE, J. Phys. Chem., 1976, 80(5), 511
- [113] R.A. SCHOONHEYDT et J.B. UYTTERHOEVEN, Molecular Sieve Zeolites - I, A.C.S. 101, (R.F. Gould Edt), 1971, 456
- [114] F.J. JANSEN et R.A. SCHOONHEYDT, Ind. Chim. Belg., 1973, 38, 526
- [115] R.A. SCHOONHEYDT et W. DE WILDE, J. Chem. Soc., Faraday I, 1974, 70, 2132

.../...

- [116] R.A. SCHOONHEYDT et F. VELGHE, J.Chem. Soc., Faraday I, 1976, 72, 172
- [117] R.A. SCHOONHEYDT, Proc. of the fifth Int. Conf. on zeolites (L.V. Rees Edt), 1980, 242
- [118] J.M. WACRENIER, Mémoire Ingénieur CNAM, Lille, 1965
- [119] L. GENGEMBRE, J. FONTAINE et B. VANDORPE, C.R. Acad. Sc. Paris, Série B, 1970, 270, 335
- [120] L. GENGEMBRE, J. FONTAINE et B. VANDORPE, C.R. Acad. Sc. Paris, Série C, 1973, 277, 477
- [121] L. GENGEMBRE, J.C. CARRU, A. CHAPOTON et B. VANDORPE, C.R. Acad. Sc. Paris, série C, 1977, 284, 541
- [122] D. PASQUET, C. DRUON, P. TABOURIER et J.M. WACRENIER, C.R. Acad. Sc. Paris, série C, 1976, 282, 269
- [123] C. DRUON, D. PASQUET, P. TABOURIER et J.M. WACRENIER, J. Chem. Soc., Faraday I, 1978, 74, 530
- [124] A. CHAPOTON, B. VANDORPE et J.M. WACRENIER, C.R. Acad. Sc. Paris, Série B, 1968, 266, 1317
- [125] A. CHAPOTON, B. VANDORPE et J.M. WACRENIER, C.R. Acad. Sc. Paris, série C, 1969, 268, 1729
- [126] A. CHAPOTON, Thèse, Lille, 1973
- [127] A. CHAPOTON, A. LEBRUN et G. RAVALITERA, C.R. Acad. Sc. Paris, série C, 1970, 271, 525
- [128] M. CHOQUET, Thèse 3ème cycle, Lille, 1973
- [129] A. CHAPOTON et B. VANDORPE, C.R. Acad. Sc. Paris, Série C, 1970, 270, 873
- [130] A. CHAPOTON, B. VANDORPE et M. CHOQUET, C.R. Acad. Sc. Paris, Série C, 1971, 272, 1261

.../...

- [131] A. CHAPOTON, G. RAVALITERA, B. VANDORPE, M. CHOQUET et A. LEBRUN, J. Chimie Phys., 1972, 69, 1191
- [132] A. CHAPOTON, G. RAVALITERA, M. CHOQUET, B. VANDORPE et L. GENGEMBRE, Rev. Phys. Appl. , 1975, 10, 153
- [133] J.C. CARRU, L. GENGEMBRE, A. CHAPOTON et B. VANDORPE, C.R. Acad. Sc. Paris, série C, 1978, 287, 427
- [134] G. RAVALITERA, J.C. CARRU et A. CHAPOTON, J. Chem. Soc., Faraday I, 1977, 73, 843
- [135] L. GENGEMBRE, J.C. CARRU, A. CHAPOTON et B. VANDORPE, J. Chim. Phys., 1979, 76(10), 959
- [136] J.C. CARRU, L. GENGEMBRE, A. CHAPOTON et B. VANDORPE, Communication Colloque O.H.D., Lille, 1979
- [137] L. GENGEMBRE, J.C. CARRU, A. CHAPOTON et B. VANDORPE, Proc. of the fifth Int. Conf. on Zeolites, (L.V. Rees Edt), 1980, 253
- [138] M.D. BENADDA, J.C. CARRU, J.P. AMOUREUX, M. CASTELAIN et A. CHAPOTON, J. Phys. D : Appl. Phys., 1982, 15, 1477
- [139] M.D. BENADDA, J.C. CARRU, A. CHAPOTON, J.P. AMOUREUX et M. CASTELAIN, Communication 6è Colloque O.H.D., 1981
- [140] M.D. BENADDA, Thèse 3è cycle, Lille, 1983
- [141] H. LOOYENGA, Physica, 1965, 31, 401
- [142] D. LANDAU et E.M. LIFCHITZ, Electrodynamics of continuous Media, London, Pergamon Press, 1960.
- [143] W.J. MORTIER, Compilation of extra framework sites in zeolites, Butterworth Scientific Limited, 1982

DEUXIEME PARTIE

ÉTUDE DIÉLECTRIQUE DE ZÉOLITHES X PARTIELLEMENT ÉCHANGÉES.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA CORRÉLATION DES MOUVEMENTS DE CATIONS.

Les échanges partiels créent, à priori, des conditions expérimentales favorables pour observer des effets diélectriques liés aux interactions des cations Na^+ de la zéolithe de base et des cations de substitution. Mais l'opération même de substitution partielle engendre une hétérogénéité de l'échantillon dont il convient d'étudier, au préalable, les conséquences sur la relaxation diélectrique.

Une première partie de l'étude expérimentale est consacrée aux zéolithes NaX échangées au rubidium. La lecture directe des spectres de relaxation diélectrique relevés permet de comparer les mobilités moyennes des cations Na^+ et Rb^+ lorsqu'ils sont fortement majoritaires dans la structure. Dans le cas des échanges intermédiaires, un important effet de corrélation pour les mouvements des cations Na^+ et Rb^+ actifs est mis en évidence.

La seconde partie de l'étude expérimentale est relative à une investigation de la distance de corrélation pour les cations. L'analyse des spectres diélectriques de zéolithes X faiblement échangées par des ions Cu^{2+} permet de déterminer cette distance. On montre que sa valeur ne dépend pas du type de cations minoritaires introduits pour la mesure. Cette distance de corrélation " δ " définit la taille du système élémentaire de relaxation qui correspond à l'unité diélectrique minimale justifiable d'une fonction d'auto-corrélation pour le moment dipolaire associé. De ce fait, " δ " fixe également l'échelle en dessous de laquelle une hétérogénéité de structure n'est pas détectable par relaxation diélectrique.

Enfin, la troisième partie est constituée d'une étude diélectrique sur des zéolithes X réhydratées et d'une étude en infrarouge lointain, destinées à élucider en partie le rôle des interactions électriques dans le mécanisme de corrélation mis en évidence.

I - CHOIX EXPERIMENTAUX POUR L'ETUDE DIELECTRIQUE DE ZEOLITHES X PARTIELLEMENT ECHANGEES

Les choix expérimentaux explicités ci-dessous sont faits de manière à permettre l'observation du domaine II dans les conditions les plus favorables à une analyse détaillée de ses caractéristiques et en particulier de sa distribution en fréquences.

I-1- LES CHOIX TECHNIQUES

Ces choix tiennent compte de l'objectif diélectrique et de l'expérience acquise par le laboratoire dans le domaine de la caractérisation diélectrique large bande de produits pulvérulents enrobés. Dans l'état actuel de la technique d'enrobage, la gamme exploitable pour les températures de mesures est limitée surtout au dessus de l'ambiante puisqu'il n'est pas possible de dépasser 350 K. Pour cette raison, les éventuels domaines de relaxation ionique très basses fréquences ne sont pas observables malgré la valeur souvent importante de l'énergie d'activation des domaines de fréquence critique basse ($f_c < 1$ kHz).

I-1-1- Mesures fréquentielles : appareillage large bande et cellules de mesures

Nous ne revenons pas en détail sur la description du matériel (appareils et cellules de mesures) ni sur les techniques de mesures qui ont été largement exposées dans d'autres travaux^[1-4]. Les mesures sont possibles sans discontinuités importantes (< 1 décade) dans la gamme 1 Hz-18 GHz, grâce à l'utilisation d'un ensemble d'appareils (comparateurs d'admittances, résonateur, mesureur de T.O.S., ponts automatiques Hewlett-Packard 4191 A (1 MHz - 1GHz) et 4192 A (5 Hz - 13 MHz), analyseur de réseau Hewlett-Packard 100 MHz - 18 GHz, bancs de réflectométrie hyperfréquences) dont certains ne sont pas commercialisés.

La cellule de mesure à extrémité ouverte, utilisable dans toute la gamme de fréquences disponibles, s'enfiche sur chaque appareil au moyen de transitions adaptées. Pour l'étude diélectrique qui nous concerne, il n'a pas été nécessaire d'effectuer des mesures au-dessus de 1 GHz. Nous avons utilisé les appareils suivants :

i) Comparateurs d'admittances

Pont IR1 (1 Hz - 120 Hz)

Ponts General Radio 716 C et 716 CS (70 Hz - 2 MHz)

ii) Résonateur^[5] (100 kHz - 300 MHz)

iii) Ligne de mesure de TOS Rhode et Schwartz (300 MHz - 3 GHz)

Les cellules de mesures à extrémité ouverte utilisées sont de 2 types :

- Cellule cylindrique dans le standard General Radio : hauteur utile 3 cm ou 5 cm selon les pertes diélectriques

Masse de zéolithe sèche nécessaire pour l'échantillon : 3g ou 5g environ.

- Cellule cylindrique dans le standard AP C7 : hauteur utile 3 cm.

Masse de zéolithe sèche nécessaire pour l'échantillon : 0.5 g environ.

Les mesures brutes sont dépouillées sur calculateur Commodore CBM.

La précision sur les résultats est meilleure que 5 % pour ϵ'' et 3 % pour ϵ' dans toute la gamme de fréquences de mesures utilisée dans notre étude.

I-1-2- Enrobage de la zéolithe

De nombreux essais d'enrobage de diélectriques pulvérulents ont été pratiqués au laboratoire. Ils ont conduit à choisir pour l'enrobage des zéolithes X, l'huile aux silicones SI 710 (commercialisée par Rhône Poulenc) en dépit de ses pertes diélectriques pour des fréquences inférieures à 100 Hz^[6].

En effet, contrairement à l'huile SI 200 ou l'huile de paraffine par exemple, l'huile SI 710 ne pénètre pas dans les supercages de la zéolithe X. Seules, certaines extrémités de chaînes moléculaires peuvent s'engager dans les cavités périphériques. Cette pénétration modifie les mécanismes liés à la conductivité superficielle basse fréquence des micro-cristaux de zéolithe. Par contre, la relaxation cationique interne n'est pas perturbée, et elle est observable dans de bonnes conditions dès qu'elle apparaît à des fréquences supérieures à 100 Hz environ.

Le mélange huile-zéolithe possède une certaine fluidité, nécessaire au bon remplissage de la cellule de mesure. Mais cette fluidité demande à être contrôlée car elle entraîne un phénomène de sédimentation dans l'échantillon. Une étude préliminaire a montré qu'en choisissant un rapport 1.5 entre les masses respectives d'huile SI 710 et de zéolithe NaX en poudre desséchée, on obtient :

- i) une fluidité suffisante du mélange pour l'opération de remplissage de la cellule,
- ii) une stabilisation des caractéristiques diélectriques en 24 h. Au bout de ce délai, une bonne homogénéité de l'échantillon reste préservée.
- iii) des mesures diélectriques reproductibles à environ 5 % pour un échantillon donné, lorsqu'on répète l'opération d'enrobage. La valeur précédente du rapport huile-zéolithe doit être corrigée en fonction de la masse atomique des cations présents dans la zéolithe (cas des échanges partiels), de façon à maintenir constant le rapport des volumes enrobant-enrobé pour tous les échantillons mesurés.

I-1-3- Choix de la structure et choix des cations de substitution

Le fait de disposer d'une large bande de fréquences de mesures et d'enrober la zéolithe pour supprimer l'essentiel de la conduction basse fréquence, n'est pas toujours suffisant pour observer le domaine II dans de bonnes conditions d'exploitation. En effet, les très nombreux spectres relevés au cours d'études physico-chimiques variées ont permis de montrer que la fréquence critique de ce domaine dépend de divers paramètres. On peut citer en particulier :

- i) le type de structure : A^[1], X, Y^[6]
- ii) la nature des cations présents dans la structure (monovalents^[6-8], divalents^[7-9], etc...
- iii) l'état d'hydratation de la zéolithe^[1,2].

Pour certains choix de structures (A,Y) et de cations (divalents), la fréquence critique f_c du domaine II se situe en basse fréquence à température ambiante. Il devient alors très difficile de faire la part des contributions dues à la relaxation cationique et aux effets considérés comme parasites : pertes diélectriques de l'enrobant, mécanismes d'absorption basse fréquence liés à la conductivité superficielle des micro-cristaux qui dépend en particulier du traitement de la zéolithe. Le décalage vers les hautes fréquences permettant de dégager le domaine II des effets parasites, ne peut être en pratique, obtenu de façon satisfaisante par augmentation de la température de mesure, pour 2 raisons essentielles :

- i) l'enrobant ne conserve pas ses propriétés au-dessus de 353°K.
- ii) l'énergie d'activation des domaines parasites est, en général, un peu supérieure à celle du domaine II.

La présence d'eau dans la structure augmente fortement la fréquence critique du domaine II, mais conditionne aussi la répartition des cations^[10,11] (cf. 1ère partie, Tableau I). Pour éviter d'avoir à prendre en compte cette difficulté supplémentaire au niveau des interprétations, nous choisissons de travailler sur des zéolithes fortement desséchées, dans lesquelles l'eau moléculaire est éliminée en quasi-totalité. Dans ces conditions, nous retenons comme structure de base, la zéolithe NaX desséchée à 673°K sous azote. Malgré cette déshydratation poussée, la fréquence critique f_c du domaine II correspondant, se situe vers 350 kHz. Les conditions d'exploitation restent donc très favorables ce qui autorise même des échanges partiels entraînant une diminution importante de f_c .

Des mesures préalables sur une zéolithe NaX ayant subi un échange fort au rubidium, ont montré d'importantes modifications des caractéristiques du domaine II par rapport à celles de l'échantillon NaX de référence. En particulier, ces modifications sont sensiblement plus importantes que celles déjà mises en

évidence par J.C. CARRU^[6,8] pour une série de zéolithes X totalement échangées par des cations monovalents (K^+ , Li^+ , Ag^+ , Tl^+). Par suite de leur comportement diélectrique très différent de celui des Na^+ , les cations Rb^+ nous paraissent être les cations monovalents les plus favorables pour une première étude du domaine II en fonction du pourcentage de substitution.

I-2- PRESENTATION ET ANALYSE DES SPECTRES DIELECTRIQUES

Les résultats de mesures diélectriques pour la série d'échantillons partiellement échangés, sont présentés de manière classique sous forme de courbes ϵ'' et ϵ' fonctions de la fréquence et sous forme de diagrammes de Cole et Cole (courbes ϵ'' fonction de ϵ'). Mais la permittivité complexe ϵ_M^* mesurée concerne le mélange zéolithe-enrobant. Il est donc nécessaire de préciser dans quelle mesure l'utilisation d'une loi de mélange s'impose pour accéder à l'information diélectrique caractéristique de la "zéolithe cristal"⁽⁺⁾. L'importance de cette question dépend du degré de finesse de l'analyse des résultats.

I-2-1- Caractérisation globale du domaine II

Cette caractérisation s'effectue au moyen des grandeurs moyennes suivantes : $\Delta\epsilon'$, et aussi f_C et E_A dans le cas où la déformation du domaine II n'est pas trop importante (absence d'épaulement prononcé sur la courbe ϵ'' , fonction de la fréquence).

- L'amplitude totale du domaine $\Delta\epsilon' = \epsilon_S - \epsilon_\infty$ où les valeurs ϵ_S et ϵ_∞ sont mesurées respectivement à des fréquences très basse et très élevée par rapport à f_C .
- La fréquence critique f_C est mesurée pour la valeur maximale de ϵ''
- L'énergie d'activation E_A caractérise l'évolution de f_C en fonction de la température de mesure.

Ces grandeurs permettent une étude qualitative des variations du domaine II de l'échantillon. Rappelons en effet que dans nos conditions expérimentales, l'enrobage entraîne une faible modification de la fréquence critique f_C du domaine II (cf. § IV-2-2a 1ère partie). Par suite, on peut considérer que les variations de f_C et l'énergie d'activation mesurées pour le mélange huile-zéolithe caractérisent aussi en première approximation la zéolithe cristal. De plus, s'il arrive au cours d'une étude physico-chimique donnée, de mesurer des variations significatives de l'amplitude $\Delta\epsilon'$ du domaine II pour différents échantillons d'une même série, ces variations, en valeur relative, correspondent assez fidèlement (en dépit de la non linéarité de la loi de mélange) à celles existant au niveau de la "zéolithe cristal" (cf. Annexe A-II).

(+) Le terme de "zéolithe cristal" s'applique à un échantillon dont le coefficient de tassement est égal à 1.

De ce fait, une première caractérisation des zéolithes étudiées peut se faire à partir de l'analyse des paramètres phénoménologiques (fréquence critique, amplitude, énergie d'activation) mesurés directement sur les spectres diélectriques correspondant au mélange zéolithe-enrobant.

I-2-2- Analyse de la distribution du domaine II. Décomposition en DEND.

L'analyse de la distribution du domaine II faite à partir de sa décomposition en DEND permet d'étudier directement les variations de la distribution du mélange huile-zéolithe.

Les remarques du § IV-2-2-a de la 1ère partie et celles de l'annexe A-II indiquent que les variations de la distribution du mélange, dans nos conditions expérimentales, traduisent de façon qualitative celles de la distribution de la zéolithe cristal.

Ainsi, dans la suite de cette étude, chaque fois que l'exploitation du domaine II se fait à un niveau qualitatif, il nous paraît plus simple de travailler directement sur les données expérimentales du mélange.

II - ETUDE EXPERIMENTALE - PREPARATION DES ECHANTILLONS DE ZEOLITHE AU RUBIDIUM

Les échantillons utilisés dans l'étude expérimentale qui suit sont obtenus à partir d'une zéolithe 13X en poudre, de rapport Si/Al \approx 1.2 (\pm 0,04), commercialisée par Union Carbide. La formule chimique correspondant à une cellule unité (ensemble de 8 blocs sodalites) est : $\text{Na}_{86}(\text{Al O}_2)_{86} (\text{Si O}_2)_{106} \text{nH}_2\text{O}$.

Cette étude expérimentale^[12] a été réalisée au laboratoire en collaboration avec J.C. CARRU.

La préparation des échantillons s'opère en 3 étapes successives :

- i) un échange partiel des cations de la structure ;
- ii) un traitement thermique ;
- iii) un enrobage de la zéolithe pour les mesures diélectriques.

II-1- ECHANGES DE CATIONS : SUBSTITUTION $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Rb}^+$

Différentes méthodes ont été employées pour obtenir l'échange des cations de la structure. Ces échanges sont réalisés en une ou plusieurs étapes. Dans tous les cas, chaque étape consiste à mettre en contact pendant 24 h à une température T_E donnée, une quantité connue de zéolithe dans une solution aqueuse de Rb Cl de concentration fixée. La solution thermostatée qui contient 11 g de zéolithe NaX et 500 cc d'eau désionisée, dans les conditions d'échange standard,

est constamment agitée pendant l'opération d'échange. Pour une comparaison plus directe des résultats, l'échantillon de zéolithe NaX qui sert de référence est également plongé pendant 24 h à la température T_E dans une eau désionisée.

Certains échantillons ont été préparés en une étape pour laquelle la concentration de la solution est déterminée en fonction du taux d'échange final requis. La figure 1 indique le pourcentage d'échange atteint à T_E voisin de 333°K, en fonction de la concentration de la solution de Rb Cl. Ce procédé permet d'atteindre un échange maximum de 57 % des cations Na^+ de la zéolithe X en 24 h sans renouvellement de la solution.

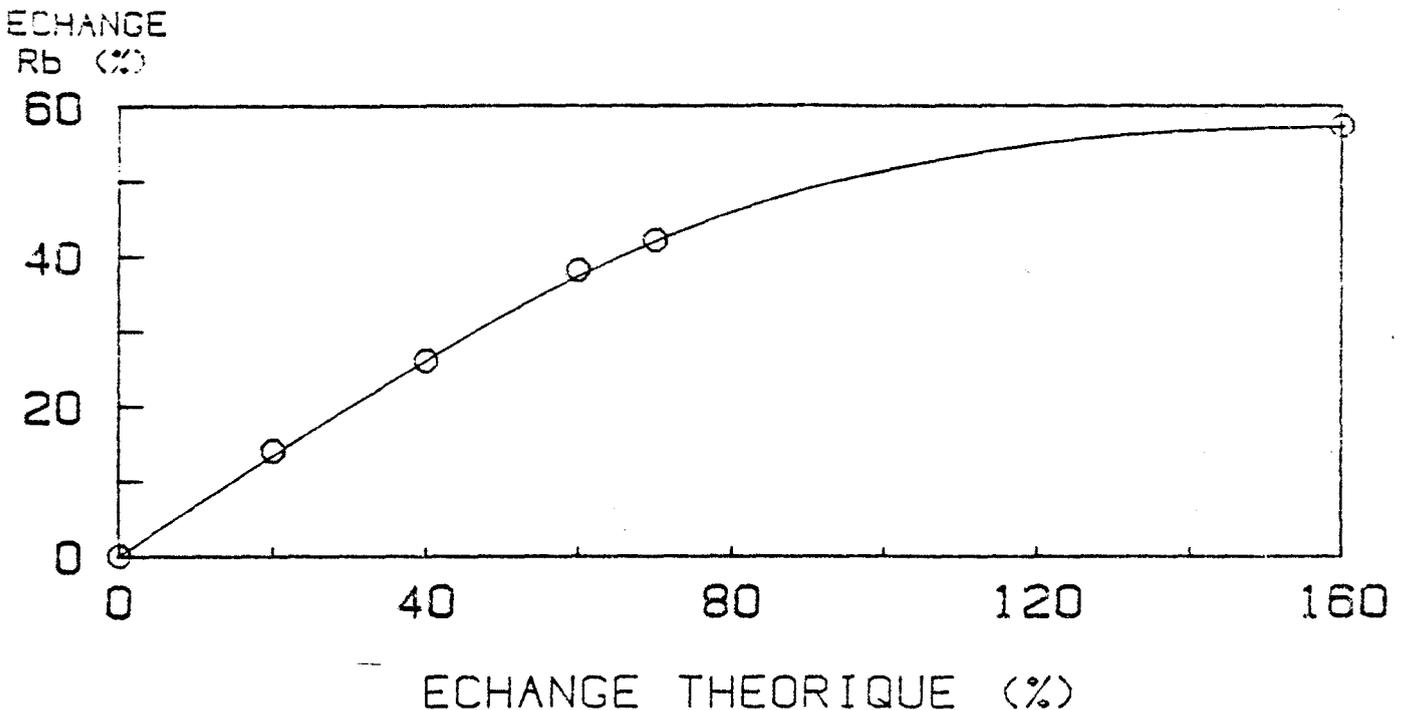


Figure 1 : Pourcentage d'échange effectif en ions Rb^+ ($T_E = 333^\circ K$) pour NaX en fonction du pourcentage d'échange "théorique" (le pourcentage "théorique" de 100 % correspond à 500 cc d'une solution de normalité 0.018 N qui permet en principe l'échange complet des cations Na^+ de l'échantillon NaX considéré. Les pourcentages théoriques > 100 % correspondent à des solutions où il y a un excès de cations Rb^+).

D'autres échantillons ont été préparés en plusieurs étapes successives pour lesquelles la concentration en Rb Cl est identique. Chaque étape est suivie d'un traitement thermique à 673°K. Ce procédé pour $T_E \neq 333^\circ\text{K}$ nous permet d'atteindre des taux d'échanges forts, compris entre 57 % et 71 %. Cette dernière valeur est à notre connaissance la limite actuelle signalée par d'autres auteurs [13-19].

Deux autres méthodes ont été également utilisées pour la réalisation de l'échange maximum. La première comporte 3 étapes successives d'une durée de 24 heures avec des concentrations de Rb Cl en augmentation progressive. L'étape finale est suivie d'un traitement thermique à 673°K. Dans ces conditions, avec $T_E \neq 333^\circ\text{K}$, il est possible d'obtenir un taux d'échange de 71 %.

La seconde méthode comporte 2 étapes identiques à $T_E \neq 363^\circ\text{K}$ avec des concentrations importantes de Rb Cl.

Après la phase d'échange, chaque échantillon est lavé sur verre fritté avec de l'eau désionisée et séché ensuite à 333°K pendant 1 h environ. La composition chimique des différentes zéolithes échangées est déterminée par absorption atomique. On contrôle que le taux de décationisation de ces structures est toujours très faible.

II-2- TRAITEMENT THERMIQUE

Chaque échantillon est ensuite activé thermiquement à une température T_D de 673°K sous courant d'azote N48 ultra pur pendant 15 h. Deux types de traitement sont utilisés pour cette étude. Ils diffèrent par la vitesse de montée en température jusqu'à T_D . Le premier type correspond à une vitesse élevée, c'est-à-dire à une montée thermique de pente : $10^\circ\text{K min}^{-1}$; le second à une pente de 1°K min^{-1} .

Dans les conditions standard de dessiccation, l'échantillon est placé dans une nacelle de quartz sur une épaisseur de 25 mm environ.

Le tableau I regroupe les différents modes de préparation des zéolithes Rb NaX. A chacun de ces modes correspond une lettre d'identification qui sera rappelée par la suite, dans la nomenclature des échantillons. Les différentes zéolithes ainsi préparées sont notées "Rb" suivi du pourcentage d'échange et de la lettre d'identification du mode de préparation.

Ainsi, par exemple, l'échantillon Rb 57 A' est échangé à 57 % en cations Rb^+ et préparé selon la méthode A'.

Lettre d'identification	Méthode d'échange	$T_E(K)$	Traitement thermique $T_D = 673^\circ K$	Notations sur les figures
A	1 étape	333	Vitesse : $1^\circ K \text{ min}^{-1}$	●
A'	1 étape	333	Vitesse : $10^\circ K \text{ min}^{-1}$	○
B	2 ou 3 étapes identiques	333	2 ou 3 traitements thermiques avec une vitesse de $1^\circ K \text{ min}^{-1}$	▼
B'	Idem B	333	Idem B avec une vitesse de $10^\circ K \text{ min}^{-1}$	▽
C	Plusieurs étapes avec des concentrations croissantes	333	Vitesse : $1^\circ K \text{ min}^{-1}$	■
C'	Idem C	333	Vitesse : $10^\circ K \text{ min}^{-1}$	□
D'	2 étapes identiques	363	Vitesse : $10^\circ K \text{ min}^{-1}$	△

Tableau I : Méthodes utilisées pour la préparation des différents échantillons.

II-3- ENROBAGE DE LA ZEOLITHE

La dernière phase de la préparation d'un échantillon diélectrique est celle de l'enrobage. Cette opération s'effectue sous atmosphère contrôlée dans une boîte à gants. L'enrobant choisi est une huile aux silicones SI 710 (cf. 2ème partie, § I-1-2). Le rapport de volume enrobant-enrobé est constant pour tous les échantillons. Pour obtenir pratiquement ce résultat, on procède par pesées sur balance de précision sensible à 1/10 mg, de la masse d'huile SI 710 et de la masse de zéolithe desséchée. La masse volumique de la zéolithe NaX de départ, desséchée à $673^\circ K$ sous N_2 pendant 15 h est prise comme référence. Il convient donc d'effectuer une correction sur la masse d'huile en fonction du pourcentage d'échange de la zéolithe Rb NaX, en tenant compte de la masse atomique des cations de substitution.

Ainsi, la méthode précédente donne de bons résultats aux conditions suivantes :

i) utiliser des quantités d'huile et de zéolithe suffisantes pour minimiser l'effet des pertes de produit en cours de manipulation sur la valeur du rapport enrobant-enrobé obtenue.

- ii) Vérifier que la masse d'eau résiduelle ne varie pas de façon importante selon la nature des cations présents dans la zéolithe X traitée à 400°C [20] (cf. § III-2-2).
- iii) Connaître avec une précision suffisante le pourcentage d'échange de la zéolithe dans le cas surtout où la masse atomique des cations de substitution est très différente de celle des cations Na.

II-4- REPRODUCTIBILITE DES RESULTATS

L'ensemble des défauts de reproductibilité au niveau des différentes étapes de la préparation d'un échantillon diélectrique : échange, dessiccation, enrobage, remplissage de la cellule ..., entraîne une imprécision globale de l'ordre de 15 % sur les caractéristiques du domaine II de cet échantillon, telles que ϵ''_{Max} et $\Delta\epsilon' = \epsilon'_s - \epsilon'_\infty$. Dans ces conditions, pour la série d'échantillons de zéolithes X étudiés, des variations de l'amplitude $\Delta\epsilon'$ du domaine II, inférieures à 15 % ne peuvent être considérées comme significatives.

En ce qui concerne la fréquence critique f_c du domaine II, l'incertitude relative est voisine de 50 %. Elle reflète la grande sensibilité de ce paramètre à l'égard de l'état physico-chimique de la structure. Par contre, les variations relatives de f_c en fonction de la température de mesure sont déterminées avec une précision très supérieure et conduisent à la détermination de l'énergie d'activation moyenne E_A du domaine II pour laquelle l'incertitude est de 10 % environ.

III - RESULTATS DES MESURES DIELECTRIQUES SUR LES ZEOLITHES Rb NaX

Les mesures des parties réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' de la permittivité complexe ϵ^* des différents échantillons, ont été effectuées dans la bande de fréquences 1 Hz-100 MHz à des températures T_M comprises entre 273°K et 348°K .

III-1- INFLUENCE DU POURCENTAGE D'ECHANGE PAR Rb⁺

Nous avons étudié l'influence du pourcentage d'échange des cations Na^+ par des cations Rb^+ , sur les caractéristiques du domaine II, entre 0 % et 71 %. Pour réaliser ces échanges, différentes méthodes mentionnées dans le Tableau I ont dû être utilisées.

La figure 2 montre quelques courbes expérimentales : $\log \epsilon'' = f(\log F)$ parmi les plus typiques relevées au cours de cette étude. On note que les caractéristiques du domaine II : fréquence critique f_c et distribution varient en fonction du pourcentage d'échange.

Il faut remarquer que, selon le pourcentage d'échange réalisé, la méthode de préparation utilisée diffère. Ainsi, pour atteindre l'échange maximum, les méthodes B, C et D' du Tableau I ont été essayées, les méthodes A et A' ne

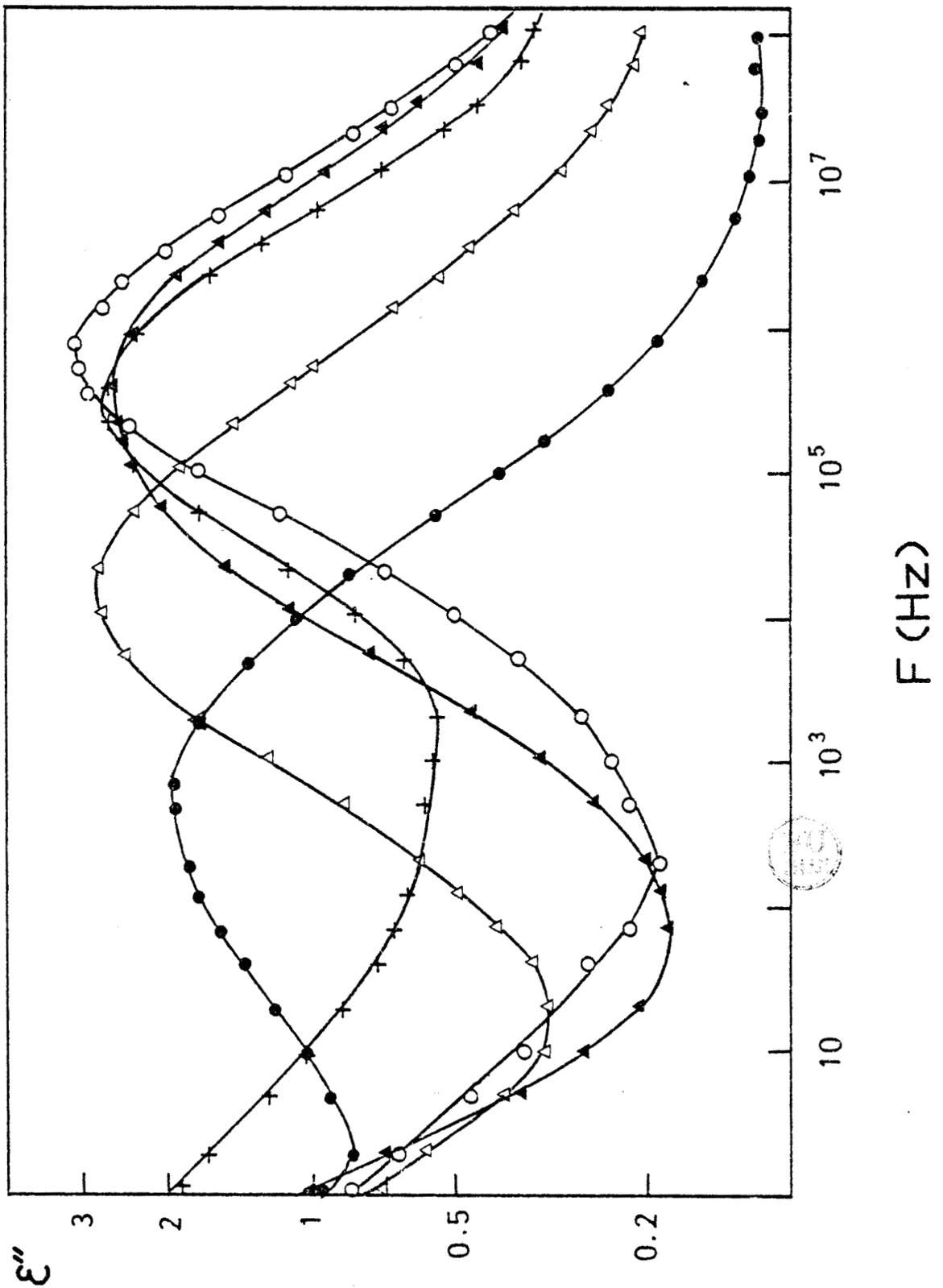


Figure 2 : Partie imaginaire ϵ'' de la permittivité complexe en fonction de la fréquence F à $T_M = 298^\circ\text{K}$, pour des échantillons déshydratés à 673°K
(+) NaX A' ; (O) Rb 22 A' ; (▲) Rb 38 A' ; (Δ) Rb 51 A' ; (●) Rb 69 B.

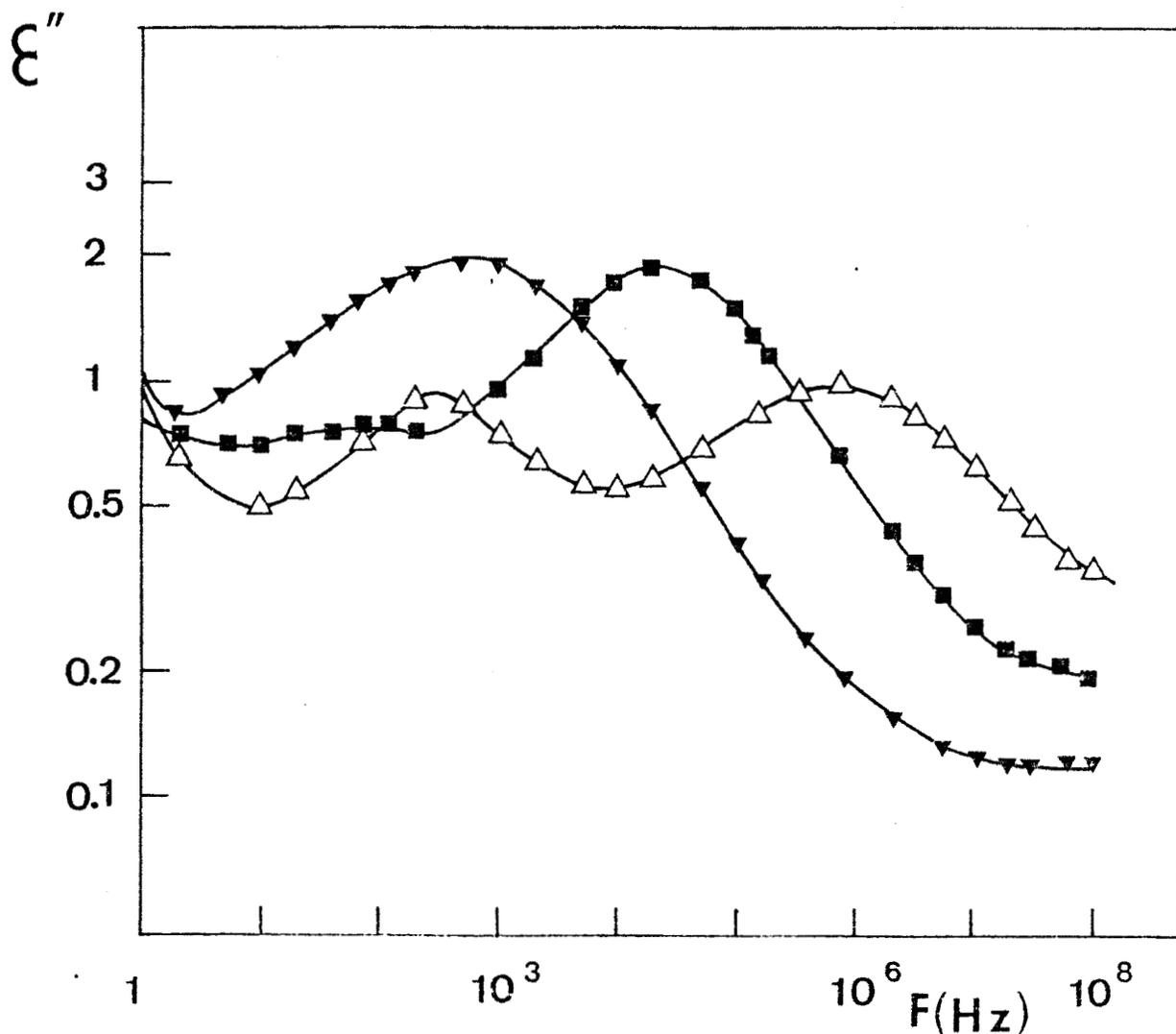


Figure 3 : Partie imaginaire ϵ'' de la permittivité complexe en fonction de la fréquence F à $T_M = 298^\circ\text{K}$: (Δ) Rb 63 D'; (\blacksquare) Rb 71 C ; (\blacktriangledown) Rb 69 B.

pouvant convenir. Les résultats obtenus sur les échantillons correspondants sont donnés figure 3. On remarque que la forme des spectres obtenus est très différente d'un échantillon à l'autre, ce qui traduit la forte influence du mode de préparation de l'échantillon sur les caractéristiques diélectriques.

Ce fait apparaît également ci-dessous sur les figures 4, 5 et 6 qui permettent de montrer l'influence du traitement thermique pour les trois modes de préparation : A, B et C.

Dans chaque cas, on constate que la forme du spectre diélectrique est différente selon le traitement thermique appliqué.

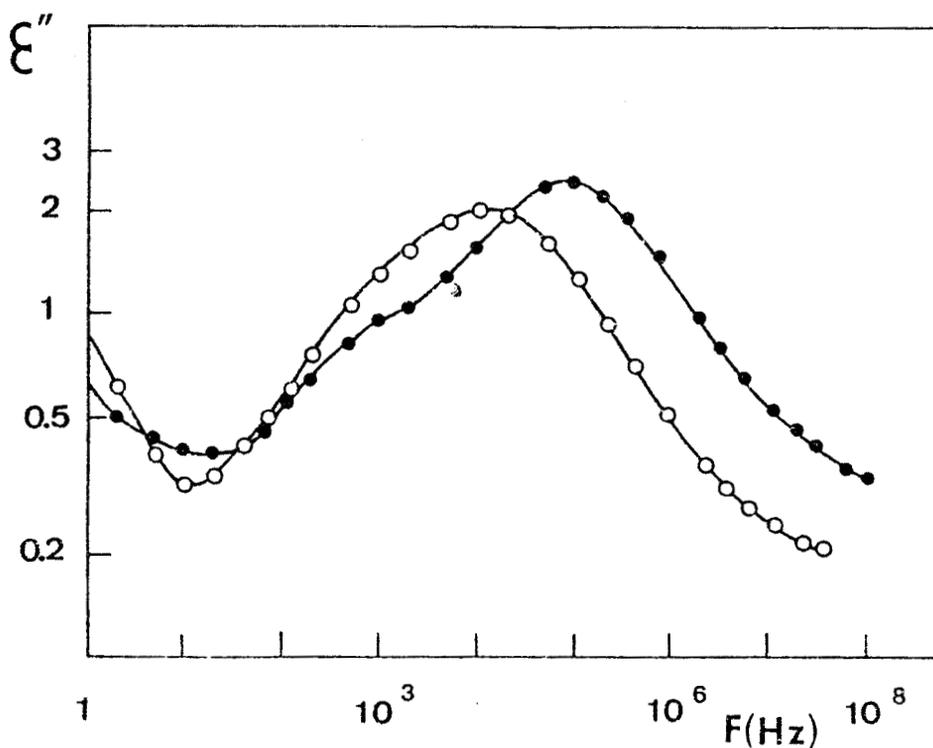


Figure 4 : Partie imaginaire ϵ'' de la permittivité complexe en fonction de la fréquence F à $T_M = 298^\circ\text{K}$: (●) Rb 57 A ; (○) Rb 57 A'.

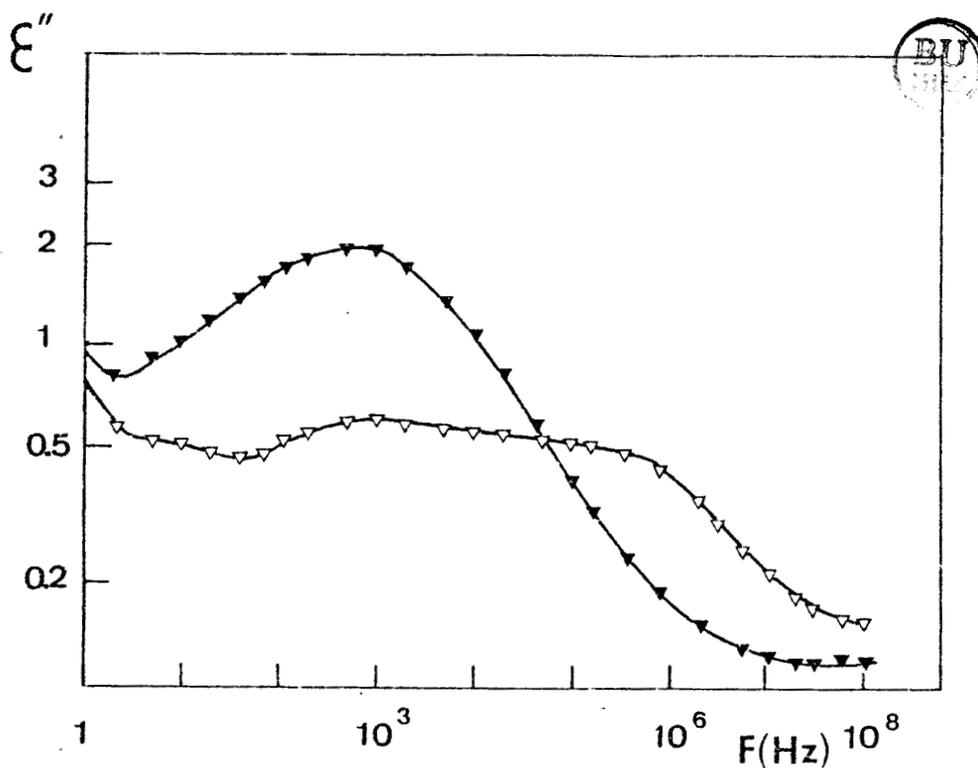


Figure 5 : Partie imaginaire ϵ'' de la permittivité complexe en fonction de la fréquence F à $T_M = 298^\circ\text{K}$: (▽) Rb 71 B' ; (▼) Rb 69 B.

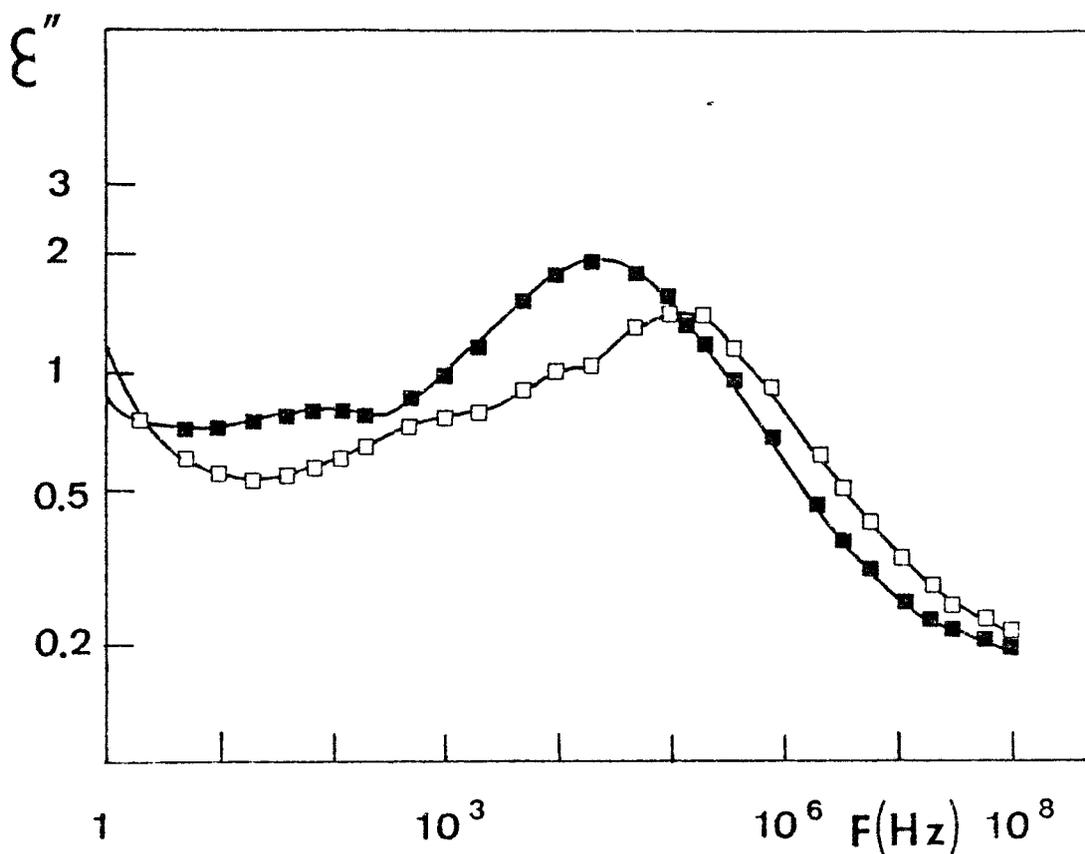


Figure 6 : Partie imaginaire ϵ'' de la permittivité complexe en fonction de la fréquence F à $T_M = 298^\circ\text{K}$: (\square) Rb 64 C ; (\blacksquare) Rb 71 C.

On observe donc que les caractéristiques diélectriques du domaine II dépendent fortement du pourcentage d'échange en rubidium de la zéolithe. De plus, la méthode utilisée pour y parvenir ainsi que le type de traitement thermique appliqué jouent un rôle important. En particulier, l'effet d'un type de traitement thermique, peut dépendre du pourcentage d'échange réalisé.

III-2- INFLUENCE DE L'EAU SUR LES SPECTRES DIELECTRIQUES :
EAU D'ADSORPTION-EAU RESIDUELLE DE DESORPTION.

III-2-1- EAU D'ADSORPTION

Les études antérieures^[21] sur les zéolithes X ont montré que les caractéristiques des spectres diélectriques et la fréquence critique f_c du domaine II en particulier sont influencées par l'eau de réhydratation. Ainsi, la figure 7 indique la variation de F_c en fonction du taux d'hydratation pour une zéolithe NaX desséchée au préalable à 673°K. On remarque qu'entre le taux de 0 % de réhydratation et celui correspondant à la saturation de la structure, F_c varie d'un facteur 160.

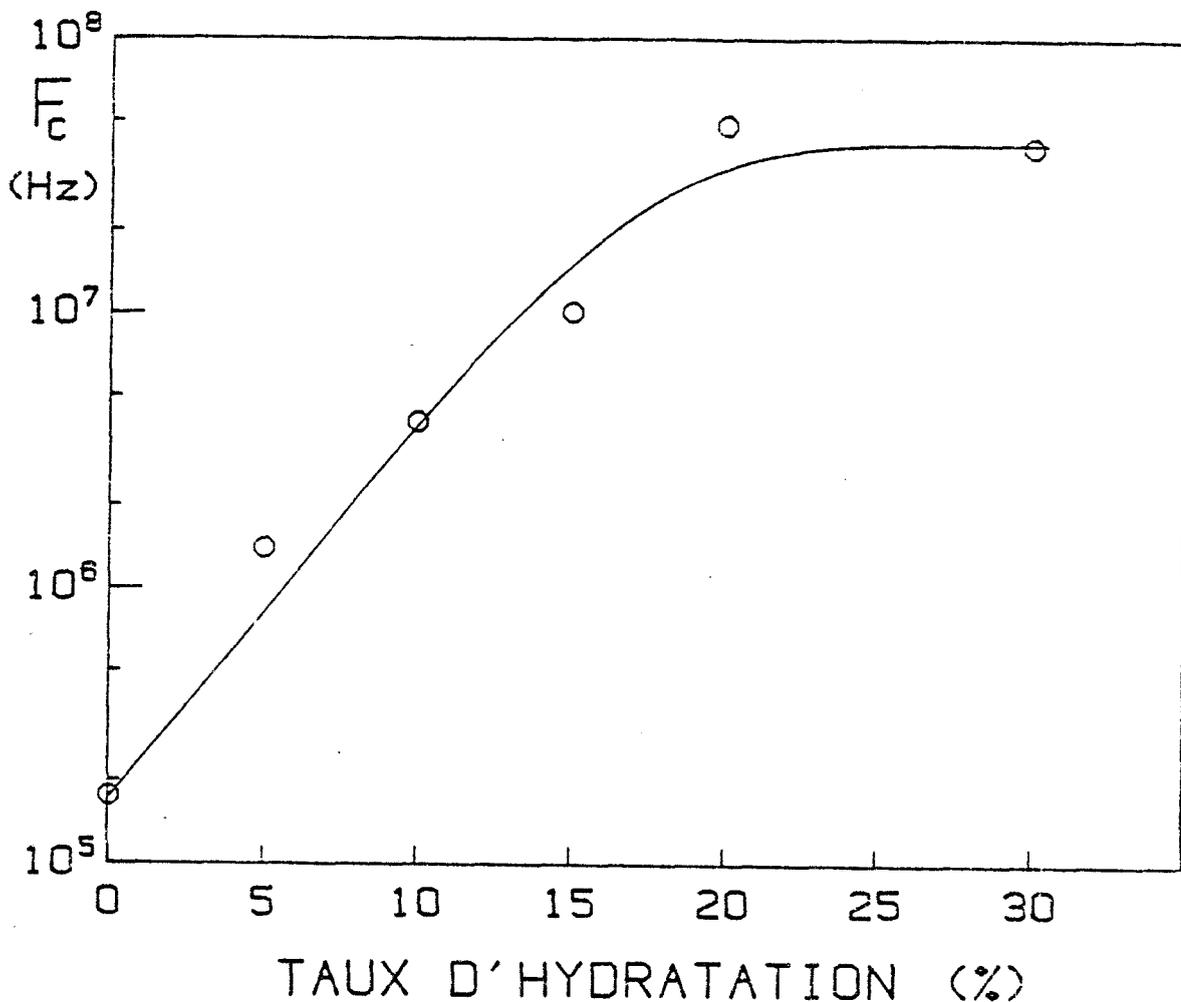


Figure 7 : Evolution de F_c en fonction du pourcentage de réhydratation (en masse d'eau par rapport à la masse de zéolithe à 673°K) pour NaX à $T_M = 298^\circ\text{K}$ d'après J.C. CARRU.

NAX

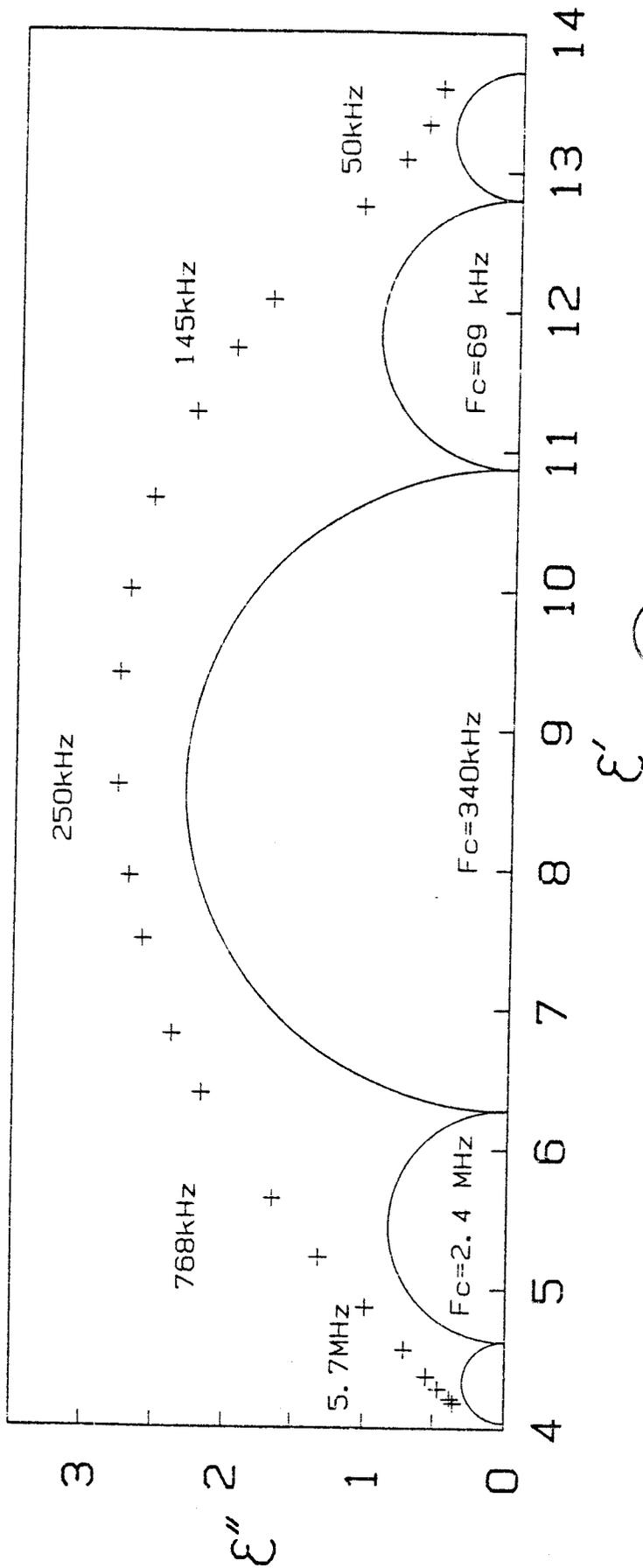


Figure 8 : Diagramme de Cole et Cole pour une zéolithe NaX desséchée à 673°K ((+) pts expérimentaux) et décomposition en DEND correspondante.

NAX (RH=5%)

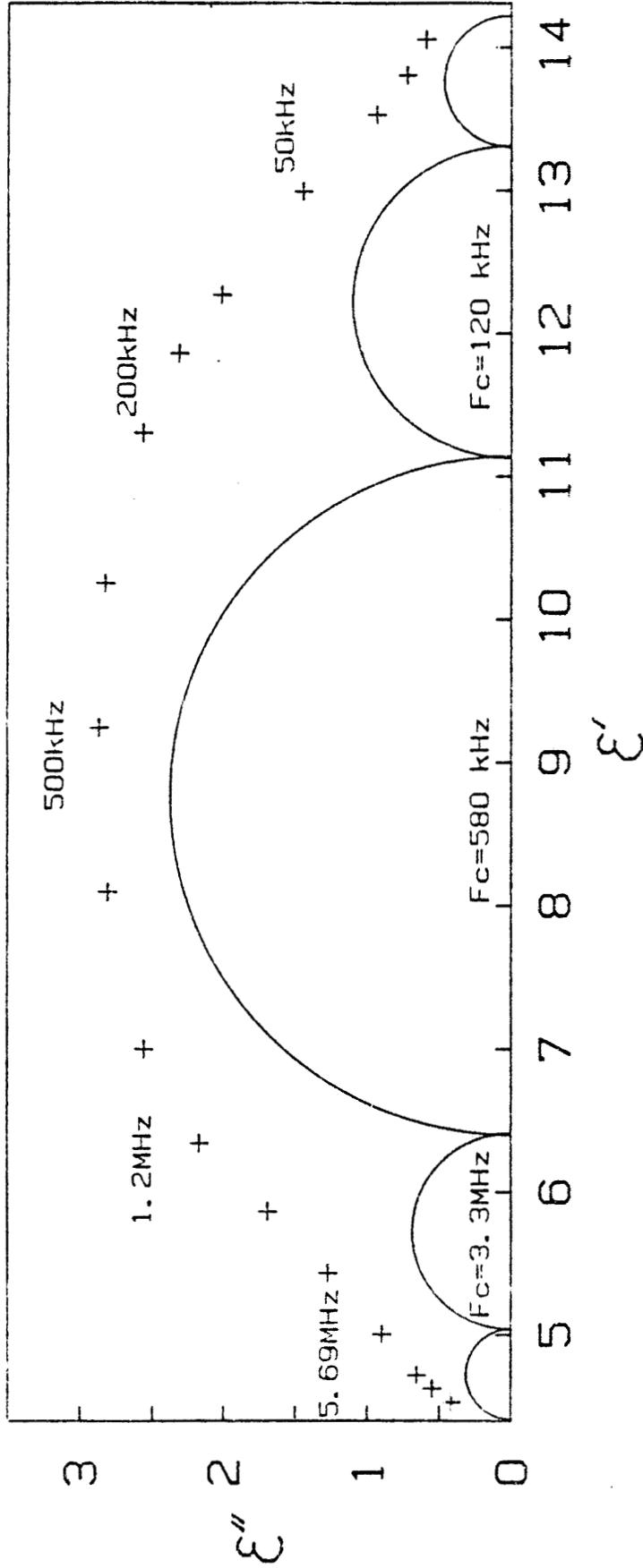


Figure 9 : Diagramme de Cole et Cole pour une zéolithe NaX desséchée à 673°K puis réhydratée à 5 % (pourcentage en masse de la zéolithe sèche) : (+) pts expérimentaux et décomposition en DEND correspondante.

BU
LILLE

Les figures 8 et 9 permettent de comparer les diagrammes de Cole et Cole d'une zéolithe NaX desséchée à 673°K et de la même zéolithe réhydratée à 5 % après une dessiccation à 673°K. Les décompositions en DEND permettent de constater que la distribution du domaine II est peu affectée par la réhydratation tandis que la fréquence critique f_c varie d'un facteur voisin de 2. Ces résultats montrent l'importance d'un très strict contrôle des reprises d'eau par l'échantillon.

III-2-2- Eau résiduelle de la structure

Comme le signalent en particulier J.C. CARRU et A. CHAPOTON^[22] dans une étude sur la zéolithe NaA, le comportement de l'eau et son influence sur les spectres diélectriques sont différents selon qu'il s'agit d'eau d'adsorption ou de désorption.

a) Etude à 673°K et 873°K

Pour étudier l'influence de l'eau résiduelle dans la structure, nous avons comparé les caractéristiques du domaine II de 2 échantillons de zéolithe NaX desséchés pendant 15 h sous azote N48, respectivement à 673°K et 873°K. Les figures 10 et 11 montrent les diagrammes de Cole et Cole obtenus pour ces échantillons ainsi que les décompositions correspondantes. Les faibles variations enregistrées entre ces 2 spectres sont à peine significatives. La tendance observée est probablement à mettre en relation avec une très légère déshydratation de la structure entre 673°K et 873°K ou du moins, une redistribution interne de l'eau résiduelle. L'étude est trop partielle pour pouvoir préciser ce processus. Néanmoins, elle indique qu'une déshydratation poussée à une température supérieure à 673°K n'entraîne pas de modification sensible de la fréquence f_c .

b) Etude à 673°K et 1173°K

Nous avons comparé par pesée les masses d'un même échantillon de zéolithe NaX desséchée à 673°K puis à 1173°K, température à laquelle la structure est détruite. Nous estimons à moins de 1 % la perte relative en masse (par rapport à la masse de zéolithe NaX à 673°K) due au départ d'eau entre 673°K et 1173°K. Les mesures diélectriques indiquent donc que pour une structure NaX non frittée par chauffage, la fréquence critique f_c , de même que la distribution du domaine II varient peu en fonction du taux d'hydratation résiduelle s'il est inférieur à 1 %.

NAX

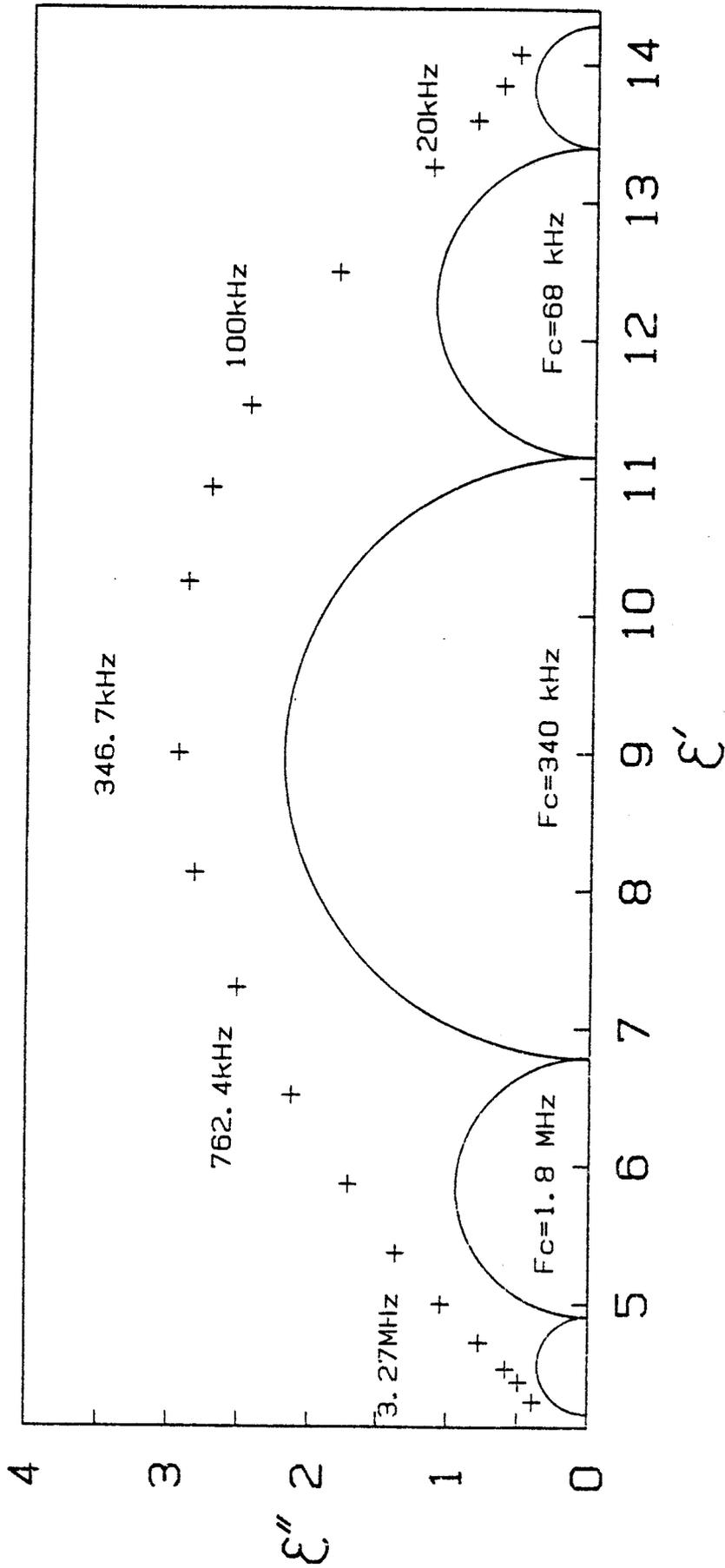


Figure 10 : Diagramme de Cole et Cole pour une zéolithe NaX desséchée à 673°K ((+) pts expérimentaux) et décomposition en DEND correspondante.

NAX ($T_c=873^\circ\text{K}$)

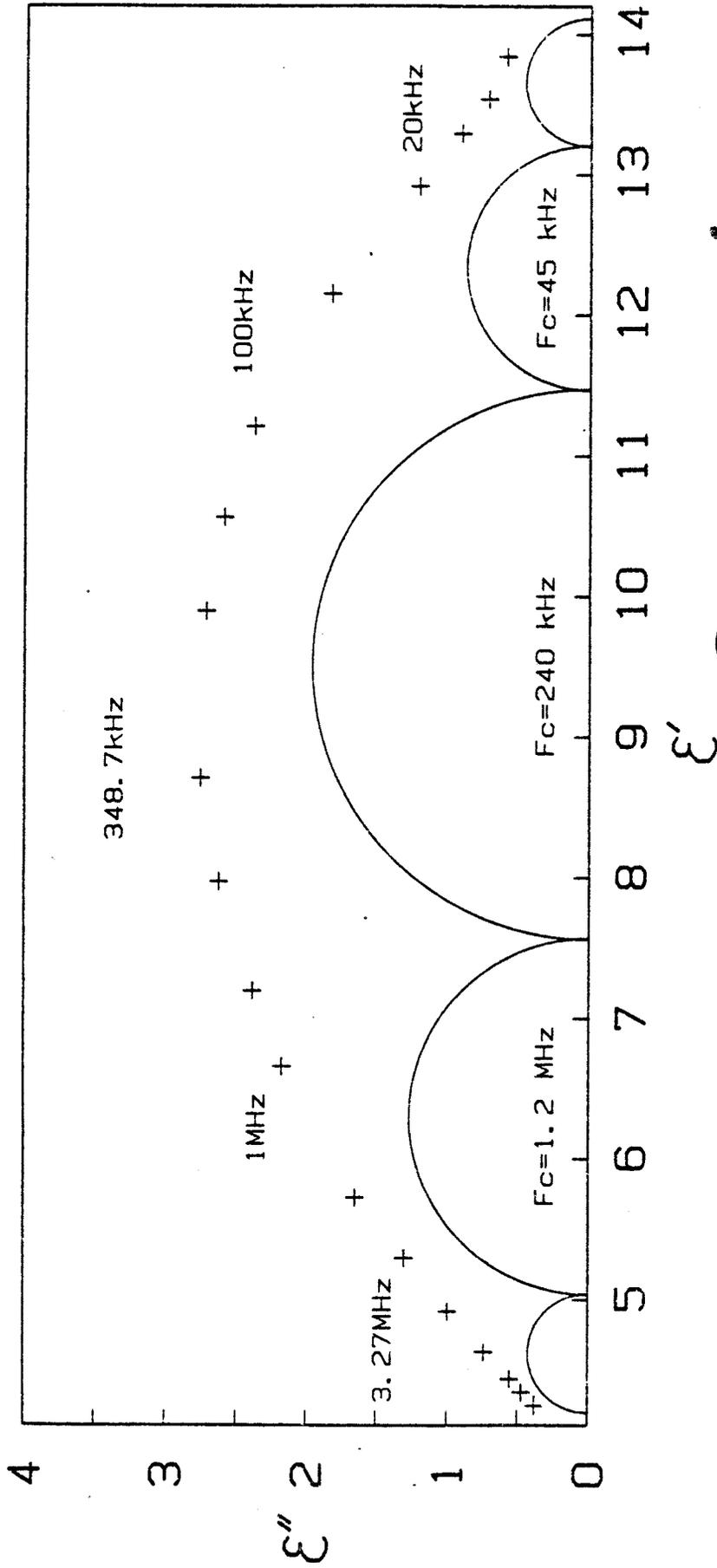


Figure 11 : Diagramme de Cole et Cole pour une zéolithe NaX desséchée à 873°K
 ((+) pts expérimentaux) et décomposition en DEND correspondante

Des mesures analogues aux précédentes ont été effectuées sur Rb 58 A'. On a obtenu pour cet échantillon une perte relative en masse de 0.7 % environ, (calculée par rapport à la zéolithe NaX à 673°K due au départ de l'eau résiduelle de la structure entre 673°K et 1173°K. Cette valeur est sensiblement voisine de celle mesurée pour la zéolithe NaX, et ne dépend pas de façon drastique de la nature des cations Na⁺ ou Rb⁺ présents dans la structure.

On peut donc considérer que les zéolithes Rb NaX dont les taux d'échange en rubidium sont compris entre 0 % et 60 % environ (et probablement jusqu'à 70 % aussi) possèdent après dessiccation à 673°K dans les conditions standard, un pourcentage d'eau résiduelle très voisin. Ce paramètre en 1ère approximation n'influence pas la valeur de F_C relevée pour le domaine II, et reste secondaire pour l'étude des variations de F_C en fonction du pourcentage d'échange en cations Rb⁺.

IV - CLASSIFICATION ET ANALYSE DES SPECTRES DIELECTRIQUES

Les résultats précédents montrent l'influence déterminante de la méthode de préparation sur la distribution du domaine II. Cette influence peut varier selon le pourcentage d'échange considéré. Certaines méthodes de préparation provoquent en particulier une forte augmentation de la distribution du domaine II avec apparition d'un épaulement (échantillon Rb 57 A) pouvant même donner lieu à un dédoublement du domaine (échantillon Rb 63 D').

IV-1- CLASSIFICATION DES SPECTRES

A partir de cette remarque, il est possible d'opérer une classification des spectres diélectriques relevés pour la série d'échantillons Rb NaX en 2 grandes catégories :

i) La catégorie 1 renferme les spectres diélectriques qui ne présentent pas d'épaulement ou de dédoublement. Ces spectres peuvent être caractérisés globalement par les grandeurs : f_C (fréquence critique) , $\Delta\epsilon'$ (amplitude totale) , E_A (énergie d'activation).

Ils peuvent également être caractérisés de façon plus précise par l'analyse de leur distribution en fréquence au moyen d'une décomposition en DEND (cf. Annexe A-I).

ii) La catégorie 2 renferme les spectres diélectriques qui présentent, au contraire, des déformations sensibles de la distribution du domaine II et pour lesquels on peut seulement définir l'amplitude totale $\Delta\epsilon'$.

La classification des échantillons est reprise dans le Tableau II ci-dessous.

Catégorie 1	Catégorie 2
NaX A'	Rb 53 C'
Rb 14 A' (2 échantillons)	Rb 57 A
Rb 22 A' (2 échantillons)	Rb 63 D'
Rb 26 A'	Rb 64 C'
Rb 38 A' (2 échantillons)	Rb 71 B'
Rb 38 A	Rb 71 C
Rb 42 A'	
Rb 49 A'	
Rb 51 A'	
Rb 56 A'	
Rb 57 A'	
Rb 58 A'	
Rb 60 B'	
Rb 69 B	

Tableau II : Classification des échantillons en fonction des caractéristiques du domaine II.

IV-2- ANALYSE DES SPECTRES : CARACTERISATION GLOBALE

L'exploitation des résultats diélectriques permet de tracer la courbe de variation de l'amplitude totale $\Delta\epsilon'$ du domaine II en fonction du pourcentage d'échange au rubidium, pour l'ensemble des échantillons des catégories 1 et 2. Cette courbe, représentée sur la figure 12, montre l'existence de 3 parties notées a, b et c.

Pour des pourcentages d'échange de la zéolithe NaX inférieurs à 50 % environ, la quantité $\Delta\epsilon'$ est quasi constante, égale à 10 (partie "a" de la courbe) si l'on considère que l'ensemble des incertitudes correspond à une erreur pouvant atteindre 15 % sur la détermination de $\Delta\epsilon'$. On peut cependant noter une légère augmentation de $\Delta\epsilon'$ pour des échanges dont le pourcentage est compris entre 35 % et 50 % environ.

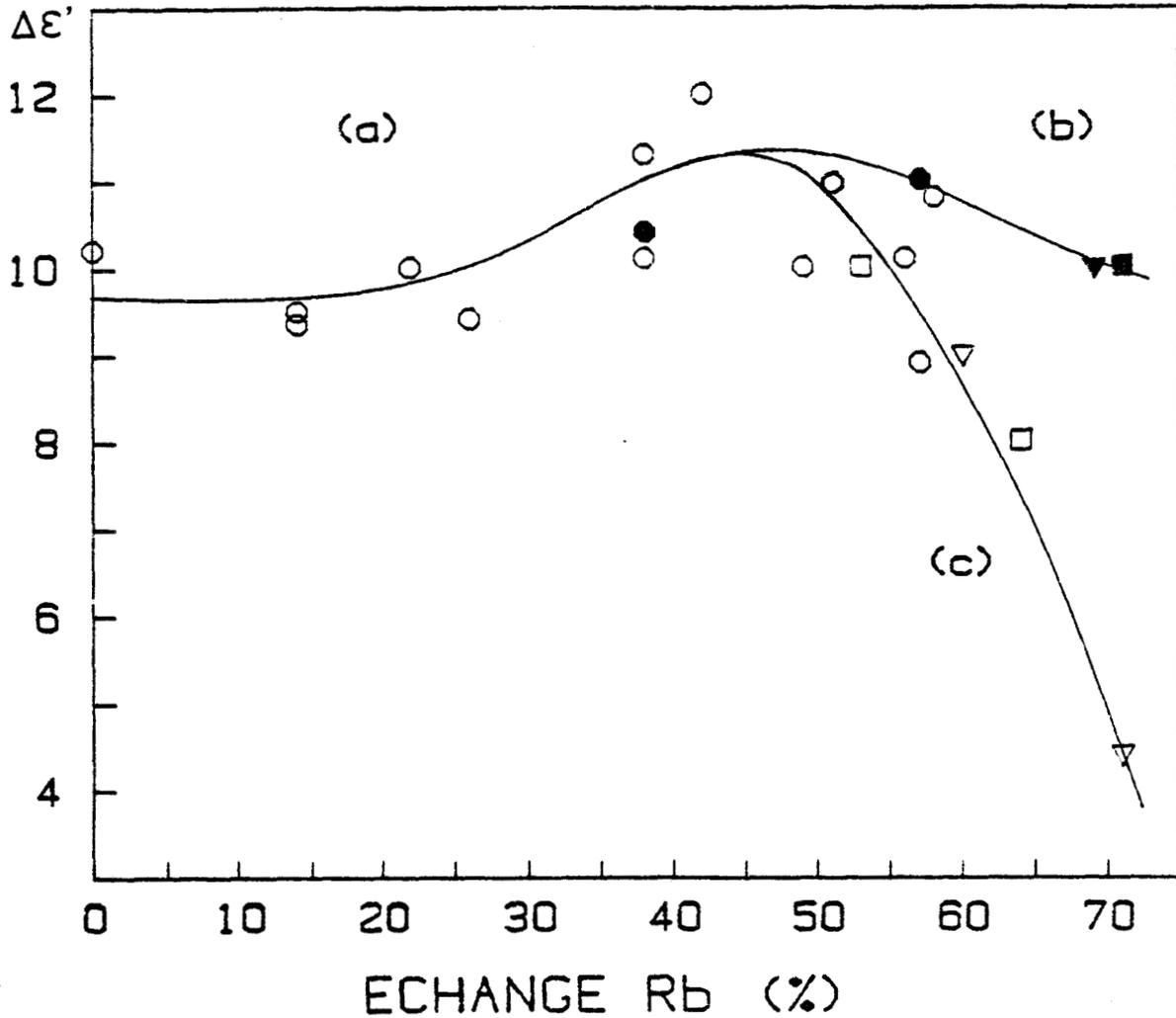


Figure 12 : Variation de l'amplitude $\Delta\varepsilon'$ du domaine II en fonction du pourcentage d'échange du rubidium.

Pour des pourcentages d'échange supérieurs à 55 %, on observe au contraire une évolution différente de $\Delta\varepsilon'$ selon le traitement thermique appliqué. Dans le cas d'une montée en température à la vitesse de 1°K min^{-1} pour la dessiccation, $\Delta\varepsilon'$ (partie "b") conserve la même valeur que dans la partie "a". Par contre, si la vitesse est de $10^\circ\text{K min}^{-1}$, on observe que $\Delta\varepsilon'$ décroît fortement (partie "c").

Les échantillons de la catégorie 1 se prêtent à une caractérisation globale plus complète du domaine II. Ainsi, la figure 13 montre l'évolution de la fréquence critique F_c pour le domaine II en fonction du pourcentage d'échange au rubidium. Les échantillons correspondants sont ceux préparés selon la méthode A' pour les échanges inférieurs à 57 % et les méthodes B' et B pour des échanges dont le pourcentage dépasse 57 %.

Sur cette figure, on distingue deux parties. La première partie correspond à une légère augmentation (d'un facteur 2) de la fréquence critique jusqu'à un pourcentage d'échange de 20 % environ. La seconde partie correspond au contraire à une forte diminution d'un facteur 60 environ de la fréquence critique. Cette diminution se poursuit de façon continue jusqu'à l'échange maximal.

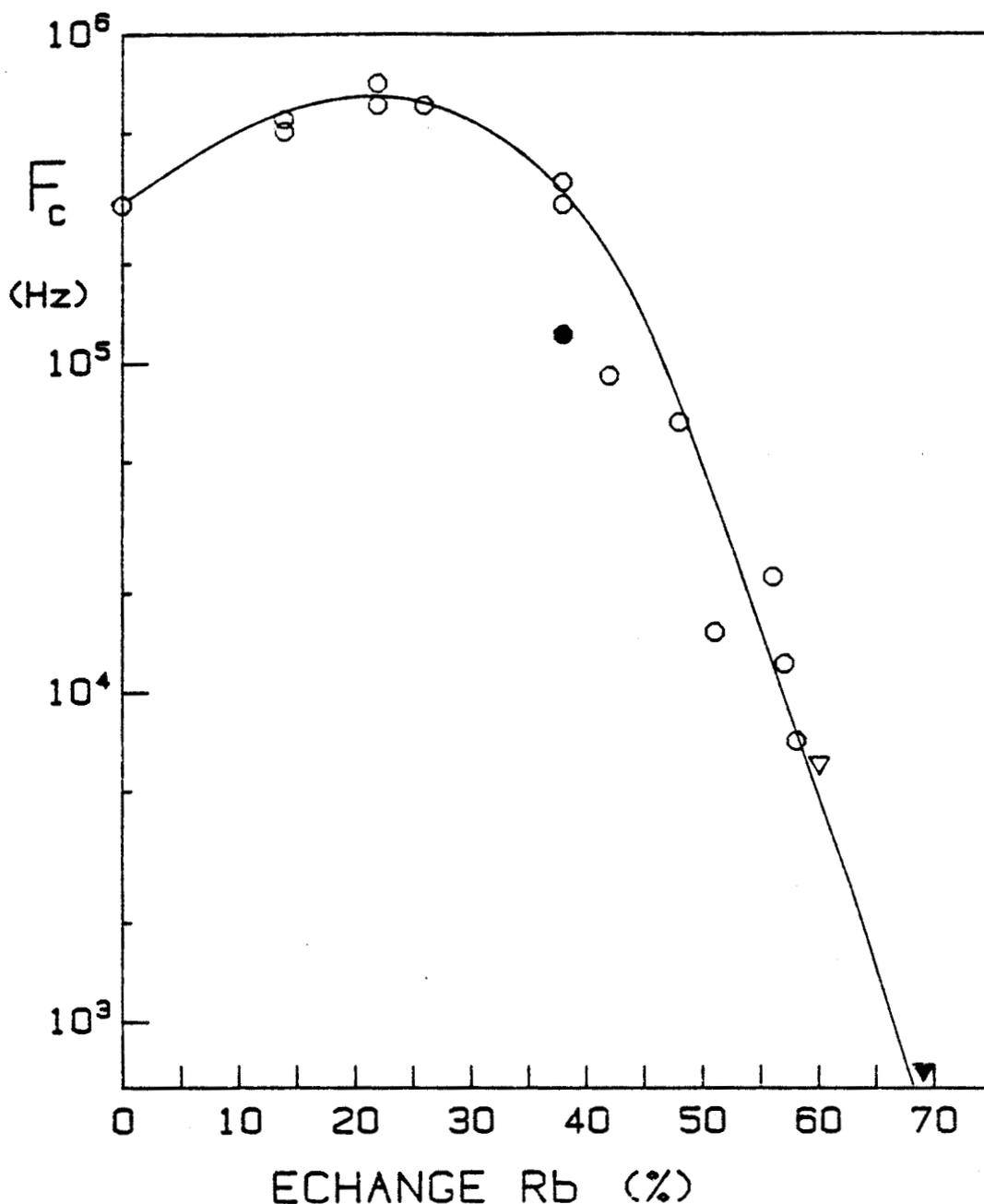


Figure 13 : Evolution de la fréquence critique du domaine II en fonction du pourcentage d'échange au rubidium pour les échantillons de la catégorie 1.

L'évolution correspondante de l'énergie d'activation est indiquée sur la figure 14. Après une phase de décroissance jusqu'à un pourcentage d'échange de 20 % environ, l'énergie d'activation augmente régulièrement jusqu'à la valeur limite pour l'échange.

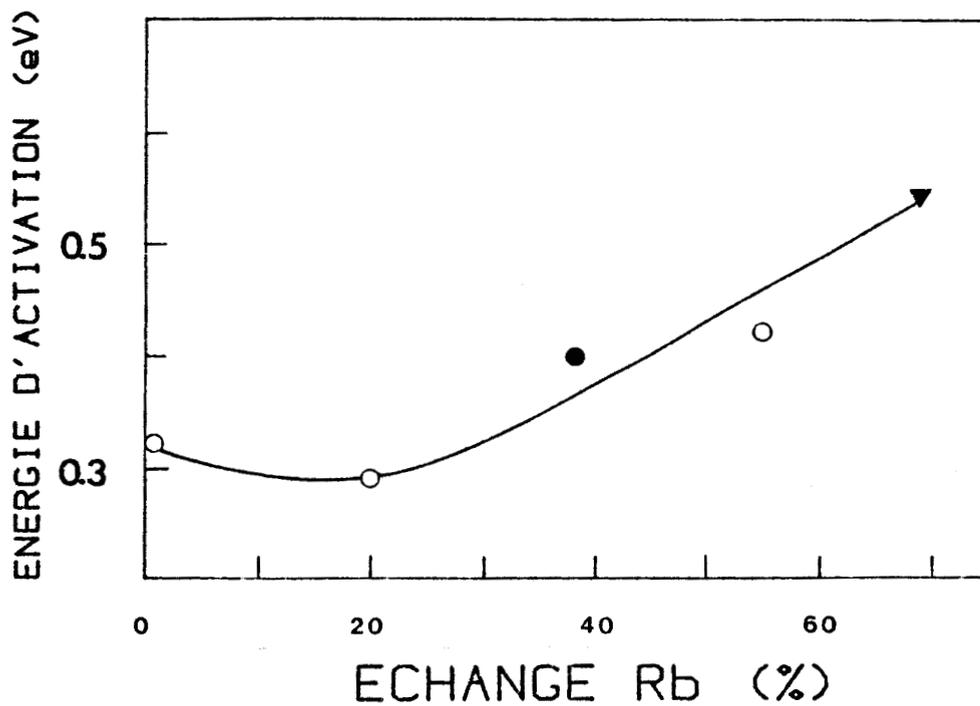


Figure 14 : Energie d'activation du domaine II en fonction du pourcentage d'échange au rubidium.

IV-3- ANALYSE DES SPECTRES : CARACTERISATION FINE DE LA DISTRIBUTION DU DOMAINE II (DECOMPOSITION EN DEND)

La distribution du domaine II des échantillons de la catégorie 1 peut être caractérisée par une décomposition en DEND. Un exemple typique de résultat est donné sur la figure 15. Des résultats plus complets sont donnés en Annexe A-III et permettent de suivre l'évolution progressive de la distribution du domaine II en fonction du pourcentage d'échange au rubidium de la structure.

V - INTERPRETATION DES RESULTATS. MISE EN EVIDENCE D'UN EFFET DE CORRELATION POUR LES MOUVEMENTS DES CATIONS

V-1- ECHANTILLONS DE LA CATEGORIE 1

Trois caractéristiques principales peuvent être dégagées de l'analyse des résultats concernant ces échantillons :

i) Les points représentatifs de ces échantillons sont situés sur les parties (a) et (b) de la figure 12. Nous reviendrons plus loin (cf. § V-2) sur le cas de Rb-57 A' et Rb-60 B' qui font exception et se placent sur la partie (c). La valeur de $\Delta\epsilon'$ est constante en première approximation sur les parties (a) et (b) c'est-à-dire pour des pourcentages d'échange au Rubidium compris entre 0 et 71 %. Il faut donc admettre que dans tous les cas, les cations Na^+ et Rb^+ de l'échantillon participent à la relaxation diélectrique. En effet, dans l'hypothèse contraire où seuls les cations Na^+ seraient actifs, il faudrait admettre l'existence d'un mécanisme complexe permettant de compenser, au fur et à mesure de l'échange, la diminution du nombre de cations Na^+ , par une augmentation adéquate du moment dipolaire efficace, de façon à maintenir $\Delta\epsilon'$ constant. Un tel mécanisme paraît difficile à justifier. Dans la mesure où l'échange maximal au rubidium n'est pas total dans une structure X, il est difficile de donner une preuve expérimentale directe de la participation des cations Rb^+ à la relaxation diélectrique. Mais l'échange maximal à 71 % paraît suffisamment poussé pour admettre ce point, compte tenu de l'argument avancé ci-dessus.

RB 42

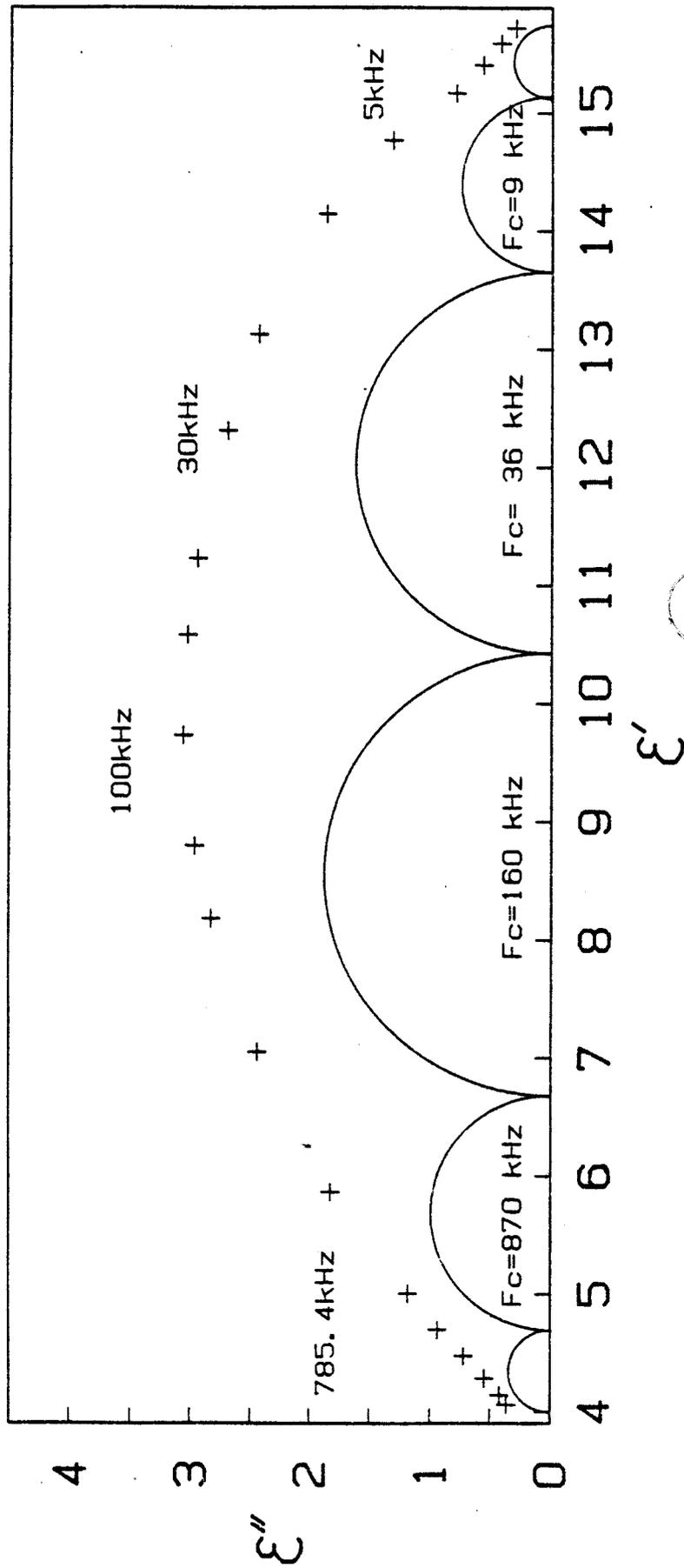


Figure 15 : Diagramme de Cole et Cole pour l'échantillon Rb 42-A' (+) pts expérimentaux et décomposition en DEND correspondante.

ii) La figure 13 montre que la fréquence critique du domaine II pour un échantillon échangé à 69 % est 500 fois plus faible que celle obtenue pour l'échantillon NaX. Ainsi, la mobilité moyenne des cations Rb^+ lorsqu'ils sont majoritaires est beaucoup plus faible que celle des cations Na^+ lorsque au contraire ceux-ci sont majoritaires.

Les mesures diélectriques faites par J.C. CARRU^[21,23] sur un ensemble de zéolithes X totalement échangées par des cations monovalents, indiquent que cette variation de mobilité moyenne n'est pas en relation directe avec la différence de taille ou d'électronégativité, ou de masse des cations, c'est-à-dire, à des caractéristiques individuelles des cations.

iii) Pour des pourcentages d'échange intermédiaires (cf. figure 2), le domaine II ne présente pas de déformation. Ce fait essentiel indique que, pour chaque échantillon, les mobilités moyennes des cations Na^+ et Rb^+ ont toujours des valeurs voisines.

Pour interpréter ces résultats, il faut donc admettre que les mouvements des cations Na^+ et Rb^+ responsables de la polarisation mesurée, sont fortement corrélés. Ceci implique que pour les échantillons de la catégorie 1, les cations Na^+ et Rb^+ soient nécessairement proches les uns des autres et distribués de façon relativement homogène dans la structure .

Dans le cas contraire, en effet, l'échantillon présenterait des zones macroscopiques contenant une forte majorité de cations Na^+ et d'autres, contenant une forte majorité de cations Rb^+ . L. LANDAU^[24] indique qu'il n'y a pas de corrélations possibles entre les fluctuations électriques ou magnétiques de 2 zones macroscopiques distinctes et par suite dans notre cas entre les mouvements de cations appartenant à ces 2 zones (Nous préciserons plus loin au § VI-3-2, la notion de "taille macroscopique" pour la zéolithe X en mesurant la distance de corrélation pour les mouvements de cations). De ce fait, d'après la remarque ii), on devrait observer une tendance au dédoublement du domaine II ou pour le moins une augmentation de la distribution qui doit donc accompagner tout accroissement du degré d'hétérogénéité de la structure (cf. 3^e partie § VI et VII). Une telle situation ne correspond pas à nos observations et l'hypothèse précédente se trouve infirmée. Par contre, cette hypothèse permet d'envisager le cas des échantillons de la catégorie 2.

V-2- ECHANTILLONS DE LA CATEGORIE 2

Deux remarques principales concernent ces échantillons.

i) un accroissement notable de la distribution du domaine II s'accompagnant de déformations importantes (cf. figure 4), épaulement ou même dédoublement (cf. figure 3) avec Rb-63 D'.

ii) une diminution de l'amplitude totale $\Delta\epsilon'$ du domaine II (partie "c" de la courbe figure 12) qui s'amorce avec les échantillons Rb-57 A' et Rb-60 B' de la catégorie 1 et devient très nette pour les échantillons de la catégorie 2 (Rb-64 C' et Rb-71 B').

D'après ce que nous avons vu à propos des échantillons de la catégorie 1, une augmentation de la distribution du domaine II peut s'interpréter par une diminution des corrélations entre les mouvements des cations Na^+ et Rb^+ ce qui correspond à une répartition plus hétérogène des cations dans la structure.

L'étude précédente met donc en évidence les possibilités de détection par relaxation diélectrique d'une hétérogénéité de la répartition moyenne des cations. Nous discutons plus en détail cette question dans la 3^e partie, § VII consacrée aux applications. Dans le cadre de l'étude sur la zéolithe NaX partiellement échangée au rubidium, l'examen direct de la distribution du domaine II permet par exemple, de sélectionner des méthodes de préparation favorables à l'élaboration d'échantillons de moindre hétérogénéité (méthodes utilisées pour les échantillons de la catégorie 1).

La diminution de l'amplitude $\Delta\epsilon'$ observée sur la partie "c" de la courbe figure 12 est très probablement liée à une décroissance du nombre de dipôles actifs dans la gamme de fréquences considérée. Ce fait provient vraisemblablement d'une destruction locale partielle de la structure. En effet, à propos de l'échantillon Rb-71 B' par exemple, les mesures de diffraction de rayons X* indiquent une perte de cristallinité que corrobore la faible valeur trouvée pour l'aire spécifique** (260 m²/g contre 770 m²/g pour NaX).

Remarquons que les échantillons dont le point représentatif se situe sur la partie "c" correspondent à un pourcentage d'échange compris entre 55 % et 71 % et ont subi un traitement thermique dont la montée en température est rapide (10°K min⁻¹). Ce type de traitement thermique semble responsable de la destruction partielle de la structure au moins pour les échanges poussés (> 60 %). Dans ce cas en effet, une montée en température lente (1°K min⁻¹) préserve une bonne cristallinité de la structure comme l'indiquent par exemple les mesures de diffraction de rayons X* faites sur Rb-69 B (partie "b" de la courbe figure 12).

* Nous remercions le Dr W.J. MORTIER de la Katholieke Universiteit de Louvain (Belgique) pour les mesures de diffraction de rayons X qu'il a faites sur plusieurs de nos échantillons.

** Nous remercions L. GENGEMBRE (Université de Lille I) pour les mesures d'aire spécifique.

VI - ETUDE EXPERIMENTALE DE ZEOLITHES X FAIBLEMENT ECHANGEES AVEC Cu^{2+} .
DETERMINATION DE LA DISTANCE MOYENNE DE CORRELATION POUR LES
MOUVEMENTS DE CATIONS

Le résultat expérimental majeur de l'étude sur les zéolithes RbNaX est la mise en évidence directe d'un important effet de corrélation pour les mouvements des cations. Cet effet est spectaculaire avec des échantillons de moindre hétérogénéité pour lesquels les cations de substitution, tels Rb^+ , ont un comportement diélectrique très voisin de celui des cations Na^+ présents dans la structure partiellement échangée. Pour caractériser cet effet de corrélation, nous cherchons à déterminer la distance moyenne " δ " sur laquelle il porte dans la structure.

La substitution, même d'un très petit nombre de cations Na^+ (moins de 1 %) par des cations divalents ou trivalents, permet d'obtenir un effet de corrélation très net sans pour autant entraîner une modification sensible de la composition de la zéolithe NaX de départ. Nous examinons, comment dans ces conditions, l'analyse du domaine II par décomposition en DEND permet d'accéder à " δ "^[9].

VI-1- PREPARATION DES ECHANTILLONS

L'expérimentation qui suit porte sur une série d'échantillons de zéolithes NaX échangée par des ions Cu^{2+} . Le pourcentage d'échange des ions Na^+ varie de 0 à 16 % (ou de 0 à 8 % en ions Cu^{2+}). Ces échanges sont obtenus par brassage de la zéolithe NaX dans une solution aqueuse (500 cc d'eau désionisée) d'un nitrate de cuivre à 333°K pendant 24 h. La concentration toujours faible (< 0.02 N) de la solution est calculée pour obtenir au maximum le taux d'échange final souhaité^[25,26,45]. Le résultat de l'échange est contrôlé par absorption atomique*.

Le traitement thermique est effectué sous balayage d'azote N48 pendant 15 h à 673°K avec une montée en température de $10^\circ\text{K min}^{-1}$; la zéolithe étant disposée en couche de 25 mm d'épaisseur environ.

Dans les conditions adoptées nous n'avons pas relevé de destruction partielle de la structure qui conserve, après traitement thermique, une bonne cristallinité.

D'autres échantillons échangés par des cations Ca^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} ont été préparés dans des conditions très analogues à celles indiquées ci-dessus.

* Nous remercions L. GENGBRE (Université de Lille I) pour les dosages par absorption atomique effectués sur ces échantillons.

VI-2- RESULTATS DIELECTRIQUES CONCERNANT LES ECHANGES PARTIELS AVEC Cu^{2+}

Les échantillons CuNaX étudiés sont répertoriés suivant une nomenclature du type CU-n où "n" est un nombre correspondant au pourcentage d'échange en ions Cu^{2+} de la zéolithe NaX.

La figure 16 montre l'évolution des caractéristiques du domaine II, en fonction du pourcentage d'échange en Cu^{2+} , pour quelques échantillons typiques. Les mesures sont faites à $T_M = 298^\circ\text{K}$.

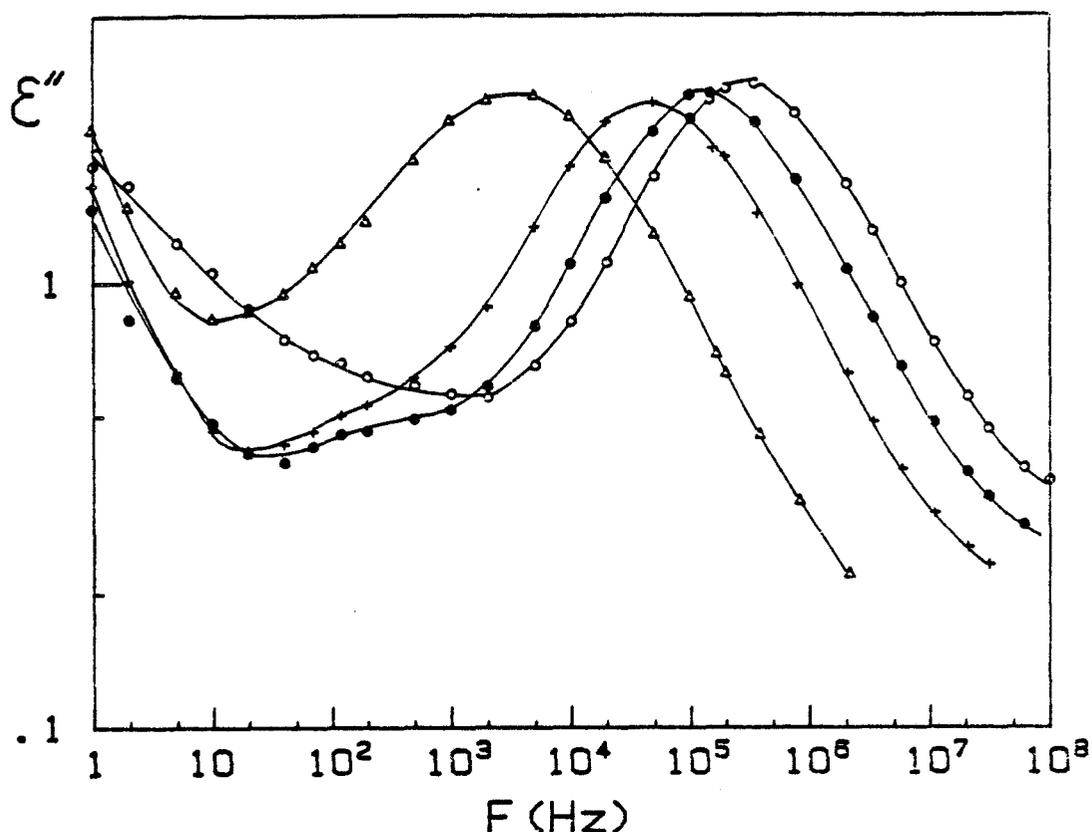


Figure 16 : Partie imaginaire ϵ'' de la permittivité complexe en fonction de la fréquence F : (O) NaX ; (●) Cu-2 ; (+) Cu-4 ; (Δ) Cu-8.

On note que le décalage du domaine II vers les basses fréquences se fait très rapidement avec l'augmentation du pourcentage d'échange (cf. figure 17). Ceci empêche d'étudier ce domaine dans de bonnes conditions d'exploitation, très au-delà de 8 % d'échange. Des résultats de mesures plus complets sont donnés sous forme de diagramme de Cole et Cole dans l'annexe A-IV. Par ailleurs, même pour un pourcentage d'échange très faible, on enregistre une augmentation, légère mais significative, de l'énergie d'activation E_A du domaine II qui passe de 0.32 eV pour NaX à 0.36 eV pour CU-1. Cette tendance est confirmée pour les pourcentages d'échanges plus forts.

VI-3- ANALYSE DES RESULTATS DIELECTRIQUES SUR LES ECHANGES PARTIELS AVEC Cu^{2+}

VI-3-1- Analyse des caractéristiques moyennes du domaine II

La figure 17 montre l'évolution de la fréquence critique f_c du domaine II en fonction du pourcentage d'échange en ions Cu^{2+} . La variation importante (facteur 100) pour f_c est beaucoup plus rapide que dans le cas des cations monovalents (cf. figure 13).

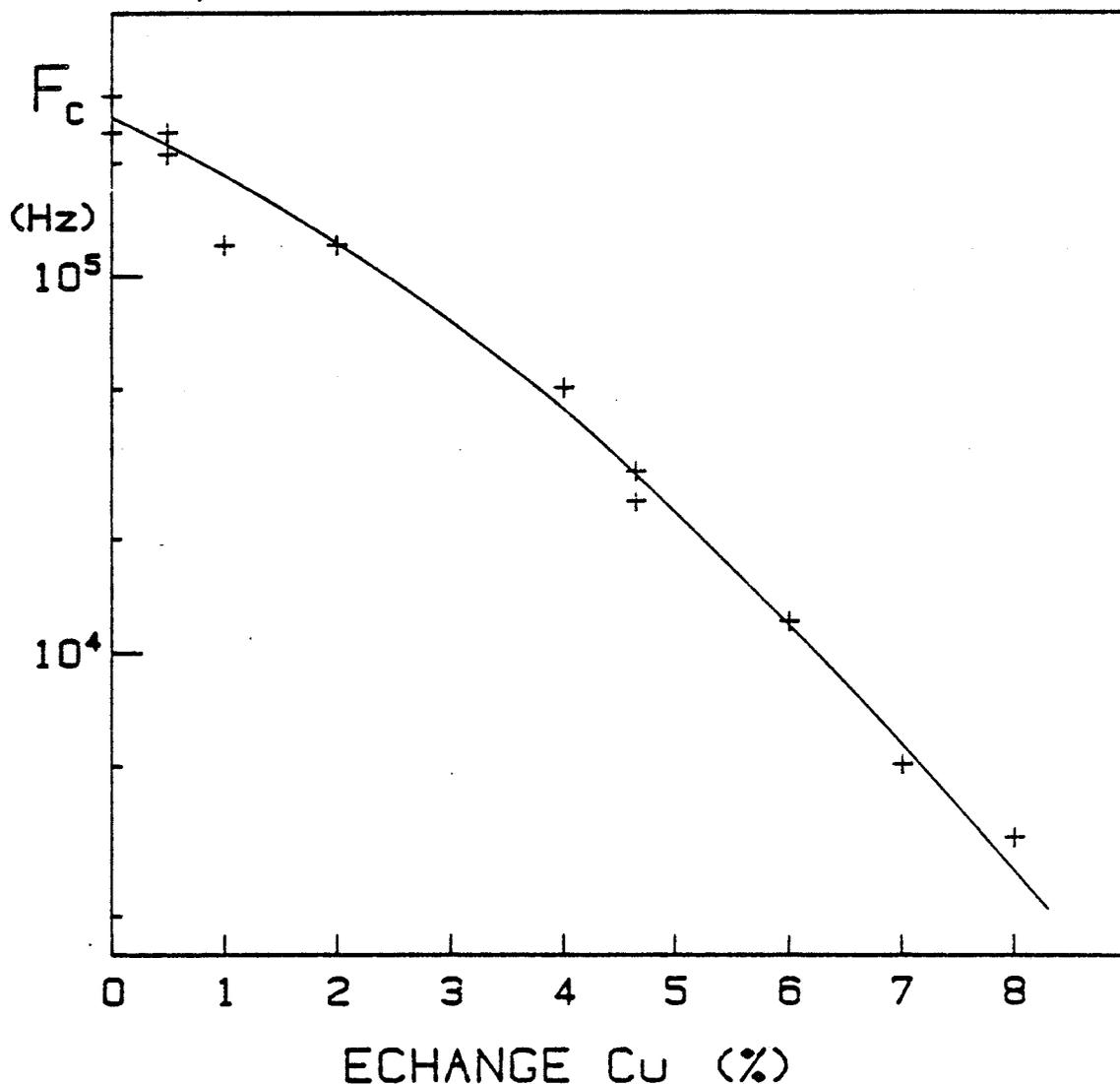


Figure 17 : Variation de la fréquence critique F_c du domaine II en fonction du pourcentage d'échange en ions Cu^{2+} de la zéolithe NaX.

Le tableau III indique la valeur de l'amplitude totale $\Delta\epsilon'$ du domaine II mesurée pour les différents échantillons. Certaines déterminations ont été faites sur plusieurs échantillons ce qui donne lieu à l'indication d'une fourchette pour le résultat.

Echantillons	NaX	CU-0,5	CU-1	CU-2	CU-4	CU-4,8	CU-6	CU-8
$\Delta\epsilon'$	9,7 à 10,1	9,5 à 10	9,7	9,5	8,8	10,4 à 10,9	10,9	10,6

Tableau III : Variation de $\Delta\epsilon'$ en fonction du pourcentage d'échange en ions Cu^{2+}

On peut considérer, compte tenu d'une incertitude de 15 % sur les valeurs relevées que l'amplitude totale $\Delta\epsilon'$ est constante en première approximation. D'autre part, aucune déformation sensible de la distribution du domaine II n'est apparente.

Les éléments précédents indiquent l'existence d'une corrélation pour les mouvements des différents cations Na^+ et Cu^{2+} . L'analyse de cette question nécessite la caractérisation fine de la distribution du domaine II.

VI-3-2- Décomposition du domaine II en DEND

Nous avons effectué numériquement la décomposition en D.E.N.D. de chaque diagramme de Cole et Cole relevé pour les différents échantillons mentionnés dans le Tableau III. Quelques résultats caractéristiques sont montrés sur les figures 18, 19 et 20 ci-dessous.

L'ensemble des résultats est donné en annexe A-IV . Le tableau IV ci-dessous, reprend les valeurs des fréquences critiques des D.E.N.D. obtenus pour les échantillons en question. Il faut noter que même s'il peut exister une incertitude importante sur les valeurs de ces fréquences critiques (définies à un facteur 2 près) le fait que leurs rapports soient toujours grands (> 3) permet en définitive de différencier sans ambiguïté les différents DEND de chaque décomposition. Il est possible de ce fait d'identifier ces différents DEND qui se retrouvent d'une décomposition à l'autre (cf. figure 21) et de suivre l'évolution de leurs amplitudes avec le pourcentage d'échange. C'est ainsi que pour les échantillons Cu NaX partiellement échangés de 0 et 8 %, on peut mentionner 5 DEND notés : A, B, C, D, E (cf. Tableau IV).

On remarque que le résultat de chaque décomposition indique l'existence systématique de 2 petits DEND supplémentaires (cf. Annexe IV), situés aux extrémités opposées du diagramme de Cole et Cole et dont les caractéristiques sont entachées d'erreurs importantes. Ce fait provient de contributions extérieures au domaine II dont l'influence parasite, difficile à retrancher, perturbe les extrémités hautes et basses fréquences de celui-ci. Pour cette raison, les 2 DEND précédents, bien

NAX

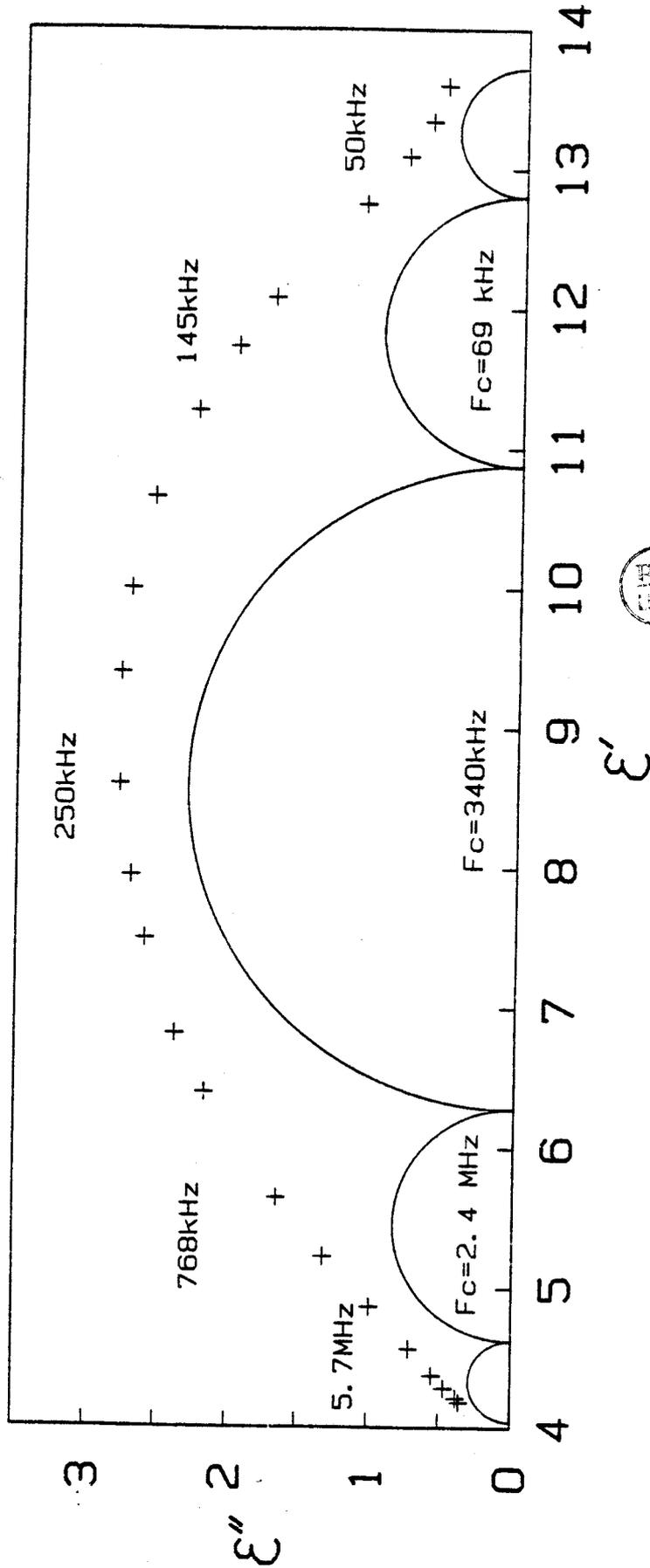


Figure 18 : Diagramme de Cole et Cole relevé pour l'échantillon NaX (+) pts expérimentaux et décomposition en DEND correspondante.

CU 4

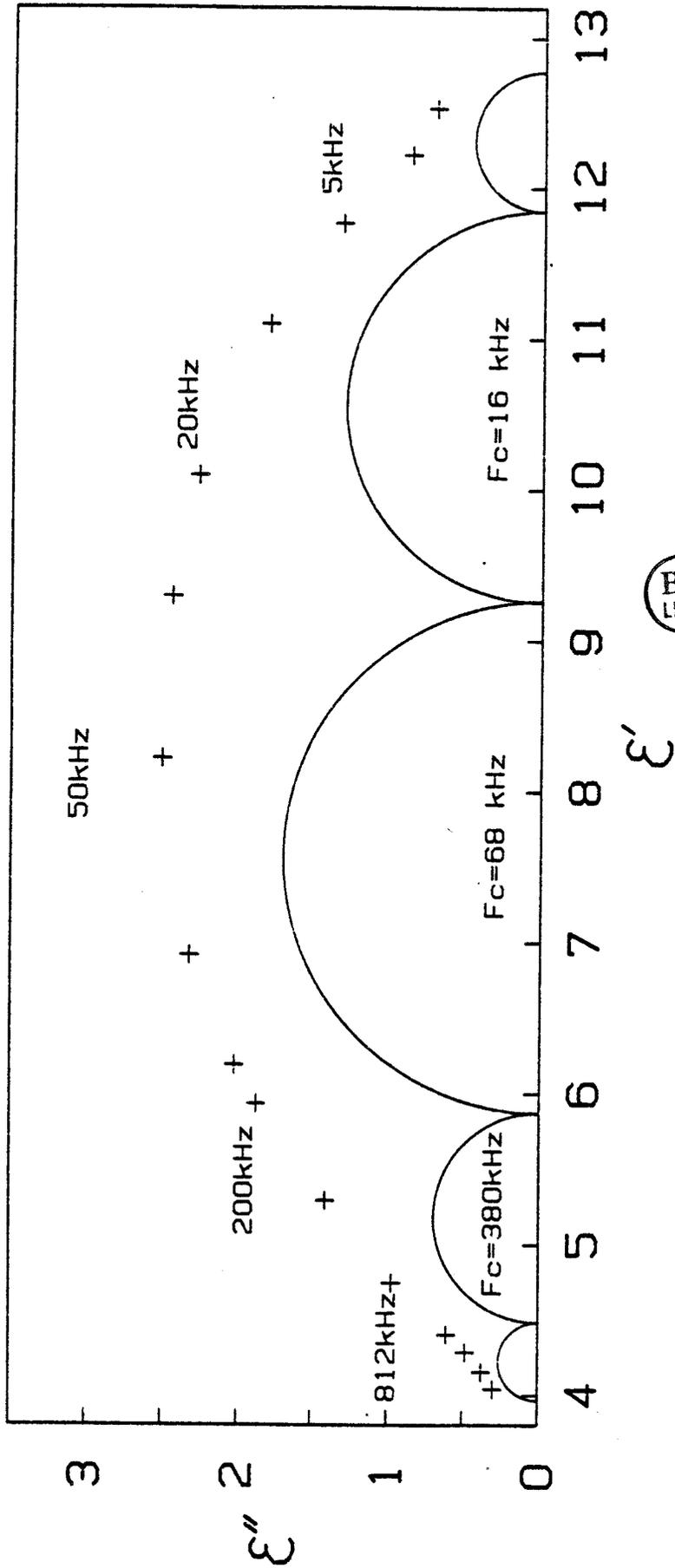


Figure 19 : Diagramme de Cole et Cole relevé pour l'échantillon Cu-4 ((+) pts expérimentaux) et décomposition en DEND correspondante.

CU 8

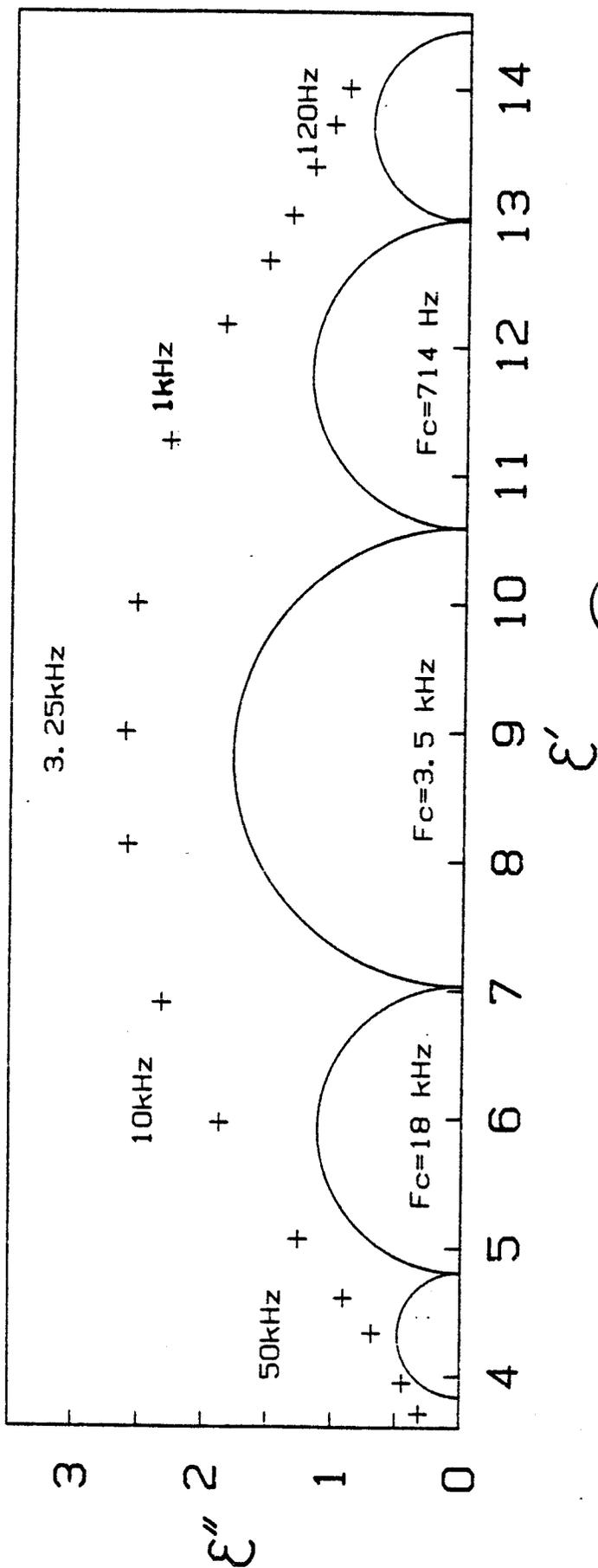


Figure 20 : Diagramme de Cole et Cole relevé pour l'échantillon Cu-8 ((+) pts expérimentaux) et décomposition en DEND correspondante.

AMPLITUDES DEND

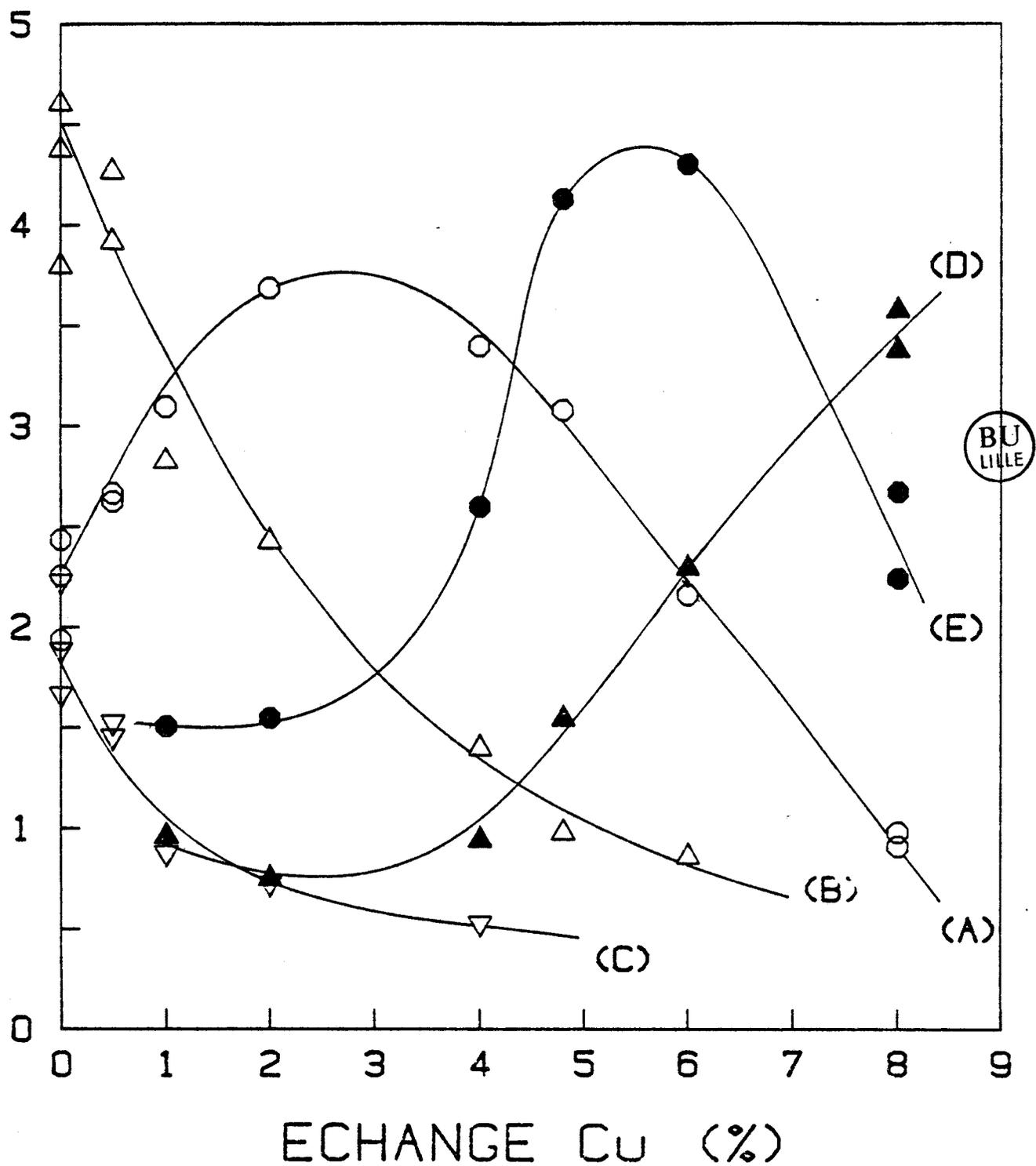


Figure 21 : Variation de l'amplitude des différents DEND relevés en fonction du pourcentage d'échange en ions Cu²⁺ de la zéolithe NaX.

que nécessaires à la convergence du calcul numérique, sont considérés comme non significatifs et ne sont pas pris en compte. Leurs fréquences critiques sont donc portées à l'extérieur du cadre délimité par le trait fort du tableau IV.

Echange en %	Fréquences critiques des D.E.N.D.							
		C	B	A	E	D		
	MHz	MHz	kHz	kHz	kHz	kHz	Hz	Hz
0	29	2,35	340	69	5,8			
0,5	20	2,11	391	86	6,4			
1	26	2,35	356	87	19,8	2,3		
2	52,6	4,2	514	108	20,3	1,69		
4		4,02	379	68	16	1,67		
4,8			600	82	17,4	3,15	327	
6			672	64	12,9	2,34	209	
8				161	18,4	3,54	714	72

Tableau IV : Fréquences critiques des différents D.E.N.D. pour les échantillons de zéolithe NaX et CuNaX.

Il faut noter qu'en général la correspondance entre fréquences critiques des DEND et mécanismes de relaxation n'est pas biunivoque dans la mesure où 2 mécanismes de relaxation attachés à des systèmes physiques différents peuvent posséder fortuitement des fréquences critiques voisines, non différenciables par notre méthode d'analyse numérique. Cette remarque sera utile pour l'interprétation qualitative des différentes courbes de la figure 21. Cette figure montre l'évolution, en fonction du pourcentage d'échange en ions Cu^{2+} de la zéolithe NaX, de l'amplitude des différents DEND : A, B, C, D, E, précédemment identifiés par leurs fréquences critiques.

Il apparaît que seuls les DEND de types A, B et C existent dans la zéolithe NaX de départ. Ils sont donc relatifs à la relaxation d'unités de la structure ne contenant que des cations Na^+ . Partant de ce fait, si l'on échange progressivement la zéolithe par des ions Cu^{2+} , on peut logiquement attendre les modifications suivantes :

i) une diminution progressive de l'amplitude des DEND de types A, B et C au fur et à mesure de la substitution des cations Na^+ par des cations Cu^{2+} .

ii) Corrélativement à cette diminution, l'apparition de nouveaux types de DEND dont l'amplitude croît avec le pourcentage d'échange en ions Cu^{2+} . Ces DEND correspondent à la relaxation de différents types d'unités qui contiennent des cations Na^+ et un nombre donné de cations Cu^{2+} dont les mouvements sont corrélés.

En effet, dans une situation d'échange partiel faible, il existe nécessairement une hétérogénéité de la structure, même dans l'hypothèse d'une répartition moyenne aussi uniforme que possible des cations de substitution. Cette hétérogénéité, liée à la présence simultanée de 2 sortes de cations (Na^+ et Cu^{2+}), ne peut du reste se manifester en relaxation diélectrique que si elle existe à une échelle supérieure à la distance moyenne de corrélation δ pour les mouvements des cations.

L'examen des différentes courbes de la figure 21 indique que les amplitudes des DEND B et C décroissent effectivement et qu'il apparaît progressivement de nouveaux DEND de type D et E. Par contre, l'amplitude du DEND de type A augmente et passe par un maximum au lieu de décroître de façon monotone comme attendu en (i).

La remarque faite plus haut à propos du caractère non biunivoque de la relation entre fréquences critiques et unités de relaxation permet de penser que l'amplitude apparente du DEND de type A résulte en fait de la contribution d'au moins 2 types d'unités de relaxation de mêmes fréquences critiques :

a) des unités ne contenant que des cations Na^+ , qui correspondent bien aux unités de la structure NaX de départ. Leur nombre diminue effectivement au fur et à mesure de l'échange (de façon assez rapide à en juger par les variations des courbes pour les DEND C et B).

b) La contribution d'unités contenant à la fois des cations Ca^+ et un nombre donné de cations Cu^{2+} . Ces unités nouvelles apparaissent, puis disparaissent avec l'augmentation du pourcentage d'échange.

La combinaison des variations relatives aux contributions a) et b) conduit à l'observation d'un maximum pour l'amplitude de A. Une explication qualitative analogue peut être avancée pour les variations d'amplitude du DEND "E" relatif à des unités de cations Na^+ corrélés avec des cations Cu^{2+} .

Il faut noter que l'augmentation même progressive du pourcentage d'échange, entraîne une diversification importante des types d'unités de relaxation possibles. L'attribution des DEND qui apparaissent dans ces conditions, reste donc très délicate. La difficulté est encore accrue si l'on considère que l'eau résiduelle peut amener une augmentation de fréquence critique du domaine II plus forte pour les échantillons plus échangés.

Ainsi, seules les courbes toujours décroissantes, relatives aux amplitudes des DEND de types B et C, traduisent la diminution vraie du nombre des unités de la zéolithe CuNaX ne contenant que des cations Na⁺ non corrélés avec des cations Cu²⁺. On peut donc estimer (cf. figure 21) que pour un échange voisin de 4 % en ions Cu²⁺, la zéolithe ne contient pratiquement plus d'unités de relaxation dont les cations Na⁺ ne sont pas corrélés avec au moins 1 cation Cu²⁺. En supposant une répartition des ions Cu²⁺ uniforme en volume dans la zéolithe, ce résultat indique qu'un ion Cu²⁺ exerce en moyenne son influence sur une distance "δ" de l'ordre de 8 Å, c'est-à-dire dans un voisinage sphérique de 2000 Å³ environ. Ainsi, la perturbation porte approximativement sur les 2 blocs élémentaires les plus proches de l'ion Cu²⁺ considéré. Cette estimation de "δ" correspond au fait qu'en moyenne 3,4 cations Cu²⁺ perturbent un ensemble de 8 blocs sodalites, c'est-à-dire, une cellule unité contenant alors 79,2 cations Na⁺.

VI-3-3- Homogénéité de la répartition spatiale des ions Cu²⁺ dans la zéolithe

La détermination approchée de la distance moyenne d'influence in situ "δ" d'un cation de substitution, repose en partie sur l'hypothèse d'une répartition moyenne uniforme des cations Cu²⁺ (non réduits dans nos conditions de préparation). Il convient donc d'étudier ce point de façon plus détaillée.

Lorsque les taux d'échange deviennent très faibles, les rayons X ne permettent plus la localisation des cations de substitution. Dans le cas de cations Cu²⁺, très sensibles à l'action du champ cristallin, une telle étude reste possible par R.P.E., mais la position de ces ions dans le réseau ne peut être précisée de façon catégorique sans l'apport de la spectroscopie optique^[27,28]. La R.P.E.^(*) peut néanmoins nous renseigner directement sur la proximité relative de ces ions Cu²⁺ et donc sur le degré d'homogénéité de leur répartition. Si les résultats de la littérature montrent une variation des caractéristiques des spectres R.P.E. en fonction des conditions expérimentales (pourcentage d'échange en ions Cu²⁺, conditions de dessiccation de la zéolithe, présence d'adsorbats, etc...), il n'en reste pas moins que les spectres relevés diffèrent radicalement selon qu'il s'agit :

- a) d'ions Cu²⁺ isolés^[29,30]
- b) de paires d'ions Cu²⁺^[31,32]
- c) d'ions regroupés dans une situation comparable à celle des échanges poussés où s'exercent de fortes interactions dipolaires et d'échange^[29].

La raie correspondante est alors située au voisinage de $g = 2.17$ ^[31,33] et se rétrécit avec l'augmentation de l'interaction d'échange pour atteindre une largeur inférieure à 150 G.

(*)

Pour les récents progrès en ESE (Electron Spin Echo Spectrometry), voir T. ICHIKAWA et L. KEVAN, J. Amer. chem. Soc., 1983, 105, 402

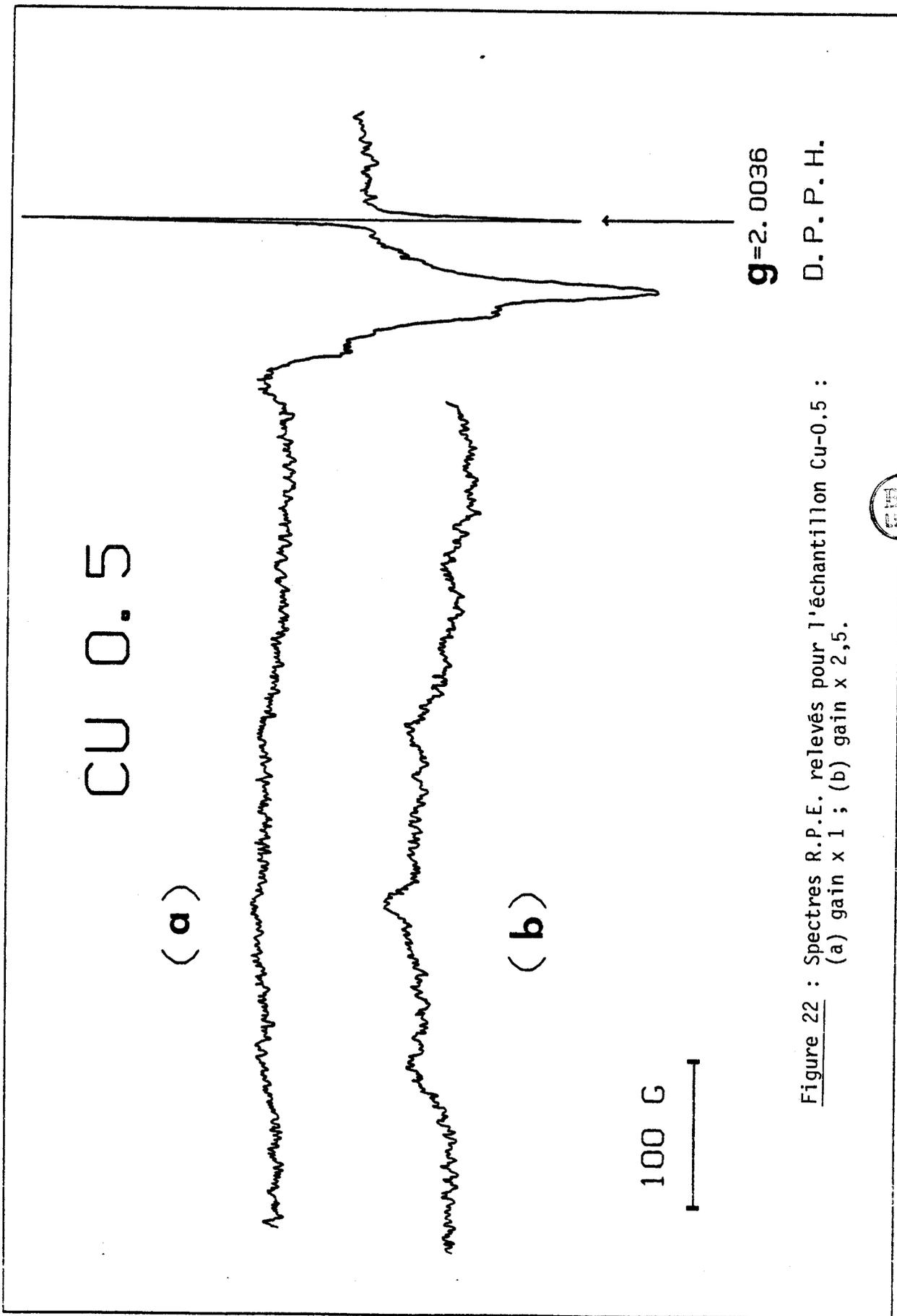
Dans ces conditions, l'analyse du spectre RPE d'un échantillon CuNaX faiblement échangé, permet de repérer la présence de regroupements partiels des ions Cu^{2+} , c'est-à-dire d'un défaut d'homogénéité de leur répartition spatiale. Mais cette analyse n'est intéressante pour nous que si elle porte sur la quasi-totalité des ions Cu^{2+} présents dans l'échantillon et non sur une petite minorité. Il faut donc que s'opère une levée de dégénérescence de KRAMERS^[34] pour le niveau énergétique de l'électron célibataire de chaque ion Cu^{2+} quelle que soit sa localisation dans la structure, faute de quoi il reste indétectable par R.P.E. Les données de la littérature (cf. 1ère partie, § II-2-2) semblent démontrer que la dégénérescence est toujours levée pour les zéolithes X et Y. Elles indiquent, en effet, que dans des conditions expérimentales très variées, c'est-à-dire pour diverses localisations possibles des ions Cu^{2+} , ceux-ci sont observables par R.P.E.

Une démonstration plus directe de ce fait passe par la comparaison sur chaque échantillon, du nombre N_A d'ions Cu^{2+} dosés par absorption atomique et du nombre N_p d'ions Cu^{2+} paramagnétiques mesurés à partir d'un étalon R.P.E. La réalisation d'un tel étalon dont le spectre possède la même forme que celle du spectre composite des échantillons de zéolithe CuNaX, est délicate. En pratique, la persistance d'une différence de forme dont les implications sont difficiles à prendre en compte, diminue fortement la sensibilité du procédé de comparaison de N_A et N_p . On doit donc se limiter à la vérification d'une loi de proportionnalité entre N_A et N_p , le nombre N_p étant alors, plus simplement, apprécié par la mesure de l'aire sous la courbe d'absorption du signal R.P.E. dont on enregistre la dérivée en absence de phénomènes de saturation. Dans ces conditions, la comparaison des valeurs de N_p obtenues pour 2 échantillons différents, implique qu'ils présentent des spectres R.P.E. de formes identiques. De plus, il est nécessaire de disposer pour chaque enregistrement R.P.E. d'une même quantité de zéolithe dans la zone efficace du porte-échantillon. C'est le cas des échantillons CU-0.5 et CU-4 dont les spectres R.P.E. sont présentés sur les figures 22 et 23. On observe que pour ces pourcentages d'échange très faibles, il existe une similitude de forme des spectres R.P.E. et une variation de N_p telle que :

$$\frac{(N_p)_{\text{CU-4}}}{(N_p)_{\text{CU-0.5}}} \neq \frac{(N_A)_{\text{CU-4}}}{(N_A)_{\text{CU-0.5}}} \neq 8$$

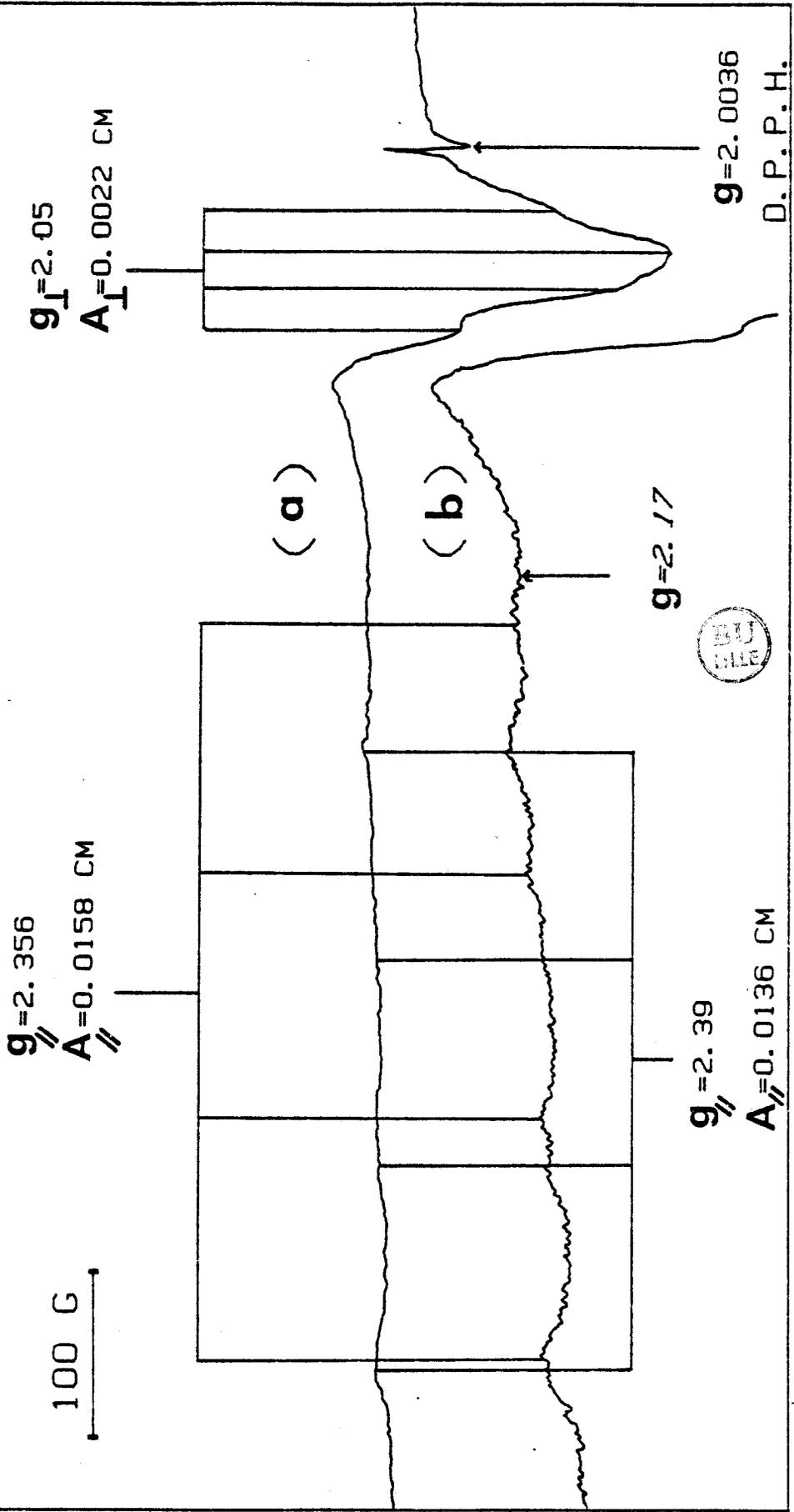
Ce résultat indique donc de façon complémentaire à ceux de la littérature, que jusqu'à 4 % d'échange au moins (valeur du pourcentage d'échange correspondant à la détermination de δ), les ions Cu^{2+} introduits contribuent au signal R.P.E.

Les figures 22 à 25 montrent 4 exemples typiques de spectres R.P.E. relevés à 298°K avec les échantillons CU-0.5, CU-4, CU-5 et CU-7. Les enregistrements sont effectués sur un spectromètre de laboratoire de sensibilité ultime $\sim 2.10^{12}$ ΔH spins fonctionnant en bande X^[35,36]. La présence d'un marqueur de D.P.P.H. ($g = 2.0036$) permet de repérer la position en champ des différentes



CU 4

Figure 23 : Spectres RPE relevés pour l'échantillon Cu-4 :
(a) gain x 1 ; (b) gain x 2,5.



D. P. P. H.

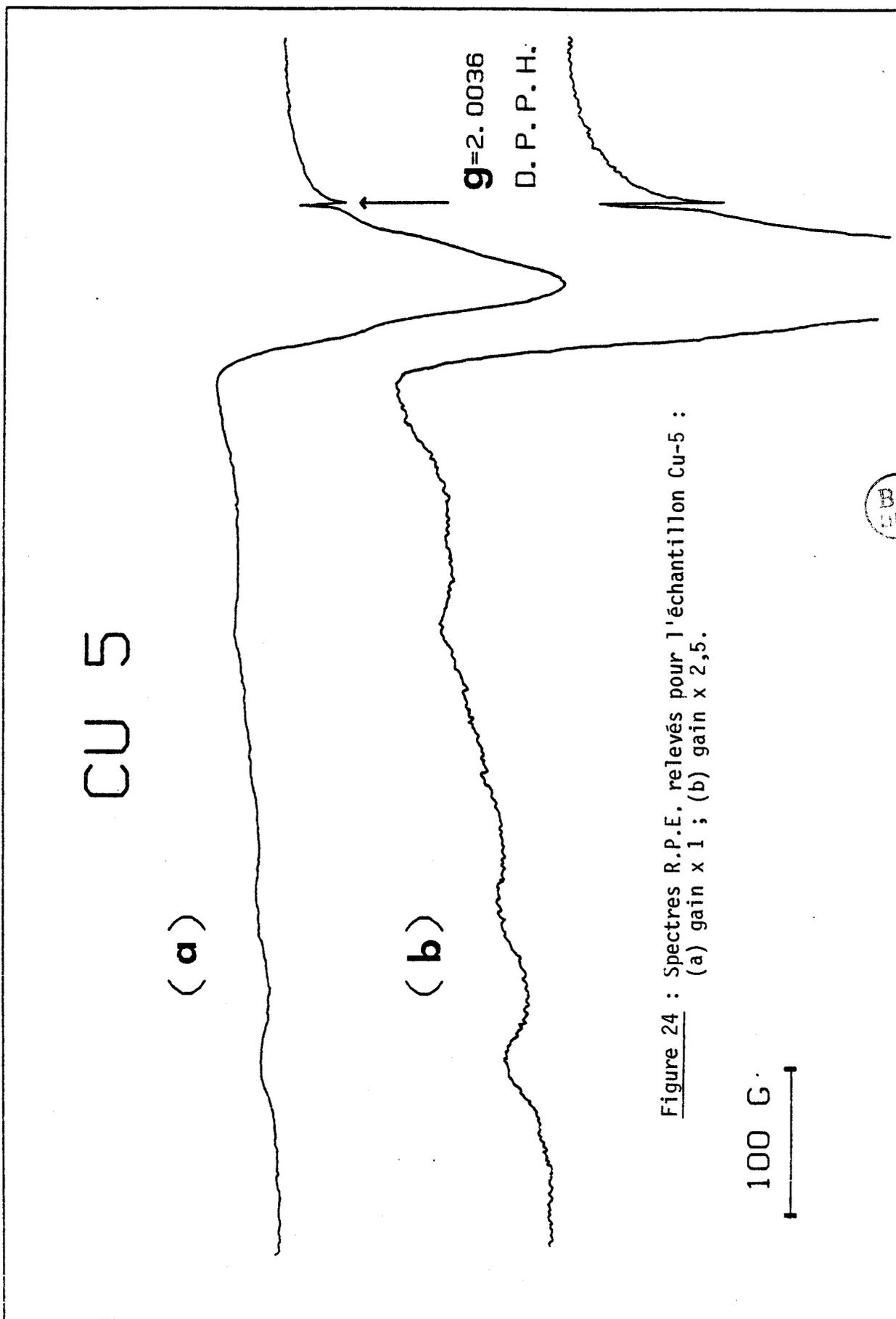


Figure 24 : Spectres R.P.E. relevés pour l'échantillon Cu-5 :
(a) gain x 1 ; (b) gain x 2,5.

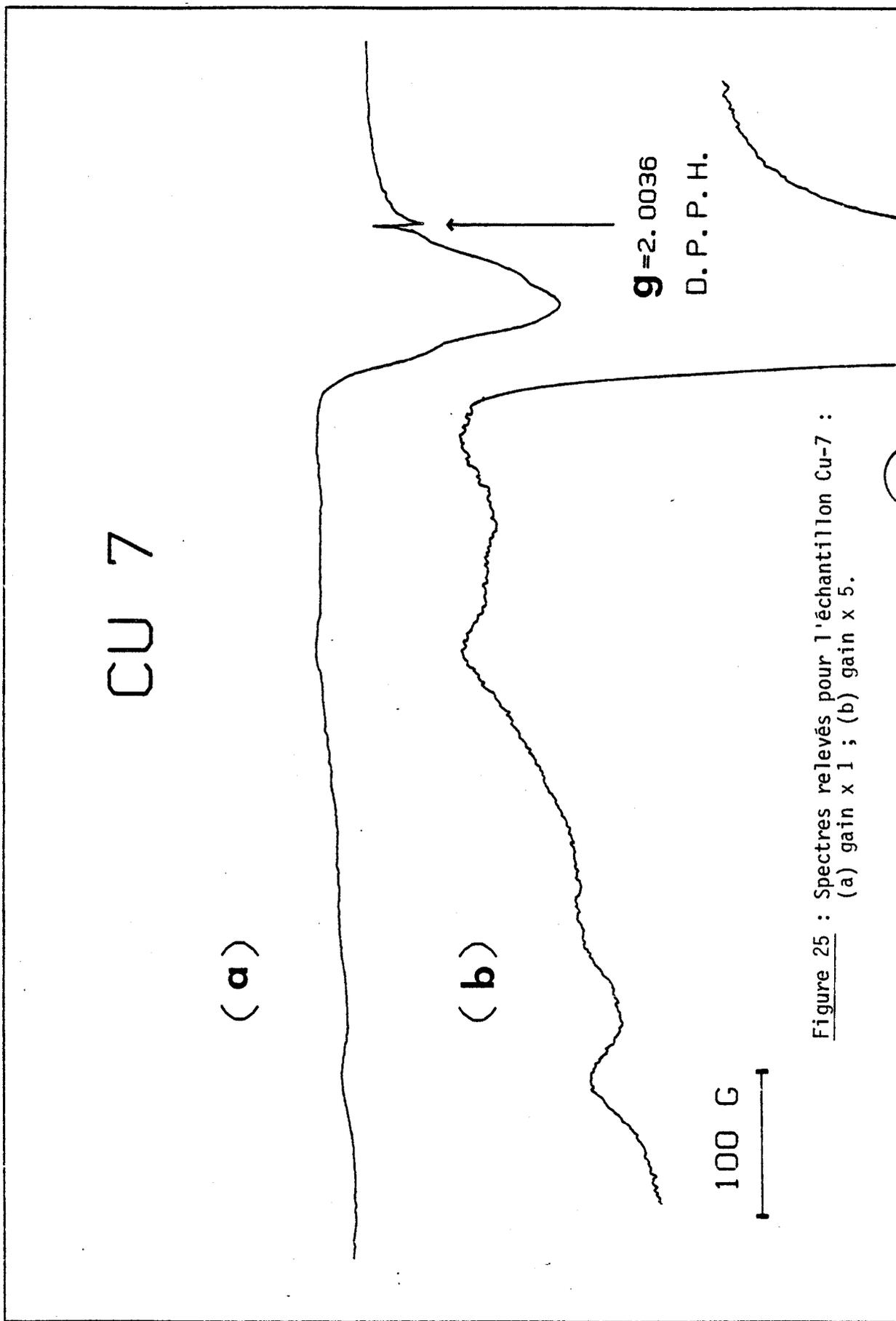


Figure 25 : Spectres relevés pour l'échantillon Cu-7 :
(a) gain x 1 ; (b) gain x 5.



raies. Il apparaît que ces spectres présentent des caractéristiques très voisines de celles relevées par I.R. LEITH et H.F. LEACH^[30] (cf. 1ère partie, § II-2-2) dans des conditions expérimentales comparables. C'est ainsi que nous observons en particulier pour Cu-4, 2 groupes de 4 raies caractérisées par :

$$\begin{array}{ll} g_{\parallel} = 2.56 & \text{et} \quad A_{\parallel} = 0.0158 \text{ cm}^{-1} \\ g_{\parallel} = 2.39 & \text{et} \quad A_{\parallel} = 0.0136 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

(L'espacement ΔH en champ entre les raies traduit l'existence d'une structure hyperfine : $A_{\parallel} = \Delta H \beta g_{\parallel}$ où $\beta = 0.92731 \cdot 10^{-20}$ erg/gauss est le magnéton de BOHR. Par ailleurs, on a : $1 \text{ cm}^{-1} = 1.9862 \cdot 10^{-16}$ erg).

On observe également 1 groupe de 4 raies mal résolues, caractérisées par :

$$g_{\perp} = 2.05 \quad \text{et} \quad A_{\perp} = 0.0022 \text{ cm}^{-1} \quad (A_{\perp} = \Delta H \beta g_{\perp})$$

Cet ensemble de raies est typique d'ions Cu^{2+} isolés situés dans des environnements magnétiques différents (2 sortes au moins).

Par contre, les spectres ne montrent pas de raie au voisinage de $g = 2.17$, qui soit caractéristique de paires d'ions ou d'ions regroupés entre lesquels se produit une interaction d'échange ou dipolaire forte. De telles raies, larges seulement de 100 à 200 G, devraient être facilement repérables dans cette partie du spectre (même si elles correspondent à moins de 10 % des ions Cu^{2+}), ce qui permet d'en déduire avec une bonne certitude que la proportion d'ions regroupés par paires est extrêmement faible, du moins dans nos conditions expérimentales.

En conclusion, les mesures R.P.E. indiquent qu'il n'existe pas de zones à concentration élevée en ions Cu^{2+} , c'est-à-dire que dans la structure les ions ne se répartissent pas par petits groupes de quelques unités, à l'intérieur desquels peut s'exercer une interaction d'échange. Les résultats R.P.E. excluent même l'existence de paires d'ions Cu^{2+} . Ainsi, dans leur très grande majorité, les ions Cu^{2+} apparaissent comme isolés ce qui correspond à une répartition moyenne d'équilibre relativement uniforme dans la zéolithe.

Les résultats de la relaxation diélectrique sont conformes au schéma R.P.E. précédent. En effet, la forte influence des ions Cu^{2+} sur les spectres diélectriques, enregistrée pour des pourcentages d'échanges très faibles, ne s'explique que par leur bonne dispersion dans la structure. Dans l'hypothèse contraire d'une hétérogénéité prononcée, le regroupement partiel des ions Cu^{2+} aurait pour conséquence de faire apparaître :

i) de larges zones ne contenant que des cations Na^+ non perturbés par la présence d'ions Cu^{2+} ,

ii) des zones très minoritaires (vraisemblablement indétectables pour cette raison par relaxation diélectrique) contenant au contraire des ions Cu^{2+} et des cations Na^+ fortement perturbés par ceux-ci.

Même par décomposition en DEND du domaine II, on ne trouve plus la trace significative de l'existence d'unités de relaxation ne contenant que des Na^+ non perturbés, dans des échantillons CuNaX dont le pourcentage d'échange dépasse 4 %. Cette faible valeur n'est pas compatible avec la situation d'hétérogénéité hypothétique envisagée.

Dans ces conditions, nous pouvons considérer comme très réaliste l'hypothèse d'une répartition uniforme des cations Cu^{2+} , en particulier dans l'échantillon Cu-4 qui sert à mesurer δ . On peut remarquer que si tous les ions Cu^{2+} étaient groupés par paires, ce qui constitue un cas extrême dont l'existence paraît démentie par les mesures de R.P.E., on fausserait seulement d'un facteur $2^{1/3}$ la détermination de la distance moyenne de corrélation " δ " estimée à 8 Å environ. Cette valeur est à rapprocher de celle que l'on peut déduire des résultats donnés par K. OGAWA et coll.^[37] à propos d'une zéolithe A.

Observons que la détermination de " δ " ne fait pas appel à un modèle donné de relaxation, ni à une attribution précise des différents DEND observés. Par ailleurs, cette valeur expérimentale concerne l'aspect fluctuant des interactions subies par les cations. Elle est donc complémentaire des résultats théoriques de la littérature obtenus à partir de modèles qui traitent au contraire les aspects statiques de ces interactions (voir par exemple les calculs de K. OGAWA et coll.^[37] à propos des zéolithes A ou de E. DEMPSEY^[46] dans les zéolithes de type faujasite.

VII - INFLUENCE DE LA NATURE DES CATIONS DE SUBSTITUTION SUR LA MESURE DE δ

Une étude diélectrique préliminaire sur des zéolithes NaX partiellement échangées avec divers cations divalents, a montré que des différences sensibles existent entre les spectres obtenus, traduisant la spécificité des cations minoritaires. Un exemple caractéristique de ce fait est donné figure 26.

On peut donc se demander si les caractéristiques particulières du cation de substitution interviennent pour la détermination de la distance moyenne de corrélation δ . Pour étudier ce point, nous avons comparé aux résultats précédents sur CuNaX , ceux obtenus sur des zéolithes faiblement échangées, d'une part avec différents cations divalents (Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) et d'autre part avec un cation trivalent (Ce^{3+}).

VII-1- ETUDE AVEC DES CATIONS DIVALENTS

Les conditions de préparation (échange, puis dessiccation) des différents échantillons : CaNaX, NiNaX et ZnNaX , sont tout à fait analogues à celles adoptées pour CuNaX (cf. § VI-1).

A partir des courbes de la figure 21, nous avons choisi les pourcentages test de 2 % et 5 % pour effectuer la comparaison des différents spectres diélectriques relevés et de leurs décompositions. Nous présentons sur les figures 27, 28 et 29 les diagrammes de Cole et Cole relatifs aux échantillons Ca-2, Ni-1.6 et Zn2 mesurés à 298 K ainsi que les résultats des décompositions en DEND effectuées.

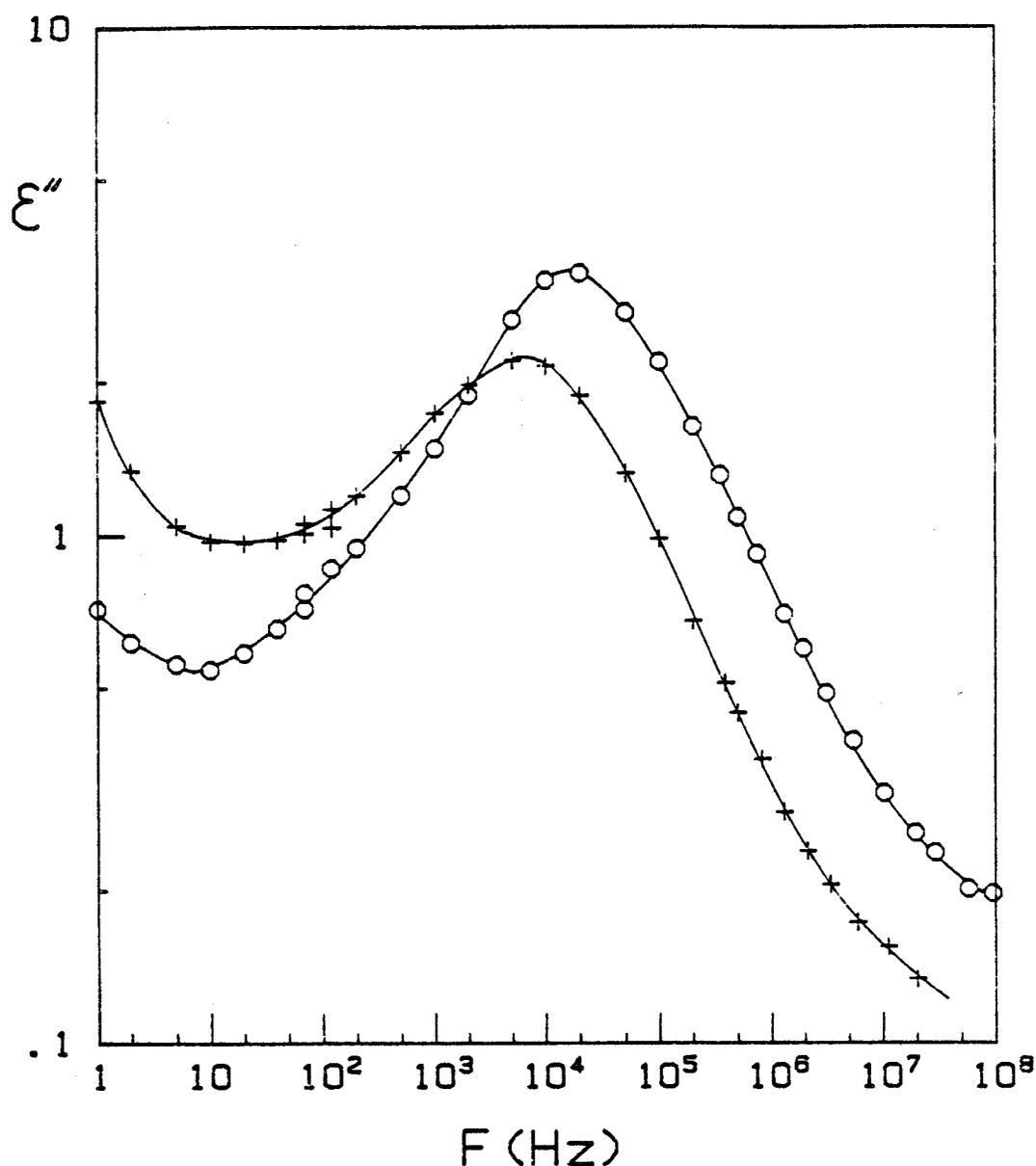


Figure 26 : Partie imaginaire ϵ'' de la permittivité complexe en fonction de la fréquence : (O) Ca-12 ; (+) Ni-14,5.

CA 2

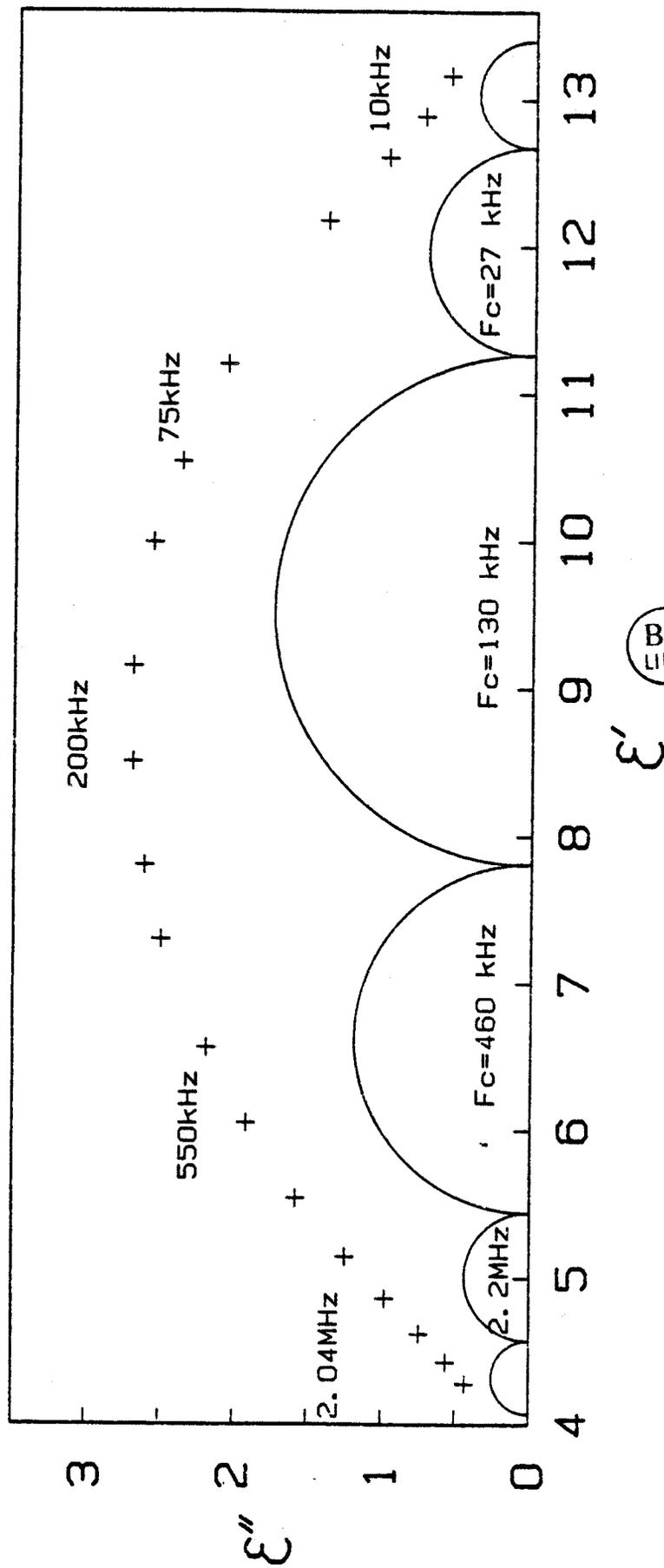


Figure 27 : Diagramme de Cole et Cole relevé pour l'échantillon Ca-2 ((+) pts expérimentaux) et décomposition en DEND correspondante.

NI 1.6

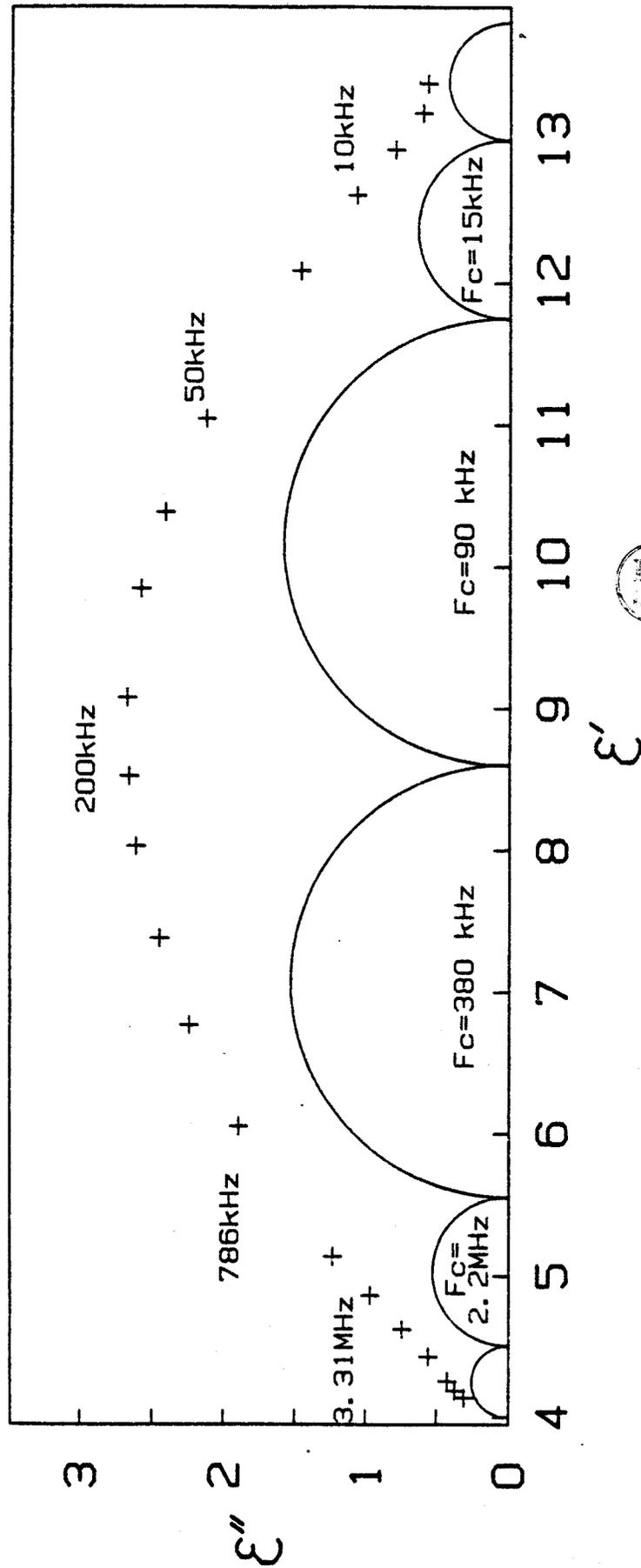


Figure 28 : Diagramme de Cole et Cole relevé pour l'échantillon Ni-1.6
 ((+) pts expérimentaux) et décomposition en DEND correspondante.

ZN 2

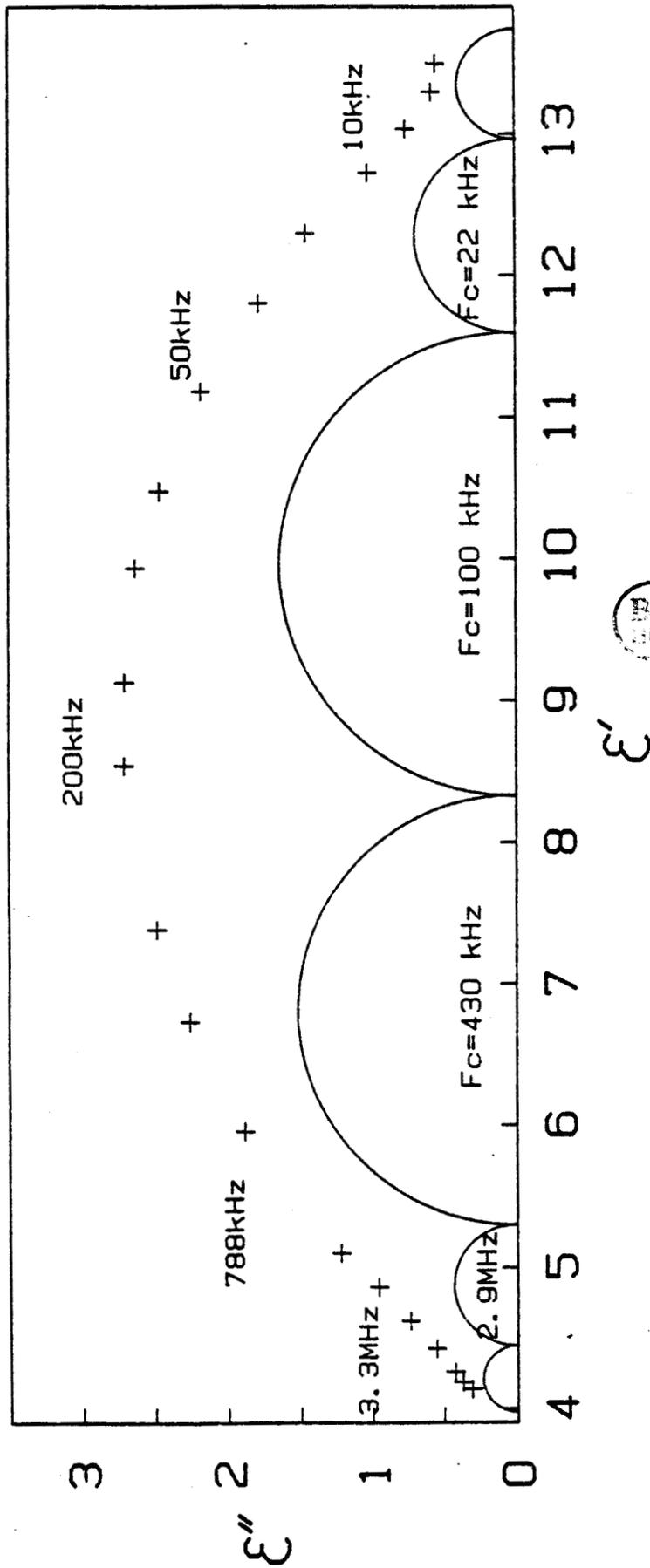


Figure 29 : Diagramme de Cole et Cole pour l'échantillon Zn-2
 (+) pts expérimentaux et décomposition en DEND correspondante.

Les fréquences critiques des différents DEND obtenus sont reportées dans le Tableau V. Ce tableau montre l'existence de 4 DEND principaux notés A, B, C, E qui sont en correspondance directe avec ceux déjà obtenus pour l'échantillon Cu-2.

Echantillons	Fréquence critique des D.E.N.D.					
		C	B	A	E	
	MHz	MHz	KHz	KHz	KHz	KHz
Cu-2	52.6	4.2	514	108	20.3	1.69
Ca-2	14.5	2.18	461	129	27	2.9
Ni-1.6	22.6	2.2	384	90.1	15.4	1.07
Zn-2	27.5	2.9	430	102	21.9	1.58

Tableau V : Fréquences critiques des différents DEND pour les échantillons échangés à 2 %

On peut relever les amplitudes correspondantes des 4 DEND principaux (cf. Tableau VI) pour les comparer entre elles.

Echantillons	Amplitudes des D.E.N.D.			
	C	B	A	E
Cu-2	0.72	2.42	3.68	1.54
Ca-2	0.87	2.37	3.46	1.41
Ni-1.6	1.05	3.05	3.15	1.26
Zn-2	0.86	3.03	3.27	1.37

Tableau VI : Amplitudes des DEND principaux pour les échantillons échangés à 2 %.

Compte tenu des causes d'incertitudes déjà invoquées, capables d'entraîner des erreurs de l'ordre de 20 % sur les amplitudes des DEND, les résultats ci-dessus sont très comparables. Les points correspondants se placent de façon semblable sur les courbes de la figure 21 ne faisant pas apparaître, pour ce pourcentage d'échange, de différence majeure selon les différents types de cations minoritaires utilisés, en particulier pour les amplitudes des domaines B et C relatifs aux unités de relaxation des cations Na^+ non perturbés.

NI 5.1

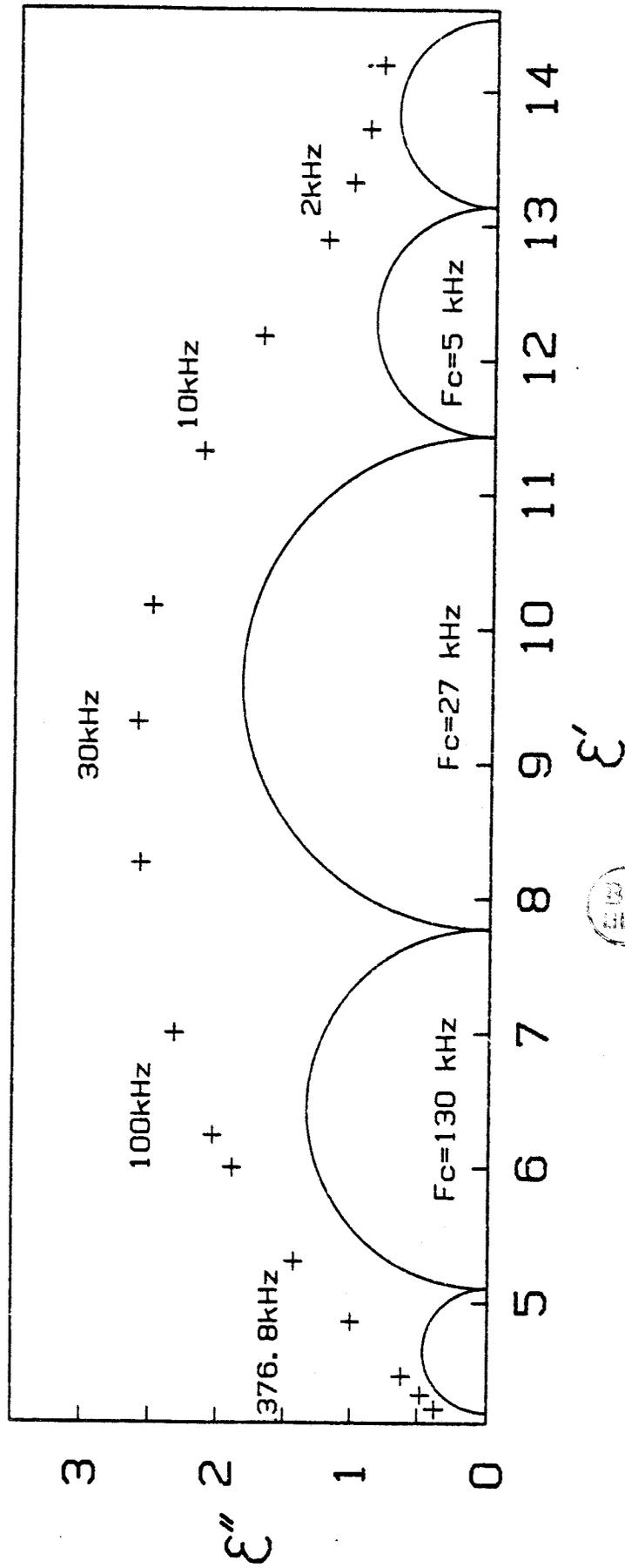


Figure 30 : Diagramme de Cole et Cole pour l'échantillon Ni-5.1
 (+) pts expérimentaux) et décomposition en DEND correspondante.

ZN 5.4

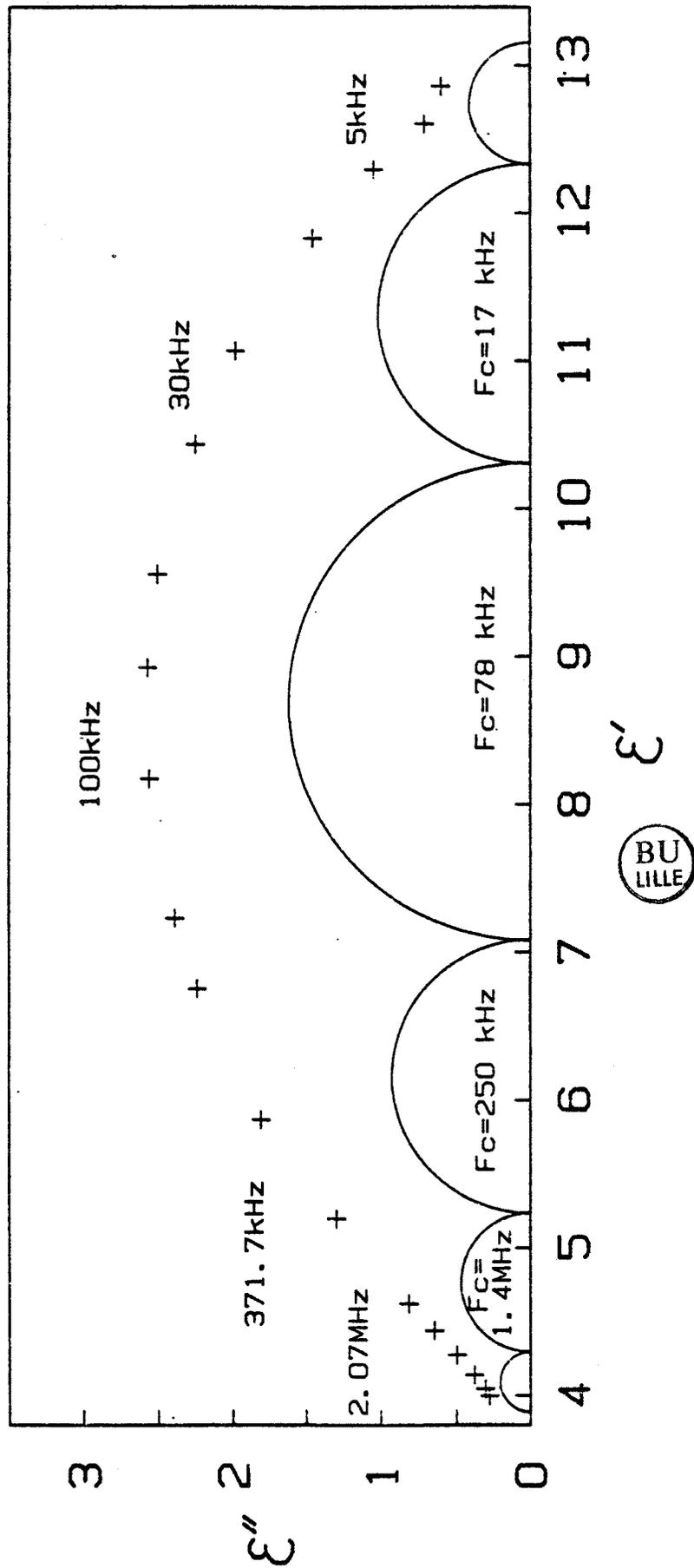


Figure 31 : Diagramme de Cole et Cole pour l'échantillon Zn-5.4 (+) pts expérimentaux) et décomposition en DEND correspondante.

Un travail analogue a été repris pour un pourcentage d'échange voisin de 5 % en cations Ni^{2+} et Zn^{2+} .

Les diagrammes de Cole et Cole sont donnés sur les figures 30 et 31.

Le Tableau VII regroupe les valeurs des fréquences critiques des différents DEND et les amplitudes significatives des 3 DEND principaux : A, E, D sont données dans le Tableau VIII ci-dessous.

Echantillons	Fréquences critiques des D.E.N.D.					
			A	E	D	
	MHz	MHz	kHz	kHz	kHz	Hz
Cu-4.8		0.6	82	17.4	3.15	327
Ni-5.1		1.25	133	26.6	4.62	402
Zn-5.4		1.23	143	31.1	4.38	

Tableau VII : Fréquences critiques des différents D.E.N.D. pour les échantillons échangés à 5 %

On remarque la disparition des domaines de types B et C pour les 3 échantillons étudiés. Ce résultat et ceux du Tableau VI montre que la décroissance de l'amplitude de ces domaines, à partir de laquelle s'effectue la détermination de δ , a lieu de façon très similaire, quelle que soit la nature des cations de substitution utilisés.

Echantillons	Amplitude des D.E.N.D.		
	A	E	D
Cu-4.8	2.57	4.08	1.62
Ni-5.1	2.67	3.66	1.71
Zn-5.4	3.56	2.82	0.96

Tableau VIII : Amplitudes des DEND principaux pour les échantillons échangés à 5 %.

On note par contre (cf. Tableau VIII) que l'évolution de l'amplitude pour les domaines A, E, D diffère selon le type de cation échangé. La comparaison avec le Tableau VI montre que cette différence n'apparaît qu'au delà d'un certain pourcentage d'échange. Ce résultat traduit simplement le fait que la perturbation des cations Na^+ s'effectue de façon différente selon la nature des cations de substitution introduits dans la structure.

VII-2- ETUDE AVEC DES CATIONS TRIVALENTS Ce³⁺

La figure 32 montre le diagramme de Cole et Cole d'un échantillon Ce-4,4 (zéolithe NaX échangée à 4,4 % en ions Ce³⁺ et soumise au traitement standard). La décomposition en DEND correspondante donne les résultats repris dans le tableau IX.

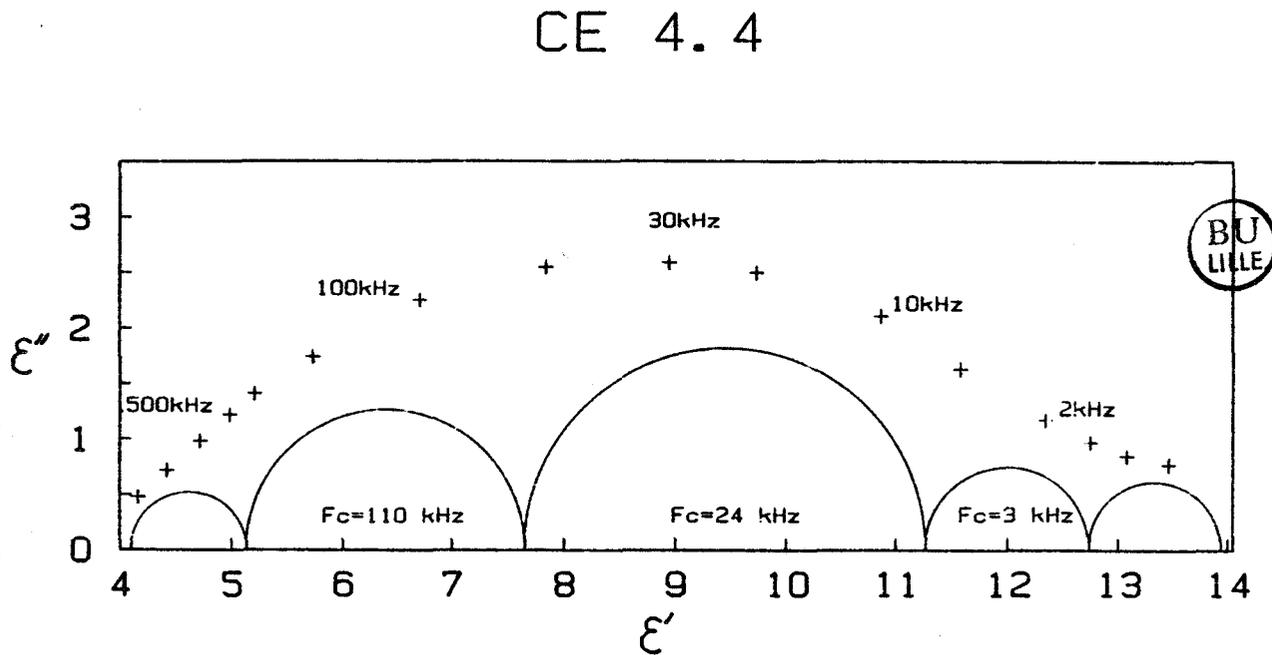


Figure 32 : Diagramme de Cole et Cole pour l'échantillon Ce 4,4 (+) pts expérimentaux) et décomposition en DEND correspondante.

Caractéristiques des D.E.N.D.					
Fréquences critiques	kHz	A kHz	E kHz	D kHz	Hz
	812	110.9	23.6	3.37	304
Amplitudes	1.04	2.52	3.62	1.47	1.2

Tableau IX : Caractéristiques des DEND pour l'échantillon Ce-4,4

On remarque que les caractéristiques des DEND sont tout à fait comparables à celles de l'échantillon Ni-5.1 qui correspond à peu près au même pourcentage d'échange en ions Na^+ de la zéolithe NaX. Ce résultat typique montre qu'aux faibles pourcentages d'échange en ions Na^+ , la spécificité des cations de substitution intervient peu. Elle commence à être sensible pour des pourcentages d'échange supérieurs à 10 % environ. Cette propriété permet de penser que la détermination de la distance moyenne de corrélation " δ " pour les mouvements de cations ne dépend pas de la nature du cation utilisé pour faire la mesure.

La valeur mesurée pour δ est une valeur moyenne compte tenu de l'hétérogénéité de la structure, en particulier celle relative au rapport Si/Al. Une étude systématique des variations de δ en fonction du rapport Si/Al moyen, c'est-à-dire en fonction de la charge moyenne du réseau n'est pas faite ici. Cependant, les mesures diélectriques sur des zéolithes Y (Si/Al = 2.5) montrent que les variations éventuelles de δ n'entraînent pas une disparition des corrélations pour les mouvements des différents cations.

VIII - INFLUENCE DE L'HYDRATATION DE LA STRUCTURE SUR LA DISTRIBUTION DU DOMAINE II

On peut aussi tenter de réduire la valeur de δ en introduisant un effet d'écran supplémentaire entre les cations par hydratation de la structure.

Nous avons déjà indiqué (cf. 2^{ème} partie, § III-2) que la distribution du domaine II d'une zéolithe NaX reste pratiquement inchangée lors d'une réhydratation alors que la fréquence critique de ce domaine varie dans des proportions très importantes. Ce résultat, montré en particulier sur la figure 33, a été obtenu par d'autres auteurs^[2,21] sur différents lots de zéolithes X pour des pourcentages d'hydratation allant jusqu'à la saturation de la structure. On obtient des conclusions analogues avec une zéolithe RbNaX (cf. figure 33), pour laquelle l'hydratation ne fait apparaître aucune déformation du domaine II qui pourrait indiquer l'amorce d'une diminution de l'effet de corrélation. Au contraire, il semble que de façon générale, l'hydratation d'une zéolithe X entraîne plutôt une diminution légère de la distribution du domaine II.

Ainsi, le résultat de l'hydratation de la structure est analogue à celui qu'apporte un effet d'écran partiel pour les cations, comme tendent à le montrer l'augmentation de la fréquence critique du domaine II et la diminution de l'énergie d'activation E_A . En contrepartie, cependant, l'hydratation agit peu sur le mécanisme de corrélation lui-même et ne diminue pas " δ " de façon critique.

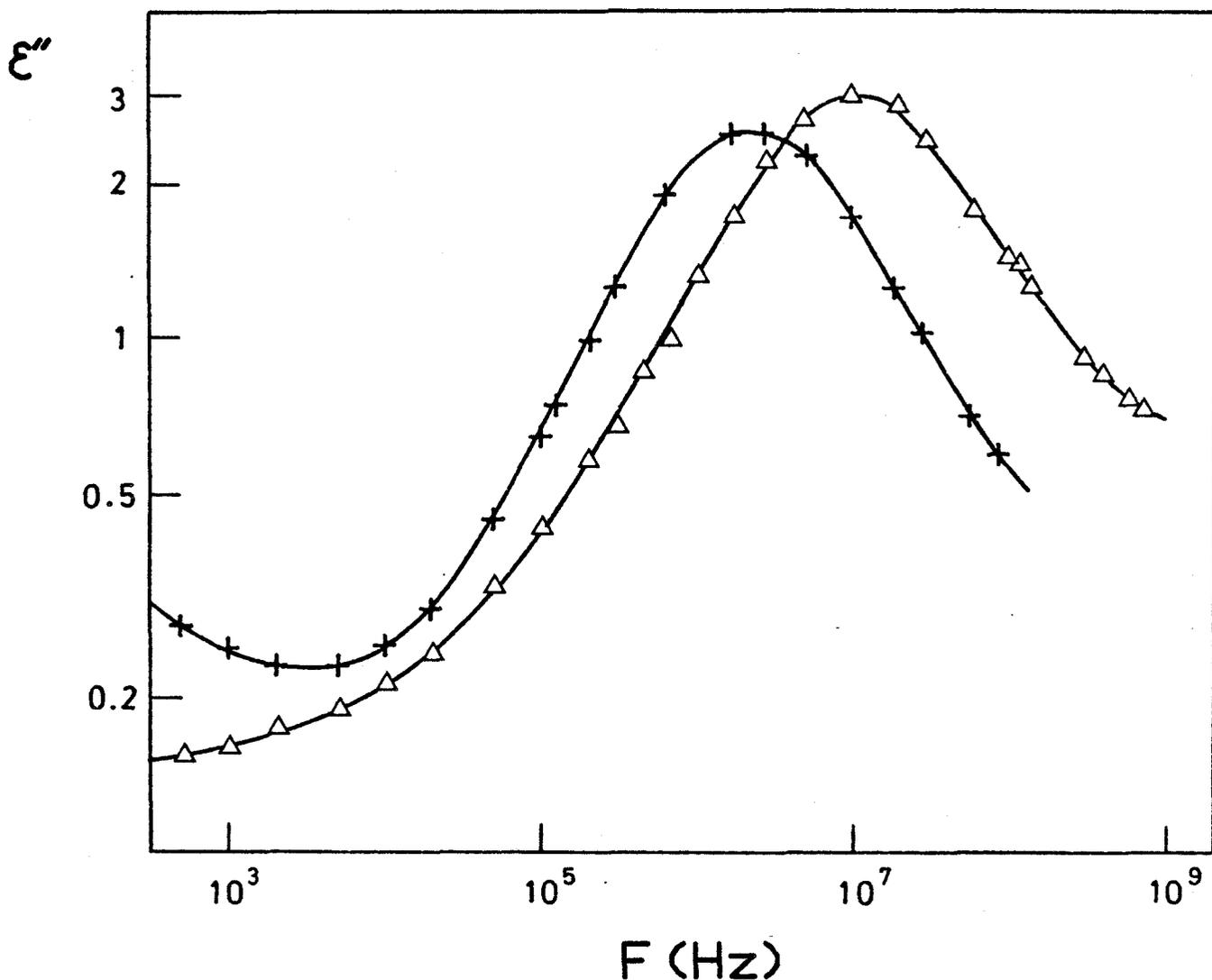


Figure 33 : Partie imaginaire ϵ'' de la permittivité complexe en fonction de la fréquence pour des échantillons réhydratés à 9,5 H₂O/supercage : (+) NaX ; (Δ) Rb 56 A'.

IX - ETUDE DES MOUVEMENTS DE CATIONS EN INFRAROUGE LOINTAIN (I.R.L.)

Pour obtenir des informations supplémentaires sur l'effet de corrélation précédent, nous avons effectué des mesures en I.R.L. de façon à déterminer si une telle corrélation se manifeste aussi à propos des mouvements de vibration des cations dans leurs sites.

Peu de résultats en IRL ont été publiés^[38,39] sur les zéolithes NaX échangées au rubidium. Les auteurs observent l'existence de plusieurs bandes d'absorption dans la gamme 20 - 200 cm⁻¹. Certaines bandes sont attribuées à des modes de vibrations de la structure^[40] et d'autres aux vibrations des différents cations dans leurs sites. De plus, les auteurs ont cherché dans ce dernier cas, à attribuer les raies aux différents cations dans les différents types de sites, sans toutefois parvenir jusqu'à présent à un consensus, comme le montre le Tableau X.

Sites	Na ⁺			Rb ⁺		Na ⁺ résiduels		
S _I		160	88	156			182	83
S _{I'}	188	190	155	110		108	204	
S _{II}			188	189				
S _{III}	66	67	66	67	40	48		
Références	[38]	[39]	[41]	[42]	[38]	[39]	[39]	[41]

Tableau X : Attributions des bandes IRL (fréquences en cm⁻¹) de la littérature pour les zéolithes NaX et RbNaX

Indépendamment de ces divergences, les attributions proposées reposent toutes sur la reconnaissance implicite d'un découplage des vibrations des différents cations dans leurs sites. Ce point essentiel trouve une justification expérimentale à partir des travaux de I.A. BRODSKII et coll.^[38]. En effet, ces auteurs ont établi de façon empirique pour toute une série de cations monovalents dans des zéolithes totalement échangées, une loi de proportionnalité entre la fréquence d'une raie particulière des spectres observés et la grandeur $m^{-1/2}$ où m est la masse des cations en question. Cette raie (attribuée par l'auteur à des cations en sites S_{III}) se trouve située à 66 cm⁻¹ pour des cations Na⁺ et à 40 cm⁻¹ pour des cations Rb⁺. Par la suite, ces raies seront appelées respectivement : N₁ et R₁. Leur position est indiquée sur la figure 34. La loi précédente, valable en première approximation démontre que :

- d'une part, la raie (N₁ ou R₁) est attribuable aux vibrations de cations de la structure,
- d'autre part, de tels mouvements de vibrations des cations ne sont pas corrélés à ceux du réseau de la zéolithe.

Par contre, il faut remarquer que cette seule loi en $m^{-1/2}$ ne suffit pas pour permettre l'attribution de la raie (N₁ ou R₁) à un mode individuel de vibration des cations concernés. En effet, si l'on suppose l'existence d'un couplage entre ces cations par l'intermédiaire des répulsions qu'ils exercent entre eux, on aboutit à la même relation : fréquence-masse^[43] que dans le cas où le couplage est censé ne pas exister. Cependant les résultats obtenus par diffraction de rayons X montrent, de façon très générale, l'existence de sites pour les cations des zéolithes X. On peut en conclure que les interactions cations-sites sont,

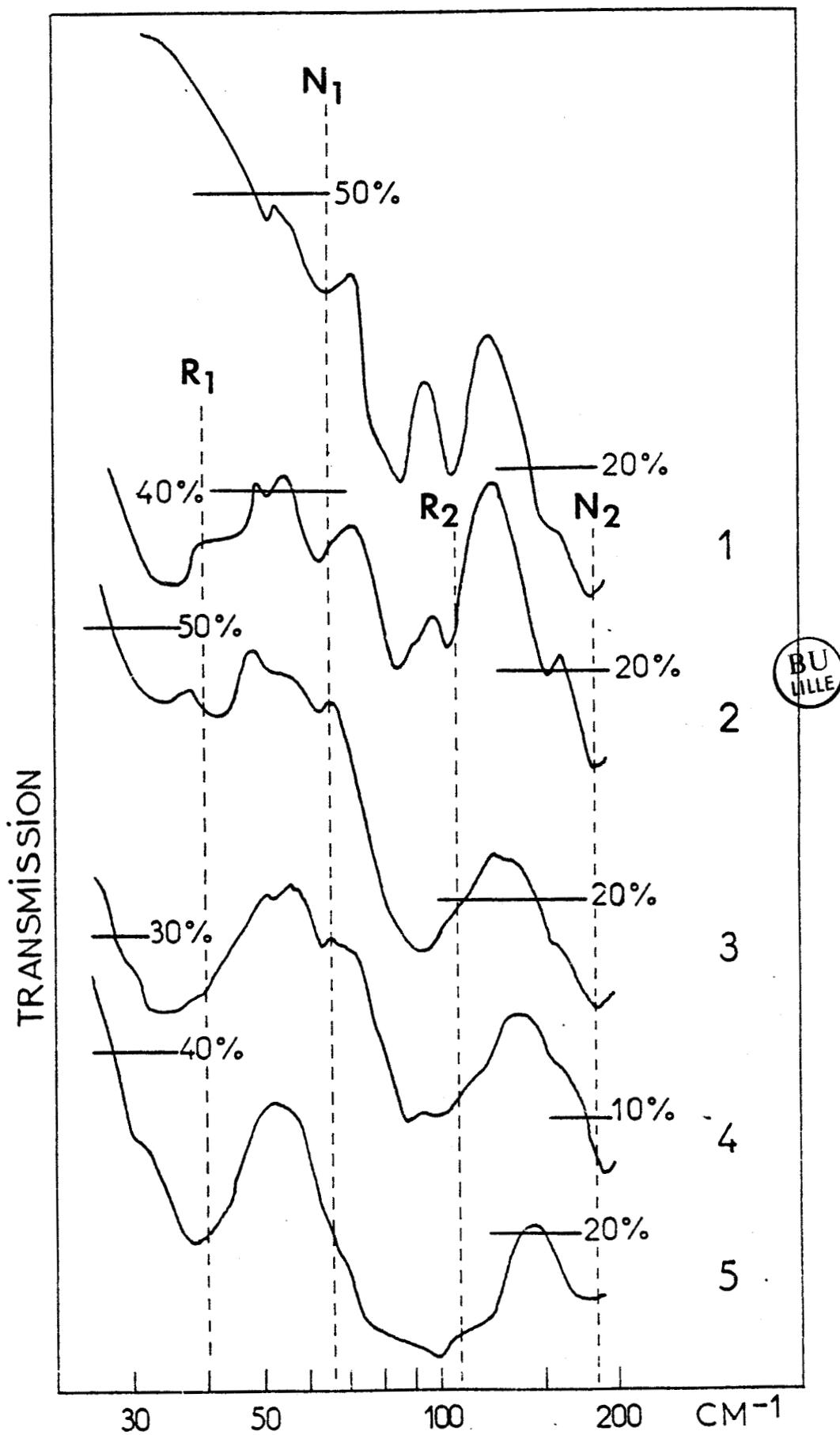


Figure 34 : Transmission de l'échantillon en fonction de la fréquence (cm^{-1}) :
(1) NaX ; (2) Rb 22 A' ; (3) Rb 38 A' ; (4) Rb 56 A' ; (5) Rb 69 B.

en moyenne, plus importantes que les répulsions cations-cations. Dans ces conditions, l'absence de corrélation entre les vibrations des cations et celles du réseau, conduit à admettre que la raie observée par I.A. BRODSKII et coll. correspond bien à un mode individuel de vibration de certaines cations dans certains sites.

L'analyse précédente peut être refaite pour d'autres raies du spectre d'une zéolithe échangée par des cations monovalents. Ainsi, W.M. BUTLER et coll.^[39] ont pu reprendre à propos d'une raie qu'ils attribuent aux cations en sites S_{II} , une étude analogue à celle de I.A. BRODSKII et coll. W.M. BUTLER indique que cette raie se place à 186 cm^{-1} pour des cations Na^+ et à 108 cm^{-1} pour des cations Rb^+ . Ces 2 raies (cf. figure 34) seront désignées par N_2 et R_2 . On voit donc en définitive que l'attribution d'une raie, aux vibrations individuelles de cations donnés dans des sites donnés est justifiée, même si la question du type de sites concernés peut par ailleurs soulever des discussions.

Nous avons effectué en collaboration avec J.C. CARRU des mesures en I.R.L. sur différents échantillons de zéolithes $\text{RbNaX}^{[44]}$. Les spectres sont relevés à 298°K dans la bande $20\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ à l'aide d'un spectromètre CAMECA de type SB 36. Dans cette bande, la résolution de l'appareil est meilleure que 5 cm^{-1} . L'échantillon, identique à celui utilisé pour les mesures diélectriques, est placé dans une cellule étanche et plane, limitée par deux fenêtres en quartz de 1 mm d'épaisseur. Il est possible de faire varier l'absorption de l'échantillon en utilisant différentes cales d'épaisseur (allant de 0.12 à 3 mm) ou en modifiant le rapport des quantités d'huile et de zéolithe.

Nous donnons sur la figure 34 les spectres des échantillons NaX et Rb-69B . Ils présentent les bandes de vibration déjà signalées dans la littérature (cf. Tableau X). Nous donnons également sur cette même figure des spectres enregistrés pour des zéolithes RbNaX échangées par des cations Rb^+ aux pourcentages intermédiaires de 22 %, 38 % et 56 %. Avec l'augmentation du pourcentage d'échange, on remarque pour ces spectres les caractéristiques particulières suivantes :

- i) une diminution progressive de l'amplitude des raies situées à 66 cm^{-1} et 186 cm^{-1}
- ii) une augmentation progressive de l'absorption et une déformation des bandes de vibrations dans les gammes $30\text{-}45 \text{ cm}^{-1}$ et $85\text{-}110 \text{ cm}^{-1}$.
- iii) l'existence simultanée des 4 types de raies précédents sur les spectres correspondants aux pourcentages d'échanges intermédiaires en Rb^+ .

A partir des indications de la littérature, on voit qu'il est possible d'identifier les raies à 66 cm^{-1} et 186 cm^{-1} avec les raies N_1 et N_2 précédentes. Par ailleurs, les modifications pour les deux bandes de vibrations signalées en ii) sont tout à fait compatibles avec l'apparition progressive de raies R_1 et R_2 en correspondance respective avec N_1 et N_2 . Le caractère composite des 2 bandes de vibrations peut s'expliquer par la présence de raies de vibrations du réseau^[38] et de cations Na^+ résiduels^[41,42].

Ainsi, les mouvements de vibrations de cations observables en I.R.L. sur nos échantillons se font essentiellement selon des modes individuels. L'absence de corrélations pour ces mouvements indique que le rôle des répulsions électrostatiques est secondaire.

Dans le cas de la relaxation diélectrique, les mouvements de sauts des cations sont au contraire fortement corrélés. On peut donc penser que pour ce type de mouvements, les répulsions cation-cation sont plus déterminantes. Les résultats diélectriques concernant les échantillons hydratés (cf. § VIII) paraissent pourtant en contraction avec cette supposition.

Si les interactions sont effectivement bien à l'origine de la corrélation observée, leur rôle n'est cependant pas clairement élucidé par ces premières conclusions. Il est donc nécessaire de développer une analyse plus détaillée, susceptible d'expliquer et de concilier ces résultats expérimentaux. Une telle analyse fait l'objet de la 3^e partie de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE DE LA DEUXIEME PARTIE

- [1] A. CHAPOTON, Thèse, Lille, 1973
- [2] G. RAVALITERA, Thèse 3ème cycle, Lille, 1975
- [3] A. LEBRUN, Thèse, Lille, 1954
- [4] A. LEBRUN, Contrat D.G.R.S.T., Rapport 62 F.R. 107, Lille, 1964
- [5] M.D. BENADDA, J.C. CARRU et C. DRUON, J. Phys. E. : Sci-Instrum.,
1982, 15, 132
- [6] J.C. CARRU, Thèse 3è cycle, Lille, 1976
- [7] M. CHOQUET, Thèse 3è cycle, Lille, 1973
- [8] J.C. CARRU, L. GENGEMBRE, A. CHAPOTON et B. VANDORPE, Communication
Colloque O.H.D., Lille, 1979
- [9] P. TABOURIER et J.M. WACRENIER, C.R. Acad. Sc. Paris, 1977, Série B,
284, 107
- [10] W.J. MORTIER, Ph. D. Thesis, KUL, 1972
- [11] M. COSTENOBLE, Ph. D. Thesis, KUL, 1976
- [12] P. TABOURIER, J.C. CARRU et J.M. WACRENIER, Zeolites, 1983, 3(1), 50
- [13] H.S. SHERRY, Molecular Sieve Zeolites-I ACS 101 , Washington, D.C.
1971, 350
- [14] B.K. THENG, E. VASANT et J.B. UYTTERHOEVEN, J.C.S. Trans Faraday Soc.,
1968, 64, 3370
- [15] L.V.C. REES, Ann. Rep. Prog. Chem. A, 1970, 67, 191
- [16] H.S. SHERRY, J. Phys. Chem., 1966, 70, 1158
- [17] R.M. BARRER, LVC REES et M. SCHAMSUZZVHA, J. Inorg. Nucl. Chem. 1966,
28, 629

- [18] F.J. JANSEN et R.A. SCHOONHEYDT, J.C.S Trans. Faraday Soc. I, 1973, 69(8), 1338
- [19] I.E. MAXWELL et A. BAKS, Adv. Chem. Ser. 1973, 121, 87
- [20] P.P. LAI et L.V.C. REES, J.C.S. Faraday I., 1976, 72, 1840
- [21] J.C. CARRU, Thèse 3ème cycle, Lille, 1976
- [22] J.C. CARRU et A. CHAPOTON, Colloque O.H.D., Toulouse, 1981
- [23] J.C. CARRU, L. GENGEMBRE, A. CHAPOTON, et B. VANDORPE, Colloque O.H.D., Lille, 1979
- [24] L. LANDAU et E. LIF CHITZ, Electrodynamique des milieux continus, Editions MIR, Moscou, 1969
- [25] A. MAES et A. CREMERS, J.C.S. Faraday I, 1975, 71 (2) , 265
- [26] F.O. BRAVO, J.DWYER et D. ZAMBOULIS, Properties and applications of Zeolites, Edt R.P. TOWNSEND, 1979, Special Publication N°33, 369
- [27] E. GARBOWSKI, Thèse 3ème cycle, Lyon, 1971
- [28] E. GARBOWSKI, Y. KODRATOFF, M.V. MATHIEU et B. IMELIK, J. Chimie Phys., 1972, n° 197, 1386
- [29] A. NICULA, D. STAMIREN et J. TURKEVICH, J. Chem. Phys., 1965, 42 (10), 3684
- [30] I.R. LEITH et H.F. LEACH, Proc. R. Soc. Lond. A, 1972, 330, 247
- [31] C.C. CHAO et J.H. LUNSFORD, J. Chem. Phys., 1972, 57(7), 2890
- [32] J.C. CONESA et J. SORIA, J. Phys. Chem., 1978, 82(13), 1575
- [33] J. TURKEVICH, Y. ONO et J. SORIA, J. Catal., 1972, 25, 44
- [34] A. ABRAGAM et B. BLEANEY, Resonance paramagnétique électronique des ions de transition, P.U.F., 1971
- [35] P. TABOURIER, Thèse 3è cycle, Lille, 1972

- [36] C. DRUON, Thèse 3ème cycle, Lille, 1974
- [37] K. OGAWA, M. NITTA et K. AOMURA, J. Phys. Chem., 1978, 82 (14), 1655
- [38] I.A. BRODSKII, S.P. ZHDANOV et A.E. STANEVICH, Fiz. Tverd. Tela, 1973, 15, 2661
- [39] W.M. BUTLER, C.L. ANGELL, W.M.A. ALLISTER et W.M. RISEN Jr., J. Phys. 1977, 81, 2061
- [40] E.M. FLANIGEN, H. KHATAMI et H.A. SZYMANSKI, Adv. Chem. Ser. 101, 1971, 201
- [41] I.A. BRODSKII et S.P. ZHDANOV, Proc. 5th Int. Conf. on zeolites, ed. L.V. Rees (Heyden), 1980, 234
- [42] C. PEUKER et D. KUNATH, J.C.S. Faraday I., 1981, 77, 2079
- [43] A. DAVYDOV, Theorie du Solide, Eds de Moscou, 1980
- [44] P. TABOURIER, J.C. CARRU et J.M. WACRENIER, J.C.S. Faraday I, 1983 79(4), 779
- [45] R.A. SCHOONHEYDT, L.J. VANDAMME, P.A. JACOBS et J.B. UYTTERHOEVEN, J. of Catalysis, 1976, 43, 292
- [46] E. DEMPSEY, J. Phys. Chem., 1969, 73(11), 3660

TROISIEME PARTIE

INTERPRÉTATION DU MÉCANISME DE CORRÉLATION DES MOUVEMENTS
DE CATIONS : RECHERCHE D'UN MODÈLE DE RELAXATION DIÉLECTRIQUE
POUR LES ZÉOLITHES X.

Nous étudions d'abord, dans le cadre d'une théorie du champ local moyen, deux modèles de relaxation des cations. Le premier fait appel au champ moyen, comme source de corrélation pour les mécanismes élémentaires de relaxation liés aux sauts des cations. Le second, au contraire, développé à partir d'un formalisme indiqué par J.M. WACRENIER^[1,2], prend en compte des sauts corrélés par le biais d'un principe d'exclusion mutuelle des cations en équilibre dans les sites. Nous montrons que de tels modèles ne permettent pas de retrouver l'important effet de corrélation diélectrique observé expérimentalement.

Pour expliquer cet aspect essentiel de la dynamique des cations en relaxation diélectrique, nous indiquons qu'il est nécessaire de considérer de fortes fluctuations pour le champ local. Ces fluctuations proviennent de sauts de cations thermiquement activés, dont certains provoquent une redistribution des autres cations du voisinage proche. Ce voisinage s'étend à l'intérieur d'une sphère de diamètre " δ " et constitue un système élémentaire de relaxation. Son existence n'a de réalité que durant la phase de réarrangement des cations. Le modèle développé dans ces conditions, est un modèle collectif qui décrit le mécanisme de transition entre 2 configurations d'équilibre des cations mobiles du système élémentaire. La notion de champ moyen n'est alors plus utilisable, sauf dans le cas des phénomènes se produisant à une échelle des temps très différente de celle qui correspond à la relaxation diélectrique.

I - CORRELATION DIELECTRIQUE ET RELAXATION DANS LES ZEOLITHES X

Les caractéristiques du domaine II (fréquence critique, amplitude, distribution, énergie d'activation) sont en relation étroite avec la nature des cations qui effectuent des déplacements à l'intérieur de la structure. Cette propriété a permis de mettre en évidence un effet de corrélation pour les mécanismes de relaxation diélectrique associés aux cations Na^+ et Rb^+ dans la série des zéolithes RbNaX progressivement échangées. L'analyse des résultats correspondants montre qu'aucun découplage sensible de ces mécanismes ne s'opère dans les diverses conditions expérimentales étudiées (cf. 2^e partie).

Une constatation analogue s'applique à toutes les structures totalement échangées (NaX en particulier) à propos desquelles on peut également parler de corrélation diélectrique. Ainsi, dans une zéolithe NaX , il a été possible de déterminer (cf. 2^e partie) que la corrélation pour les mouvements de cations porte sur une distance moyenne de 8 Å. Il faut donc considérer que cet effet de corrélation est seulement plus apparent dans certaines situations expérimentales, mais qu'il existe de façon générale dans les structures X. La recherche d'une explication à ce phénomène est, de ce fait, essentielle pour l'interprétation du domaine II.

II - SAUTS DE CATIONS ET MODELES POUR LA CORRELATION DIELECTRIQUE EN THEORIE DU CHAMP MOYEN

Au niveau microscopique, un cation subit l'influence attractive du réseau et celle répulsive exercée par les autres cations de la structure. Le résultat de ces influences conjuguées est l'existence de différents types de sites dont les taux d'occupation moyens par les cations peuvent être en partie déterminés par diffraction de rayons X (cf. 1^{ère} partie). Ces sites correspondent donc pour les cations à des positions d'équilibre possibles que l'on peut assimiler à des puits de potentiel. Le nombre total de sites accessibles étant supérieur au nombre de cations, il est devenu classique de modéliser les mouvements de cations dans la structure en imaginant qu'ils effectuent des sauts entre positions d'équilibre, par dessus des barrières de potentiel. Les sauts sont ainsi thermiquement activés conformément à l'expérience (existence d'une énergie d'activation moyenne E_A pour le domaine II). Le temps de saut d'une position d'équilibre à une autre est toujours supposé négligeable vis-à-vis du temps de résidence moyen du cation dans une position d'équilibre quelconque. Les résultats de diffraction de rayons X ne sont pas en contradiction avec l'hypothèse d'une structuration plus complexe des sites, qui fait appel à l'existence de "sous-puits". Ceux-ci constituent alors autant de positions d'équilibre supplémentaires pour les cations. Le jeu des répulsions

cation-cation est cependant tel que s'exerce un principe d'exclusion mutuelle des cations interdisant leur coexistence dans un même site. Faute de données expérimentales suffisantes concernant les sauts élémentaires de cations, nous considérons ci-dessous 2 types de situations :

a) le premier type est traité au § III. Il correspond au cas où le phénomène de migration des cations d'un site à l'autre est supposé négligeable, à l'échelle des temps caractéristiques de la relaxation diélectrique. Ainsi, les mécanismes élémentaires de relaxation contribuant au domaine II, sont liés à des sauts de cations qui s'effectuent à l'intérieur même d'un site contenant au moins 2 positions d'équilibre équivalentes ou non.

b) Le second type de situation est traité au § IV. Dans ce cas, on admet qu'à chaque site correspond 1 seule position d'équilibre. Les mécanismes élémentaires de relaxation sont alors liés aux sauts de migration des cations mobiles d'un site à l'autre.

Il est possible que dans la réalité les mécanismes propres aux situations de type "a" et "b" existent simultanément. Mais cette éventualité n'enlève pas d'intérêt à une analyse séparée de ces deux modèles, le but étant de déterminer pour chacun d'eux à quelles conditions, les sauts des cations sont susceptibles d'être fortement corrélés.

De façon générale, pour effectuer une transition $i \rightarrow j$, un cation doit recevoir de la part du réseau, l'énergie thermique nécessaire au franchissement de la barrière de potentiel U_{ij} correspondante. Il s'agit en fait d'une valeur instantanée que l'on peut définir en figeant par la pensée le système dans un état pour lequel :

i) le cation considéré occupe la position d'équilibre "i", la position "j" étant vide.

ii) le reste des cations du système se trouve dans une configuration "v" particulière.

Nous admettons dans cette première analyse qu'un changement d'état du système sur le plan de la relaxation diélectrique, s'effectue essentiellement par le saut d'un seul cation à la fois. La probabilité pour que deux ou plusieurs sauts aient lieu simultanément pouvant être considérée comme très faible. Par ailleurs, nous n'envisageons ici que le cas où les fluctuations de U_{ij} au cours du temps restent petites. Dans ces conditions, la transition $i \rightarrow j$ est toujours déclenchée thermiquement et non par effondrement instantané de la barrière U_{ij} .

Le fait de se placer dans le cadre d'une théorie du champ local moyen permet de considérer que la configuration "C" n'est pas détruite par l'effet de la transition $i \rightarrow j$ dès l'amorce de celle-ci. Plus généralement, on peut envisager l'ensemble des configurations $\{C_{ij}\}$ du système, associées à la situation : position "i" occupée par un cation ; position "j" vide. Ces configurations correspondent aux différentes répartitions instantanées possibles des cations du système dans un ensemble de positions d'équilibre donné.

Il est possible, du point de vue de la transition $i \rightarrow j$, de séparer le reste du système en un "voisinage proche" et un "voisinage éloigné". Les résultats expérimentaux de la 2ème partie montrent que le "voisinage proche" doit être étendu à une sphère de diamètre " δ " fixé par la distance moyenne de corrélation pour les cations. Ainsi, seule l'action du voisinage proche a une influence sur la modulation de U_{ij} , celles du voisinage lointain étant négligeables.

On peut donc limiter en première approximation, l'étude des configurations $\{C_{ij}\}$ possibles pour le système, à celle des configurations $\{C_{ij}^v\}$ possibles pour le voisinage proche. La valeur instantanée U_{ij}^v de U_{ij} se décompose alors en 2 termes :

i) un terme U_{ij}^o moyen

ii) un terme de perturbation fluctuant : $\Delta U_{ij}^v \ll U_{ij}^o$

On a donc la relation :

$$U_{ij}^v = U_{ij}^o + \Delta U_{ij}^v \quad (1)$$

où le terme U_{ij}^o dépend de la position d'équilibre "i", du cation qui l'occupe, et des caractéristiques moyennes du reste de l'échantillon.

Les modèles "a" et "b" précédents qui concernent les transitions élémentaires sont traités tous deux dans le cadre classique d'une théorie du champ moyen. Remarquons cependant que selon le type de transitions, le mode de corrélation proposé pour ces transitions est très différent.

Pour le modèle "a", c'est le champ moyen (éventuellement ses faibles fluctuations) qui est censé engendrer l'effet de corrélation attendu. Pour le modèle "b" au contraire, la source de corrélation se trouve contenue dans le principe d'exclusion mutuelle des cations à l'équilibre. Ce principe conditionne l'échange dynamique des cations entre sites : une transition $i \rightarrow j$ se trouve temporairement inhibée dès qu'un cation occupe le site "j" d'arrivée.

III - CATIONS CONFINES DANS LEURS SITES RESPECTIFS : FONCTION CORRELATIVE DU CHAMP MOYEN

L'analyse de cette situation est faite à propos d'un exemple typique de corrélation diélectrique : celle des zéolithes RbNaX partiellement échangées dans lesquelles on trouve des cations Na⁺ et Rb⁺ simultanément actifs en diélectrique. Ces deux types distincts de cations sont notés : "α" et "β". Dans le modèle considéré, les différents cations effectuent, dans leurs sites respectifs des sauts a priori non corrélés. Chaque site diélectrique est schématisé par deux positions d'équilibre identiques séparées par une barrière de potentiel U^o. Au mouvement de saut d'un cation "α" (ou "β") correspond un mécanisme élémentaire de relaxation, lié à la réorientation du dipôle associé au cation. La fréquence f_R^α (ou f_R^β) caractéristique de ce mécanisme est donnée par la relation suivante :

$$f_R^\alpha = f_0^\beta e^{-U_\alpha^o / kT} \quad (2)$$

où "k" est la constante de Boltzmann et "T" la température du système.

f₀^α caractérise la vibration du cation dans une position d'équilibre [3].

Les mesures faites en IRL (cf. 2^e partie, § IX) indiquent que la position d'une raie de vibration associée à un cation "α" (ou "β") dans une position d'équilibre donnée, varie très peu en fonction du pourcentage d'échange de la structure. Le facteur f₀^α de la relation (2) peut donc être considéré comme constant en regard des variations rapides du terme en U_α^o. Dans ces conditions, la variation de fréquence critique f_c du domaine II avec le pourcentage d'échange de la structure (cf. 2^e partie, figure 13) est due essentiellement à la variation progressive du potentiel moyen. Cette dernière, perçue par l'ensemble des cations, découle d'un changement dans la composition de l'échantillon. On peut estimer la valeur de U_α^o pour les cations Na⁺ par exemple, directement à partir de la courbe donnant l'énergie d'activation du domaine II pour les zéolithes RbNaX (cf. 2^e partie, figure 14). Cette courbe indique que la barrière de potentiel U^o est en moyenne de 0.3 eV pour les cations Na⁺ de la zéolithe NaX. La valeur de U_α^o passe à 0.5 eV en moyenne pour les cations Na⁺ résiduels dans la zéolithe RbNaX échangée à 70 % en cations Rb⁺. Cette modification d'environ 0.2 eV met en évidence le rôle important de l'influence moyenne du reste du système sur U_α^o. Notons cependant que les interactions moyennes cation-site sont prépondérantes et que dans ce modèle l'importance de l'influence moyenne du reste du système sur U_α^o (ou U_β^o) n'empêche pas de traiter les cations dans leurs positions d'équilibre comme des individualités. Par ailleurs, il reste possible de considérer que les fluctuations de U^o qui proviennent uniquement du voisinage proche, constituent une perturbation négligeable en première approximation. C'est du moins l'hypothèse faite ici.

Elle conduit à considérer le champ moyen local comme principal agent de corrélation pour les sauts élémentaires des cations " α " et " β ".

L'expérience montre (cf. 2^e partie, figure 2) qu'en aucun cas, le domaine II des différentes zéolithes RbNaX ne présente de déformation sensible (en dehors des cas spéciaux de fortes hétérogénéités macroscopiques qui sont exclus ici). Une telle situation ne peut résulter du hasard et implique au contraire d'après la relation (2) un très strict contrôle de la dispersion en fréquence des mécanismes élémentaires de relaxation. Il faut donc qu'en toutes circonstances, le champ moyen soit localement "ad hoc" pour corriger convenablement les valeurs des fréquences de relaxation f_R^α et f_R^β .

Une explication aussi contraignante de l'origine de la corrélation observée, n'est pas satisfaisante. En particulier, le fait que le champ moyen puisse provoquer, de façon systématique, le rapprochement des fréquences f_R^α et f_R^β , reste difficile à interpréter. De même, les résultats des décompositions en DEND du domaine II pour la série des échantillons RbNaX (cf. Annexe A III) demeurent inexplicables. En effet, l'action du champ moyen ne justifie pas, à priori, le fait que les DEND de plus grande amplitude aient des fréquences caractéristiques toujours proches de la fréquence critique du domaine II, lui conférant ainsi une allure générale assez similaire dans toutes les circonstances expérimentales étudiées.

Le fait de reprendre la discussion précédente avec des sites possédant plusieurs positions d'équilibre non équivalentes n'apporte pas de solution aux difficultés rencontrées. On sait^[4] en effet, qu'en pareil cas il peut exister plusieurs fréquences caractéristiques attachées aux différents sauts des cations dans ce nouveau type de sites. Mais ce résultat ne change rien au problème des corrélations.

Par ailleurs, la prise en compte de faibles fluctuations pour le potentiel moyen permet seulement de justifier l'existence d'une distribution pour la fréquence caractéristique d'un mécanisme élémentaire de relaxation. Ceci n'explique en aucun cas la corrélation de ces différents mécanismes, notamment dans les situations d'échange partiel de la structure. Il semble donc préférable de renoncer à attribuer une fonction corrélatrice au champ moyen.

IV - ECHANGE DYNAMIQUE DES CATIONS ENTRE SITES : CORRELATION DES SAUTS PAR EXCLUSION MUTUELLE DES CATIONS A L'EQUILIBRE

Ce modèle de relaxation est développé dans l'approximation du champ local moyen. La source de corrélation est introduite sous la forme d'un principe d'exclusion mutuelle des cations au niveau des sites qui constituent les positions d'équilibre possibles. Dans la mesure où le nombre de sites accessibles est assez comparable au nombre de cations, l'échange dynamique des cations ne peut s'instaurer que par l'intermédiaire de sauts individuels corrélés. Comme précédemment, nous admettons qu'un changement d'état du système s'opère seulement par la transition d'un seul cation à la fois. Par ailleurs, nous identifions les positions d'équilibre diélectriques avec les sites de diffraction de rayons X.

La mise en oeuvre d'une telle conception de la relaxation diélectrique pour les zéolithes X demande certains développements même si, comme nous le ferons, on se contente d'utiliser un modèle rudimentaire. Pour ne pas couper l'exposé des conclusions par des rappels théoriques ou des calculs intermédiaires trop longs, nous aurons recours à des renvois en annexe. Par ailleurs, certains résultats concernant des théories diélectriques modernes sont donnés en annexe A-V.

Dans le cas d'un milieu polaire isotrope, la formule de LUCKHURST et ZANNONI (Annexe A- V, relation (1)) se simplifie. Elle permet de relier la permittivité complexe ϵ^* du milieu à la fonction d'auto-corrélation microscopique $\gamma(t)$ pour le moment dipolaire $\vec{\mu}(t)$ d'une petite sphère de diélectrique plongée dans son milieu. Ainsi :

$$\gamma(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(t) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle}{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle} \quad (3)$$

Dans cette relation, les parenthèses indiquent que la valeur moyenne doit être calculée sur un ensemble canonique de Gibbs^[5] décrivant l'état microscopique de la sphère diélectrique en absence de champ électrique appliqué.

Dans le cas des zéolithes, l'unité de moment $\vec{\mu}(t)$ justifiable d'une fonction d'auto-corrélation est le système élémentaire dont la taille est fixée par la distance moyenne de corrélation " δ ". Le moment $\vec{\mu}(t)$ résulte alors de l'addition d'un grand nombre de moments élémentaires $\vec{\mu}_i$. Ces moments sont attachés aux différents cations occupant chacun une position d'équilibre.

Le saut des cations d'une position à l'autre peut être considéré comme instantané en regard de leur temps de résidence moyen dans les différentes positions d'équilibre. Ainsi, le dipôle élémentaire associé à une position, est créé ou détruit selon qu'un cation arrive dans cette position ou la quitte. Chaque saut de cation implique donc une variation de $\vec{\mu}(t)$ et l'existence de sauts corrélés entraîne d'importantes difficultés pour le calcul de $\gamma(t)$.

J.M. WACRENIER^[1,2] a développé une théorie générale basée sur les propriétés des processus stationnaires de MARKOFF à variables multiples, permettant le calcul effectif de $\gamma(t)$ (cf. Annexe A-VI). La formulation de cette théorie est adaptée aux cas où les dipôles élémentaires possèdent plusieurs positions d'équilibre correspondant à des orientations différentes, entre lesquelles ils peuvent effectuer des sauts. De ce fait, l'état instantané du système élémentaire est décrit par le vecteur d'état $[n]$.

$$[n] = \begin{bmatrix} n_1 \\ n_2 \\ \vdots \\ n_i \\ \vdots \\ n_j \\ \vdots \\ n_h \end{bmatrix} \quad (4)$$

Ce vecteur colonne comporte un nombre de composantes égal au nombre total de positions d'équilibre accessibles du système élémentaire, celles-ci étant toutes numérotées différemment de 1 à h. Ces composantes sont les variables n_j qui correspondent aux probabilités moyennes d'occupation des différentes positions "j" dans une situation quelconque du système. Elles s'obtiennent à partir des variables aléatoires discrètes n_j correspondantes (dont le spectre de valeur vaut $[0,1]$ d'après le principe d'exclusion mutuelle des cations) par une moyenne au sens de GIBBS faite sur l'ensemble statistique associé au système considéré.

Dans ces conditions (cf. Annexe A-VI), le calcul de $\gamma(t)$ fait intervenir la forme diagonale R'_{ij} d'une matrice R_{ij} de relaxation donnée par la relation suivante :

$$R_{ij} = \sum_{k \neq i} \left[\frac{\partial p_{ik}}{\partial n_j} - \frac{\partial p_{ki}}{\partial n_j} \right]_0 \quad (5)$$

- p_{ik} est la probabilité moyenne par unité de temps pour qu'un cation du système passe de la position "i" à la position "k", ou encore que le dipôle élémentaire associé fasse une transition de l'état $\vec{\mu}_i$ à l'état $\vec{\mu}_k$.

- l'indication "0" signifie que les éléments de matrice R_{ij} sont calculés pour les valeurs n_i^0 d'équilibre des n_i .

Ainsi, la fonction de corrélation $\gamma(t)$ s'écrit :

$$\gamma(t) = \sum_i a_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (6)$$

où les temps de relaxation τ_i du diélectrique associés aux modes diélectriques actifs d'amplitudes $a_i \neq 0$ sont donnés directement à partir des valeurs diagonales R'_{ii} par la relation :

$$R'_{ii} = \frac{1}{\tau_i} \quad (7)$$

Le calcul explicite des amplitudes "a_i" est donné en annexe (cf. A-VI).

Le formalisme précédent permet de tenir compte simplement du principe d'exclusion mutuelle des cations dans les sites. Il suffit d'écrire la probabilité de transition p_{ij} d'un cation quelconque sous la forme suivante :

$$p_{ij} = \gamma_{ij}^0 (1 - n_j) n_i \quad (8)$$

où : n_i est la probabilité moyenne d'occupation du site "i" de départ,

$(1 - n_j)$ est la probabilité moyenne pour que le site "j" d'arrivée soit libre,

le terme γ_{ij}^0 est donné par l'expression :

$$\gamma_{ij}^0 = n_{ij} \exp\left(-\frac{U_{ij}^0}{kT}\right) \quad (9)$$

dans laquelle U_{ij}^0 représente la barrière de potentiel moyenne à franchir pour faire passer le cation de l'état "i" à l'état "j" et n_{ij} est un facteur qui dépend peu de la température^[6].

Les expressions (8) et (9) indiquent que chaque transition permise s'effectue dans des conditions fixées par une théorie du champ moyen.

Les résultats expérimentaux obtenus avec les zéolites X à cations monovalents (cf. 2^e partie) nous conduisent à développer 2 modèles permettant de tester l'efficacité du mécanisme de corrélation proposé dans le cas où :

- i) des cations d'un même type s'échangent entre plusieurs sites de catégories différentes (cas des zéolites totalement échangées : NaX par exemple),
- ii) 2 types de cations s'échangent entre plusieurs sites d'une même catégorie (cas de certaines zéolites partiellement échangées : Rb NaX par exemple).

L'analyse préalable des échanges dynamiques de type (i) dans une zéolite NaX, permet de simplifier les conditions d'étude de la corrélation pour une situation de type (ii) rencontrée dans une zéolite RbNaX.

IV-1- RELAXATION DIELECTRIQUE D'UNE ZEOLITHE NaX : ECHANGE DYNAMIQUE DES CATIONS ENTRE SITES DE CATEGORIES DIFFERENTES

La relation (5) indique que les termes de la matrice de relaxation sont calculés pour le système à l'équilibre. Les résultats de diffraction de rayons X correspondent aux valeurs moyennes d'équilibre des populations de cations des différents sites et sont donc de première utilité pour ce calcul. Une assez bonne concordance de ces différents résultats concernant la zéolite NaX, incite à utiliser cette structure pour préciser le modèle (i). Les données de diffraction de rayons X ne permettent de déterminer qu'une partie des paramètres de la théorie phénoménologique utilisée. Les autres paramètres ne sont pas mesurés, mais fixés a priori. Les résultats des calculs restent donc avant tout qualitatifs bien que les choix numériques ne soient, en définitive, pas critiques. En fait, le véritable choix réside ici dans le fait d'attribuer au processus d'échange dynamique des cations un rôle prépondérant.

Les rappels concernant la zéolite NaX (cf. 1^{ère} partie) indiquent qu'il existe essentiellement 4 catégories de sites dans cette structure. Ce fait est rappelé dans le tableau I.

Catégories de sites	Nombre de sites / Maille
I	16
I'	32
II	32
III (III'-III')	48

Tableau I

La relation (3) oblige à considérer l'ensemble des cations contenus dans le système élémentaire dont la taille est voisine de $1/4$ à $1/3$ de maille. Le vecteur d'état $[n]$ associé (cf. relation (4)) a donc un nombre considérable de composantes puisqu'il est nécessaire a priori d'introduire tous les sites du système élémentaire susceptibles d'être occupés. Il n'est pas raisonnable d'utiliser une description aussi détaillée compte tenu du manque d'information au sujet des barrières de potentiel qui contrôlent les transitions. Il est plus réaliste de travailler avec une représentation topologique simplifiée de la structure. Cette représentation, de symétrie tétraédrique, introduit le nombre minimum de représentants de chaque catégorie de sites, compatible avec cette symétrie. Le tétraèdre de base construit à partir d'un bloc élémentaire est représenté sur la figure 1. Les positions géométriques des différents sites considérés y sont indiquées. Le tableau II complète ces indications.

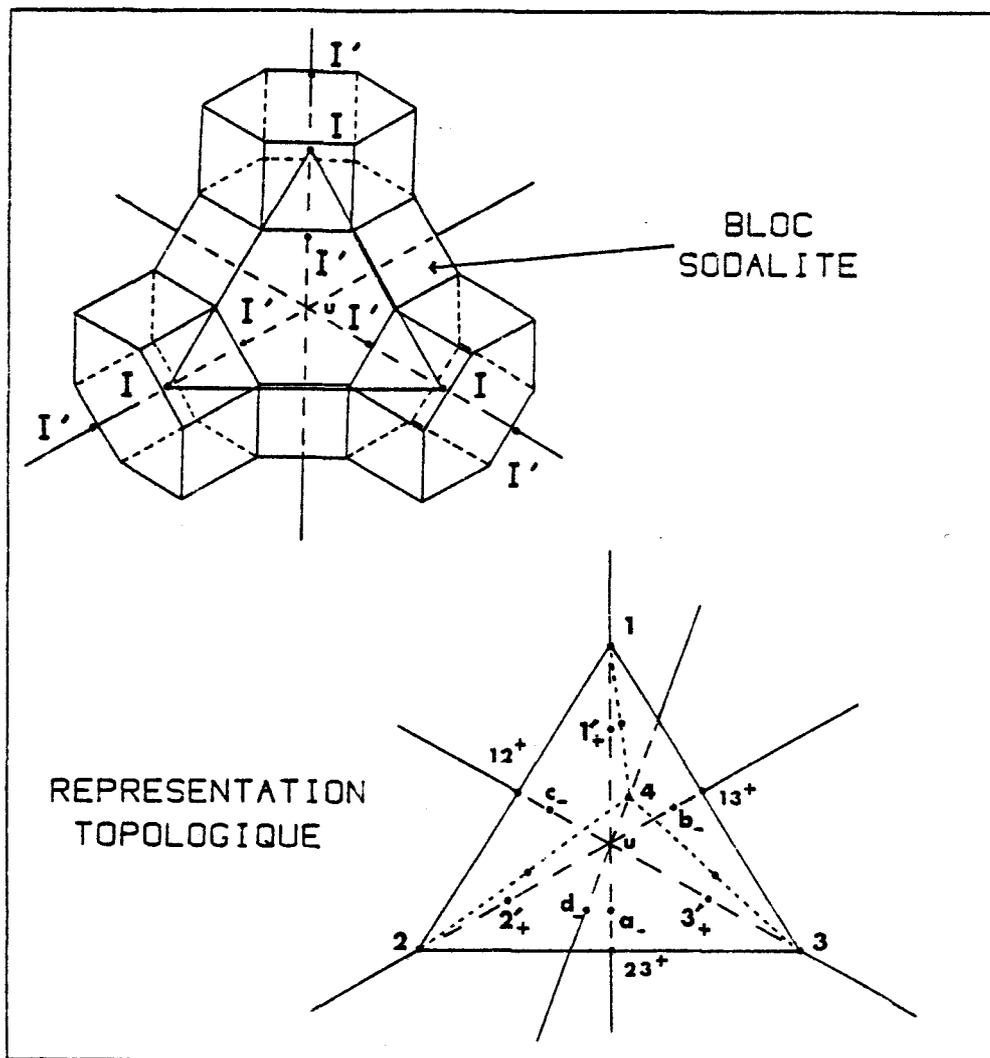


Figure 1 : Le bloc sodalite avec les différents sites et une représentation topologique simplifiée de la structure.

Catégories	Nombre de sites	Numérotation	Pondération
I	4	1, 2, 3, 4	4
I'	4	1 ₊ ', 2 ₊ ', 3 ₊ ', 4 ₊ '	8
II	4	a ₋ , b ₋ , c ₋ , d ₋	8
III	6	12 ⁺ , 13 ⁺ , 14 ⁺ , 23 ⁺ , 24 ⁺ , 34 ⁺ .	8

Tableau II

La comparaison des tableaux I et II indique directement la pondération à appliquer aux sites du modèle topologique. Il ne paraît pas nécessaire d'accroître la taille du modèle considéré. En effet, celle-ci correspond à la taille minimale permettant de prendre en compte tous les types de transitions susceptibles d'intervenir pour la relaxation diélectrique d'un système élémentaire quelconque. Par ailleurs, nous fixons les conditions aux limites en admettant que le nombre de cations présents à tout instant dans le modèle choisi est constant. Un tel choix est d'autant plus réaliste qu'il n'existe pas de fluctuations importantes pour le milieu. L'éventualité de fortes fluctuations est exclue ici car elle est incompatible avec une théorie de champ moyen.

La représentation topologique adoptée introduit 3 sortes de transitions pour les cations :

- i) les transitions à l'intérieur des cages (cf. 1ère partie, figure 2),
- ii) les transitions à l'intérieur des super-cages (cf. 1ère partie, figure 1),
- iii) les transitions de passage entre une cage et une super-cage ou encore à l'intérieur même des cages entre un cubo-octaèdre et un prisme.

Il faut noter que les transitions d'une super-cage aux super-cages adjacentes sont implicitement prises en compte grâce à la relation de conservation du nombre total de cations de l'unité. Mais ces transitions ne sont pas décrites en détail dans la mesure où le mécanisme de conduction^[7] n'est pas étudié ici.

Les calculs relatifs à ce modèle sont développés dans l'annexe A-VII. En dépit des nombreuses approximations simplificatrices qui interviennent, il est possible de dégager les conclusions suivantes :

- a) La comparaison des résultats obtenus avec 2 lots de valeurs d'essai pour les taux moyens d'occupation des différents sites indique que les choix numériques ne sont pas critiques.
- b) Dans des conditions d'équilibre proches de celles indiquées par les résultats de diffraction de rayons X, le seul mécanisme de relaxation observable expérimentalement correspond aux sauts d'échange des cations entre les sites III.
- c) Le fait d'abaisser, même de façon drastique, les barrières de potentiel qui contrôlent l'échange dynamique des cations entre cages et super-cages, ne change pas la conclusion b).

Ainsi, lorsque les sites I' et II sont fortement occupés, ce qui paraît être généralement le cas pour les zéolithes X à cations monovalents, le domaine II doit son existence essentiellement aux sauts III \rightleftharpoons III dans les super-cages.

IV-2- MODELE POUR L'ECHANGE DYNAMIQUE DES CATIONS Na⁺ et Rb⁺ DANS LES ZEOLITHES RbNaX : EFFET DE CORRELATION

Les échanges de cations à des pourcentages intermédiaires conduisent à observer de spectaculaires effets de corrélation dans le cas des zéolithes RbNaX.

Par ailleurs, la situation de quasi-saturation permanente des sites I' et II enregistrée pour NaX, se maintient très probablement lorsqu'on effectue une substitution partielle des cations Na⁺ par des cations Rb⁺. On ne dispose pas de données de diffraction de rayons X à ce sujet, mais les cations Rb⁺, par suite de leur taille importante (rayon ionique de 1.48 Å) ne pénètrent pas facilement dans les cages^[7]. Par suite, pour des pourcentages de substitution peu élevés, les cations Rb⁺ se trouvent surtout dans les super-cages en sites II et III. On trouve donc à la fois des cations Na⁺ et Rb⁺ dans les sites III partiellement occupés. Leurs mouvements d'échange sont alors très vraisemblablement responsables de la relaxation diélectrique observée si l'on se réfère à l'analyse précédente (cf. § IV-1), et aux données expérimentales disponibles. Dans ces conditions, l'étude d'un effet de corrélation entre cations par échange dynamique se trouve simplifiée.

On peut, de ce fait, reprendre la représentation topologique de la figure 1 dans laquelle on ne considère plus que les 6 sites III disponibles. Sans rien changer à la nature des conclusions qualitatives, on peut encore simplifier davantage le traitement du problème en considérant un modèle élémentaire de principe, dans lequel 2 cations de types "α" et "β" différents, peuvent s'échanger sur un ensemble de 4 sites (s₁, s₂, s₃, s₄) identiques disposés dans un système de symétrie tétraédrique (voir figure 2).

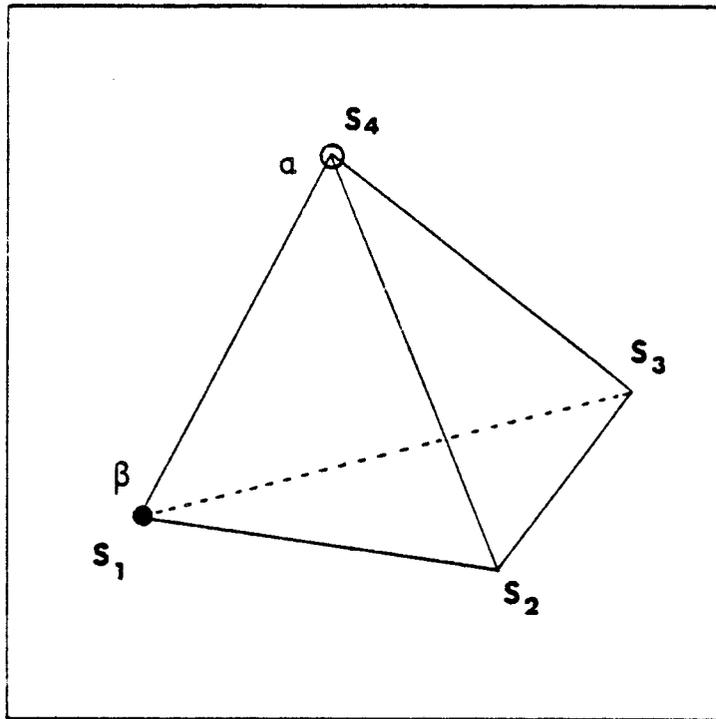


Figure 2 : Cations "α" et "β" s'échangeant sur un ensemble de 4 sites équivalents (s_1, s_2, s_3, s_4).

Si, dans ce cas, n_i^α et n_i^β représentent respectivement les probabilités moyennes d'occupation du site s_i ($i = 1, 2, 3, 4$) par un cation "α" et par un cation "β", la probabilité de transition p_{ij} de s_i à s_j pour un cation α s'écrit d'une manière analogue à (8) :

$$p_{ij}^\alpha = \gamma_{ij}^\alpha (1 - n_j^\beta) n_i^\alpha \quad (10)$$

On peut poser $\gamma_{ij}^\alpha = g^\alpha$ puisque tous les sites sont identiques.

De même :

$$p_{ij}^\beta = \gamma_{ij}^\beta (1 - n_j^\alpha) n_i^\beta \quad (11)$$

avec $\gamma_{ij}^\beta = g^\beta$

Ainsi, à partir de la relation (5) et des égalités à l'équilibre

$$n_1^\alpha = n_2^\alpha = n_3^\alpha = n_4^\alpha = 1/4 \quad (12)$$

$$n_1^\beta = n_2^\beta = n_3^\beta = n_4^\beta = 1/4 \quad (13)$$

on obtient la matrice de relaxation R de taille (8x8) et les matrices B et Π données dans l'annexe A-IX. On en déduit alors les amplitudes et les fréquences caractéristiques des différents mécanismes de relaxation.

D'autres situations de corrélation, utiles pour cette discussion (cf. situations A, B, C et D du tableau III) sont analysées dans l'annexe A-IX.

Le tableau III permet alors de confronter différentes situations. Pour les situations A et B, la corrélation est impossible. Pour les situations C et D qui peuvent simuler respectivement le cas d'une zéolithe NaX et celui d'une zéolithe RbX, la corrélation s'opère entre cations identiques. Enfin, pour la situation E qui figure le cas d'une zéolithe RbNaX, la corrélation s'exerce entre cations de types différents.

Mécanismes de relaxation dans quatre sites équivalents					
Situation	Nombre de cations présents	Types des cations présents	Nbre de mécanismes de relaxation	Caractéristiques des mécanismes de relaxation	
				fréquence($\times 2\pi$)	amplitude
A	1	α	1	$f_\alpha^A = 800$	1
B	1	β	1	$f_\beta^B = 8$	1
C	2	2α	1	$f_\alpha^C = 500$	1
D	2	2β	1	$f_\beta^D = 5$	1
E	2	$1\alpha ; 1\beta$	2	$f_\alpha^E = 600.67$	0.669
				$f_\beta^E = 5.33$	0.331

Tableau III : Mécanismes de relaxation pour différentes simulations d'échange dynamique des cations.

La comparaison des situations A et C (ou B et D) montre clairement l'influence du mécanisme d'échange dynamique avec exclusion mutuelle des cations dans les positions d'équilibre. Cette influence se traduit par une forte modification de la fréquence de relaxation f_α (ou f_β). Prenons alors les situations C et D comme références pour l'analyse de la situation E typique d'un échange partiel de cations. On constate que les fréquences f_α^E et f_β^E caractéristiques

des deux mécanismes de relaxation observables dans ces conditions, s'écartent : $f_{\alpha}^C/f_{\beta}^D = 100$ et $f_{\alpha}^E/f_{\beta}^E = 113$, au lieu de se rapprocher. De telles prévisions vont donc nettement à l'encontre des observations expérimentales. Le modèle simplifié utilisé ici possède néanmoins les caractéristiques typiques des situations réelles que l'on peut envisager. La conclusion précédente a donc une portée générale. Dans ces conditions, le mécanisme invoqué ne peut constituer une explication valable de la corrélation observée.

V - ETUDE D'UN NOUVEAU MODELE DE RELAXATION DIELECTRIQUE POUR LES ZEOLITHES

Les modèles envisagés jusqu'à présent permettent tout au plus d'expliquer une distribution des fréquences de relaxation, mais ne peuvent en aucun cas rendre compte des importants effets de corrélation existants dans les zéolithes X. Devant cet échec, il est nécessaire de reconsidérer l'approximation du champ moyen qui constitue l'hypothèse fondamentale commune à ces modèles.

V-1- TRANSITIONS MONO-CATIONIQUES ET FLUCTUATIONS DU CHAMP LOCAL

Malgré des effets d'écran difficiles à quantifier, les fluctuations dont nous avons précédemment négligé l'influence, pourraient en réalité, atteindre localement des valeurs de 0.1 à 0.2 eV, comme le suggère un calcul élémentaire de variation de l'énergie d'interaction mutuelle pour des cations en sites III par exemple.

Une théorie du champ moyen où la relaxation diélectrique s'opère par le jeu de transitions monocationiques, n'est pas compatible avec l'existence de répulsions cation-cation importantes. En effet :

1°) Une telle éventualité oblige à considérer des fluctuations importantes pour le champ local. Sauf cas particulier (symétrie cubique du milieu, conservée au cours des fluctuations, par exemple), il faut alors renoncer au concept de champ moyen qui n'est plus justifié dans ces conditions.

2°) L'action de fortes répulsions mutuelles entre cations peut entraîner le blocage du mécanisme de relaxation. En effet, les transitions théoriquement possibles d'un cation donné, vers les sites vides de son voisinage, sont en réalité inhibées par l'influence très répulsive des autres cations. Le système est ainsi maintenu dans un état d'équilibre qu'il ne peut plus quitter.

V-2- MODELE DE POLARISATION INTERFACIALE

Ce phénomène de blocage a été envisagé dans le modèle de TRUKHAN^[8] à propos d'un mécanisme de polarisation interfaciale qui peut normalement se produire dans un diélectrique constitué d'inclusions sphériques conductrices, réparties dans un milieu isolant. En absence de champ électrique appliqué, chaque sphère présente un moment dipolaire nul. En présence de champ électrique appliqué, les différentes sphères sont le siège d'une relaxation diélectrique qui correspond au transport des charges mobiles à travers celles-ci jusqu'à leur surface. Ce mécanisme de polarisation interfaciale ne se produit plus si ces sphères ont un rayon inférieur à une valeur critique minimale fixée par la longueur de Debye^[5] du milieu, au-dessous de laquelle, les effets répulsifs entre charges empêchent leur accumulation sur les surfaces de discontinuité.

J.M. WACRENIER^[9] a modifié ce modèle pour l'appliquer au cas de corps poreux possédant des cavités de grande taille, tels que gels de silice ou alumines activées. Le fluide conducteur dans chaque cavité sphérique du modèle est constitué de charges provenant de molécules plus ou moins dissociées ou d'ions. Cet auteur introduit une activité superficielle de la sphère qui se traduit par l'existence sur la surface de discontinuité, de pièges susceptibles de fixer les charges. La présence de pièges permet de contrebalancer, en partie, l'effet de répulsion mutuelle des charges mobiles qui empêche leur accumulation. Ce modèle conduit à des caractéristiques de relaxation diélectrique qui s'appliquent à priori assez bien à celles du domaine II des zéolithes X : amplitude constante et fréquence critique dépendant de la conductivité de la sphère, c'est-à-dire d'une grandeur qui met en jeu l'ensemble des cations. L'effet de corrélation entre cations différents, dans le cas des échanges partiels, se trouve ainsi naturellement expliqué.

Mais pour des cavités dont le diamètre est inférieur à 25 \AA , la relaxation devient impossible et les conclusions rejoignent celles de TRUCKHAN. C'est le cas pour les cavités des zéolithes X dont le diamètre de 10 \AA est très insuffisant pour envisager un mécanisme de polarisation interfaciale à cette échelle. C'est aussi le cas pour les systèmes élémentaires dont le diamètre est de 16 \AA environ et pour lesquels les surfaces de discontinuité sont plus délicates à définir. Par ailleurs, les pièges sont répartis essentiellement en volume et non pas de manière superficielle comme l'a envisagé J.M. WACRENIER. Ces objections majeures rendent inapplicables aux zéolithes X, le modèle de polarisation interfaciale.

V-3- MODELE DE RELAXATION POUR DES CATIONS EN INTERACTION FORTE : TRANSITIONS POLY-CATIONIQUES

Les différentes tentatives que nous avons faites jusqu'à présent, pour adapter les modèles de la littérature au traitement des effets de corrélation dans les zéolithes X, restent infructueuses. Pour tenter de résoudre ce problème, nous proposons un nouveau modèle qui explique le comportement diélectrique collectif des cations. Dans la mesure où il ne fait pas appel aux détails de la structure, ce modèle permet une description de la relaxation ayant un certain degré de généralité. Cette caractéristique l'apparente en partie au modèle de DISSADO et HILL [10,11].

V-3-1- Diagramme énergétique et transitions poly-cationiques pour les systèmes élémentaires

Ce modèle cherche à concilier 2 aspects essentiels de la dynamique des cations apparemment contradictoires à en juger par les résultats expérimentaux de la 2^e partie. Ceux-ci font apparaître en effet :

- i) des mouvements de vibration qui révèlent un comportement individuel (en première approximation) des cations dans leurs différentes positions d'équilibre.
- ii) des mouvements associés à la relaxation diélectrique qui traduisent un comportement collectif des cations.

L'existence même d'une relaxation diélectrique pour les cations, indique qu'ils effectuent des mouvements dans la structure. Ce fait est confirmé indirectement par les résultats de diffraction de rayons X qui permettent en outre de remarquer que :

- D'une part, les cations séjournent pendant la quasi-totalité du temps dans les différents sites de la structure : la durée de vie moyenne des états de déséquilibre du système est donc très petite en regard du temps de résidence moyen des cations dans les positions d'équilibre.
- D'autre part, en liaison directe avec le point précédent, les interactions attractives cation-site sont en moyenne largement prédominantes vis-à-vis des répulsions cation-cation.

On sait, en effet, grâce aux mesures en I.R.L. que dans les différentes configurations d'équilibre possibles du système, les interactions répulsives cation-cation sont négligeables en première approximation.

On peut donc penser que la relaxation diélectrique implique l'existence de transitions du système de cations d'une configuration d'équilibre à une autre et que le comportement collectif des cations concerne uniquement la phase transitoire de réarrangement des différents systèmes élémentaires.

Un réarrangement peut intervenir quand, sous l'effet d'une perturbation thermique en provenance du réseau, un cation est déstabilisé et quitte le site qu'il occupe normalement dans la configuration d'équilibre initiale. Cette situation nouvelle place le système élémentaire, c'est-à-dire le voisinage sensible du cation considéré, dans une configuration excitée, par conséquent instable. Le système évolue alors très rapidement vers un nouvel état d'équilibre en passant par une succession de configurations transitoires. Dans ces conditions, nous appelons transition poly-cationique, une transition entre deux états d'équilibre qui fait appel aux mouvements corrélés de plusieurs cations en interaction mutuelle, essentiellement via leur répulsion électrique. En effet dans la phase de réarrangement, l'interaction attractive cation-site cesse momentanément d'être prépondérante au profit des interactions répulsives qui imposent une forte corrélation pour les mouvements des cations hors d'équilibre. Un tel mécanisme intervient donc aussi bien pour des cations d'un même type que pour des cations de types différents.

Les transitions poly-cationiques s'opèrent donc par le relais d'états collectifs excités associés à des configurations peu stables du système élémentaire, et de ce fait d'une durée de vie très brève à l'échelle des temps caractéristiques de la relaxation. Dans cette nouvelle conception de la relaxation, toutes les configurations à priori possibles pour les cations d'un système élémentaire ne constituent plus des états d'équilibre pour cette unité de relaxation. Seules certaines configurations particulières plus stables, correspondent aux états fondamentaux d'équilibre. Pour expliquer, dans ces conditions, la relaxation observée, nous devons faire l'hypothèse essentielle que les configurations d'équilibre d'un système élémentaire (du moins certaines d'entre elles) possèdent un moment dipolaire non nul. Le moment dipolaire attaché à une configuration d'équilibre est défini comme la somme des moments dipolaires individuels des différents cations du système dans leurs sites.

Le modèle précédent peut être précisé à l'aide du diagramme énergétique de la figure 3. Il est associé à un système élémentaire quelconque en l'absence de champ électrique appliqué (cf. relation (3)). Nous traitons le cas d'un échantillon exempt d'hétérogénéités macroscopiques pour lequel tous les systèmes élémentaires susceptibles d'être considérés au cours du temps, sont identiques. Le diagramme de la figure 3 permet de décrire la relaxation d'un tel échantillon dans la mesure où justement, il décrit celle d'un système élémentaire prototype, isolé à l'avance par la pensée.

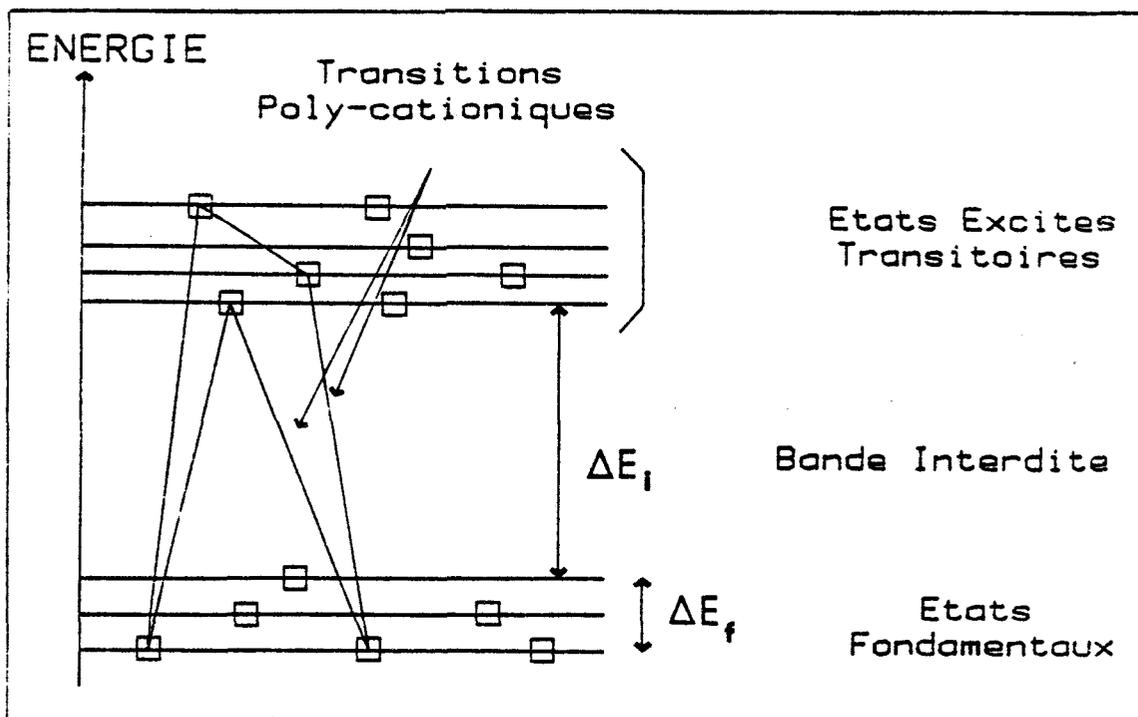


Figure 3 : Diagramme énergétique pour les différents états accessibles aux cations.

Les états d'équilibre accessibles au système élémentaire sont situés dans une bande énergétique étroite de largeur $\Delta E_f \sim kT$. On peut, du reste, pour simplifier, ramener provisoirement cette bande à un niveau d'énergie unique. Les états fondamentaux sont séparés des états collectifs excités par une bande interdite de largeur ΔE_i . Le passage du système d'un état fondamental à un autre ne s'effectue pas directement. Il faut nécessairement passer par un ou plusieurs états intermédiaires excités et donc franchir la bande interdite ΔE_i . Cette règle de sélection fait que les transitions entre états fondamentaux sont thermiquement activées. L'énergie d'activation moyenne du mécanisme de relaxation correspondant est donc sensiblement égale à ΔE_i . Le passage d'un état d'équilibre à un autre entraîne généralement une variation du moment dipolaire global du système élémentaire. La fréquence caractéristique de relaxation de cette unité correspond alors au temps de résidence moyen^[3] du système élémentaire dans ses états d'équilibre. Nous verrons (cf. § VI-2) que ce temps se distingue du temps de résidence moyen d'un cation dans un site.

On peut également remarquer que si une transition poly-cationique fait appel au saut effectif d'un nombre limité de cations du système élémentaire, la variation de moment dipolaire résultant de cette transition peut néanmoins englober la contribution d'un nombre supérieur de cations. Ainsi, par exemple, certains cations plus ou moins bloqués dans les cages peuvent sans effectuer de saut être déplacés légèrement par simple déformation du puits de potentiel où ils se trouvent ce qui entraîne une variation de moment dipolaire. Cette supposition et l'hypothèse d'un moment dipolaire non nul pour certaines configurations d'équilibre du système élémentaire, ne sont pas incompatibles avec les données de diffraction de rayons X. Au contraire, ces résultats (cf. référence [12] par exemple) mentionnent souvent l'existence de sites particuliers dont la position diffère quelque peu des positions géométriques définies par J.V. SMITH (cf. 1ère partie, § II-2-1). Nous pensons que de tels sites permettent d'envisager sans difficulté des répartitions de cations non symétriques, de moment dipolaire non nul. Notre hypothèse consiste à admettre que ces répartitions correspondent à des répartitions d'énergie minimale. Bien entendu, de telles considérations ne sont possibles que pour les systèmes élémentaires de petite taille auxquels nous avons affaire.

V-3-2- Calcul du moment dipolaire μ pour un système élémentaire

Il est intéressant de calculer un ordre de grandeur pour le moment dipolaire moyen μ que présente le système élémentaire dans une configurations d'équilibre. Cette valeur peut être prise comme approximativement égale à la quantité : $\sqrt{\langle \mu^2 \rangle}$ où $\langle \mu^2 \rangle$ est donné par la relation d'ONSAGER^[13]

$$\langle \mu^2 \rangle = \frac{\epsilon_0 kT}{N} \frac{(2 \epsilon_S^C + \epsilon_\infty^C) (\epsilon_S^C - \epsilon_\infty^C)}{\epsilon_S^C} \quad (14)$$

Dans cette relation :

- k est la constante de Boltzmann
- T est la température du diélectrique
- N est le nombre de systèmes de moment μ /unité de volume
- ϵ_0 est la permittivité du vide
- ϵ_S^C et ϵ_∞^C représentent respectivement les permittivités relatives "statique" et "infinie" pour le domaine II du cristal diélectrique.

Dans le cas de nos échantillons, il est nécessaire d'utiliser une loi de mélange pour tenir compte de l'enrobage des cristaux de zéolithe dans une huile aux silicones (cf. 2ème partie). Des études expérimentales^[14,15] ont montré qu'avec nos conditions expérimentales la relation de LANDAU-LIFSCHITZ LOOYENGA^[16,17] s'applique de façon satisfaisante et permet de remonter aux permittivités ϵ_S^C et ϵ_∞^C du cristal de zéolithe. Compte tenu des différentes valeurs numériques suivantes :

- $\epsilon_H = 2.9$ (permittivité de l'huile aux silicones utilisée)
- $\theta = 0.33$ (rapport du volume des cristaux de zéolithe au volume total de l'échantillon).

On obtient les résultats donnés dans le tableau IV pour le cas typique d'une zéolithe NaX déshydratée.

NaX déshydratée	
Valeurs expérimentales du mélange	Valeurs calculées pour le cristal
$\epsilon_S = 13.86$	$\epsilon_S^C = 84$
$\epsilon_\infty = 4.05$	$\epsilon_\infty^C = 7.46$

Tableau IV

La détermination de N nécessite la connaissance du nombre de mailles/unité de volume. A ce sujet, D.W. BRECK^[18] indique la valeur de $6.43 \cdot 10^{25}$ mailles/m³.

A partir des données numériques précédentes, on peut calculer (voir Tableau V) une valeur approchée du moment μ associé à un système élémentaire. Ce calcul est fait pour 2 tailles possibles des systèmes élémentaires qui encadrent la taille réelle probable.

Modèle des systèmes élémentaires indépendants			
Taille du système élémentaire	Valeur de μ associée au système élémentaire (en Debye)	Valeur de μ ramenée à 1 cation (en Debye)	Longueur du dipôle (en Å)
1/4 de Maille	45,2	2,1	0.44
1/2 de Maille	63,9	1,4	0.30
Modèle des cations indépendants		Valeur de μ associée à 1 cation (en Debye)	Longueur du dipôle (en Å)
		9,75	2

Tableau V

Dans chacun des deux cas, la valeur de μ est ramenée à 1 cation. Ceci permet de faire une comparaison avec la valeur moyenne de μ calculée dans un modèle de cations indépendants qui conduirait à observer la même amplitude totale ($\epsilon_S^C - \epsilon_\infty^C$) pour le domaine de relaxation (cf. Tableau V). Les longueurs correspondantes des dipôles sont déterminées dans l'hypothèse de liaisons cation-surface purement ioniques. Les valeurs obtenues (il s'agit, en réalité, seulement des valeurs moyennes projetées suivant la direction d'application du champ électrique) sont toutes compatibles avec la géométrie de la structure. Par ailleurs, les valeurs de μ pour 1 cation sont sensiblement plus faibles dans le cas des systèmes élémentaires indépendants. Ceci laisse penser que la valeur de μ associée à un système élémentaire n'est en définitive pas très importante, compte tenu de la taille de cette unité. Un tel résultat est en bon accord avec l'idée que les configurations d'énergie minimale peuvent difficilement présenter un fort moment dipolaire.

V-3-3- Etude de l'élargissement des bandes d'énergie pour les états fondamentaux et les états excités

La notion de transitions poly-cationiques, associée aux réarrangements des systèmes élémentaires, permet de comprendre l'origine de la corrélation diélectrique. Elle comporte cependant une difficulté dans la mesure où l'expérience ne nous renseigne pas directement sur le détail de telles transitions. Les seules observables diélectriques sont en fait, les variations de moment dipolaire, enregistrées lors du passage d'un état d'équilibre à un autre d'un système élémentaire. A partir de cette remarque, on voit que la difficulté évoquée ci-dessus n'empêche pas de traiter qualitativement le problème des transitions d'un système élémentaire, en utilisant le formalisme de J.M. WACRENIER^[1,2], à condition de réinterpréter les composantes du vecteur d'état $[n]$ (cf. relation (4)). Dans cette nouvelle approche les variables n_i deviennent relatives aux probabilités moyennes de présence du système élémentaire dans ses différents états d'équilibre fondamentaux (cf. figure 3). Ainsi, la probabilité moyenne de transition p_{ij} d'un état i à un état j , s'écrit :

$$p_{ij} = \gamma_{ij} n_i \quad (15)$$

où le coefficient γ_{ij} prend en compte l'ensemble, convenablement pondéré, des transitions poly-cationiques conduisant de i à j . De ce fait, l'influence de la largeur de la bande énergétique pour les états excités du système se trouve prise en compte de façon implicite. Faute de données expérimentales, il n'est pas justifié d'explicitement γ_{ij} et de l'introduire autrement que sous la forme d'un coefficient phénoménologique. Il reste cependant possible dans ces conditions, d'introduire l'influence supplémentaire d'un élargissement ΔE_f du niveau fondamental et de

discuter sa répercussion sur la distribution en fréquence des mécanismes de relaxation existants. Les calculs sont développés à partir d'un modèle topologique très simple représenté sur la figure 4 qui présente 2 groupes d'états d'équilibre et montre les orientations relatives des moments dipolaires correspondants.

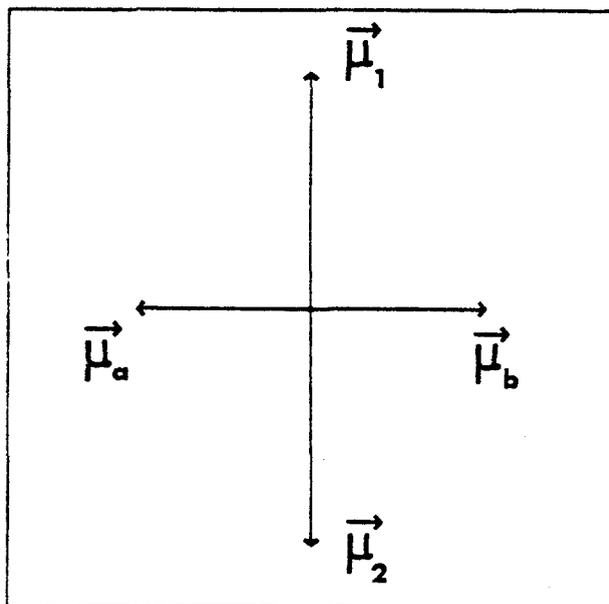


Figure 4 : Représentation des orientations pour les moments dipolaires associés aux états d'équilibre des cations.

Au modèle de la figure 4 est associé le schéma énergétique de la figure 5. Les 4 états fondamentaux sont répartis sur 2 niveaux énergétiques dégénérés chacun d'ordre 2 et séparés de ΔE_f ($\Delta E_f \ll \Delta E_i$). Les états transitoires excités sont situés dans une bande d'énergie supérieure qui commence au-delà de la bande interdite et n'a pas besoin d'être définie plus précisément, compte tenu de la remarque faite plus haut à propos des coefficients γ_{ij} (relation (15)).

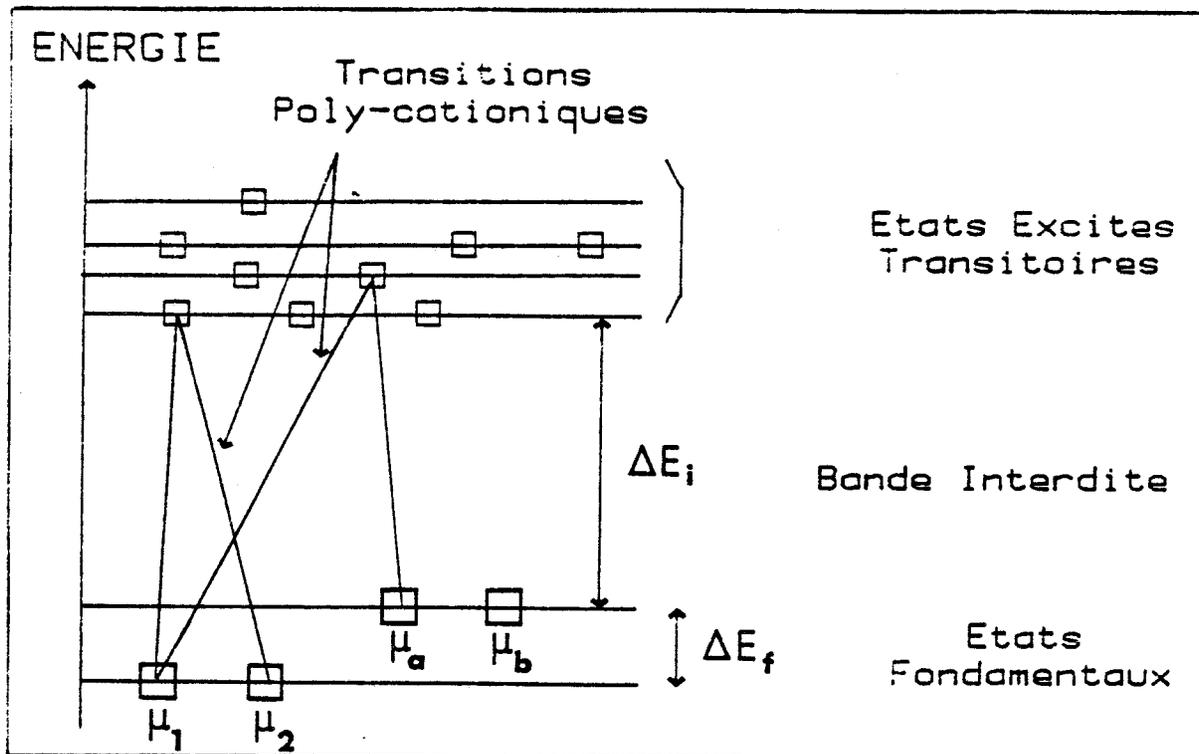


Figure 5 : Diagramme énergétique pour les différents états accessibles aux cations.

La définition des paramètres γ_{ij} introduits ainsi que le calcul des amplitudes et des fréquences caractéristiques de relaxation pour un tel modèle sont reportés en annexe A-X. La simplicité du modèle considéré permet de développer complètement les calculs sous forme analytique.

On note ainsi l'existence de 2 mécanismes de relaxation dont les fréquences caractéristiques f_{R1} et f_{R2} et les amplitudes a_1 et a_2 correspondantes sont données par les relations suivantes :

$$f_{R1} = (\gamma_1 + \gamma'_1)/\pi \quad ; \quad a_1 = \frac{\mu^2 n_1^o}{\mu^2 n_1^o + \mu'^2 n_a^o} \quad (16)$$

$$f_{R2} = (\gamma_a + \gamma'_a)/\pi \quad ; \quad a_2 = \frac{\mu'^2 n_a^o}{\mu^2 n_1^o + \mu'^2 n_a^o} \quad (17)$$

auxquelles il faut adjoindre (cf. annexe A-X) la relation d'équilibre :

$$\gamma_1' n_1^o = \gamma_a' n_a^o$$

Si l'on admet que γ_1 et γ_1' d'une part, γ_a et γ_a' d'autre part sont du même ordre de grandeur, on obtient que le rapport :

$$f_{R1}/f_{R2} \neq n_a^{\circ}/n_1^{\circ} \quad (19)$$

alors que le rapport des amplitudes correspondant vaut : $\frac{a_1}{a_2} = \frac{\mu^2 n_1^{\circ}}{\mu'^2 n_a^{\circ}}$ (20)

Il apparaît donc que l'élargissement de la bande des états fondamentaux entraîne un effet de distribution en fréquences des mécanismes de relaxation. Par ailleurs, afin d'obtenir une distribution en fréquences conséquente et une amplitude importante pour le mécanisme haute fréquence, il faut nécessairement compenser la plus faible probabilité d'occupation des états concernés par une augmentation sensible de leur moment dipolaire. Cette conclusion s'applique à d'autres modèles du même type (cf. Annexe A-XI).

Dans ces conditions, on peut discuter du caractère plus ou moins plausible d'un tel modèle pour expliquer la distribution en fréquences du domaine II d'un cristal de zéolithe NaX. Pour cette structure, la décomposition numérique donne 3 DEND de caractéristiques suivantes (cf. § VII-2) :

$$f_{R1} = 50 \text{ kHz} \quad ; \quad f_{R2} = 260 \text{ kHz} \quad ; \quad f_{R3} = 1.7 \text{ MHz} \quad (21)$$

$$a_1 = 16 \quad ; \quad a_2 = 40 \quad ; \quad a_3 = 9 \quad (22)$$

Il faut donc admettre compte tenu des relations approchées (19) et (20) que l'on a pour les différentes probabilités n_1° , n_2° , n_3° d'occupation des niveaux d'énergie fondamentaux :

$$\frac{f_{R2}}{f_{R1}} \approx \frac{n_1^{\circ}}{n_2^{\circ}} = 5.2 \quad ; \quad \frac{f_{R3}}{f_{R1}} \approx \frac{n_1^{\circ}}{n_3^{\circ}} = 34 \quad ; \quad \frac{f_{R3}}{f_{R2}} \approx \frac{n_2^{\circ}}{n_3^{\circ}} = 6.54 \quad (23)$$

$$\text{D'autre part, } n_1^{\circ} + n_2^{\circ} + n_3^{\circ} = 1 \quad (24)$$

et

$$\frac{a_2}{a_1} \approx \frac{n_2^{\circ} \mu_2^2}{n_1^{\circ} \mu_1^2} = 2.5 \quad ; \quad \frac{a_3}{a_1} \approx \frac{n_3^{\circ} \mu_3^2}{n_1^{\circ} \mu_1^2} = 0.56 \quad ; \quad \frac{a_3}{a_2} \approx \frac{n_3^{\circ} \mu_3^2}{n_2^{\circ} \mu_2^2} = 0.22 \quad (25)$$

Sachant que (cf. § V-3-2) $\sqrt{\overline{\mu^2}} \approx 55 \text{ D}$

$$\overline{\mu^2} = n_1^{\circ} \mu_1^2 + n_2^{\circ} \mu_2^2 + n_3^{\circ} \mu_3^2 \quad (26)$$

On obtient approximativement :

$$\mu_1 \approx 30 D \quad ; \quad \mu_2 \approx 108 D \quad ; \quad \mu_3 \approx 126 D \quad (27)$$

L'unité considérée comporte environ 25 cations ce qui donne par cation :

$$\mu_1 \approx 1.2 D/\text{cation} \quad ; \quad \mu_2 \approx 4.3 D/\text{cation} \quad ; \quad \mu_3 \approx 5 D/\text{cation} \quad (28)$$

Le fait d'attribuer un moment dipolaire plus important à un état fondamental d'énergie plus grande, c'est-à-dire à une configuration moins probable du système élémentaire, paraît assez réaliste.

Les valeurs très approximatives calculées ci-dessus pour les moments sont compatibles avec les données de la structure. Mais dans la mesure où μ_2 et μ_3 représentent des projections moyennes suivant la direction du champ électrique appliqué, on peut cependant se demander si ces valeurs ne sont pas, malgré tout, excessives. Il semble donc difficile sur la seule base des résultats précédents d'écarter totalement la possibilité d'interpréter la distribution du domaine II à partir d'un élargissement de la bande des états fondamentaux. Nous envisagerons plus loin (cf : § VII) une autre explication de cette distribution fondée sur l'hétérogénéité du rapport Si/Al de la structure, qui paraît moins spéculative.

VI - INFORMATION DIELECTRIQUE ET AUTRES DONNEES RELATIVES A LA DYNAMIQUE DES CATIONS

Le modèle de relaxation diélectrique que nous proposons pour les zéolithes X nous amène à préciser le contenu de l'information diélectrique et les relations susceptibles d'être établies avec d'autres techniques de mesures. En particulier, les mesures en I.R.L. et R.M.N. qui renseignent sur les mouvements individuels de cations apparaissent très complémentaires pour la caractérisation des transitions poly-cationiques.

VI-1- I.R.L. ET RELAXATION DIELECTRIQUE : VIBRATIONS ET SAUTS DE CATIONS

A l'échelle des temps de l'I.R.L., très courts par rapport aux temps caractéristiques de la relaxation diélectrique, le nombre de systèmes élémentaires où s'opère une redistribution des cations est statistiquement toujours très faible. Leur contribution reste, de ce fait, négligeable et l'ensemble des cations actifs en I.R.L. correspond aux cations en équilibre dans leurs sites. Par ailleurs, les résultats obtenus semblent bien montrer qu'il n'existe pas, en première approximation, de corrélation pour les vibrations de tels cations. Ceci implique une

absence de couplage direct via la répulsion cation-cation, ou indirect par l'intermédiaire des phonons du réseau. Chacune des différentes raies de vibration relevées (cf. 2ème partie) est relativement étroite, ce qui indique une faible hétérogénéité des sites concernés.

Un couplage peut, par contre, s'instaurer temporairement entre cations d'un système élémentaire en phase de réarrangement. Dans cet état de déséquilibre, les interactions cation-site se trouvent nécessairement modifiées et la répulsion cation-cation peut alors prendre une importance particulière. Le comportement collectif des cations qui en résulte, explicité sous la forme de transitions poly-cationiques, n'est donc pas incompatible avec leur comportement vibratoire individuel dans les configurations d'équilibre. Le type de mouvement mis en évidence dans les zéolithes X par I.R.L. et relaxation diélectrique, est très différent en raison des temps d'observation propres à ces méthodes. En I.R.L., on observe les vibrations individuelles des cations en équilibre dans leurs sites. En relaxation diélectrique, on observe les variations de moment dipolaire résultant du passage d'une configuration d'équilibre à une autre, des cations d'unités élémentaires de relaxation.

VI-2- R.M.N. ET RELAXATION DIELECTRIQUE

Nous venons d'indiquer ci-dessus que l'absorption dipolaire mesurée, résulte du passage d'une configuration d'équilibre à une autre d'un système élémentaire. Dans ces conditions, la fréquence critique f_C d'un tel mécanisme est directement liée à la durée de vie moyenne d'une configuration d'équilibre de ce système : $2\pi(\tau_C)_D = 1/f_C$. Le temps de transit moyen entre deux configurations d'équilibre peut être considéré comme négligeable. Par ailleurs, l'énergie d'activation du phénomène de relaxation correspond sensiblement à la largeur ΔE_i de la bande interdite qui est l'énergie d'activation minimale pour une transition poly-cationique.

Les mesures effectuées en R.M.N. par H. HERDEN et coll. [19,20] sur des zéolithes Na Li X en particulier, ont permis de déterminer le temps de corrélation magnétique $(\tau_C)_M$ des ions Li^+ et leur énergie d'activation $(E_A)_M$. D'autre part, J.C.CARRU [21,22] a relevé, à différentes températures, les spectres diélectriques de zéolithes Na Li X assez comparables à celles de H. HERDEN. Le tableau VII regroupe des résultats et permet de les confronter.

	Echantillons	Température en °K	Temps de corrélation magnétique $(\tau_c)_M$	Energie d'activation $(E_A)_M$
R.M.N. [19,20]	Na Li 65 X	473	120 μ s	13 kJ/Mole
Relaxation diélectrique [21,22]	Na Li 60 X	298	Temps de vie d'une configuration $(\tau_c)_D$	Energie d'activation $(E_A)_D$
			5 μ s	39 kJ/Mole

Tableau VII

Les impératifs techniques actuels imposent des températures T de mesure assez différentes en R.M.N. et en relaxation diélectrique. Il est donc nécessaire d'extrapoler les résultats R.M.N. ou les résultats diélectriques ce qui n'est pas équivalent. Le Tableau VIII permet de constater ce fait.

	Température T en °K	Valeurs extrapolées	Rapport $(\tau_c)_M/(\tau_c)_D$	
R.M.N.	298	$(\tau_c)_M = 840 \mu$ s	298 °K	473 °K
Relaxation diélectrique	473	$(\tau_c)_D = 0,014 \mu$ s	170	8600

Tableau VIII

D'autre part, cette extrapolation se fait sur une gamme de températures assez importante ce qui peut prêter à discussion. Si l'on considère toutefois que les modifications de comportement des cations ne sont pas radicales sur cette plage de 175 K, les extrapolations faites gardent une signification et permettent de fixer des ordres de grandeur. On constate alors d'après le tableau VIII que le temps de corrélation $(\tau_c)_M$ est largement supérieur au temps $(\tau_c)_D$. D. FREUDE^[23] a montré que le temps $(\tau_c)_M$ pour les ions Li^+ pouvait être considéré comme leur temps de résidence moyen dans un type de site donné (ou plusieurs types, de caractéristiques magnétiques très voisines). A partir de ces éléments, H. HERDEN^[20] a suggéré certains mécanismes de sauts pour les cations Li^+ dans la zéolithe Na Li X entre les sites I' et II ou II-II. Ces mécanismes paraissent néanmoins peu probables compte tenu des taux d'occupation moyens très élevés pour les sites en question^[24], à moins qu'ils ne s'effectuent par le relais de positions intermédiaires moins stables.

Indépendamment de cette discussion, il est possible à partir de notre interprétation de la relaxation diélectrique, d'expliquer les tendances observées dans le tableau VIII, à savoir : $(E_A)_D > (E_A)_M$ et $(\tau_C)_M > (\tau_C)_D$.

En effet, on a montré que la relaxation diélectrique est liée à la redistribution des cations à l'intérieur de systèmes élémentaires.

L'énergie moyenne mise en jeu lors d'une telle redistribution correspond à l'énergie d'activation $(E_A)_D$. Celle-ci se trouve répartie entre les différents cations qui effectuent des sauts grâce à cet apport énergétique. L'énergie d'activation moyenne $(E_A)_M$ pour le saut d'un cation est donc nécessairement plus faible que l'énergie d'activation $(E_A)_D$ mesurée en relaxation diélectrique. L'énergie $(E_A)_M$ peut correspondre à l'énergie d'extraction du cation de son site. Mais elle peut aussi être inférieure à cette valeur dans le cas par exemple où le saut du cation considéré n'intervient qu'à la suite d'une élévation préliminaire de son énergie potentielle, consécutive à l'action des cations de son voisinage.

Une redistribution ne requiert très probablement en moyenne que le saut effectif d'une partie seulement des cations du système élémentaire. C'est-à-dire, qu'un cation donné n'est pas sollicité à chaque redistribution du système élémentaire dont il fait momentanément partie. Ainsi, dans un modèle simple où les cations occupent des sites de même stabilité, le rapport $(\tau_C)_D/(\tau_C)_M$ correspond à la fraction de la population des cations du système élémentaire impliquée en moyenne dans une redistribution. Mais la situation dans les zéolithes X est plus compliquée. Par suite, si on envisage l'hypothèse où les cations se répartissent dans deux types de sites de stabilités S et s différentes ($S > s$), le temps de corrélation magnétique $(\tau_C)_M$ concerne alors les cations dans les sites de plus grande stabilité. Par contre, en relaxation diélectrique, les redistributions sont déclenchées de façon préférentielle par les cations des sites de plus faible stabilité "s". Dans ces conditions, le rapport $(\tau_C)_M^S/(\tau_C)_D^S$ peut prendre des valeurs éventuellement très importantes.

Ces considérations montrent donc que l'interprétation indiquée au § V permet de concilier les données de la R.M.N. et de la relaxation diélectrique.

Il faut remarquer cependant que, dans le cas des zéolithes X, où les possibilités de transition des cations sont multiples, il semble actuellement difficile d'appliquer directement les apports de la R.M.N. à la description des transitions poly-cationiques de notre modèle diélectrique.

VI-3- MESURES DE CONDUCTIVITE ET DE RELAXATION DIELECTRIQUE

Différents auteurs ont mesuré, à propos des zéolithes X déshydratées à cations monovalents, les énergies d'activation pour la conduction et pour la relaxation. On constate un bon accord entre les données de la littérature (cf. Tableau IX).

F.J. JANSEN et R.A. SCHOONHEYDT^[7] ont précisé les mécanismes associés à la conduction et à la relaxation. Selon eux, la conduction est liée à une migration $II \rightarrow III' \rightarrow II$; l'étape $II \rightarrow III'$ étant prépondérante pour fixer l'énergie d'activation de ce processus de migration. Par ailleurs, ils attribuent la relaxation diélectrique aux sauts des cations entre 2 sites III' adjacents. Dans ces conditions, l'écart entre les valeurs des énergies d'activation pour la conduction et la relaxation reflète, selon ces auteurs, la différence de coordination des cations dans les sites II et III' respectivement.

Dans l'interprétation que nous proposons, la corrélation joue un rôle majeur pour le déplacement des cations, c'est-à-dire dans les phases de redistribution des charges des systèmes élémentaires. Ainsi, la conduction, comme la relaxation, résultent simplement des redistributions de cations. Ces 2 phénomènes observés à des échelles de temps très différentes sont liés à des déplacements de cations et ne peuvent donc être dissociés au niveau des mécanismes élémentaires qui leur donnent naissance. Il est, de ce fait, intéressant de comparer les valeurs respectives de leurs énergies d'activation (cf. Tableau IX).

Il est nécessaire, au préalable, d'extrapoler les résultats des mesures de conductivité faites par F.J. JANSEN et R.A. SCHOONHEYDT à 500°K jusqu'à une valeur de 320°K environ qui correspond aux conditions des mesures de relaxation. Cependant, D. VUCELIC mentionne l'existence d'un brusque changement de l'énergie d'activation de conduction dans une gamme de températures comprises entre 328°K et 363°K selon les structures (cf. Tableau IX). Cette zone de températures critiques correspond précisément à celle des mesures de relaxation diélectrique, ce qui peut rendre discutable le bien-fondé d'une extrapolation, justifiée par ailleurs, jusqu'au voisinage de la région critique. Nous n'avons pas connaissance d'autres résultats de la littérature confirmant l'existence de telles ruptures de pentes dans les courbes de conductivité en fonction de la température. D'autre part, il serait nécessaire de vérifier expérimentalement si les températures critiques mesurées par D. VUCELIC pour la conduction sont également critiques pour la relaxation diélectrique.

Zéolithes	Energies d'activation pour la conduction	Energies d'activation pour la relaxation 298 K < T < 348 K
NaX	52 kJ/Mole T = 500°K [7]	30 kJ/Mole [7]
	57 kJ/Mole T > 328°K [36] 29 kJ/Mole T < 328°K	30 kJ/Mole [21]
KX	55 kJ/Mole T = 500°K [7]	35 kJ/Mole [7]
	62 kJ/Mole T > 352°K [25] 21 kJ/Mole T < 352°K	34 kJ/Mole [21]
Li Na X	72 kJ/Mole T = 500°K [7]	39 kJ/Mole [21]
	72 kJ/Mole T > 363°K [25] 30 kJ/Mole T < 363°K	
Rb Na X	63-67 kJ/Mole T = 500°K [7]	48 kJ/Mole [cf. 2è partie]

Tableau IX : Energies d'activation pour la conduction et la relaxation dans différentes zéolithes X.

En absence de précisions concernant ces points, nous admettons que les énergies d'activation de conduction mesurées par J. JANSEN et R.A. SCHOONHEYDT à 500°K et confirmées par D. VUCELIC jusqu'à 360°K environ, sont directement comparables aux énergies d'activation de relaxation relevées entre 298°K et 348°K. Ce choix, consistant à écarter l'éventualité d'une brusque variation de l'énergie d'activation de conduction en dessous de 328°K est cohérent avec notre interprétation, selon laquelle il est difficile d'admettre une modification drastique du phénomène de conduction, sans que corrélativement, la relaxation n'en soit affectée. On observe alors que dans le cas des zéolithes X déshydratées, l'énergie d'activation pour la conduction est toujours supérieure à celle pour la relaxation. Nous suggérons que cet écart excédentaire systématique est lié aux défauts de structure supplémentaires rencontrés par les cations au cours de leur migration sur des distances mises en jeu pour la conduction. Les cations ont en effet à franchir des surfaces de discontinuités qui sont dues à des défauts de structure à l'intérieur et entre les poly-cristaux de zéolithe. Par contre, à l'échelle des temps de la relaxation, les effets observés sont relatifs à des sauts limités au niveau d'un système élémentaire, c'est-à-dire, à l'intérieur d'un cristal où la contribution des défauts du type précédent reste négligeable (cf. 2ème partie). Ainsi, pour un échantillon idéal de zéolithe X constitué par un cristal quasi-parfait, les énergies d'activation mesurées pour la conduction et la relaxation devraient en principe être égales.

Conduction et relaxation procèdent ainsi fondamentalement d'un même mécanisme de redistribution des cations pour lequel les corrélations jouent un rôle essentiel. Ces réorganisations sont locales et à l'échelle des temps de la relaxation, la migration des cations qui en résulte est limitée au volume des systèmes élémentaires concernés. Par contre, à une échelle des temps plus grande et si le conditionnement de l'échantillon le permet, les redistributions qui entraînent également le passage des cations d'une super-cage aux autres adjacentes, sont à l'origine d'un transport possible des charges à travers tout l'échantillon, en présence d'un champ électrique. Elles sont de ce fait responsables également de la conductivité volumique mesurée.

Pour ces processus de réarrangement des cations, il est difficile d'attribuer la part essentielle à un type de saut particulier parmi les différents types possibles pour une situation expérimentale donnée. De façon générale, on peut raisonnablement admettre que les réarrangements sont déclenchés à partir des sauts des cations les plus mobiles. Ainsi, par exemple, la comparaison des fréquences critiques obtenues pour les zéolithes NaX et NaY déshydratées semble montrer que le rôle des cations en sites III dans les super-cages est prépondérant.

En conclusion, dans le cas des zéolithes X, la relaxation diélectrique contient des informations sur la corrélation des sauts de cations. Elle se différencie donc de la plupart des méthodes de spectroscopie (diffraction de Rayons X, I.R.L., R.P.E., R.M.N., ...) qui renseignent au contraire sur le comportement dynamique individuel moyen des cations. Mais les relations de complémentarité entre les comportements individuel et collectif des cations restent difficiles à préciser car nous n'avons dégagé aucun élément expérimental nous permettant de caractériser les états transitoires des cations. Cette lacune nous empêche de décrire de façon quantitative la relaxation diélectrique dans les zéolithes X bien que nous disposions d'un modèle théorique adapté. En dépit de cette restriction, deux conclusions essentielles sont établies :

- i) la corrélation s'effectue à l'échelle microscopique d'un système élémentaire et elle n'intervient que dans les phases de réarrangement de ce système,
- ii) l'élargissement du niveau fondamental ($\Delta E_f \sim 1 \text{ à } 2 \text{ kT}$) relatif aux états d'équilibre d'un système élémentaire ne conduit pas à une distribution de Cole et Cole, à moins d'attribuer aux états de plus grande énergie un moment dipolaire plus important.

Ces conclusions nous amènent à proposer une interprétation de la distribution du domaine II en rapport avec l'hétérogénéité de la structure.

VII - ETUDE DE L'ORIGINE DE LA DISTRIBUTION DU DOMAINE II EN
 RELATION AVEC L'HETEROGENEITE DE LA STRUCTURE

Nous avons rencontré dans la 2ème partie de ce travail, plusieurs exemples concrets (cf. figures 3, 5 et 6) où l'hétérogénéité plus ou moins marquée d'une zéolithe se traduit par une modification des caractéristiques du domaine II, de sa distribution en particulier.

Une autre illustration de cette réalité peut être donnée par l'étude expérimentale d'un mélange binaire de deux zéolithes A et B qui simule une situation de forte hétérogénéité macroscopique dans une zéolithe partiellement échangée.

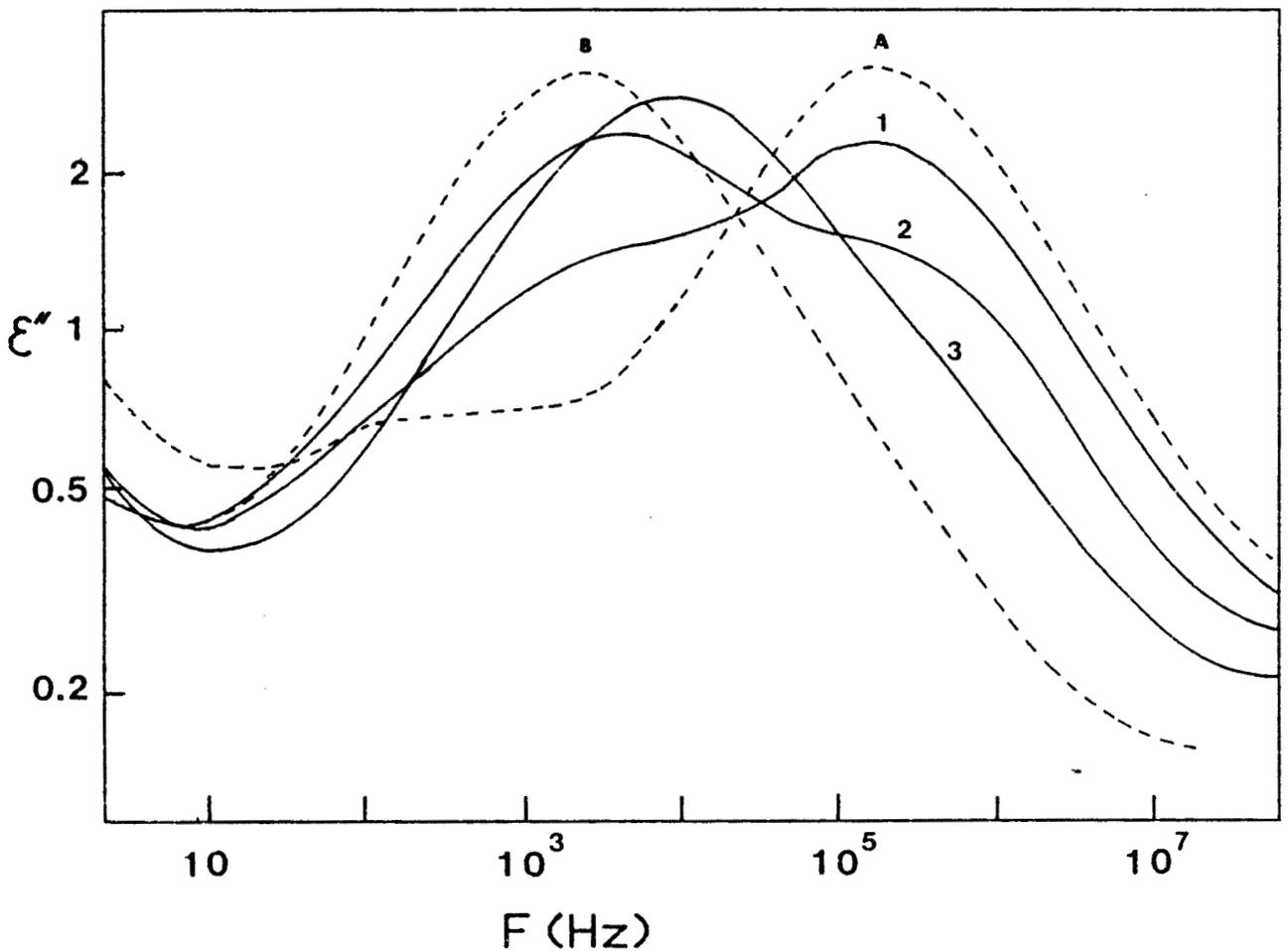


Figure 6 : Partie imaginaire ϵ'' de la permittivité complexe en fonction de la fréquence : (A) composante A isolée ; (B) composante B isolée ; (1) mélange $R = 83\%$; (2) mélange $R = 50\%$; (3) mélange $R = 15\%$ ($R = V_A/V_A+V_B$ où V_A = volume de la composante A et V_B = volume de la composante B).

Dans le cas de la figure 6 :

- A est constitué par de la zéolithe NaX dont les micro-cristaux correspondent aux régions d'une structure hétérogène contenant des cations Na^+
- B est constitué par de la zéolithe RbNaX fortement échangée au rubidium et dont les micro-cristaux correspondent aux régions de la structure hétérogène contenant essentiellement des cations Rb^+ .

Cette figure montre, d'une part, les spectres diélectriques relevés séparément pour les deux constituants A et B du mélange et d'autre part, ceux relevés pour trois cas de mélange. On observe ainsi clairement que le degré d'hétérogénéité macroscopique de la structure conditionne fortement la distribution du domaine II (*).

VII-1- CAUSES D'HETEROGENEITE ET DISTRIBUTION EN FREQUENCES DES MECANISMES DE RELAXATION DIELECTRIQUE

Il convient de distinguer l'hétérogénéité de l'échantillon et l'hétérogénéité de la structure proprement dite. L'hétérogénéité de l'échantillon provient de sa présentation pulvérulente qui implique la présence d'un enrobant. En pratique, l'enrobant est une huile isolante destinée à couper la conductivité volumique de l'échantillon pour favoriser une meilleure observation du phénomène de relaxation basse fréquence ou moyenne fréquence. Nous avons vu (cf. 1ère partie) que, dans nos conditions expérimentales, la loi de mélange de LANDAU-LIFCHITZ-LOOYENGA permet de remonter à la permittivité complexe du cristal de zéolithe. On peut donc s'affranchir de l'hétérogénéité de l'échantillon.

Ce n'est pas toujours possible en ce qui concerne les hétérogénéités de la structure, en relation par exemple avec :

- 1) l'existence d'impuretés : défauts locaux de la structure (créés en cours de synthèse, de traitement thermique, etc...),
- 2) un échange partiel des cations,
- 3) des variations du rapport Si/Al,

.....

Ces divers types d'hétérogénéité peuvent éventuellement coexister et s'étendre dans la structure sur des échelles spatiales de différents ordres de grandeur. Il importe de souligner que dans tous les cas, l'hétérogénéité résultante pour la répartition moyenne des cations n'est détectable par relaxation diélectrique que si elle se manifeste à une échelle plus grande que δ (distance moyenne de corrélation pour les mouvements des cations). Dans ces conditions, la structure comporte plusieurs types de systèmes élémentaires. Si leurs caractéristiques de relaxation sont suffisamment différenciées, on conçoit qu'une distribution en fréquences puisse en résulter pour le domaine II. Il s'agit en l'oc-

(*) P. TABOURIER, J.C. CARRU et J.M. WACRENIER, Communication 7è Colloque O.H.D., Bordeaux, 25-28 septembre 1983

currence de justifier la distribution minimale que présente ce domaine, c'est-à-dire celle qui s'avère irréductible dans les meilleures conditions de préparation actuellement mises au point au laboratoire. A cet égard, la distribution du domaine II de la zéolithe NaX traitée dans ces conditions optimales peut servir de référence. En effet, les différents traitements physico-chimiques additionnels, tels que les échanges partiels de cations, ne font souvent qu'accroître l'hétérogénéité de la structure qui par suite, présente une distribution du domaine II plus importante que celle de la référence.

VII-2- HETEROGENEITE DU RAPPORT Si/Al ET DISTRIBUTION DU DOMAINE II POUR LA ZEOLITHE NaX

Les décompositions effectuées sur une zéolithe NaX pour différents taux d'hydratation^[21] montrent que dans ces conditions, le domaine II présente toujours la même architecture : un DEND central d'amplitude 3 à 5 fois plus importante que celle des 2 DEND collatéraux. Un résultat semblable a été obtenu avec différents lots de zéolithe et pour différents conditionnements de l'échantillon^[21,26]. Des résultats analogues mais moins complets^[21] existent pour les zéolithes K-X et Ag-X. De plus, les énergies d'activation des DEND associés à une structure donnée sont toujours très voisines et correspondent à l'énergie d'activation moyenne mesurée pour le domaine II. En effet, sauf dans des conditions de préparation favorisant une forte hétérogénéité de la structure, il n'a jamais été possible, au cours des nombreuses études physicochimiques faites, d'observer expérimentalement la séparation de ces DEND.

Ces résultats conduisent d'une part, à admettre que la distribution du domaine II est caractéristique de la structure étudiée et d'autre part, à suggérer que la distribution est la signature de l'hétérogénéité de cette structure. Pour expliciter cette hypothèse à propos de la distribution de la zéolithe NaX, nous admettons de plus que dans ce cas précis, servant ici de référence, l'hétérogénéité en question est essentiellement celle du rapport Si/Al.

L'existence d'hétérogénéités de la structure en liaison avec la répartition plus ou moins bien ordonnée des atomes (Si) et (Al) du réseau a été analysée en détail grâce à de récents travaux en R.M.N. du solide haute résolution^[27]. Les conclusions de ces études de R.M.N. concernant l'hétérogénéité de la structure, s'appliquent à la zéolithe NaX de rapport Si/Al voisin de 1.2 (1.2 ± 0.04) que nous avons utilisée. Cette valeur, en effet, ne peut pas caractériser un cristal de composition idéale présentant une répartition ordonnée des atomes (Si) et (Al) et susceptible d'être généré à partir de l'unité de base (ensemble de 2 blocs sodalites reliés par un prisme hexagonal) qui sert à interpréter les résultats de R.M.N. La structure de cette zéolithe apparaît donc hétérogène d'un tel point de

vue. Selon ces auteurs, l'hétérogénéité peut se présenter sous deux formes, c'est-à-dire exister à 2 échelles spatiales différentes :

i) la composition non idéale de la zéolithe est obtenue à partir d'une structure totalement ordonnée de composition idéale, par substitution au hasard de certains atomes "Al" par des atomes "Si". Il s'agit d'un désordre de substitution et dans cette conception, la structure ne présente pas de domaines ordonnés à l'échelle d'une unité de base.

ii) La zéolithe renferme en réalité 2 ou plusieurs types de petits domaines ordonnés, chaque type possédant une composition idéale différente. Les proportions de ces types sont telles qu'on retrouve en moyenne la composition non idéale de la zéolithe étudiée.

Les mesures au microscope électronique ne permettent pas de déceler ces domaines dont la taille, s'ils existent, ne peut excéder quelques 45 Å de diamètre compte tenu de la résolution atteinte. Par ailleurs, le fait que les zéolithes X vérifient la règle de LOEWENSTEIN indique qu'il existe un ordre à courte distance. Les auteurs concluent donc provisoirement à l'impossibilité de différencier par l'expérience les 2 sortes d'hétérogénéités précédentes. Ils montrent cependant que les résultats de R.M.N. sont tout à fait compatibles avec l'hypothèse ii) qui minimise les problèmes de conditions aux limites de leur modèle, en recomposant le spectre R.M.N. d'une zéolithe de composition C non idéale, à partir des spectres R.M.N. des deux structures idéales les plus voisines (de compositions C_1 et C_2 encadrant C) dans les proportions molaires adéquates.

Cette approche du problème s'avère donc très analogue à celle que nous tentons à partir des mesures de relaxation diélectrique. Nous proposons, en effet, d'associer l'existence des 3 DEND principaux, caractéristiques de la distribution du domaine II de la zéolithe NaX, à celle de 3 types distincts de zones microscopiques de rayon nécessairement $> \delta$, dont le rapport Si/Al est différent et qui sont réparties au hasard dans la structure. Dans la mesure où la méthode de décomposition numérique ne permet pas de séparer des DEND dont le rapport des fréquences caractéristiques est inférieur à $3^{[28]}$, on ne peut que parler de types dominants, pour ces zones de rapports Si/Al différenciés. La taille de ces zones de types distincts est suffisante pour permettre leur discrimination par relaxation diélectrique mais reste cependant inférieure au pouvoir de résolution de la microscopie électronique. Par ailleurs, on sait^[21,22] qu'en passant d'une zéolithe NaX à une zéolithe NaY la fréquence critique du domaine II diminue d'un facteur 25000 environ, l'amplitude totale $\Delta\epsilon' = \epsilon'_S - \epsilon'_\infty$ du domaine étant sensiblement la même. En dépit du caractère partiel de ce résultat, il existe une forte présomption pour admettre qu'une légère variation du rapport Si/Al entraîne surtout une importante variation de la fréquence critique du domaine II. Des mesures complémentaires à ce sujet sont en cours.

Ces éléments permettent donc d'apporter certains fondements expérimentaux à l'hypothèse des zones de rapports Si/Al différents, pour expliquer la distribution du domaine II de la zéolithe NaX. Ils justifient également l'attribution des DEND de fréquences caractéristiques plus basses, aux zones de rapport Si/Al plus élevé. Par contre, le fait de considérer à priori pour ces zones des rapports Si/Al théoriques correspondant à des compositions idéales (Si/Al = 1 ; 1,18 ; 1,4 ; 1,67 etc...) est plus spéculatif. Une telle démarche ne paraît pourtant pas conduire à des résultats incorrects comme l'indiquent les données du Tableau X.

		Zéolithe NaX composition : Si/Al = 1.2 ± 0.4		
D.E.N.D.	Fréquences critiques	50 kHz	263 kHz	1.7 MHz
	Amplitudes	16	40	9
Compositions idéales : (Si/Al) rapports théoriques		Si/Al = 1.40	Si/Al = 1.18	Si/Al = 1
Proportions des différentes structures idéales (voir figure 7),		25 %	61 %	14 %
Composition moyenne calculée		Si/Al = 1.21		

Tableau X

Au contraire, à partir des amplitudes relatives des DEND et des compositions idéales choisies de manière à encadrer la valeur moyenne mesurée par fluorescence X et absorption atomique, on aboutit par calcul à une détermination satisfaisante de cette composition moyenne. Dans ces conditions et compte tenu des réserves nécessaires, la méthode de relaxation diélectrique permet de préciser les proportions des différentes structures idéales qui composent la structure commerciale étudiée. Il s'agit d'une application quantitative intéressante pour les utilisateurs et originale étant donné la valeur du pouvoir de résolution spatiale nécessaire pour obtenir une telle information. Aucune mesure analogue, à notre connaissance, n'est actuellement publiée. Par ailleurs, les résultats de R.M.N. haute résolution sur (Si), disponibles dans la littérature, ne concernent pas exactement notre lot de zéolithe. Cette situation ne facilite pas la confirmation de l'hypothèse que nous avons émise au sujet de l'origine de la distribution du domaine II. Pour progresser sur ce plan, nous étudions ci-dessous la distribution du domaine II de zéolithes X totalement échangées par des cations monovalents.

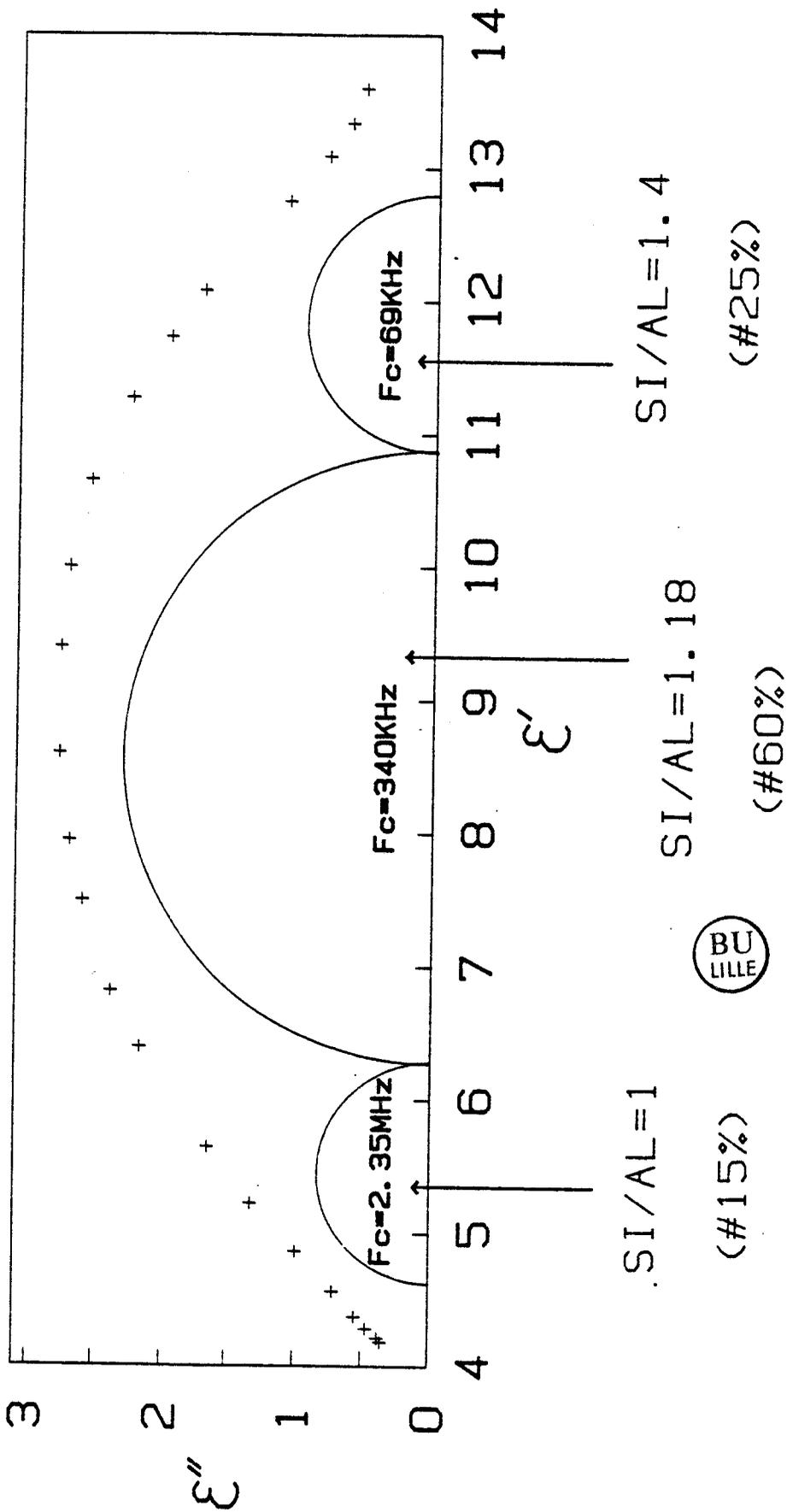


Figure 7 : Diagramme de Cole et Cole pour la zéolithe NaX (+) pts expérimentaux, décomposition en DEND correspondante et attribution des DEND.

VII-3- DISTRIBUTION DU DOMAINE II POUR DES ZEOLITHES X TOTALEMENT ECHANGEES

Il s'agit de structures KX et AgX obtenues à partir du même lot de zéolithe NaX par échange complet des cations Na^+ . Ainsi ces 3 structures possèdent le même rapport Si/Al moyen mais aussi les mêmes caractéristiques d'hétérogénéités pour ce rapport. Les mesures effectuées par J.C. CARRU^[21] sur ces structures, indiquent que la spécificité des cations présents intervient essentiellement pour fixer la fréquence critique du domaine II. Ce fait est confirmé par les résultats des décompositions que nous présentons dans le Tableau XI.

Structures	Décompositions en D.E.N.D.		
	Fréquences critiques	Amplitudes	en %
NaX	23 kHz	13.6	23 %
	246 kHz	32.6	56 %
	1.7 MHz	12.3	21 %
KX	9.2 kHz	10.9	20 %
	124 kHz	30.2	54 %
	1.02 MHz	14.5	26 %
AgX	1.36 kHz	14.8	23 %
	205 kHz	33.3	52 %
	1.7 MHz	16.6	25 %

Tableau XI

Ils permettent de constater que pour les 3 structures les amplitudes relatives des DEND et les rapports de leurs fréquences caractéristiques sont les mêmes compte tenu des incertitudes déjà signalées. Ces données expérimentales sont autant d'éléments en faveur de l'hypothèse avancée à propos de l'hétérogénéité du rapport Si/Al. Cette interprétation de l'origine de la distribution du domaine II permet d'expliquer de façon cohérente les principaux résultats actuels. Elle implique l'existence effective de zones ayant un rapport Si/Al différent et dont le volume supérieur à 2000 \AA^3 environ reste cependant insuffisant pour être détecté par microscopie électronique.

En l'absence d'une preuve expérimentale directe de l'existence d'une telle hétérogénéité de la structure à une échelle au moins égale à celle fixée par l'interprétation diélectrique, il n'est pas possible d'exclure totalement l'éventualité d'une échelle d'hétérogénéité $< \delta$. Dans cette dernière hypothèse, l'hétérogénéité du rapport Si/Al deviendrait indécélable par relaxation diélectrique et la distribution du domaine II devrait alors pouvoir s'expliquer à partir d'un modèle analogue à celui du § V-3-3 s'appliquant à l'unique type de systèmes élémentaires d'une telle structure.

VIII-APPLICATION DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE A L'ETUDE DES ZEOLITHES

Les informations apportées par l'étude du domaine II sont obtenues par l'analyse de sa distribution en fréquences. Cette analyse peut être directe dans le cas d'un dédoublement du domaine par exemple mais reste numérique dans la plupart des cas (décomposition en DEND). D'après l'interprétation proposée pour les résultats diélectriques que nous avons obtenus avec les zéolithe X, ces informations sont relatives à la dynamique des cations de la structure et à l'hétérogénéité de leur répartition moyenne, ce qui permet d'envisager deux directions possibles pour les applications. Il convient, au préalable, de préciser les limites de la méthode diélectrique pour les diverses investigations dans les zéolithes X en particulier. Ces limitations proviennent de l'existence :

i) d'une résolution spatiale ultime : dont la valeur est fixée par la grandeur δ : longueur moyenne de corrélation pour les mouvements des cations. δ est évaluée à 8 \AA pour une zéolithe NaX. En conséquence, l'hétérogénéité de la structure ne se manifeste en relaxation diélectrique que si elle existe à l'échelle de zones granulées d'un volume supérieur à 2000 \AA^3 environ.

ii) d'un pouvoir de discrimination limite pour la méthode d'analyse numérique qui empêche de séparer deux DEND dont le rapport des fréquences critiques est inférieur à 3.

Elles s'avèrent en pratique plus ou moins contraignantes pour l'exploitation de la méthode diélectrique, selon le cas particulier traité. Ainsi, si plusieurs causes d'hétérogénéités doivent être envisagées simultanément (hétérogénéité du rapport Si/Al et échange partiel de cations, par exemple), le distinguo n'est possible dans des conditions favorables que si les hétérogénéités, de provenances diverses, s'étendent sur des zones de tailles suffisamment différentes. Cependant, le plus souvent, il faut redouter des situations complexes où des systèmes élémentaires différents possèdent des fréquences caractéristiques voisines ce qui entraîne un éventuel recouvrement de leurs DEND et incite à une grande prudence quant à l'attribution des DEND effectivement obtenus par analyse numérique.

Il est alors nécessaire d'effectuer une étude expérimentale complète pour étayer ces attributions.

De telles difficultés n'interviennent pas systématiquement et on peut envisager des applications intéressantes faisant seulement appel à l'étude qualitative du domaine II.

VIII-1- APPLICATIONS DE L'ETUDE QUALITATIVE DU DOMAINE II

Il s'agit dans ce type d'applications, de diagnostiquer la présence d'éventuelles anomalies dans la distribution du domaine II, par référence à la distribution d'un échantillon témoin. L'existence de ces anomalies est en relation directe avec l'hétérogénéité de la structure et leur importance en rapport avec le degré d'hétérogénéité.

Ces anomalies se présentent au niveau du domaine II sous forme d'épaulement, de dédoublement, d'écrasement ou d'un simple élargissement. Elles peuvent traduire une forte hétérogénéité macroscopique, l'amorce d'une perte de cristallinité ou l'existence d'une hétérogénéité microscopique. Dans ce dernier cas, l'hétérogénéité doit se manifester à une échelle de quelques 16 Å seulement. Par ailleurs, la détection se fait quelle que soit la localisation des zones hétérogènes dans la structure et dans des situations hétérogènes très diverses (échange partiel de cations, rapport Si/Al, existence de clusters etc...). De ce point de vue, la méthode de relaxation diélectrique large bande paraît apte à concurrencer avantageusement l'ESCA ou la microscopie électronique dont l'emploi est mentionné pour ce genre d'investigations.

On peut donc envisager l'utilisation de la relaxation diélectrique (mesures fréquentielles ou temporelles) pour des contrôles rapides de fabrication, le tri de lots de zéolithe, la sélection de méthodes de préparation relatives par exemple à l'activation thermique ou encore au mode de production physico-chimique de CLUSTERS^[29] etc... De telles possibilités sont donc directement exploitables pour orienter la mise au point de structures performantes en catalyse.

VIII-2- APPLICATIONS DE LA DECOMPOSITION DU DOMAINE II

La décomposition en DEND du domaine II de relaxation constitue le prolongement de toute étude qualitative. Nous avons donné dans ce travail deux exemples d'application qui conduisent à des études originales : mesure de la distance moyenne de corrélation pour les mouvements de cations et étude de l'hétérogénéité du rapport Si/Al de zéolithe X totalement échangées.

De façon générale, les applications possibles portent sur l'étude fine de l'hétérogénéité de la structure et sur la dynamique des cations. Ces deux points sont étroitement liés et nous envisageons d'étudier^[30] la variation des caractéristiques du domaine II en fonction du rapport Si/Al moyen de la structure, ainsi que l'influence de l'état d'hydratation de la structure.

Nous avons indiqué, dès à présent, que les mesures de relaxation diélectrique donnent accès au temps de corrélation moyen des fluctuations du champ électrique interne ainsi qu'à la valeur moyenne des variations d'énergie mises en jeu par ces fluctuations. La détermination de ces grandeurs peut s'avérer particulièrement intéressante pour les applications en catalyse. En effet, S.E. TUNG et E. Mc INICH^[31] ont signalé à ce propos, l'importance du rôle joué par les fluctuations du champ interne sans préciser le moyen de les quantifier.

Pour terminer, signalons qu'il serait intéressant de reprendre les études diélectriques faites autour de la température ambiante, à des températures nettement plus élevées situées dans la gamme d'utilisation des zéolithes en catalyse. Ceci nécessite la mise au point d'une technologie "hautes températures" et en particulier l'emploi d'un "enrobant" adapté (billes de verre par exemple pour couper la conductivité importante de l'échantillon. Il deviendrait alors possible d'étudier la structure dans des conditions réelles d'utilisation et d'aborder les problèmes de modification de structure par traitement thermique et d'effets mémoire associés.

BIBLIOGRAPHIE DE LA TROISIÈME PARTIE

---!---!---!---!---!---!---!---!---!---!---

- [1] J.M. WACRENIER, C.R. Acad. Sc. Paris, Série B, 1970, 271, 1017
- [2] J.M. WACRENIER, Thèse d'Etat, Lille, 1975
- [3] J.C. ANDERSON, Diélectriques (Monographies Dunod), 1966
- [4] C. BOURGEOIS, Thèse 3è cycle, Lille, 1975
- [5] L. LANDAU et E. LIFCHITZ, Physique statistique (Edts de Moscou), 1967
- [6] C. BROT, Chem. Phys. lett., 1969, 3, 319
- [7] F.J. JANSEN et R.A. SCHOONHEYDT, Trans. Farad. Soc. I, 1973, 69(8), 1338
- [8] TRUKHAN, Fiz. Tverd. Vela. U.R.S.S., 1962, 4 (12), 3496
- [9] J.M. WACRENIER, Thèse 3è cycle, Lille, 1968
- [10] R.M. HILL et A.K. JONSCHER, Contemp. Phys., 1983, 24(1), 75
- [11] L.A. DISSADO et R.M. HILL, Proc. Roy. Soc. (à paraître)
- [12] K. HSEU, Ph. D. Thesis Univ. of Washington, 1972
- [13] H. FROHLICH, Theory of dielectrics (Oxford at the Clarendon Press), 1958
- [14] M.D. BENADDA, J.C. CARRU, J.P. AMOUREUX, M. CASTELAIN et A. CHAPOTON, J. Phys. D. : Appl. Phys., 1982, 15, 1477
- [15] M.D. BENADDA, Thèse 3è cycle, Lille, 1983
- [16] H. LOOYENGA, Physica, 1965, 31, 401
- [17] L. LANDAU et E. LIFCHITZ, Electrodynamique des milieux continus (Edts de Moscou), 1969
- [18] D.W. BRECK, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons N.Y., 1974

.../...

- [19] H. HERDEN, G. KORNER et R. SCHOLLNER, J. Inorg. nucl. chem., 1980, 42, 132
- [20] H. HERDEN, W.D. EINICKE et R. SCHOLLNER, J. Inorg. nucl. chem., 1981, 43 (10), 2533
- [21] J.C. CARRU, Thèse 3è cycle, Lille, 1976
- [22] J.C. CARRU, Résultats non publiés
- [23] D. FREUDE, H. HERDEN, H. PFEIFER, H. SCHMIEDEL et R. SCHOLLNER, Z. Phys. Chem. , Leipzig, 1978, 259, 444
- [24] H. HERDEN, W.D. EINICKE, R. SCHOLLNER, W.J. MORTIER, L.R. GELLENS et J.B. UYTTERHOEVEN, Zeolites, 1982, 2, 131
- [25] D. VUCELIC, J. Chem. Phys., 1977, 66(1), 43
- [26] G. RAVALITERA, Thèse 3è cycle, Lille, 1975
- [27] J. KLINOWSKI, S. RAMDAS et J.M. THOMAS, J. Chem. Soc. Faraday Trans II, 1982, 78, 1025
- [28] A. CHAPOTON, G. RAVALITERA, M. CHOQUET, B. VANDORPE et L. GENGEMBRE, Rev. Phys. appl., 1975, 10, 153
- [29] J.C. CARRU et D. DELAFOSSE, Metal Microstructures in zeolites, Studies in Surface Science and Catalysis 12 (Edt P.A. JACOBS, N.I. JAEGER, P. JIRU et G. SCHULZ-EKLOFF ; Elsevier Scientific Publ. Company) 1982, 221
- [30] J.C. CARRU, Thèse d'Etat, (à paraître)
- [31] S.E. TUNG et E. MCININCH, J. of Catalysis, 1968, 10, 166

.../...

Nous avons donc été amenés à développer un nouveau modèle capable d'intégrer les aspects individuel et collectif du comportement des cations. Ce modèle décrit la relaxation diélectrique d'un système élémentaire dont la taille est fixée par " δ " et qui constitue le voisinage "sensible" d'un cation provisoirement hors d'équilibre, déstabilisé par une perturbation thermique aléatoire en provenance du réseau. Lorsqu'une telle situation se produit en un endroit donné du diélectrique, le système élémentaire concerné se trouve dans un état excité et il évolue rapidement vers un état d'équilibre d'énergie plus basse. Ce passage d'un état d'équilibre à un nouvel état d'équilibre par l'intermédiaire d'un (ou de plusieurs) état excité transitoire, est thermiquement activé. Il s'effectue par le jeu d'une redistribution des charges mobiles du système, qui implique obligatoirement la contribution de plusieurs cations. Une telle transition appelée transition poly-cationique traduit le caractère corrélé des mouvements de cations dans cette phase de réarrangement du système.

Les mesures complémentaires en I.R.L. caractérisent au contraire les mouvements de vibration des cations dans leurs positions d'équilibre. Nos résultats sur des zéolithes RbNaX ont permis d'établir l'absence de couplage pour les vibrations des différents cations et d'en conclure que les interactions cation-site sont en moyenne largement prépondérantes vis-à-vis des répulsions cation-cation. Ainsi, les états fondamentaux de notre modèle sont relatifs à un comportement individuel des cations en équilibre, les états excités, au contraire, à leur comportement collectif durant les phases où ils sont déstabilisés.

Il faut souligner que l'hypothèse consistant à attribuer un moment dipolaire non nul aux états fondamentaux (du moins certains) d'un système élémentaire quelconque, fait partie intégrante du modèle phénoménologique proposé, dans la mesure où l'absorption diélectrique résulte de la variation de moment dipolaire enregistrée lorsque le système bascule d'un état d'équilibre à un autre. Nous avons indiqué que cette hypothèse nécessaire est tout à fait compatible avec les données de diffraction de rayons X sur la structure et que par ailleurs, l'ensemble des conséquences positives du modèle diélectrique, constitue une justification à posteriori, des hypothèses introduites. Parmi les résultats à l'actif du modèle, citons :

- la possibilité d'expliquer la forte amplitude $\Delta\epsilon'_C = \epsilon'_S - \epsilon'_\infty \sim 80$ du domaine II des zéolithes dans des conditions plus raisonnables (faible valeur de la longueur géométrique du dipôle moyen ramené à 1 cation) qu'avec des modèles à transitions mono-cationiques.
- la possibilité de concilier les données de relaxation diélectrique avec celles d'autres méthodes de mesures : conduction, I.R.L., R.M.N.

.../...

.../...

Enfin, nous avons indiqué que ce modèle se prête à une description quantitative de la relaxation en utilisant le formalisme de J.M. WACRENIER dans lequel on réinterprète les composantes du vecteur d'état du système. Ces dernières correspondent alors aux états d'équilibre du système élémentaire et non plus aux états d'équilibre individuels des cations qui le composent.

A partir de ces éléments, nous avons tenté d'expliquer la distribution en fréquences du domaine II. Nous avons montré que l'élargissement de la bande énergétique des états fondamentaux du système élémentaire, conduit à une distribution en fréquences des mécanismes de relaxation qui existent dans ces conditions. Cependant, pour retrouver les caractéristiques expérimentales du domaine II, il faut attribuer des valeurs relativement importantes aux moments dipolaires des états fondamentaux mis à contribution pour les mécanismes de relaxation hautes fréquences. Nous avons considéré de ce fait qu'il paraissait moins spéculatif de rechercher l'origine de la distribution du domaine II, dans l'existence d'une hétérogénéité du rapport Si/Al de la structure. Dans ce cas, chaque type distinct de système élémentaire possède une fonction d'auto-corrélation caractérisée en première approximation aux temps longs considérés en relaxation diélectrique, par un seul terme : $e^{-t/\tau}$. La confirmation définitive de cette hypothèse sur la distribution du domaine II reste malgré tout, suspendue à la mise en évidence expérimentale de zones microscopiques de rapports Si/Al différents dont le rayon serait supérieur à 8 Å environ.

Les faits qui sous-tendent le concept de corrélation et la détermination de "δ", semblent bien établis. Le verdict expérimental à venir concernant l'échelle de l'hétérogénéité du paramètre Si/Al peut donc seulement remettre en cause le rôle prépondérant assigné à ce paramètre pour justifier la distribution du domaine II. Il faudrait alors revenir plus en détail sur l'autre hypothèse de distribution déjà proposée.

Dans la mesure où l'interprétation actuelle n'est pas contredite par l'apport de faits nouveaux, la méthode de relaxation diélectrique large bande s'avère opérationnelle pour la détection d'hétérogénéités d'origines très diverses. La méthode possède, en outre, un pouvoir de résolution spatiale élevé (8 Å) et permet de déceler l'existence des hétérogénéités quelle que soit leur localisation dans la structure, ce qui la prédispose à des applications intéressantes en physico-chimie où elle n'a pas d'équivalent.

.../...

Notre étude diélectrique a permis de répondre à l'interrogation essentielle relative au contenu de l'information : relaxation diélectrique dans les zéolithes. Mais elle n'épuise pas le sujet et des questions importantes restent ouvertes à la discussion. En particulier, le problème de l'influence du rapport Si/Al moyen sur les caractéristiques du domaine II est à l'étude. Les mesures en cours doivent déboucher prochainement sur une analyse fine de la distribution et de l'amplitude du domaine II en fonction de la charge du réseau et apporter ainsi des précisions originales sur la dynamique des cations dans une gamme de fréquences où les informations font défaut actuellement. En particulier, les données diélectriques sur les importantes fluctuations du champ local pourraient devenir directement utilisables dans le domaine de la catalyse hétérogène.

ANNEXE A-I

ANALYSE DE LA DISTRIBUTION DU DOMAINE II À PARTIR DE SA
DÉCOMPOSITION EN D.E.N.D. : ÉTUDE DE LA DISTRIBUTION POUR
LE MÉLANGE HUILE-ZÉOLITHE ET POUR LA ZÉOLITHE CRISTAL.

Les travaux de M.D. BENADDA^[1] ont conduit en particulier à l'extension de la loi de mélange binaire de LOOYENGA^[2,3] en régime dynamique dans le cas d'enrobants polaires (et non polaires). Cet auteur indique qu'il est possible de déterminer la permittivité complexe ϵ_C^* de l'enrobé à partir des permittivités complexes ϵ_E^* de l'enrobant et ϵ_M^* du mélange enrobant-enrobé, au moyen de la relation suivante :

$$\epsilon_C^* = \left[\frac{\epsilon_M^{*1/3} - (1-\theta)\epsilon_E^{*1/3}}{\theta} \right]^3$$

où θ est le coefficient de remplissage. Ce facteur correspond au rapport du volume de l'enrobé au volume total de l'échantillon.

En outre, il précise expérimentalement les limites de validité de cette loi dans le cas de divers enrobants non polaires et d'un enrobé polaire ne présentant pas de conductivité et caractérisé par un domaine d'absorption non distribué quasiment de type Debye.

Une étude expérimentale analogue a été faite en collaboration avec M.D. BENADDA sur un enrobé polaire présentant une distribution (zéolithe NaX). Cette étude^[1] montre qu'il est possible d'appliquer la loi de mélange de LOOYENGA au cas d'une zéolithe NaX enrobée dans l'huile SI710 avec un coefficient de remplissage $\theta = 0.33$. En effet, au-delà de 100 Hz, l'huile se comporte comme un enrobant non polaire caractérisé par la valeur $\epsilon_E^1 \neq 3$. De plus, l'amplitude du domaine II de l'échantillon vaut $\Delta\epsilon_M^1 = (\epsilon_M^1)_S - (\epsilon_M^1)_\infty \approx 10$ avec $(\epsilon_M^1)_S \approx 14$. Dans ces conditions, $(\epsilon_M^1)_S/\epsilon_E^1 < 5$ et $\epsilon_M^1/\epsilon_E^1 < 5$ à toutes fréquences.

De ce fait, pour $\theta = 0.33$, la loi de Looyenga s'applique de façon très satisfaisante. On peut donc obtenir point par point pour différentes valeurs de la fréquence la permittivité ϵ_C^* de la zéolithe cristal à partir de la permittivité ϵ_M^* relevée expérimentalement.

Les figures 1 et 2 montrent les diagrammes de Cole et Cole pour le mélange et pour la zéolithe NaX cristal respectivement, ainsi que le résultat des décompositions en D.E.N.D. effectuées sur chacun de ces diagrammes.

NAX

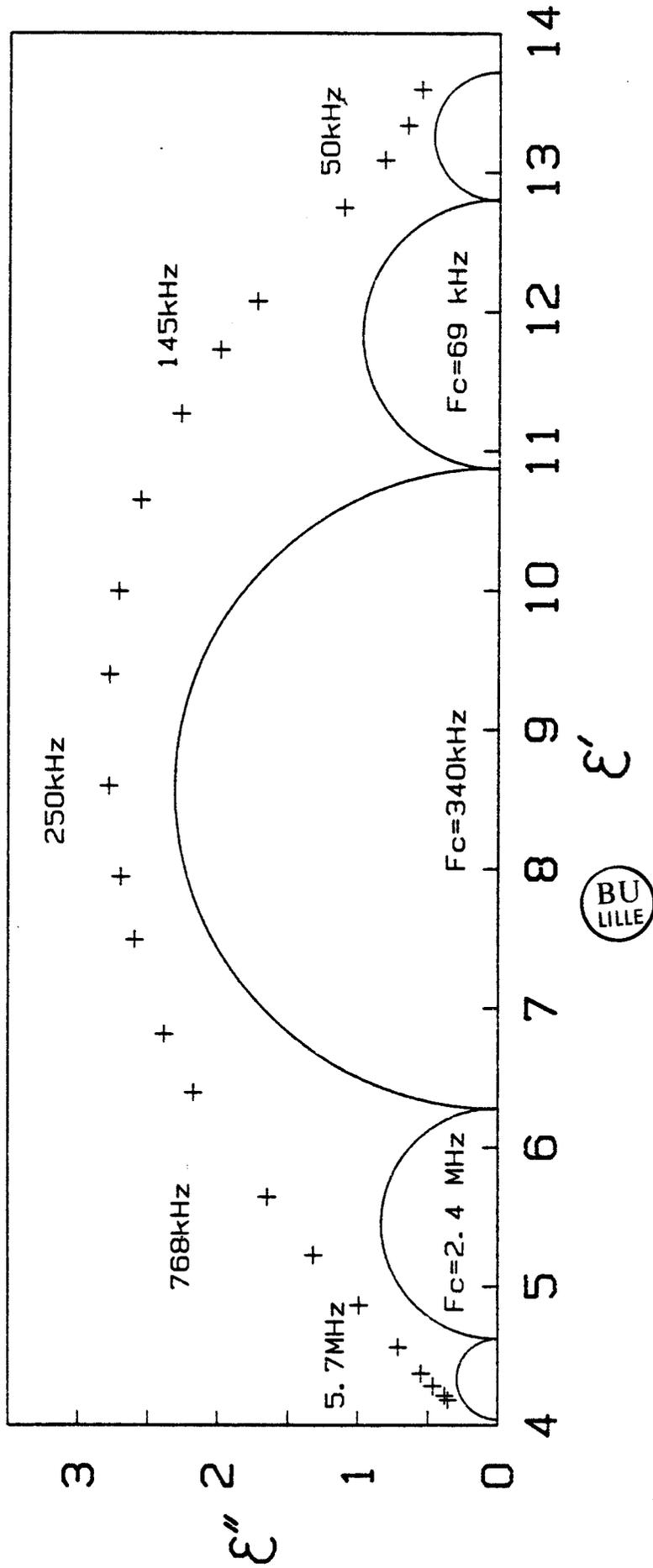


Figure 1 : Diagramme de Cole et Cole pour le mélange huile-zéolithe NaX
((+) pts expérimentaux) et décomposition en DEND correspondante.

NAX (CRISTAL)

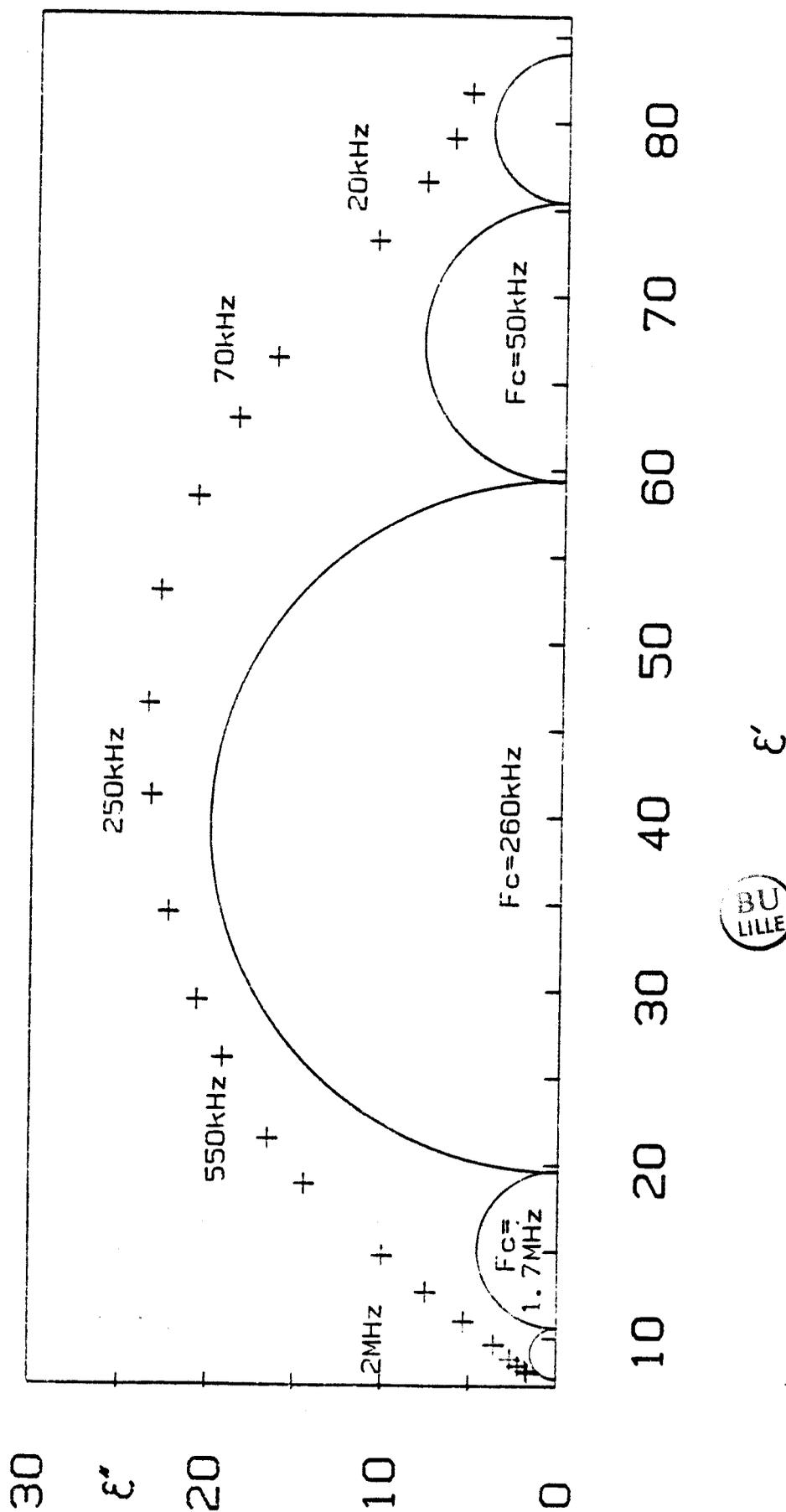


Figure 2 : Diagramme de Cole et Cole pour la zéolithe NaX cristalline, obtenu avec la loi de LOOYENGA appliquée aux résultats de mesures sur le mélange huile-zéolithe NaX, et décomposition en DEND correspondante.

BU
LILLE

Le tableau I ci-dessous regroupe les résultats de l'analyse des deux distributions en fréquences précédentes et permet une comparaison des caractéristiques des différents DEND en correspondance.

D.E.N.D.	Mélange huile-zéolithe NaX		Zéolithe NaX cristal		Comparaison des ca- ractéristiques des DEND	
	$(F_c)_M$ en kHz	Δ_M	$(F_c)_C$ en kHz	Δ_C	$(F_c)_C/(F_c)_M$	Δ_C/Δ_M
A	5.8	0.92	4.2	8.61	0.73	9.36
B	69	1.93	50	16.08	0.73	8.33
C	341	4.61	263	39.78	0.77	8.63
D	2348	1.66	1683	9.07	0.72	5.46
E	29324	0.58	19477	3	0.66	5.17

Tableau I

Le nombre de DEND est identique pour les 2 décompositions.

On constate aussi que, par suite de l'enrobage, les 3 DEND principaux (II_B , II_C , II_D) ont des fréquences critiques dont la variation relative reste inférieure à 30 % ce qui représente une faible perturbation si l'on tient compte du fait que la méthode d'analyse ne discrimine pas 2 DEND dont le rapport des fréquences critiques est inférieur à 3^[4].

Les amplitudes relatives des différents DEND par contre ne sont conservées que de façon semi-quantitative après enrobage.

Remarques sur les caractéristiques du domaine II correspondant au mélange zéolithe-huile.

Il est possible de caractériser globalement le domaine II relevé expérimentalement par les grandeurs suivantes qui sont seulement des grandeurs moyennes :

- la fréquence critique f_C (valeur de f correspondant à ϵ''_{Max})
- l'amplitude totale $\Delta\epsilon'_M = (\epsilon'_M)_S - (\epsilon'_M)_\infty$
- l'énergie d'activation E_A (cette grandeur caractérise l'évolution de f_C en fonction de la température de mesure).

La caractérisation de la distribution en fréquences nécessite au contraire dans le cas général une étude plus fine.

Les déterminations de f_C , de ses variations au cours d'une étude physico-chimique donnée et par suite de l'énergie d'activation E_A , sont directes à partir des mesures diélectriques faites sur le mélange zéolithe-huile. Les considérations précédentes montrent que, dans nos conditions expérimentales, ces déterminations sont également valables pour la zéolithe cristal, ce qui dispense de déconvoluer l'information diélectrique en utilisant une loi de mélange.

En ce qui concerne l'amplitude totale du domaine de relaxation, le passage de l'amplitude $\Delta\epsilon'_M$ expérimentale à la valeur $\Delta\epsilon'_C$ relative au cristal de zéolithe, nécessite l'utilisation de la loi de LOOYENGA qui s'applique ici.

D'autre part, on observe que l'enrobage avec $\theta = 0.33$ a pour effet de réduire considérablement l'amplitude totale du domaine de relaxation mesurable. Néanmoins, les résultats du tableau II permettent de montrer que ce fait n'empêche pas de détecter une éventuelle variation de l'amplitude $\Delta\epsilon'_C$ au niveau du cristal de zéolithe. Les calculs sont effectués en admettant, ce qui correspond aux observations expérimentales, que la valeur de ϵ_∞ est quasi-constante. Dans ces conditions, la variation d'amplitude totale, supposée exister, provient essentiellement d'une variation de ϵ_S . Les valeurs numériques choisies sont typiques pour les zéolithes X.

Mélange zéolithe-huile ($\theta = 0.33$; $\epsilon'_E = 3$)		Looyenga → Zéolithe cristal		Variations relatives d'amplitude totale	
Mélange		cristal		Mélange	cristal
$(\epsilon'_M)_S = 14$ $(\epsilon'_M)_\infty = 4$	$\Delta\epsilon'_M = 10$	$(\epsilon'_C)_S = 83.76$ $(\epsilon'_C)_\infty = 6.67$	$\Delta\epsilon'_C = 77.1$	0 %	0 %
$(\epsilon'_M)_S = 13$ $(\epsilon'_M)_\infty = 4$	$\Delta\epsilon'_M = 9$	$(\epsilon'_C)_S = 73.9$ $(\epsilon'_C)_\infty = 6.67$	$\Delta\epsilon'_C = 67.2$	10 %	12.8 %
$(\epsilon'_M)_S = 12$ $(\epsilon'_M)_\infty = 4$	$\Delta\epsilon'_M = 8$	$(\epsilon'_C)_S = 64.46$ $(\epsilon'_C)_\infty = 6.67$	$\Delta\epsilon'_C = 57.8$	20 %	25 %
$(\epsilon'_M)_S = 9$ $(\epsilon'_M)_\infty = 4$	$\Delta\epsilon'_M = 5$	$(\epsilon'_C)_S = 38.45$ $(\epsilon'_C)_\infty = 6.67$	$\Delta\epsilon'_C = 31.78$	50 %	58.8 %

Tableau II

On remarque à partir des calculs du Tableau II que les variations d'amplitude susceptibles d'intervenir au niveau de la zéolithe se répercutent assez fidèlement en valeurs relatives, au niveau du mélange et par suite sont directement lisibles sur le spectre expérimental.

Compte tenu des problèmes de reproductibilité d'un échantillon à l'autre, on peut considérer, de façon générale, qu'une variation relative de l'amplitude $\Delta \epsilon'_M$ est significative lorsqu'elle dépasse 15 %. De ce fait, il est possible de détecter des variations relatives d'amplitude $\Delta \epsilon'_C$ supérieures à 15 % environ.

BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE A-I

- [1] M. D. BENADDA, Thèse 3è cycle, Lille, 1983
- [2] H. LOOYENGA, Physica, 1965, 31, 401
- [3] D. LANDAU et E.M. LIFCHITZ, Electrodynamics of continuous media, London, Pergamon Press, 1960
- [4] G. RAVALITERA, Thèse 3è cycle, Lille, 1975

ANNEXE A-II

CARACTÉRISATION DE LA DISTRIBUTION DU DOMAINE II

La distribution en fréquences du domaine II apparaît clairement sur le diagramme de Cole et Cole qui est la représentation de ϵ'' fonction de ϵ' , paramétrée en fréquences. L'étude détaillée de la distribution du domaine II et par suite de la relaxation associée passe nécessairement par une analyse de cette courbe expérimentale. Les spectres des zéolithes qui nous concernent, présentent tous une distribution qui s'écarte sensiblement de la distribution simple de DEBYE. La littérature^[1] relative à la relaxation des milieux condensés, propose dans ce cas, plusieurs types d'approche empirique, de la distribution expérimentale d'un domaine ; en particulier, au moyen d'un ensemble d'équations type COLE et COLE^[2], DAVIDSON et COLE^[3], HAVRILIAK NEGAMI^[4] ou encore FUOSS-KIRKWOOD^[5]. D'une façon générale, le problème que pose l'obtention d'informations sur la fonction de distribution à partir des données expérimentales a été étudié^[1,6] bien que la signification physique de ces distributions ne soit pas directe dans tous les cas. Récemment, JONSCHER^[7] à partir de la compilation de très nombreuses données diélectriques, a critiqué les approches de la distribution expérimentale d'un produit, basées sur l'emploi de domaines élémentaires de type DEBYE. Il propose une relation^[8] généralisant celle de FUOSS-KIRKWOOD, qui conduit à une conception nouvelle de la relaxation diélectrique dont les fondements physiques sont précisés dans une théorie universelle de la réponse diélectrique de DISSADO-HILL^[9].

Le choix de domaines élémentaires de type DEBYE peut être en effet critiqué à priori dans la mesure où on n'observe pas de diagrammes de COLE et COLE de ce type dans les solides. Néanmoins, dans certains cas expérimentaux favorables^[10,11], la distribution relevée peut s'approcher très près de celle d'un domaine de type DEBYE pur. D'autre part, l'existence d'un mécanisme élémentaire donnant lieu à une fonction de corrélation microscopique de la forme $\exp(-t/\tau)$ n'est qu'une approximation valable aux temps longs qui ne conduit pas en toute rigueur à un phénomène non distribué à l'échelle macroscopique^[12,13]. Cet effet de distribution est cependant minime et dans ces conditions l'approximation de DEBYE peut se justifier, du moins dans le cas des zéolithes où la distribution du domaine II est importante et où les temps considérés sont longs (fréquences < 1 GHz).

D'autres critiques formulées à ce sujet par A.K. JONSCHER sont écartées dans ce travail (cf. 2^e partie, § I-2-2). Dans ces conditions, il paraît justifié de réaliser l'approche du diagramme de COLE et COLE expérimental de façon classique^[1] par une distribution $g(\tau)$ des temps de relaxation τ , relatifs aux différents domaines de type DEBYE constituants. Mais l'existence d'incertitudes expérimentales sur les données du diagramme de COLE et COLE (cf. 1^{ère} partie, § IV-2-2-b), pose le problème de l'unicité de la solution $g(\tau)$. On a en effet :

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty / (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) = \int_0^{+\infty} \frac{g(\tau) d\tau}{1 + i\omega\tau} \quad (1)$$

avec

$$\int_0^{+\infty} g(\tau) d\tau = 1 \quad (2)$$

(Dans le cas particulier où $g(\tau)$ ne comporte que des termes de Dirac : $a_k \delta(\tau - \tau_k)$ avec $\sum_k a_k = 1$, la fonction de distribution est discrète).

Posant

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty} = f(\omega) \quad (3)$$

et

$$K(\omega, \tau) = 1/1 + i\omega\tau \quad (4)$$

la relation (1) se met sous la forme suivante :

$$\int_0^{+\infty} K(\omega, \tau) g(\tau) d\tau = f(\omega) \quad (5)$$

qui est une équation intégrale de FREDHLM de 1ère espèce conduisant à un problème "incorrect"^[14]. En effet, pour chaque valeur de ω , $f(\omega)$ est introduit dans la relation (5) avec une éventuelle erreur due aux incertitudes de mesures. Or, un petit écart sur $f(\omega)$ peut entraîner une très grande erreur sur la solution $g(\tau)$. Ce résultat théorique est essentiel sur le plan pratique et exclue toute possibilité d'une décomposition numérique du diagramme de COLE et COLE de façon entièrement automatique. A une étape donnée de l'analyse, l'intervention de l'opérateur est nécessaire pour introduire des valeurs d'essais des paramètres caractéristiques $g(\tau)$ conduisant à la solution par bouclage numérique. C'est le cas à propos du programme numérique de décomposition utilisé par A. CHAPOTON et coll.^[15] ou d'autres auteurs, qui réalise une approche optimisée du diagramme de COLE et COLE expérimental des échantillons de zéolithes mesurés, à partir d'une distribution $g(\tau_i)$ discrète faisant intervenir un nombre restreint (6 ou 7 au plus) de domaines élémentaires de type DEBYE (DEND). Chaque DEND est caractérisé par son amplitude a_i et sa fréquence caractéristique $f_{c_i} = \frac{1}{2\pi\tau_i}$:

BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE A-II

- [1] C.J.F. BOTTCHEr et P. BORDEWIJK, Theory of electric Polarization, Vol. II, (Elsevier Scientific Publishing company), 1978
- [2] K.S. COLE et R.H. COLE, J. Chem. Phys., 1941, 9, 341 et J. Chem. Phys., 1942, 10, 98
- [3] D.W. DAVIDSON et R.H. COLE, J. Chem. Phys., 1951, 19, 1484
- [4] S. HAVRILIAK et S. NEGAMI, J. Polymer. Sci., Part. C, 1966, 14,99
- [5] R.M. FUOSS et J.G. KIRKWOOD, J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 341
- [6] P. BORDEWIJK et M.J.C. VAN GEMERT, Advan. Mol. Relaxation Processes, 1972, 4, 139
- [7] A.K. JONSCHER, J. Mat. Sc., 1981, 16, 2037
- [8] A.K. JONSCHER, Colloid. Pol. Sci., 1975, 253, 231
- [9] A.K. JONSCHER, L.A. DISSADO et R.M. HILL, Phys. Stat. Sol (b), 1980,102,351
- [10] A.K. JONSCHER, J. Phys. D. : Appl. Phys., 1980, 13, L89
- [11] M.D. BENADDA, J.C. CARRU, J.P. AMOUREUX, M. CASTELAIN et A. CHAPOTON, J. Phys. D. : Appl. Phys., 1982, 15, 1477
- [12] J.M. WACRENIER, C. DRUON et P. TABOURIER, J. Phys. C. : Solid. St Phys., 1980, 13, 4399
- [13] M.D. BENADDA, Thèse 3è cycle, Lille, 1983
- [14] A. KOLMOGOROV et S. FOMINE, Eléments de la théorie des fonctions et de l'analyse fonctionnelle, (Eds de Moscou), 1974
- [15] A. CHAPOTON, G. RAVALITERA, M. CHOQUET, B. VANDORPE et L. GENGEMBRE, Rev. Phys. Appl., 1975, 10, 153

ANNEXE A-III

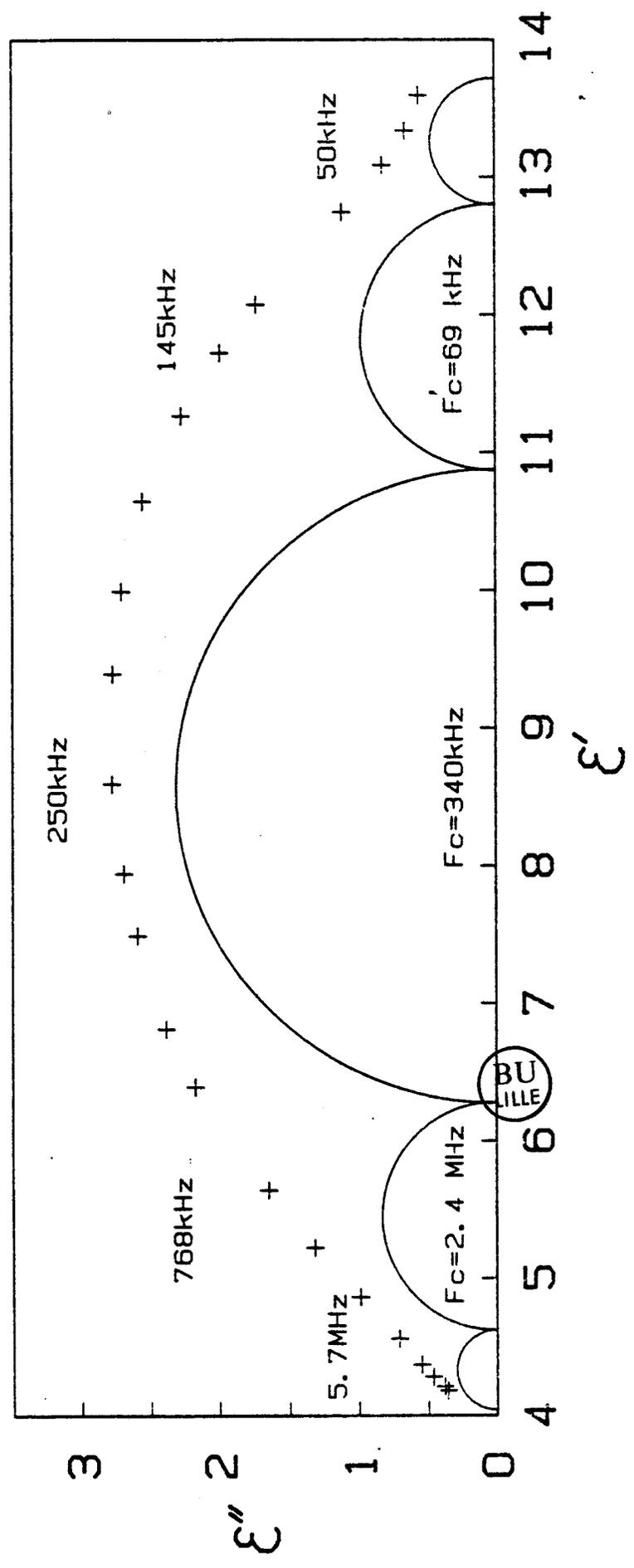
ATLAS DES DIAGRAMMES DE COLE ET COLE RELEVÉS POUR LES ÉCHANTILLONS RB NAX

Température de dessiccation : 673°K

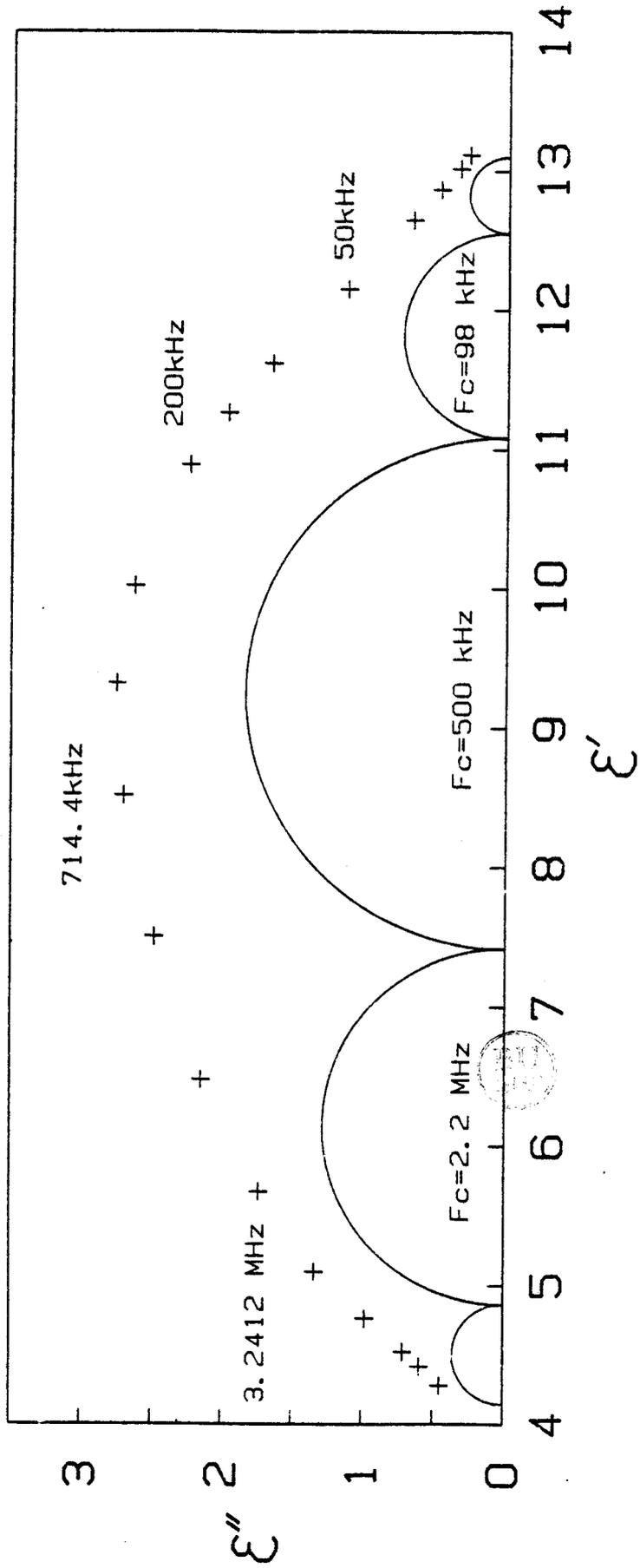
Température de mesure : 298°K

Pour chaque diagramme, on a indiqué les points de mesures (+) et le résultat de la décomposition en DEND.

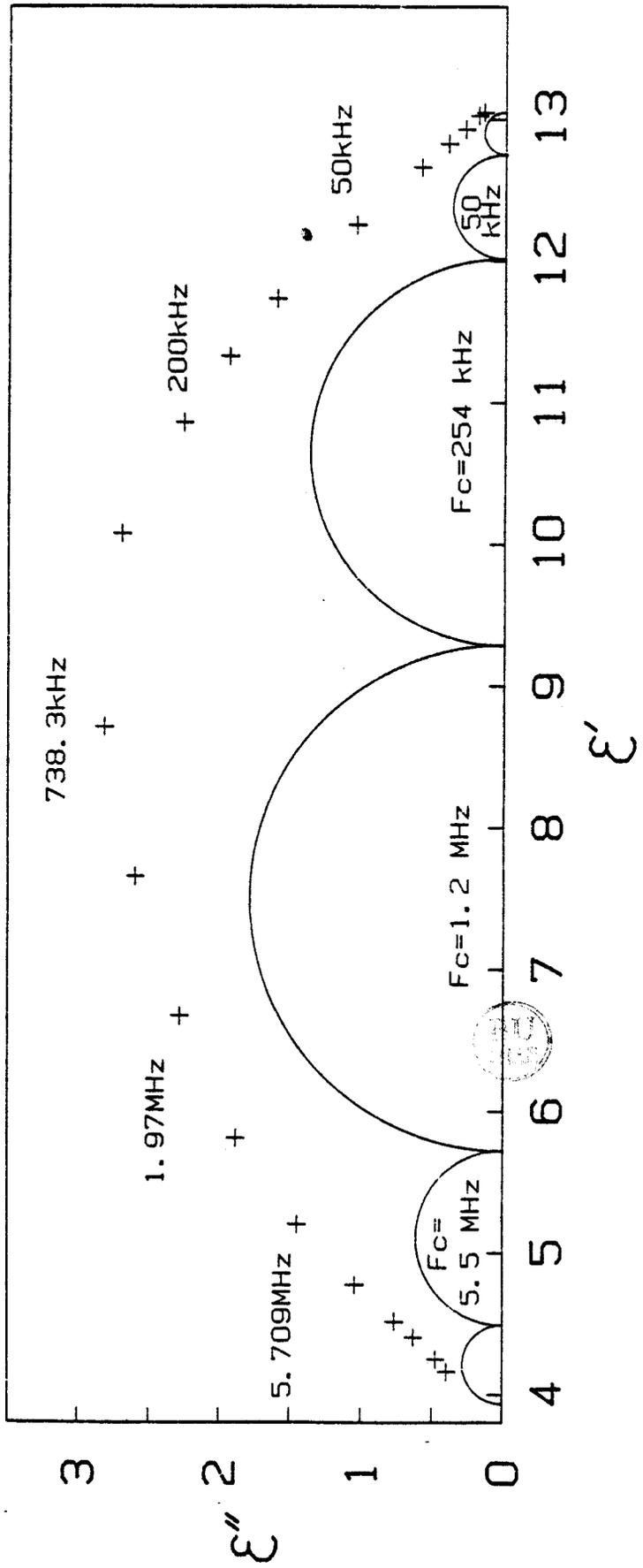
NAX



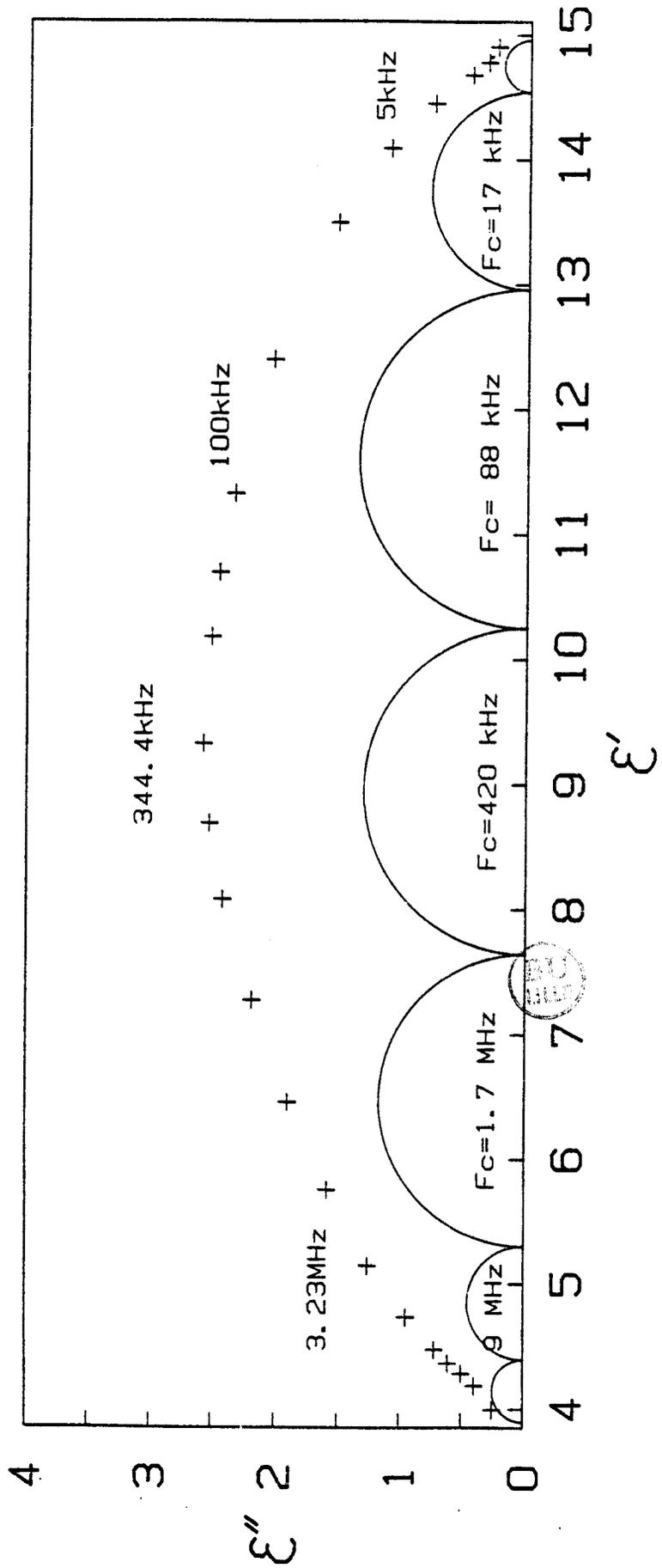
RB 14



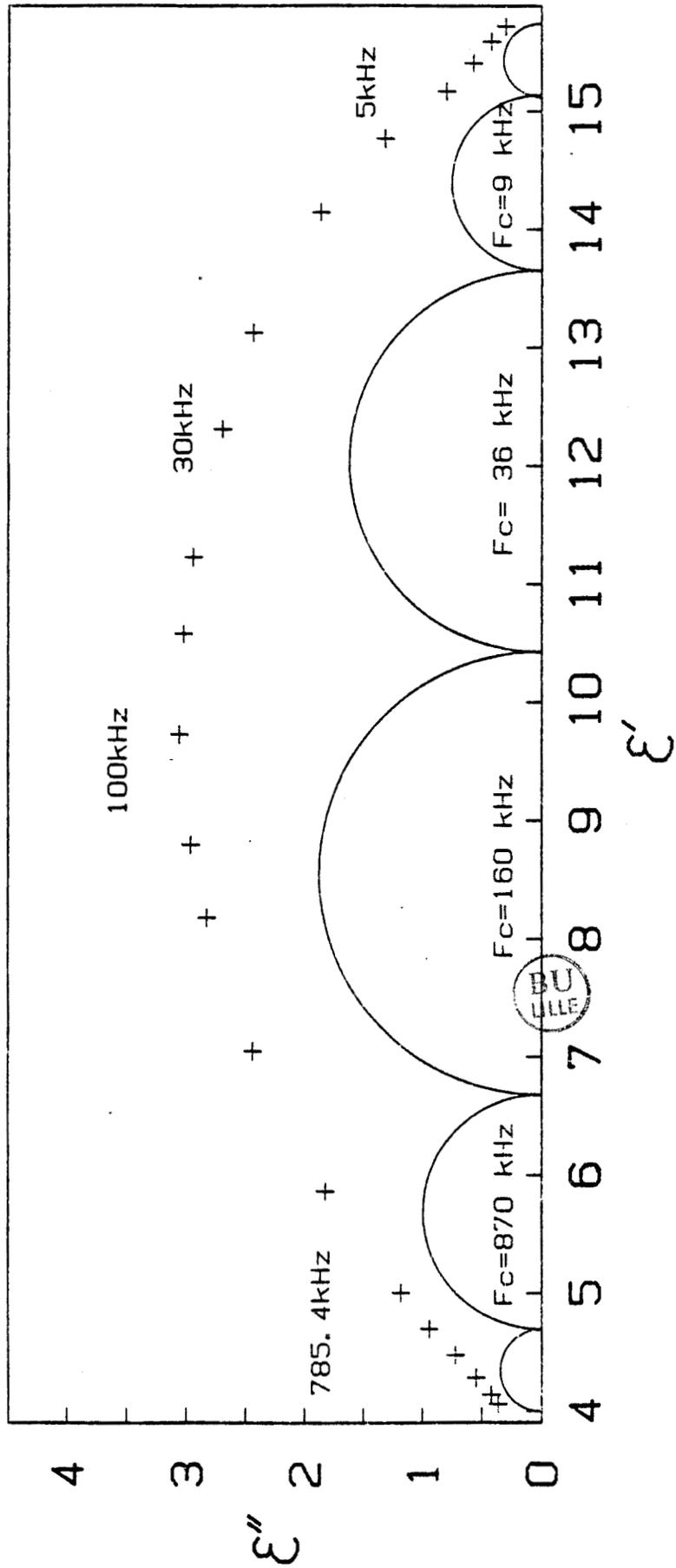
RB 26



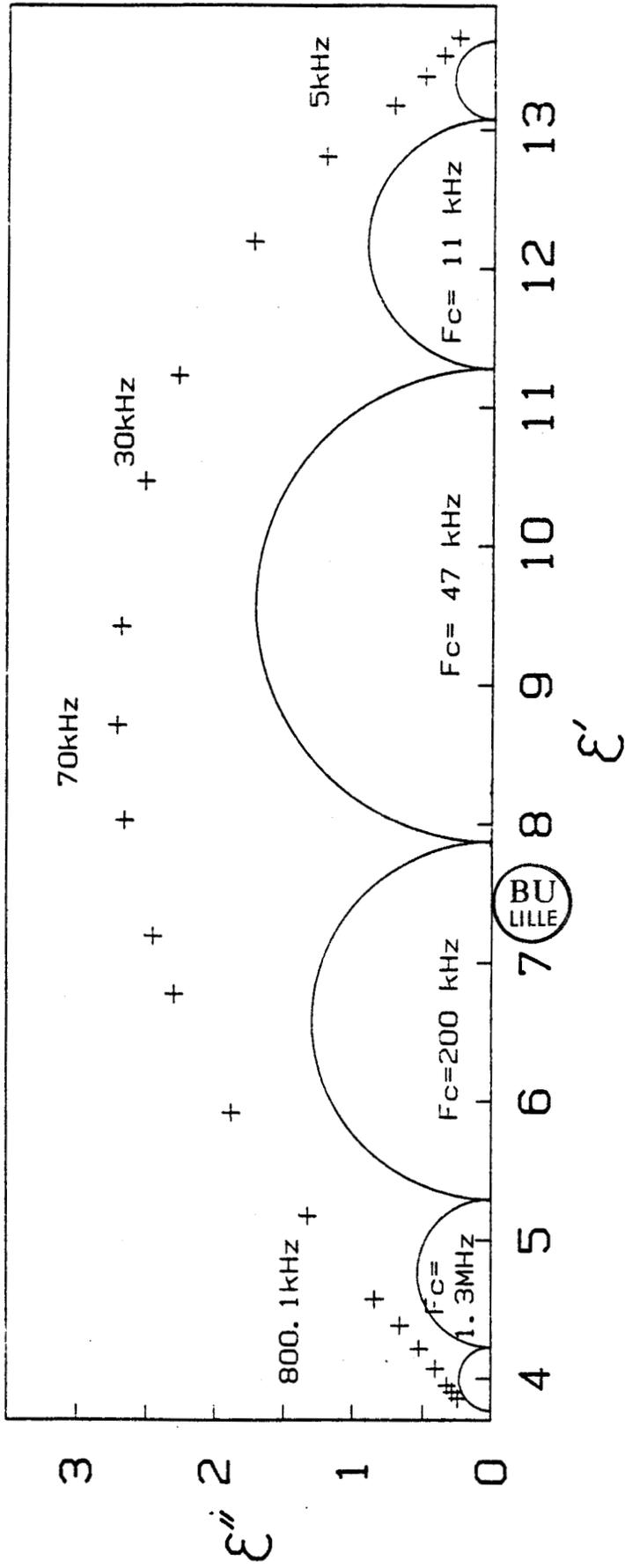
RB 38



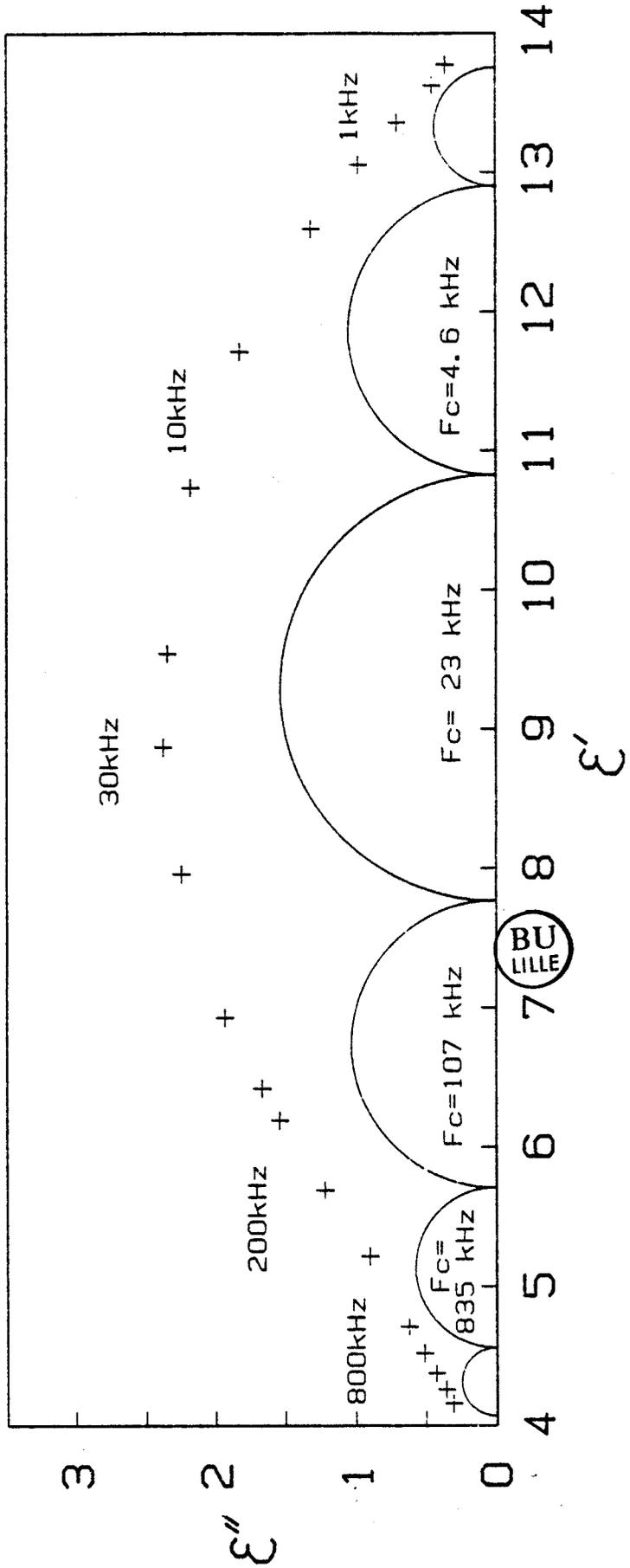
RB 42



RB 49



RB 56



ANNEXE A-IV

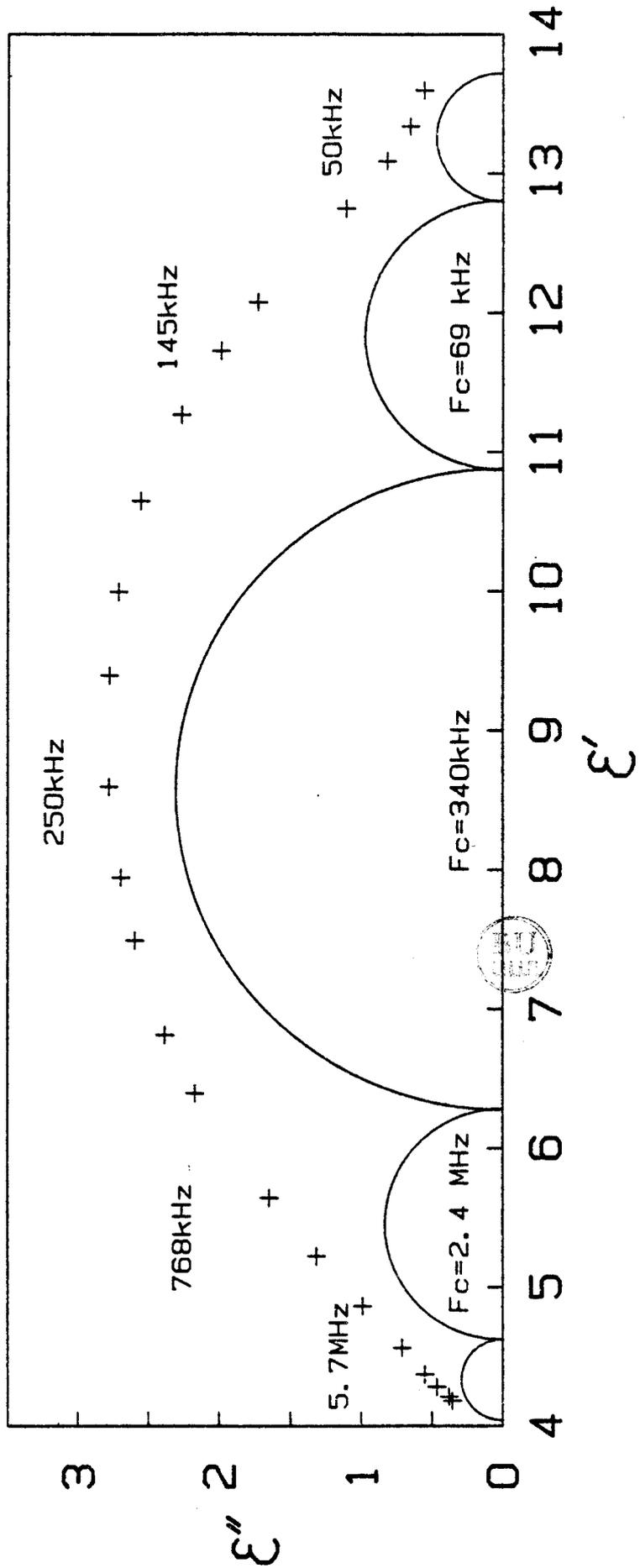
ATLAS DES DIAGRAMMES DE COLE ET COLE RELEVÉS POUR LES ÉCHANTILLONS CU NAX

Température de dessiccation : 673°K

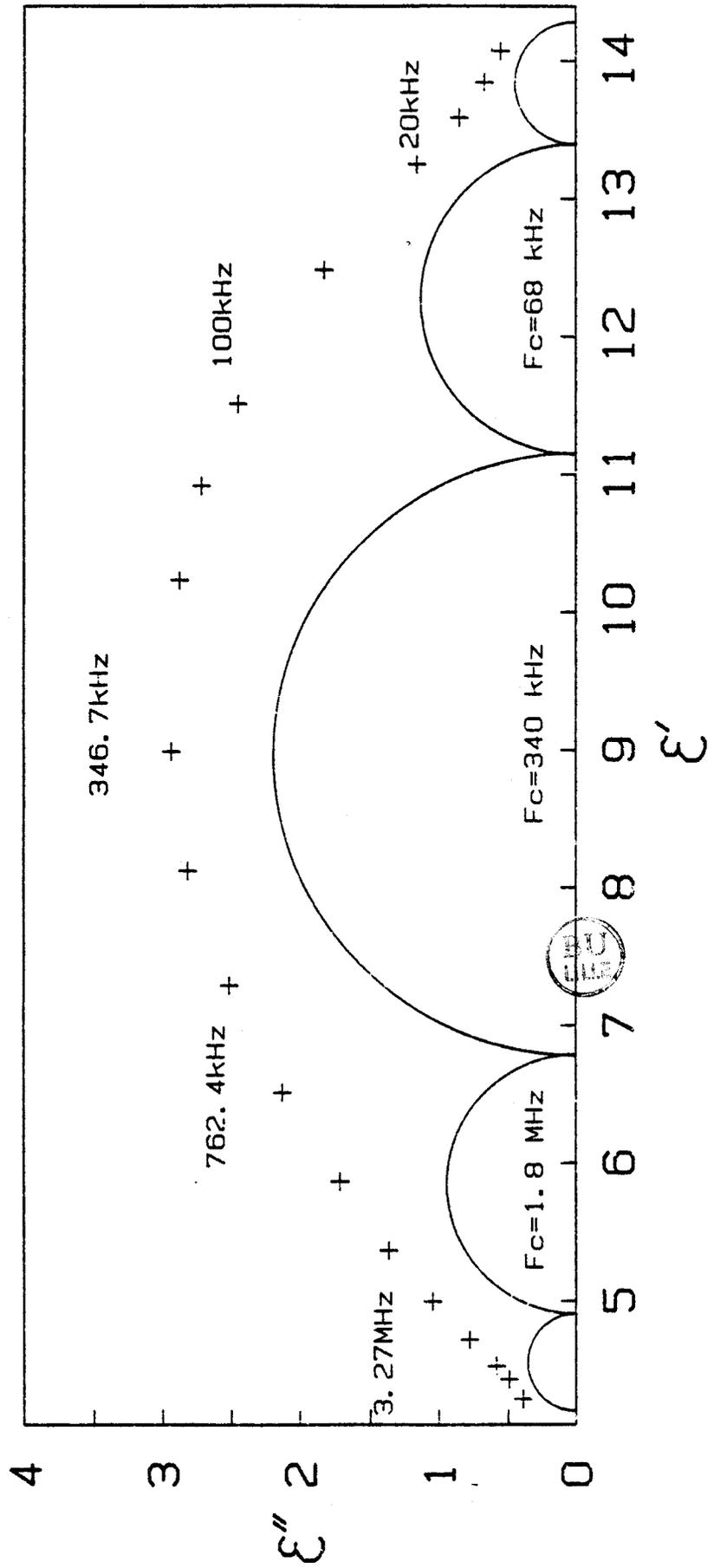
Température de mesure : 298°K

Pour chaque diagramme, on a indiqué les points de mesures (+)
et le résultat de la décomposition en DEND.

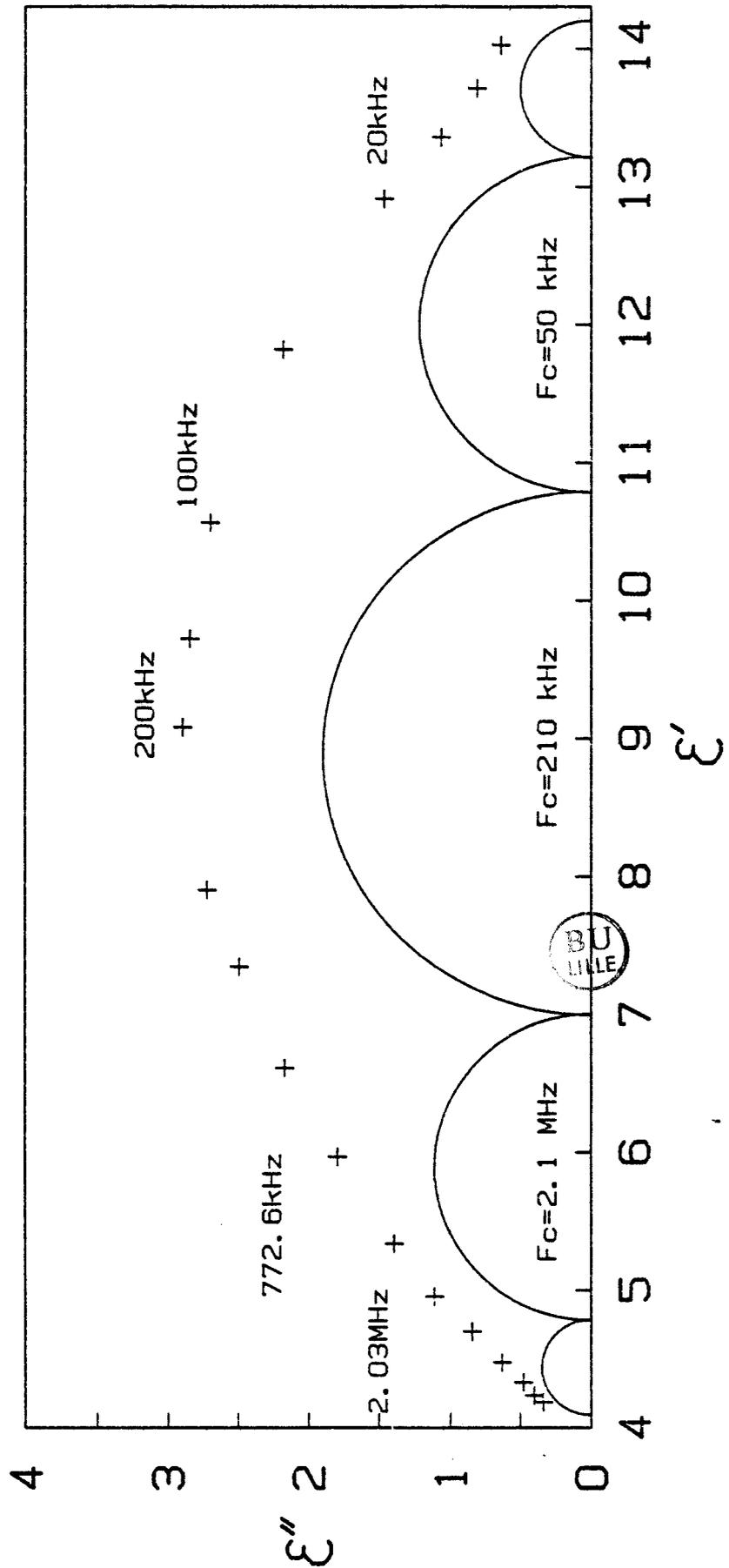
NAX



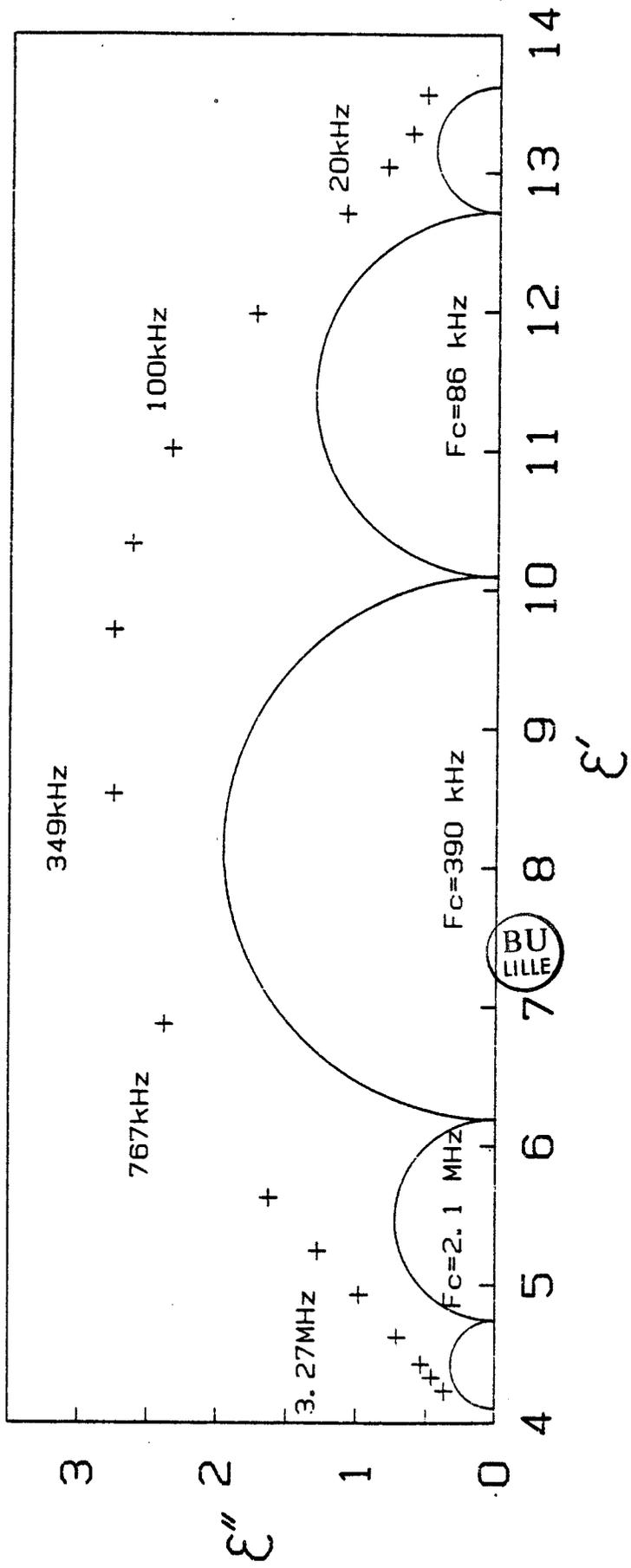
NAX



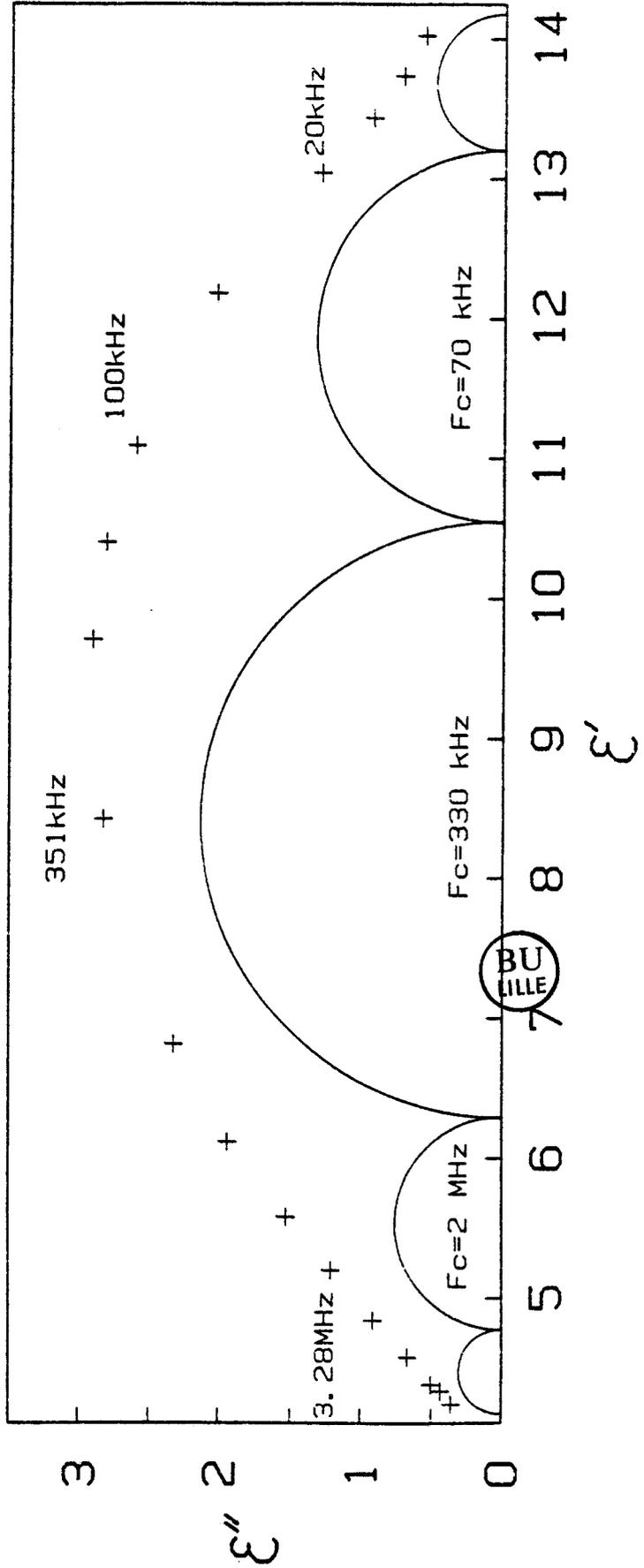
NAX



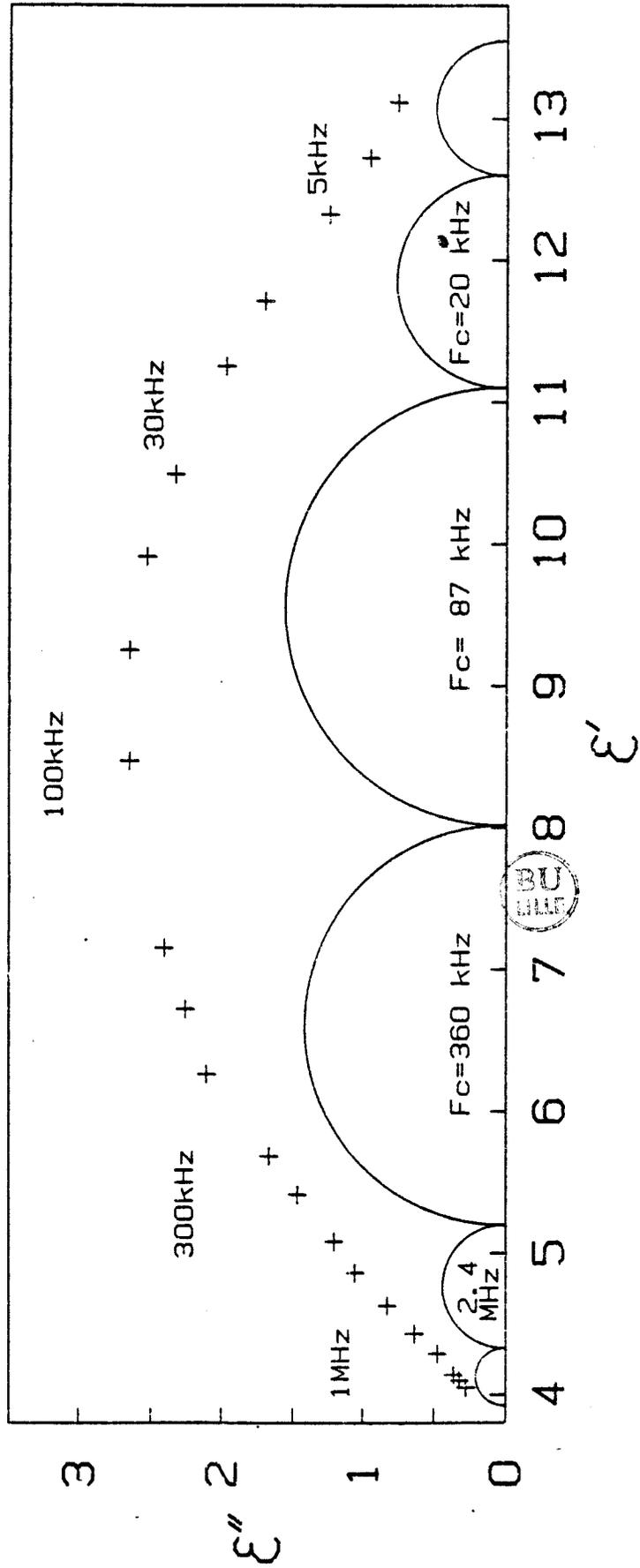
CU 0.5



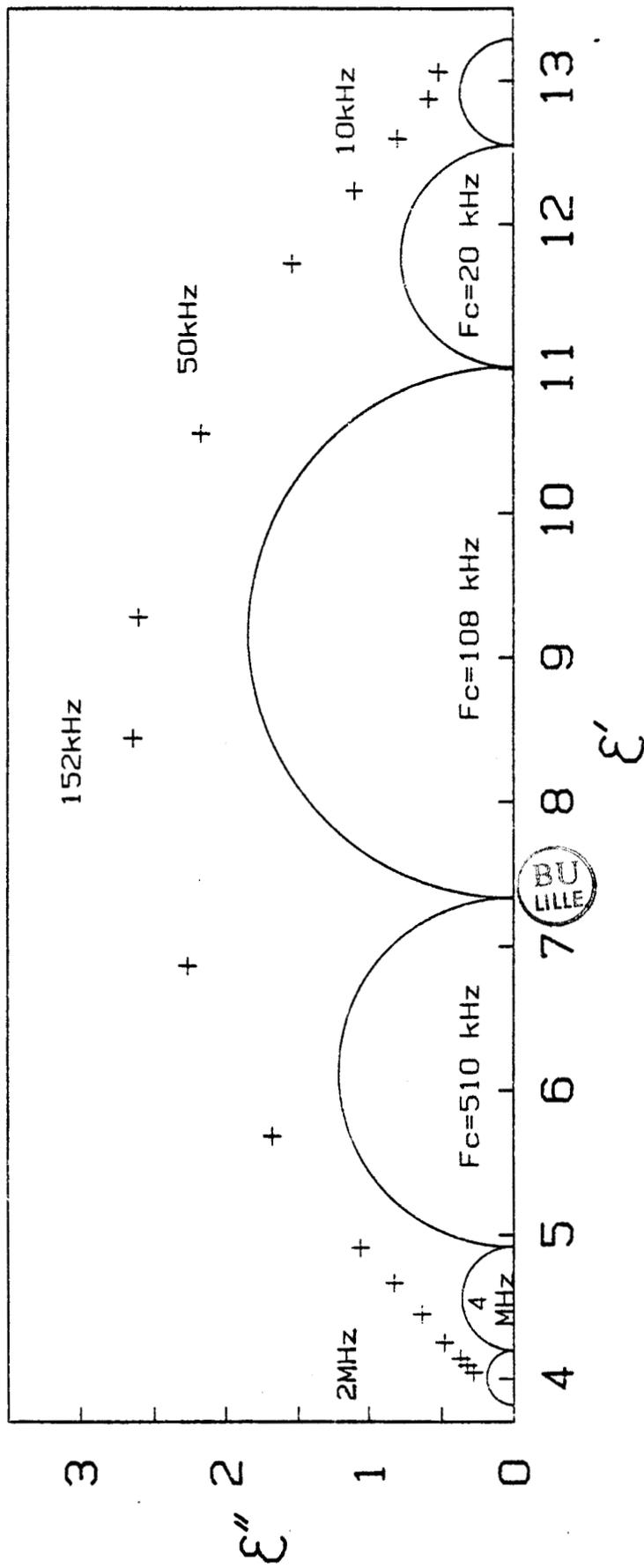
CU 0.5



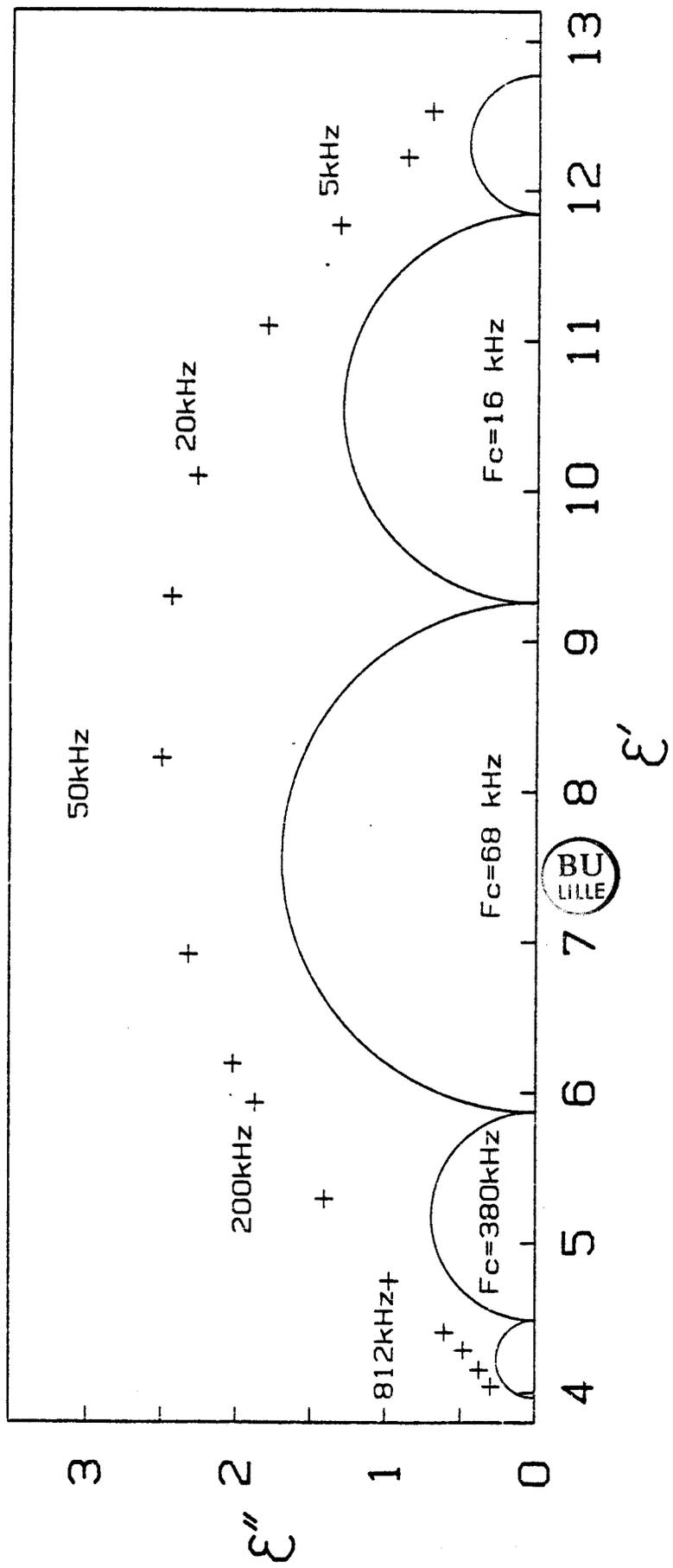
CU 1



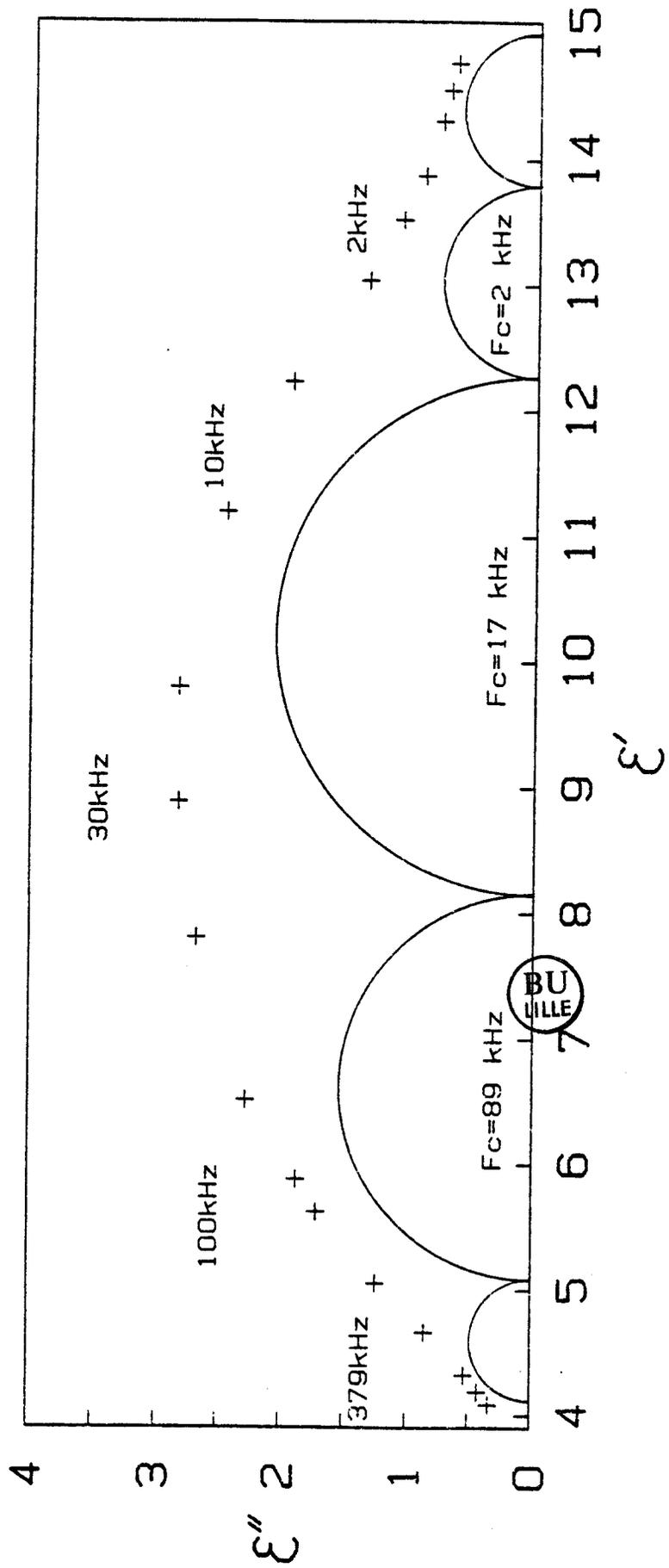
CU 2



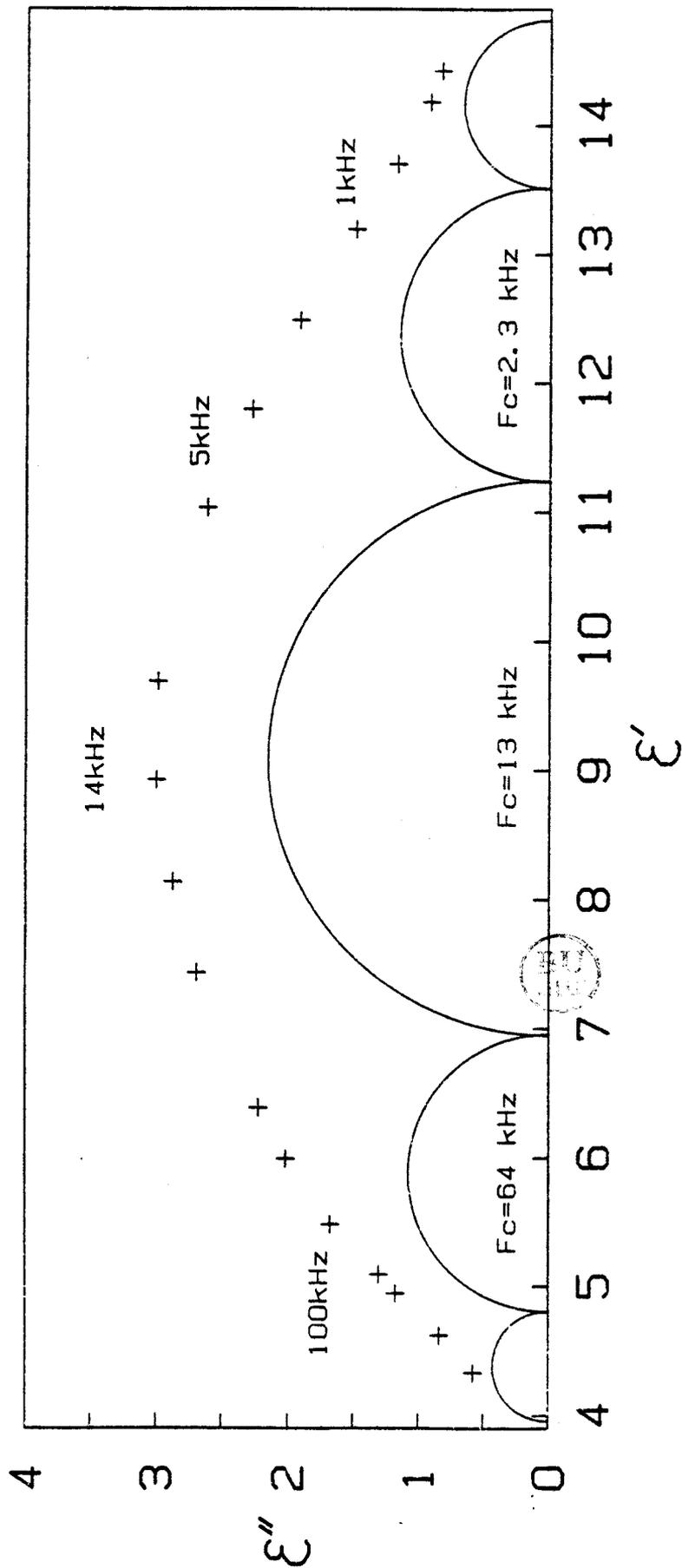
CU 4



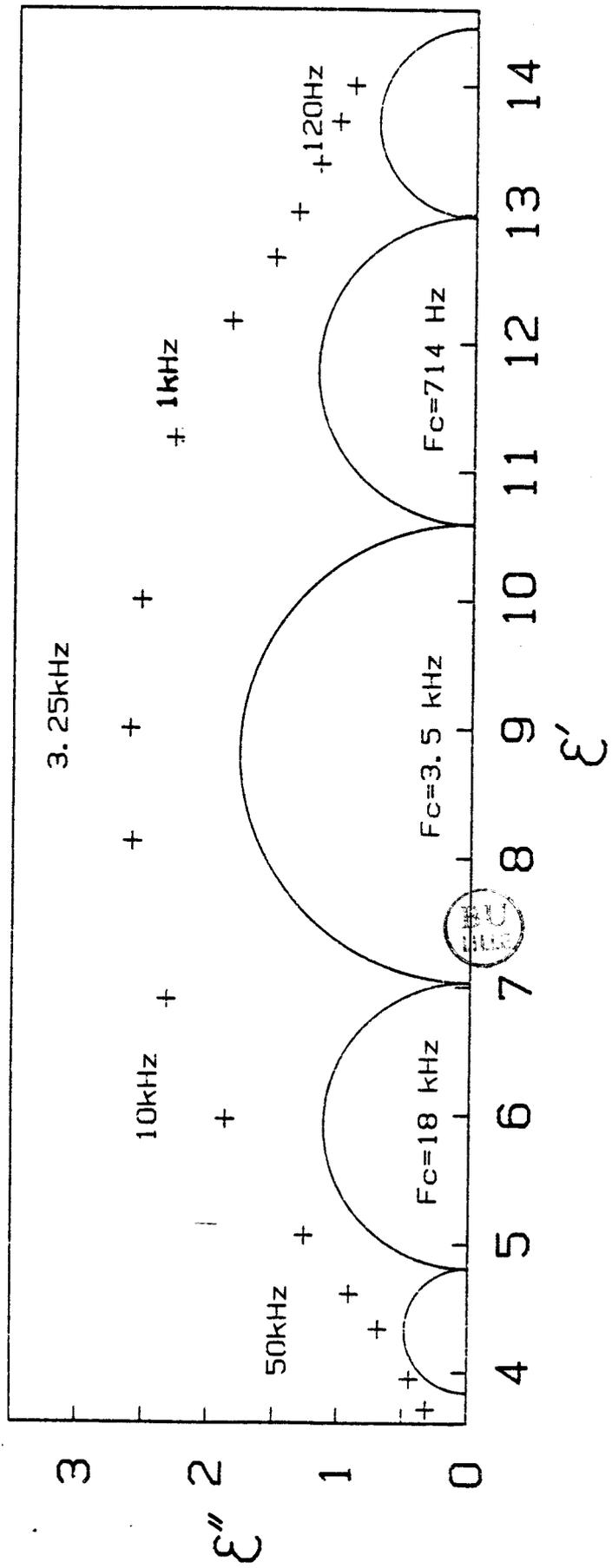
CU 4.8



CU 6



CU 8



ANNEXE A-V

RAPPELS SUR LES THÉORIES DIÉLECTRIQUES EN RÉGIME DYNAMIQUE

ANNEXE A-V

RAPPELS SUR LES THÉORIES DIÉLECTRIQUES EN RÉGIME DYNAMIQUE

Les théories modernes développées avant 1977 pour les milieux diélectriques polaires homogènes et isotropes en régime électrique variable, combinent les développements des travaux de J.G. KIRKWOOD^[1] et L. ONSAGER^[2] et les résultats de R. KUBO^[3,4]. Ces derniers concernent la réponse d'un système linéaire, calculée à partir de la mécanique statistique des processus irréversibles.

S.H. GLARUM^[5] puis R.H. COLE^[6], furent les premiers à utiliser la théorie de R. KUBO et à proposer une relation entre la constante diélectrique d'un milieu polaire et une fonction d'auto-corrélation microscopique relative à une petite sphère de ce milieu. Leurs calculs furent en partie critiqués par E. FATUZZO et P.R. MASON^[7] qui proposèrent une formulation différente de celle de S.H. GLARUM.

Tenant compte des remarques de E. FATUZZO et P.R. MASON, D.D. KLUG et Coll^[8], de même que J.L. RIVAIL^[9], ont traité le cas des molécules polarisables et obtenu des relations dont les différences avec celle de R.H. COLE, sont en général trop faibles pour apparaître expérimentalement.

Utilisant le modèle de L. ONSAGER en dynamique, T.W. NEE et R. ZWANZIG^[10], dans une approche du problème différente de celle des auteurs précédents, ont obtenu de façon très directe une relation identique à celle de D.D. KLUG et Coll.

Tous ces travaux ont alimenté une controverse qui reflète la difficulté de tenir compte des fluctuations spontanées de la polarisation électrique du milieu. L'analyse critique publiée en 1974 par U.M. TITULAER et J.M. DEUTCH^[11,12] fait le point sur ces différentes théories et permet de résoudre le problème de leurs apparentes divergences. U.M. TITULAER et J.M. DEUTCH prirent position en faveur de la formulation initiale de E. FATUZZO et P.R. MASON et leurs résultats furent étendus au cas des diélectriques anisotropes^[13] et confirmés par les travaux ultérieurs de R.L. FULTON^[14].

Plus récemment encore, B.U. FELDERHOF^[15] et U.M. TITULAER^[16] ont utilisé une théorie macroscopique des fluctuations électriques et magnétiques qui repose sur le théorème de fluctuation-dissipation et évite les difficultés liées à l'emploi d'un modèle de cavité et au calcul du champ de réaction. Ces auteurs confirment et étendent les résultats antérieurs de E. FATUZZO et P.R. MASON, U.M. TITULAER et J.M. DEUTCH et de G.R. LUCKHURST et C. ZANNONI.

Ainsi la permittivité complexe ϵ^* d'un milieu isotrope est donnée par la relation suivante :

$$\frac{(\epsilon^* - \epsilon_\infty)(2\epsilon^* + \epsilon_\infty)}{\epsilon^*} = \frac{(\epsilon_S - \epsilon_\infty)(2\epsilon_S + \epsilon_\infty)}{\epsilon_S} \mathcal{L}[-\dot{\gamma}(t)] \quad (1)$$

où $\gamma(t)$ est la fonction d'auto-corrélation normalisée du moment dipolaire $\mu(t)$ d'une petite sphère de diélectrique calculée pour le système à l'équilibre :

$$\gamma(t) = \frac{\langle \mu(0) \cdot \mu(t) \rangle}{\langle \mu(0) \cdot \mu(0) \rangle} \quad (2)$$

avec $\dot{\gamma}(t) = d\gamma(t)/dt$

et

$$\mathcal{L}[\dot{\gamma}(t)] = \int_0^{+\infty} -\dot{\gamma}(t) e^{-i\omega t} dt \quad (3)$$

ϵ_S et ϵ_∞ représentent les permittivités du milieu mesurées respectivement à fréquence nulle et infinie.

ANNEXE A-VI

CALCUL EXPLICITE DE LA FONCTION D'AUTOCORRÉLATION $\gamma(t)$

ANNEXE A-VI

CALCUL EXPLICITE DE LA FONCTION D'AUTOCORRELATION $\gamma(t)$

J.M. WACRENIER a proposé un formalisme permettant le calcul explicite de la fonction d'autocorrélation $\gamma(t)$ qui intervient dans la relation de LUCKHURST et ZANNONI pour les milieux isotropes (cf. Annexe A-IV).

Ce formalisme permet de traiter la relaxation diélectrique aux temps longs et est adapté aux cas où les dipôles élémentaires du "système" dont on calcule $\gamma(t)$, possèdent plusieurs positions d'équilibre correspondant à des orientations différentes, entre lesquelles ils peuvent effectuer des sauts. Nous supposons que chaque dipôle élémentaire possède "h" positions d'équilibre possibles. C'est-à-dire qu'il peut se trouver dans "h" états d'orientation différents, caractérisés par les valeurs $\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2, \dots, \vec{\mu}_h$ du moment électrique associé. Dans ces conditions, l'état du "système" est défini par un vecteur $[n]$ qui s'écrit :

$$[n] = \begin{bmatrix} n_1 \\ n_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ n_i \\ \cdot \\ n_h \end{bmatrix} \quad (1)$$

où les variables stochastiques " n_i " sont définies à partir des variables instantanées $n_i(t)$ par une moyenne statistique au sens de Gibbs. Les valeurs d'équilibre sont indicées : n_i^0 .

Nous supposons de plus, que chaque transition $[n] \rightarrow [n']$ envisageable correspond au passage d'un seul dipôle élémentaire d'une position d'équilibre à une autre.

J.M. WACRENIER a montré que $\gamma(t)$ peut alors s'exprimer comme le rapport de 2 traces de produits de matrices définies par les relations suivantes :

$$\gamma(t) = \frac{\text{Tr} [\exp(-R't), \Delta' \cdot \Pi']}{\text{Tr} (\Delta' \cdot \Pi')} \quad (2)$$

avec

$$R' = H^{-1} R H \quad (3)$$

où R' est la forme diagonalisée par H de R , ce qui facilite grandement le calcul effectif du terme $\exp(-R't)$.

De même, on a $\Delta' = H^{-1} \Delta H \quad (4)$

et $\Pi' = H^{-1} \Pi H \quad (5)$

- La matrice de relaxation R est définie par l'expression ci-dessous :

$$R_{ij} = \sum_{\substack{k=1,h \\ k \neq i}} \left(\frac{\partial p_{ik}}{\partial n_j} - \frac{\partial p_{ki}}{\partial n_j} \right)_{\{n_i\} = \{n_i^0\}} \quad (6)$$

où les variables n_i intervenant prennent leurs valeurs d'équilibre.

Par ailleurs, p_{ik} est la probabilité moyenne par unité de temps pour qu'un dipôle élémentaire fasse une transition $\vec{\mu}_i \rightarrow \vec{\mu}_k$.

- La matrice Δ est calculée à partir de la relation :

$$B = \Delta \cdot \tilde{R} + R \cdot \Delta \quad (7)$$

où \tilde{R} correspond à la transposée de R .



Les termes de la matrice B étant définis par la relation suivante :

$$B_{ii} = \sum_{\substack{k=1,h \\ k \neq i}} (p_{ik} + p_{ki})_{\{n_i\} = \{n_i^0\}} \quad (8)$$

$$B_{ij} = -(p_{ij} + p_{ji})_{\{n_i\} = \{n_i^0\}} \quad (9)$$

- Enfin, la matrice géométrique Π est définie par :

$$\Pi_{ij} = \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j \quad (10)$$

Aux temps longs, on peut écrire :

$$\gamma(t) = \sum_i a_i \exp(-t/\tau_i) \quad (11)$$

où les temps τ_i correspondent aux différents temps caractéristiques des mécanismes de relaxation d'amplitudes a_i .

$$\text{On a : } R'_{ij} = 1/\tau_i \quad (12)$$

$$\text{et } a_i = \frac{\sum_j \Delta'_{ij} \Pi'_{ji}}{\text{Tr} (\Delta' \Pi')} \quad (13)$$

Seules les amplitudes a_i attachées à des modes actifs en diélectrique sont différents de zéro. Tous les autres a_i sont nuls, en particulier ceux qui correspondent à des valeurs propres nulles de R.

C. BOURGEOIS^[1] a précisé le calcul de $\gamma(t)$ et $\langle \mu^2 \rangle = \langle \mu(0) \cdot \mu_0 \rangle$ pour le cas des systèmes non symétriques à l'équilibre, qui présentent un moment dipolaire μ_0 non nul et pour lesquels la matrice H de transformation est orthogonale. Cet auteur a montré que dans ce cas, certains éléments de Δ risquaient d'être indéterminés. Pour lever la difficulté et rendre R régulière, il faut alors tenir compte de la relation de fermeture :

$$\sum_{i=1}^h n_i = N \quad (14)$$

où N est le nombre total de dipôles élémentaires du système considéré.

[1] C. BOURGEOIS, Thèse 3ème cycle, Lille, 1975.

ANNEXE A-VII

MODÈLE DE RELAXATION DIÉLECTRIQUE D'UNE ZÉOLITHE NaX :
ÉCHANGE DYNAMIQUE DES CATIONS ENTRE SITES.

ANNEXE A-VII

MODÈLE DE RELAXATION DIÉLECTRIQUE D'UNE ZÉOLITHE NaX :

ÉCHANGE DYNAMIQUE DES CATIONS ENTRE SITES,

Chaque transition $i \rightarrow j$ est caractérisée par un paramètre γ_{ij}° qui intervient dans la probabilité p_{ij} :

$$p_{ij} = \gamma_{ij}^{\circ} n_i (1 - n_j) \quad (1)$$

Le Tableau I indique l'ensemble des transitions possibles pour le modèle topologique considéré et les paramètres caractéristiques associés.

Types de transitions		Transitions prototypes	Paramètres caractéristiques
Cage	$I' \rightleftharpoons I'$	$1'_+ \rightleftharpoons 2'_+$	g'
Passage cubo-octaèdre \rightleftharpoons prisme hexagonal	$I \rightleftharpoons I'$	$1 \rightarrow 1'_+$	h_1
		$1'_+ \rightarrow 1$	h'_1
Passage cage \rightleftharpoons supercage	$I' \rightleftharpoons II$	$1'_+ \rightarrow a_-$	h'_{2a}
		$a_- \rightarrow 1'_+$	h_{2a}
		$1'_+ \rightarrow b_-$	h'_{2b}
		$b_- \rightarrow 1'_+$	h_{2b}
Supercage	$II \rightleftharpoons II$	$a_- \rightleftharpoons b_-$	g'_2
	$III \rightleftharpoons III$	$12^+ \rightleftharpoons 13^+$	g'_3
		$12^+ \rightleftharpoons 34^+$	g'''_3
	$II \rightleftharpoons III$	$a_- \rightarrow 12_+$	g_2
		$12_+ \rightarrow a_-$	g_3
		$a_- \rightarrow 23_+$	g''_2
		$23_+ \rightarrow a_-$	g''_3

Tableau I : Transitions de cations pour un modèle topologique de zéolithe NaX.

I - MATRICE DE RELAXATION-VALEURS D'EQUILIBRE-RELATIONS D'EQUILIBRE

Les paramètres caractéristiques du tableau I sont reliés entre eux par certaines relations d'équilibre.

Ces relations sont obtenues en écrivant que les différentes populations des sites sont stationnaires au cours du temps.

On obtient au total seulement 3 relations :

$$h_1 n_1^o (8 - n_{1,}^o) = h_1' n_{1,}^o (4 - n_1^o) \quad (2)$$

$$[h_{2a}' n_{1,}^o (8 - n_2^o) - h_{2a} n_2^o (8 - n_{1,}^o)] + 3[h_{2b}' n_{1,}^o (8 - n_2^o) - h_{2b} n_2^o (8 - n_{1,}^o)] = 0 \quad (3)$$

$$[g_2 n_2^o (8 - n_3^o) - g_3 n_3^o (8 - n_2^o)] + [g_2'' n_2^o (8 - n_3^o) - g_3'' n_3^o (8 - n_2^o)] = 0 \quad (4)$$

auxquelles il faut adjoindre les relations concernant les valeurs d'équilibre des différentes populations de cations, et qui découlent directement de considérations de symétries du système dans sa configuration moyenne d'équilibre

$$n_1^o = n_2^o = n_3^o = n_4^o \quad (5)$$

$$n_{1,+}^o = n_{2,+}^o = n_{3,+}^o = n_{4,+}^o \quad (6)$$

$$n_{a,-}^o = n_{b,-}^o = n_{c,-}^o = n_{d,-}^o \quad (7)$$

$$n_{12,+}^o = n_{13,+}^o = n_{14,+}^o = n_{23,+}^o = n_{24,+}^o = n_{34,+}^o \quad (8)$$

Ces relations sont en nombre insuffisant pour fixer les paramètres phénoménologiques qui interviennent dans l'expression des termes R_{ij} de la matrice de relaxation. Cette matrice R de taille (18x18) est donnée dans le tableau II. Pour alléger l'écriture des termes, on a volontairement omis de tenir compte de la relation de fermeture suivante vérifiée à tout instant par les différentes populations " n_i " de cations :

$$\sum_i n_i = N \quad (9)$$

où N est le nombre total de cations présents dans le système. L'omission précédente introduit une valeur propre nulle^[1] pour la matrice de relaxation R. Cette valeur propre nulle n'introduit pas de difficulté puisque l'amplitude du mode associé est nulle.

	1	1'+	2	2'+	3	3'+	4	4'+	a ₋	b ₋	c ₋	d ₋	12 ₊	13 ₊	14 ₊	23 ₊	24 ₊	34 ₊	
1	D ₁	A																	
1'+	B	D ₁ '		C		C		C	P	P ₀	P ₀	P ₀							
2			D ₁	A															
2'+		C	B	D ₁ '		C		C	P ₀	P	P ₀	P ₀							
3					D ₁	A													
3'+		C		C	B	D ₁ '		C	P ₀	P ₀	P	P ₀							
4							D ₁	A											
4'+		C		C	C	B	D ₁ '	D ₁ '	P ₀	P ₀	P ₀	P							
a ₋		E		E ₀		E ₀		E ₀	D ₂	S	S	S	D ₀	D ₀	D ₀	D	D	D	D
b ₋		E ₀		E		E ₀		E ₀	S	D ₂	S	S	D ₀	D	D	D ₀	D ₀	D	D
c ₋		E ₀		E ₀		E		E ₀	S	S	D ₂	S	D	D ₀	D	D ₀	D	D	D ₀
d ₋		E ₀		E ₀		E ₀		E	S	S	S	D ₂	D	D	D ₀	D	D ₀	D	D ₀
12 ₊									N ₀	N ₀	N	N	D ₃	T ₀	T ₀	T ₀	T ₀	T	T
13 ₊									N ₀	N	N ₀	N	T ₀	D ₃	T ₀	T ₀	T	T	T ₀
14 ₊									N ₀	N	N	N ₀	T ₀	T ₀	D ₃	T	T ₀	T	T ₀
23 ₊									N	N ₀	N ₀	N	T ₀	T ₀	T	D ₃	T ₀	T ₀	T ₀
24 ₊									N	N ₀	N	N ₀	T ₀	T	T ₀	T ₀	T ₀	D ₃	T ₀
34 ₊									N	N	N ₀	N ₀	T	T ₀	D ₃				

[R_{ij}] =



Tableau II : Matrice de relaxation R (18x18)

Les éléments R_{ij} sont calculés d'après leur relation de définition (cf. 2^e partie, relation (5)) compte tenu des relations du type (1) où les coefficients γ_{ij}° sont fournis par le tableau I.

Dans le tableau II, les cases vides correspondent à des éléments de matrice nuls. Les valeurs non nulles sont données par les expressions suivantes où il y a lieu d'utiliser les relations (2), (3) et (4) :

a) Termes relatifs à la relaxation dans les cages :

$$D_1 = h_1(8 - n_1^{\circ}) + h_1 n_1^{\circ} \quad (10)$$

$$D_1' = h_1(4 - n_1^{\circ}) + h_1 n_1^{\circ} + 24 g' + CD_1' \quad (11)$$

Le terme complémentaire CD_1' n'est $\neq 0$ que s'il y a passage possible des cations entre cage et super-cage. Dans ces conditions, on a :

$$CD_1' = h_{2a}'(8 - n_2^{\circ}) + h_{2a}' n_2^{\circ} + 3[h_{2b}'(8 - n_2^{\circ}) + h_{2b}' n_2^{\circ}] \quad (12)$$

$$A = -h_1 n_1^{\circ} - h_1(4 - n_1^{\circ}) \quad (13)$$

$$B = -h_1 n_1^{\circ} - h_1(8 - n_1^{\circ}) \quad (14)$$

$$C = -8 g' \quad (15)$$

b) Termes relatifs à la relaxation dans les super-cages :

$$D_2 = 24 g_2' + 3[g_2(8 - n_3^{\circ}) + g_3 n_3^{\circ}] + 3[g_2''(8 - n_3^{\circ}) + g_3'' n_3^{\circ}] + CD_2' \quad (16)$$

Le terme complémentaire CD_2' n'est $\neq 0$ que s'il y a passage possible des cations entre cage et super-cage. Dans ces conditions, on a :

$$CD_2' = [h_{2a}'(8 - n_1^{\circ}) + h_{2a}' n_1^{\circ}] + 3[h_{2b}'(8 - n_1^{\circ}) + h_{2b}' n_1^{\circ}] \quad (17)$$

$$D_3 = 2[g_3(8 - n_2^{\circ}) + g_2 n_2^{\circ}] + 2[g_3''(8 - n_2^{\circ}) + g_2'' n_2^{\circ}] + 32g_3' + 8g_3''' \quad (18)$$

$$S = -8 g_2' \quad (19)$$

$$D_0 = -g_2 n_2^{\circ} - g_3(8 - n_2^{\circ}) \quad (20)$$

$$D = -g_2'' n_2^{\circ} - g_3''(8 - n_2^{\circ}) \quad (21)$$

$$N_0 = -g_3 n_3^{\circ} - g_2(8 - n_3^{\circ}) \quad (22)$$

$$N = -g_3'' n_3^{\circ} - g_2''(8 - n_3^{\circ}) \quad (23)$$

$$T_0 = -8 g_3' \quad (24)$$

$$T = -8 g_3''' \quad (25)$$

c) Termes de relaxation relatifs au couplage entre cage et super-cage

$$P = -h'_{2a} n_1^o - h_{2a}(8 - n_1^o) \quad (26)$$

$$P_o = -h'_{2b} n_1^o - h_{2b}(8 - n_1^o) \quad (27)$$

$$E = -h'_{2a} n_2^o - h_{2a}(8 - n_2^o) \quad (28)$$

$$E_o = -h'_{2b} n_2^o - h_{2b}(8 - n_2^o) \quad (29)$$

Ces termes sont nuls s'il n'y a pas d'échange dynamique de cations entre cages et super-cages.

Pour obtenir les amplitudes "a_i" des différents mécanismes de relaxation de fréquence $f_{Ri} = \frac{R_{ii}}{2\pi}$ (cf. 2^e partie, relations (6) et (7)), il est nécessaire de calculer les éléments des matrices B_{ij} et Π_{ij} définis par les expressions ci-dessous (cf. Annexe A-VI) :

$$B_{ij} = \sum_{k \neq i} (p_{ik} + p_{ki})_o \quad (30)$$

$$B_{ij} = -(p_{ij} + p_{ji})_o \quad (i \neq j) \quad (31)$$

$$\Pi_{ij} = \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j \quad (32)$$

Les éléments de la matrice géométrique Π sont calculés à partir des moments $\vec{\mu}_i$ associés aux cations dans les positions d'équilibre "i".

Ainsi, selon qu'un cation arrive ou quitte la position "i", il y a corrélativement création ou annihilation du moment $\vec{\mu}_i$. Le saut quasi-instantané d'un cation d'une position à une autre non strictement équivalente, entraîne une variation du moment dipolaire. Il n'est pas nécessaire de discuter ici en détail la façon de définir les moments $\vec{\mu}_i$ [2] qui est en rapport avec le caractère plus ou moins ionique de la structure. En absence d'indications expérimentales précises à ce sujet, nous faisons les choix les plus simples, quitte à les discuter ultérieurement. Le tableau III et les figures 1,2 et 3 indiquent les appellations et les orientations possibles de ces moments $\vec{\mu}_i$ en relation avec la symétrie du modèle.

Sites	Valeurs des moments associés
1, 2, 3, 4	$\mu_1 = 0$
$1'_+$, $2'_+$, $3'_+$, $4'_+$	μ'_1
a_- , b_- , c_- , d_-	μ_2
12_+ , 13_+ , 14_+ 23_+ , 24_+ , 34_+	μ_3

Tableau III : Sites et moments dipolaires associés.

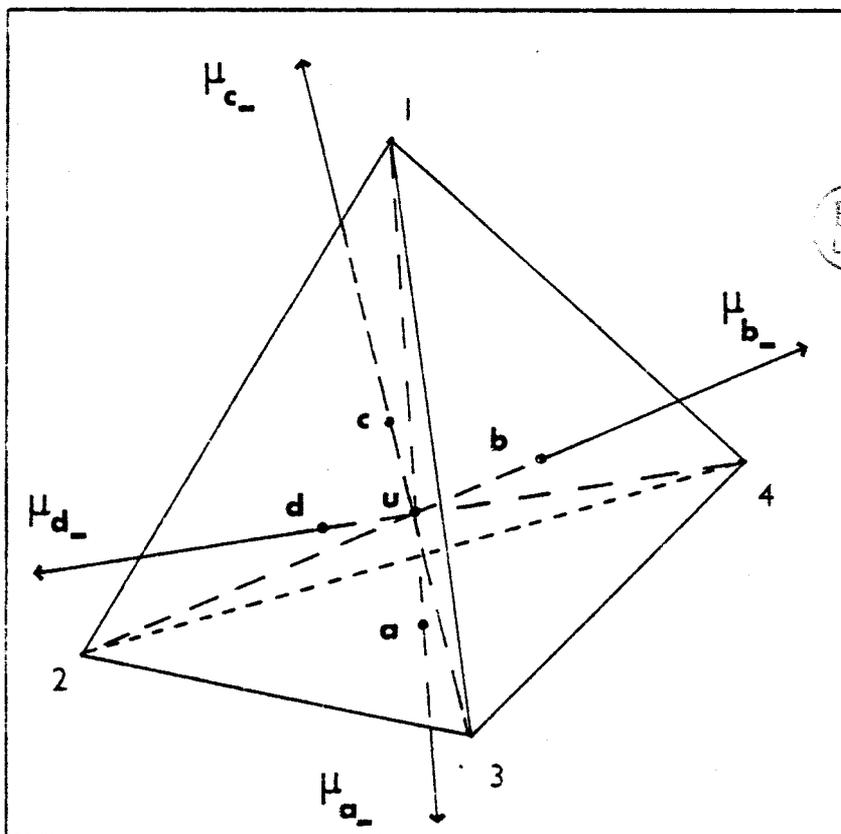


Figure 1 : Orientations du moment dipolaire pour les cations en sites II.

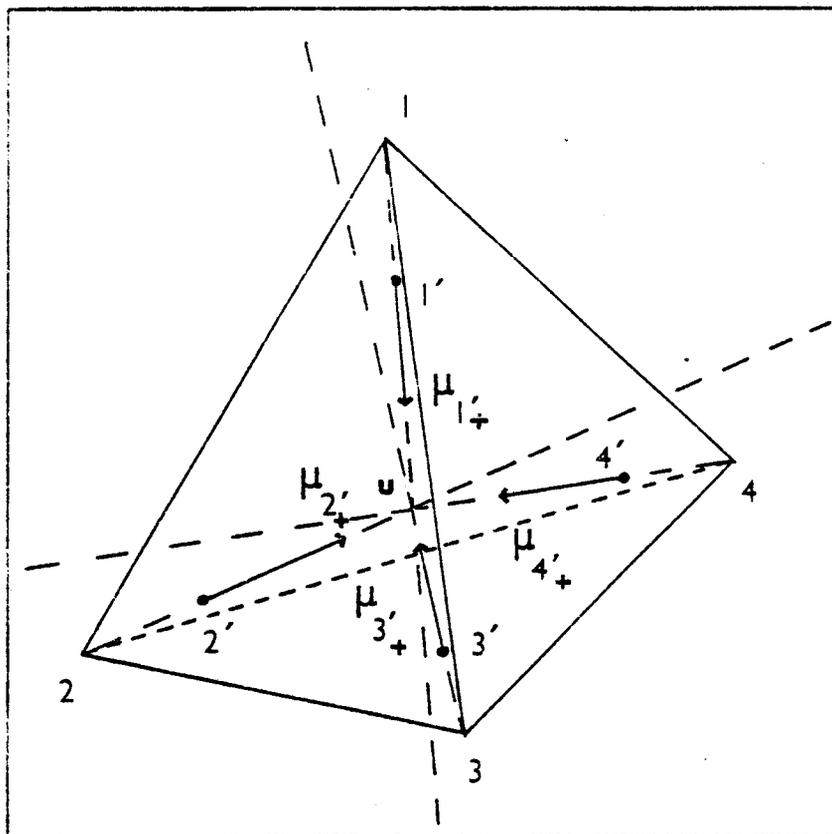
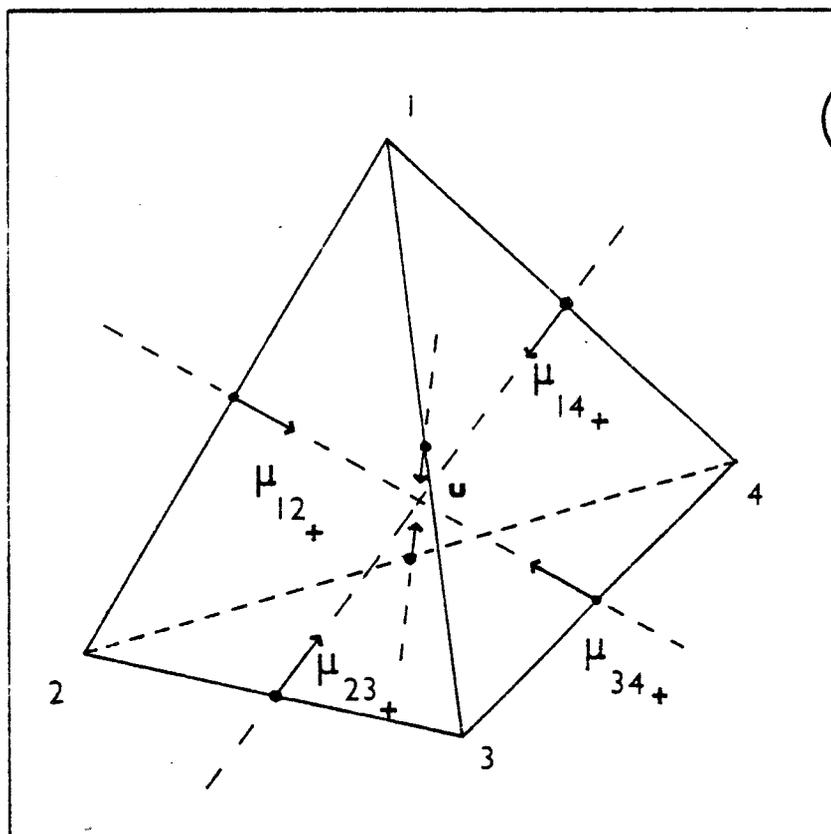


Figure 2 : Orientations du moment dipolaire pour les cations en sites I'.



BU
LILLE

Figure 3 : Orientations du moment dipolaire pour les cations en sites III.

A partir de ces éléments, on obtient les Tableaux IV et V qui fournissent respectivement les matrices B et Π .

a) Termes du bloc de la diagonale principale de B correspondant aux cages

$$a = -2 h_1 n_1 (8 - n_1) \quad (33)$$

$$b = -(a + 3c + p + 3 p_0) \quad (34)$$

$$c = -2g' n_1 (8 - n_1) \quad (35)$$

b) Termes du bloc de la diagonale principale de B correspondant aux super-cages

$$d_0 = -[g_2 n_2 (8 - n_3) + g_3 n_3 (8 - n_2)] \quad (36)$$

$$d = -[g_2'' n_2 (8 - n_3) + g_3'' n_3 (8 - n_2)] \quad (37)$$

$$s = -2 g_2' n_2 (8 - n_2) \quad (38)$$

$$b_0 = -[p + 3(p_0 + s + d_0 + d)] \quad (39)$$

$$t_0 = -2 g_3' n_3 (8 - n_3) \quad (40)$$

$$t = -2 g_3''' n_3 (8 - n_3) \quad (41)$$

$$b_1 = -[2(d_0 + d) + 4 t_0 + t] \quad (42)$$

c) Termes de couplage cage - super-cage

$$p = -[h_{2a}' n_1 (8 - n_2) + h_{2a} n_2 (8 - n_1)] \quad (43)$$

$$p_0 = -[h_{2b}' n_1 (8 - n_2) + h_{2b} n_2 (8 - n_1)] \quad (44)$$

$P = p_0 = 0$ s'il n'y a pas de couplage cage-super-cage.

$[B_{ij}] =$

	1	1'	2	2'	3	3'	4	4'	a ₋	b ₋	c ₋	d ₋	12 ₊	13 ₊	14 ₊	23 ₊	24 ₊	34 ₊	
1	-a	a																	
1'	a	b		c		c		c	p	p ₀	p ₀	p ₀							
2			-a	a															
2'		c	a	b		c		c	c	p	p ₀	p ₀							
3					-a	a													
3'		c		c	a	b		c	p	p ₀	p ₀	p ₀							
4							-a	a											
4'		c		c		c	a	b	p	p ₀	p ₀	p							
a ₋		p		p ₀		p ₀		p ₀	b ₀	s	s	s	d ₀	d ₀	d ₀	d	d	d	d
b ₋		p ₀		p		p ₀		p ₀	s	b ₀	s	s	d ₀	d	d	d ₀	d ₀	d	d
c ₋		p ₀		p ₀		p		p ₀	s	s	b ₀	s	d	d	d	d ₀	d	d	d ₀
d ₋		p ₀		p ₀		p ₀		p	s	s	s	b ₀	d	d	d ₀	d	d ₀	d ₀	d ₀
12 ₊									d ₀	d ₀	d	d	b ₁	t ₀	t ₀	t ₀	t ₀	t	t
13 ₊									d ₀	d	d ₀	d	t ₀	b ₁	t ₀	t ₀	t	t	t ₀
14 ₊									d ₀	d	d	d ₀	t ₀	t ₀	b ₁	t	t	t	t ₀
23 ₊									d	d ₀	d ₀	d	t ₀	t ₀	t	b ₁	t ₀	t ₀	t ₀
24 ₊									d	d ₀	d	d ₀	t ₀	t	t ₀	t ₀	b ₁	t ₀	t ₀
34 ₊									d	d	d ₀	d ₀	t	t ₀	b ₁				

Tableau IV



	1	1 ⁺	2	2 ⁺	3	3 ⁺	4	4 ⁺	a ₋	b ₋	c ₋	d ₋	12 ⁺	13 ⁺	14 ⁺	23 ⁺	24 ⁺	34 ⁺		
1																				
1 ⁺		s ₁		p ₁		p ₁		p ₁	l ₁	l ₂	l ₂	l ₂	-l ₃	-l ₃	-l ₃	l ₃	l ₃	l ₃	l ₃	
2																				
2 ⁺		p ₁		s ₁		p ₁		p ₁	l ₂	l ₁	l ₂	l ₂	-l ₃	l ₃	l ₃	-l ₃	-l ₃	l ₃	l ₃	
3																				
3 ⁺		p ₁		p ₁		s ₁		p ₁	l ₂	l ₂	l ₁	l ₂	l ₃	-l ₃	l ₃	-l ₃	l ₃	-l ₃	-l ₃	
4																				
4 ⁺		p ₁		p ₁		p ₁		s ₁	l ₂	l ₂	l ₂	l ₁	l ₃	l ₃	-l ₃	l ₃	-l ₃	-l ₃	-l ₃	
a ₋		l ₁		l ₂		l ₂		l ₂	s ₂	p ₂	p ₂	p ₂	-l ₄	-l ₄	-l ₄	l ₄	l ₄	l ₄	l ₄	
b ₋		l ₂		l ₁		l ₂		l ₂	p ₂	s ₂	p ₂	p ₂	-l ₄	l ₄	l ₄	-l ₄	-l ₄	-l ₄	-l ₄	
c ₋		l ₂		l ₂		l ₁		l ₂	p ₂	p ₂	s ₂	p ₂	l ₄	-l ₄	l ₄	-l ₄	-l ₄	-l ₄	-l ₄	
d ₋		l ₂		l ₂		l ₂		l ₁	p ₂	p ₂	p ₂	s ₂	l ₄	l ₄	-l ₄	l ₄	-l ₄	-l ₄	-l ₄	
12 ⁺		-l ₃		-l ₃		l ₃		l ₃	-l ₄	-l ₄	l ₄	l ₄	s ₃						-s ₃	
13 ⁺		-l ₃		l ₃		-l ₃		l ₃	-l ₄	l ₄	-l ₄	l ₄		s ₃					-s ₃	
14 ⁺		-l ₃		l ₃		l ₃		-l ₃	-l ₄	l ₄	l ₄	-l ₄			s ₃				-s ₃	
23 ⁺		l ₃		-l ₃		-l ₃		l ₃	l ₄	-l ₄	-l ₄	l ₄			-s ₃				s ₃	
24 ⁺		l ₃		-l ₃		l ₃		-l ₃	l ₄	-l ₄	l ₄	-l ₄			-s ₃				s ₃	
34 ⁺		l ₃		l ₃		-l ₃		-l ₃	l ₄	-l ₄	-l ₄	-l ₄	-s ₃						s ₃	



Tableau V

$[\Pi_{ij}] =$

où les éléments de la matrice Π s'écrivent :

$$s_1 = \mu_1'^2 \quad (45)$$

$$s_2 = \mu_2'^2 \quad (46)$$

$$s_3 = \mu_3'^2 \quad (47)$$

$$p_1 = -1/3 \mu_1'^2 \quad (48)$$

$$p_2 = -1/3 \mu_2'^2 \quad (49)$$

$$l_1 = \mu_1' \mu_2 \quad (50)$$

$$l_2 = -1/3 \mu_1' \mu_2 \quad (51)$$

$$l_3 = 1/\sqrt{3} \mu_1' \mu_3 \quad (52)$$

$$l_4 = -1/\sqrt{3} \mu_2 \mu_3 \quad (53)$$

II - CALCULS NUMERIQUES - DIAGONALISATION DE LA MATRICE R DE RELAXATION

L'obtention de résultats numériques concernant la relaxation diélectrique avec le modèle de zéolithe NaX choisi pose 2 problèmes distincts :

i) le choix de valeurs numériques pour les paramètres caractéristiques (cf. tableau III et relations (2)(3)(4) et les valeurs d'équilibre des différentes populations de cations (relations (5)(6)(7)(8)).

ii) la diagonalisation de la matrice de relaxation R et le calcul de la matrice H de transformation : $R' = H^{-1} R H$ (cf. Annexe A-VI).

Pour correspondre à des situations réelles, les valeurs choisies pour les populations moyennes d'équilibre doivent rester proches des données de diffraction de rayons X. L'article de J.V. SMITH^[3] indique que pour la zéolithe NaX, les meilleurs résultats sont probablement ceux de T. HSEU^[4], repris dans le tableau VI ci-dessous :

NaX	Sites	Cations localisés
déshydratée d'après T. HSEU Localisation de 75 cations sur 81 / cellule unité	I	3.1
	I'	32
	II	32
	III ₁	8

Tableau VI

Ces résultats indiquent une saturation des sites I' et II. Ceci implique un blocage des transitions $I \rightleftharpoons I'$, $I' \rightleftharpoons I'$ et $I' \rightleftharpoons II$, c'est-à-dire un effondrement de l'amplitude des mécanismes de relaxation dans les cages.

Pour examiner cette question plus en détail, nous traitons deux lots de valeurs données a priori (cf. Tableau VII). Ces valeurs pondérées tiennent compte des coefficients du tableau II (cf. 2^e partie, § IV-1-1).

NaX	Sites	Lot 1		Lot 2	
		Populations	Populations pondérées	Populations	Populations pondérées
déshydratée 86 cations/ cellule unité	I	3.1	0.775	4	1
	I'	31.92	7.98	31	7.75
	II	31.88	7.97	30	7.5
	III	19.1	3.183	21	3.5

Tableau VII

Ces deux lots de valeurs correspondent à des situations voisines de celle indiquée par HSEU pour laquelle la règle d'occupation des sites I et I'^[3] n'est pas tout à fait vérifiée. Quoiqu'il en soit, nous n'avons pas tenu compte d'une impossibilité à faire coexister 2 cations dans des positions I et I' adjacentes, ni introduit à ce sujet de terme d'exclusion dans l'expression de la probabilité pour les transitions $I' \rightleftharpoons I'$.

Les résultats de la littérature sur la sélectivité des sites^[5,6] donnent des indications utiles sur les énergies des cations en équilibre dans les différents sites. On peut ainsi classer les énergies des cations dans les puits de potentiel attachés à ces positions d'équilibre. Mais, pour pouvoir relier ces données aux barrières de potentiel mises en jeu lors des transitions, il faut supposer, par exemple, que les "sommets" de toutes ces barrières sont situés sur un même niveau énergétique de référence. Dans cette hypothèse, on peut facilement classer les barrières de potentiel entre elles.

Notre objectif se limitant ici à appréhender la nature du mécanisme de corrélation, il n'est pas essentiel de fixer précisément la valeur des paramètres caractéristiques du Tableau I. Les choix numériques effectués ne sont en fait pas critiques de notre point de vue et tiennent compte simplement des éléments suivants :

- Les sauts des cations qui se font par passage à travers un anneau à 6 oxygènes sont moins probables que ceux s'effectuant à l'intérieur d'un cubooctaèdre ou d'une super-cage.
- Les cations qui occupent les sites III étant les plus mobiles, les transitions vers les sites II ou III sont donc facilitées par rapport aux autres transitions possibles.
- En absence d'indications expérimentales précises, les paramètres concernant les transitions $I' \rightleftharpoons I'$, $II \rightleftharpoons II$ et $II \rightleftharpoons III$ sont du même ordre de grandeur, compte-tenu des stabilités comparables des sites I' et II (du moins pour la zéolithe NaX).

Les valeurs des paramètres caractéristiques choisies pour les 2 lots de valeurs d'essai du Tableau VII sont indiquées ci-dessous dans le Tableau VIII. Elles vérifient les relations (2) à (9).

Compte-tenu des relations d'équilibre (2), (3) et (4), les valeurs de h_1^I , h_{2b}^I et g_3^II sont calculées à partir des autres données. D'autre part, les valeurs de h_{2a}^I , h_{2a}^I et h_{2b}^I sont modifiées selon l'essai considéré : en particulier elles sont toutes nulles si le passage entre cage et super-cage est interdit aux cations.

Zéolithe NaX		
Paramètres	Lot 1	Lot 2
n_1°	0.775	1
$n_1'^\circ$	7.98	7.75
n_2°	7.97	7.5
n_3°	3.1833	3.5
h_1	2	2
g'	20	20
g_2'	30	21
g_2	40	19
g_2''	35	19.5
g_3	20000	370
g_3'	15000	375
g_3'''	7500	380

Tableau VIII

Enfin, en absence d'indications expérimentales, nous choisissons des moments dipolaires identiques, c'est-à-dire $\mu_1' = \mu_2 = \mu_3 = 1$ dont l'amplitude est fixée égale à 1 pour simplifier. Par ailleurs, la comparaison des amplitudes de relaxation a_i se fait ainsi plus directement.

Les calculs numériques sont effectués à partir d'un programme FORTRAN que nous avons mis au point sur IRIS 80 (cf Annexe A-VIII). Compte tenu de la taille de la matrice R (18x18), il est, en pratique, indispensable d'avoir recours à l'ordinateur pour le calcul des valeurs propres, des inversions ou des produits de matrice, mais également pour le calcul des vecteurs propres. En effet, la représentation topologique considérée ici dans sa configuration moyenne d'équilibre ayant la symétrie tétraédrique, on peut penser utiliser la théorie des groupes pour calculer les vecteurs propres correspondants aux différentes représentations irréductibles (R.I.) du groupe de symétrie T_d . Mais, pour ce groupe ponctuel, les modes actifs en diélectrique sont associés aux R.I. de dimension 3. Dans le cas d'une telle dégénérescence pour la valeur propre, il n'existe pas de méthode générale^[7] permettant de calculer les vecteurs propres linéairement indépendants attachés à cette multiplicité élevée. Il faut donc recourir aux

méthodes numériques pour le calcul des fréquences de relaxation et également pour les amplitudes. En effet, la méthode matricielle indiquée par C. BOURGEOIS^[1] pour le calcul littéral des éléments de matrice Δ_{ij} (cf. Annexe A-VI) conduisant aux amplitudes a_i , n'est praticable que si la matrice des vecteurs propres est orthogonale, ce qui n'est pas le cas ici.

Les résultats numériques obtenus pour les lots 1 et 2 de valeurs d'essai, dans l'hypothèse où il n'y a pas d'échange dynamique de cations entre cages et super-cages, sont reportés ci-dessous (Tableau IX).

NaX ($h_{2a} = h'_{2a} = h_{2b} = 0$; Pas d'échange dynamique.)					
Lot 1			Lot 2		
Amplitudes de relaxation		Fréquences de relaxation ($\times 2\pi$)	Amplitudes de relaxation		Fréquences de relaxation ($\times 2\pi$)
1.278	10^{-9}	0.495 10^{-1}	2.212	10^{-7}	0.664
0.682	10^{-2}	0.641 10^3	0.661	10^{-1}	0.642 10^3
0.719	10^{-2}	0.289 10^6	1.285	10^{-1}	0.899 10^4
0.986		0.603 10^6	0.805		0.194 10^5

Tableau IX : Amplitudes et fréquences de relaxation en absence d'échange dynamique de cations entre cages et supercages.

Les résultats du Tableau X correspondent à différents cas d'échange : dynamique de cations entre cage et super-cage, depuis l'échange très réduit (Cas A) jusqu'à l'échange très libre, du reste peu réaliste (Cas C).

Ces résultats typiques sont complétés par une étude numérique plus systématique qui permet d'attribuer les deux mécanismes de relaxation haute fréquence à des mouvements de sauts dans les super-cages : le mécanisme d'amplitude $\sim 0.7 \cdot 10^{-2}$ correspond aux sauts $II \rightleftharpoons III$ et celui d'amplitude ~ 0.9 correspond aux sauts $III \rightleftharpoons III$. Les deux mécanismes basse fréquence sont reliés aux sauts de cations dans les cages.

<u>A</u> NaX Lot 1		<u>B</u> NaX Lot 1	
$h_{2a} = 3.10^{-3} ; h'_{2a} = 2.10^{-3} ; h_{2b} = 5.10^{-3}$		$h_{2a} = 0.1 ; h'_{2a} = 0.15 ; h_{2b} = 0.5$	
Amplitudes de relaxation	Fréquences de relaxation ($\times 2\pi$)	Amplitudes de relaxation	Fréquences de relaxation ($\times 2\pi$)
1.278 10^{-9}	0.495 10^{-1}	1.229 10^{-9}	0.495 10^{-1}
0.682 10^{-2}	0.641 10^3	0.682 10^{-2}	0.654 10^3
0.719 10^{-2}	0.289 10^6	0.719 10^{-2}	0.290 10^6
0.986	0.603 10^6	0.986	0.603 10^6
<u>C</u> NaX Lot 1		<u>D</u> NaX Lot 2	
$h_{2a} = 10 ; h'_{2a} = 6 ; h_{2b} = 20$		$h_{2a} = 2.10^{-2} ; h'_{2a} = 2,1 10^{-2} ; h_{2b} = 2.2 10^{-2}$	
Amplitudes de relaxation	Fréquences de relaxation ($\times 2\pi$)	Amplitudes de relaxation	Fréquences de relaxation ($\times 2\pi$)
0.365 10^{-9}	0.495 10^{-1}	2.207 10^{-7}	0.664
0.682 10^{-2}	0.120 10^4	0.661 10^{-1}	0.642 10^3
0.720 10^{-2}	0.290 10^6	1.285 10^{-1}	0.899 10^4
0.986	0.603 10^6	0.805	0,194 10^5

Tableau X



BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE A-VII

- [1] C. BOURGEOIS, Thèse 3è cycle, Lille, 1975
- [2] R.A. SCHOONHEYDT et W. de WILDE, J. Chem. Soc. Farad Trans. I, 1974, 70, 2132
- [3] J.V. SMITH, Zeolite chemistry and catalysis, (J.A. RABO), A.C.S. Monograph 171, 1976, 3
- [4] T. HSEU, Ph. D., Thesis, University of Washington, 1972
- [5] H.S. SHERRY, Molecular Sieve, A.C.S. 101, (F. Gould Editor), 1971
- [6] E. DEMPSEY, J. Phys. chem., 1969, 73(11), 3660
- [7] D.S. SCHONLAND, La symétrie moléculaire, (Gauthier-Villars Editeur), 1971

ANNEXE A-VIII
CALCUL NUMÉRIQUE

ANNEXE A-VIII : CALCUL NUMÉRIQUE

Le programme FORTRAN mis au point, permet le calcul des fréquences f_j et des amplitudes a_j des mécanismes de relaxation dans le cadre du formalisme proposé par J.M. WACRENIER (cf. Annexe A-VI).

Ce programme fournit donc les valeurs propres réelles (singulières ou multiples) de la matrice de relaxation R du système, et les vecteurs propres associés, à partir d'une Subroutine DQR de la bibliothèque mathématique du C.I.T.I. de Lille I.

Différents tests permettent de contrôler la précision des calculs effectués.

- 1) Contrôle de la trace de la matrice R et de la matrice $R' = H^{-1}.R.H.$ diagonalisée.
- 2) Contrôle de la multiplicité des valeurs propres par la théorie des groupes.
- 3) Comparaison des valeurs propres de R et des valeurs diagonales de R' .
- 4) Vérification de la symétrie de la matrice Δ (cf. Annexe A-VI).

La précision sur tous les résultats demandés est meilleure que 10^{-6} ce qui est très largement suffisant pour les besoins de l'étude présente.

ANNEXE A-IX

ÉCHANGE DYNAMIQUE DES CATIONS SUR UN ENSEMBLE
DE POSITIONS D'ÉQUILIBRE.

I - CAS D'UN CATION " α " ET D'UN CATION " β " S'ÉCHANGEANT SUR UN ENSEMBLE
DE 4 SITES

I-1- PROBABILITES DE TRANSITION

Soit n_i^α la probabilité moyenne d'occupation du site "i" par un cation " α ", et n_i^β la probabilité correspondante pour un cation " β ". Les probabilités de transition d'un site i à un site j pour un cation de type " α " et de type " β " s'écrivent dans ce cas :

$$p_{ij}^\alpha = \gamma_{ij}^\alpha n_i^\alpha (1 - n_j^\beta) \quad (1)$$

$$p_{ij}^\beta = \gamma_{ij}^\beta n_i^\beta (1 - n_j^\alpha) \quad (2)$$

Pour chaque type de cation, les différents sites étant équivalents, on peut écrire :

$$\gamma_{ij}^\alpha = g^\alpha \quad (3)$$

$$\gamma_{ij}^\beta = g^\beta \quad (4)$$

et les relations d'équilibre :

$$n_0^\alpha = n_0^\beta = 1/4 \quad (5)$$

I-2- MATRICE DE RELAXATION R

Les coefficients de la matrice R sont calculées à partir des relations (1) et (2) et de la relation (6) de l'annexe A-VI. On obtient en utilisant les relations (3) (4) et (5) :

$$[R_{ij}] = -1/4 \times$$

	1(α)	2(α)	3(α)	4(α)	1(β)	2(β)	3(β)	4(β)
1(α)	-9 g ^α	3 g ^α	3 g ^α	3 g ^α	-3 g ^α	g ^α	g ^α	g ^α
2(α)	3 g ^α	-9 g ^α	3 g ^α	3 g ^α	g ^α	-3 g ^α	g ^α	g ^α
3(α)	3 g ^α	3 g ^α	-9 g ^α	3 g ^α	g ^α	g ^α	-3 g ^α	g ^α
4(α)	3 g ^α	3 g ^α	3 g ^α	-9 g ^α	g ^α	g ^α	g ^α	-3 g ^α
1(β)	-3 g ^β	g ^β	g ^β	g ^β	-9 g ^β	3 g ^β	3 g ^β	3 g ^β
2(β)	g ^β	-3 g ^β	g ^β	g ^β	3 g ^β	-9 g ^β	3 g ^β	3 g ^β
3(β)	g ^β	g ^β	-3 g ^β	g ^β	3 g ^β	3 g ^β	-9 g ^β	3 g ^β
4(β)	g ^β	g ^β	g ^β	-3 g ^β	3 g ^β	3 g ^β	3 g ^β	-9 g ^β



I-3- MATRICE B_{ij}

Les éléments de cette matrice sont calculés à partir des relations (8) et (9) de l'annexe A-VI.

$$[B_{ij}] = -\frac{3}{8} \times$$

	1(α)	2(α)	3(α)	4(α)	1(β)	2(β)	3(β)	4(β)
1(α)	-3 g ^α	g ^α	g ^α	g ^α				
2(α)	g ^α	-3 g ^α	g ^α	g ^α				
3(α)	g ^α	g ^α	-3 g ^α	g ^α				
4(α)	g ^α	g ^α	g ^α	-3 g ^α				
1(β)					-3 g ^β	g ^β	g ^β	g ^β
2(β)					g ^β	-3 g ^β	g ^β	g ^β
3(β)					g ^β	g ^β	-3 g ^β	g ^β
4(β)					g ^β	g ^β	g ^β	-3 g ^β

I-4- MATRICE Π_{ij}

Les éléments de la matrice Π_{ij} sont calculés à partir de la relation (10) de l'annexe A-VI.

Soit μ_α le moment du cation "α" et μ_β celui du cation "β"

$[\Pi_{ij}] =$

	1(α)	2(α)	3(α)	4(α)	1(β)	2(β)	3(β)	4(β)
1(α)	a	c	c	c	p	n	n	n
2(α)	c	a	c	c	n	p	n	n
3(α)	c	c	a	c	n	n	p	n
4(α)	c	c	c	a	n	n	n	p
1(β)	p	n	n	n	b	d	d	d
2(β)	n	p	n	n	d	b	d	d
3(β)	n	n	p	n	d	d	b	d
4(β)	n	n	n	p	d	d	d	b



avec

$$\mu_\alpha^2 = a \quad (6)$$

$$\mu_\beta^2 = b \quad (7)$$

$$-1/3 \mu_\alpha^2 = c \quad (8)$$

$$-1/3 \mu_\beta^2 = d \quad (9)$$

$$\mu_\alpha \mu_\beta = p \quad (10)$$

$$-1/3 \mu_\alpha \mu_\beta = n \quad (11)$$

II -APPLICATION NUMERIQUE : CAS DE DEUX CATIONS DE TYPE "α" ET "β"

Si l'on envisage des cations de mobilités très différentes caractérisés par :

$$g^\alpha = 200 \quad \text{et} \quad g^\beta = 2 \quad (12)$$

$$n_0^\alpha = n_0^\beta = 1/4 \quad (13)$$

on obtient pour les fréquences de relaxation des deux mécanismes actifs en diélectrique (cf. 3^e partie, tableau III) :

$$2\pi f_\alpha^E \approx 600.67 \quad ; \quad 2\pi f_\beta^E \approx 5.33 \quad (14)$$

On peut retrouver ce résultat par le raisonnement simplifié suivant, valable dans le cas où précisément les mobilités des cations "α" et "β" sont très différentes.

II-1- CATION "α" TRES MOBILE

A l'échelle des temps de relaxation de ce cation, le cation "β" semble immobile et figé dans l'un des 4 sites accessibles. Tout se passe donc comme si le cation "α" pouvait effectuer des sauts sur un ensemble de 3 sites équivalents. Les probabilités de transition p_{ij}^α s'écrivent alors :

$$p_{ij}^\alpha = g^\alpha n_i \quad (i, j = 1, 2, 3 \text{ si } \beta \text{ occupe le site } 4) \quad (15)$$

La matrice R_{ij} correspondante s'écrit :

$$[R_{ij}] = g^\alpha \begin{bmatrix} 2 & -1 & -1 \\ -1 & 2 & -1 \\ -1 & -1 & 2 \end{bmatrix}$$

et l'on obtient pour la fréquence caractéristique du mécanisme de relaxation du cation "α" :

$$2\pi f_\alpha \approx 2 g^\alpha = 600 \quad (16)$$

Cette valeur est à rapprocher directement de celle obtenue pour f_α^E (relation (14)).

II-2- CATION "β" PEU MOBILE

Si dans un premier temps l'on fait abstraction de la présence du cation "α" le cation "β" effectue des sauts entre les 4 sites accessibles. Dans ce cas, la probabilité de transition p_{ij}^{β} s'écrit :

$$p_{ij}^{\beta} = g^{\beta} n_i \quad (i, j = 1, 2, 3, 4) \quad (17)$$

ce qui conduit à la matrice de relaxation $[R_{ij}]$:

$$[R_{ij}] = g^{\beta} \begin{bmatrix} 3 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & 3 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & 3 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & 3 \end{bmatrix}$$

on obtient alors une fréquence de relaxation $2\pi f_{\beta}^B \approx 4 g^{\beta} = 8$.

Considérons maintenant l'effet du cation "α" très mobile. Celui-ci a la probabilité 1/3 d'occuper le site d'arrivée du cation β. La transition du cation "β" s'effectue lorsque le site d'arrivée est vide. La probabilité pour qu'il en soit ainsi est de 2/3. On peut donc dans le cas où les cations "α" et "β" sont tous deux en présence, faire abstraction du cation "α" à condition de pondérer le coefficient g_{β} de la relation (17) d'un facteur 2/3.

On obtient ainsi : $2\pi f_{\beta} \approx 2/3 (2\pi f_{\beta}^B) \approx 5.33$

Cette valeur correspond au résultat f_{β}^E de la relation (14).

ANNEXE A-X

ÉTUDE DE L'ÉLARGISSEMENT DES BANDES D'ÉNERGIES POUR LES ÉTATS
FONDAMENTAUX ET LES ÉTATS EXCITÉS, MODÈLE À 4 ÉTATS FONDAMENTAUX.

ANNEXE A-X

ÉTUDE DE L'ÉLARGISSEMENT DES BANDES D'ÉNERGIE POUR LES ÉTATS FONDAMENTAUX ET LES ÉTATS EXCITÉS, MODÈLE À 4 ÉTATS FONDAMENTAUX,

Compte tenu de la relation (15) (cf. 3^e partie, § V-3-3), nous explicitons les différents termes correspondant aux probabilités de transitions p_{ij} susceptibles d'intervenir :

$$p_{12} = \gamma_1 n_1 \quad ; \quad p_{21} = \gamma_1 n_2 \quad (1)$$

$$p_{ab} = \gamma_a n_a \quad ; \quad p_{ba} = \gamma_a n_b \quad (2)$$

$$p_{1a} = p_{1b} = \gamma'_1 n_1 \quad ; \quad p_{2a} = p_{2b} = \gamma'_1 n_2 \quad (3)$$

$$p_{a1} = p_{a2} = \gamma'_a n_a \quad ; \quad p_{b1} = p_{b2} = \gamma'_a n_b \quad (4)$$

Par ailleurs, on a à l'équilibre en raison des symétries du système :

$$n_1^{\circ} = n_2^{\circ} \quad ; \quad n_a^{\circ} = n_b^{\circ} \quad (5)$$

et la relation de fermeture :

$$n_1^{\circ} + n_a^{\circ} = \frac{1}{2} \quad (6)$$

ainsi que la relation :

$$\gamma'_1 n_1^{\circ} = \gamma'_a n_a^{\circ} \quad (7)$$

Matrice de relaxation R

D'après la relation de définition des éléments de R (cf. Annexe A-VI) on obtient :

	1	2	a	b	
[R] =	$\gamma_1 + 2 \gamma'_1$	$-\gamma_1$	$-\gamma'_a$	$-\gamma'_a$	(8)
	$-\gamma_1$	$\gamma_1 + 2 \gamma'_1$	$-\gamma'_a$	$-\gamma'_a$	
	$-\gamma'_1$	$-\gamma'_1$	$\gamma_a + 2 \gamma'_a$	$-\gamma'_a$	
	$-\gamma'_1$	$-\gamma'_1$	$-\gamma_a$	$\gamma_a + 2 \gamma'_a$	

$$[R'] = \begin{bmatrix} 0 & & & \\ & 2(\gamma_1' + \gamma_a') & & 0 \\ & & 2(\gamma_1 + \gamma_1') & \\ & 0 & & 2(\gamma_a + \gamma_a') \end{bmatrix} \quad (9)$$

La matrice H de diagonalisation de R s'écrit :

$$[H] = \begin{bmatrix} a' & 1 & 1 & 0 \\ a' & 1 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (10)$$

avec $a' = \frac{\gamma_a'}{\gamma_1'}$ (11)

$$[H^{-1}] = \frac{1}{2(1+a')} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -a' & -a' \\ 1+a' & -(1+a') & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1+a' & -(1+a') \end{bmatrix} \quad (12)$$



$$B = \begin{bmatrix} A+2C & -A & -C & -C \\ -A & A+2C & -C & -C \\ -C & -C & D+2C & -D \\ -C & -C & -D & D+2C \end{bmatrix} \quad (13)$$

En posant : $A = 2\gamma_1 n_1^0$; $C = 2\gamma_1' n_1^0 = 2\gamma_a' n_a^0$; $D = 2\gamma_a n_a^0$ (14)

Ainsi

$$[B'] = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2C(a'-1) & 4C & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2(A+C) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2(D+C) \end{bmatrix} \quad (15)$$

De même, à partir des relations de définition de l'annexe A-VI, on a :

$$[\Pi] = \begin{bmatrix} \mu^2 & -\mu^2 & 0 & 0 \\ -\mu^2 & \mu^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu'^2 & -\mu'^2 \\ 0 & 0 & -\mu'^2 & \mu'^2 \end{bmatrix} \quad (16)$$

où : $\mu_1 = \mu_2 = \mu$ et $\mu_a = \mu_b = \mu'$ (17)

Ainsi :

$$[\Pi'] = \begin{bmatrix} 0 & & & \mathbf{0} \\ & 0 & & \\ & & \mathbf{0} & \\ \mathbf{0} & & 2\mu^2 & \\ & & & 2\mu'^2 \end{bmatrix} \quad (18)$$

On obtient donc 2 modes actifs en relaxation diélectrique, de caractéristiques suivantes :

$$\tau_1 = 1/2(\gamma_1 + \gamma'_1) \quad ; \quad a_1 = \frac{\mu^2 n_1^o}{\mu^2 n_1^o + \mu'^2 n_a^o} \quad (19)$$

$$\tau_2 = 1/2(\gamma_a + \gamma'_a) \quad ; \quad a_2 = \frac{\mu'^2 n_a^o}{\mu^2 n_1^o + \mu'^2 n_a^o} \quad (20)$$

ANNEXE A-XI

ÉTUDE DE L'ÉLARGISSEMENT DES BANDES D'ÉNERGIE POUR LES ÉTATS
FONDAMENTAUX ET LES ÉTATS EXCITÉS. MODÈLE À 6 ÉTATS FONDAMENTAUX.

ANNEXE A-XI

ÉTUDE DE L'ÉLARGISSEMENT DES BANDES D'ÉNERGIE POUR LES ÉTATS FONDAMENTAUX ET LES ÉTATS EXCITÉS, MODÈLE À 6 ÉTATS FONDAMENTAUX,

Le modèle considéré est schématisé sur la figure 1 où apparaissent les différentes orientations possibles du moment dipolaire correspondant aux états d'équilibre du système.

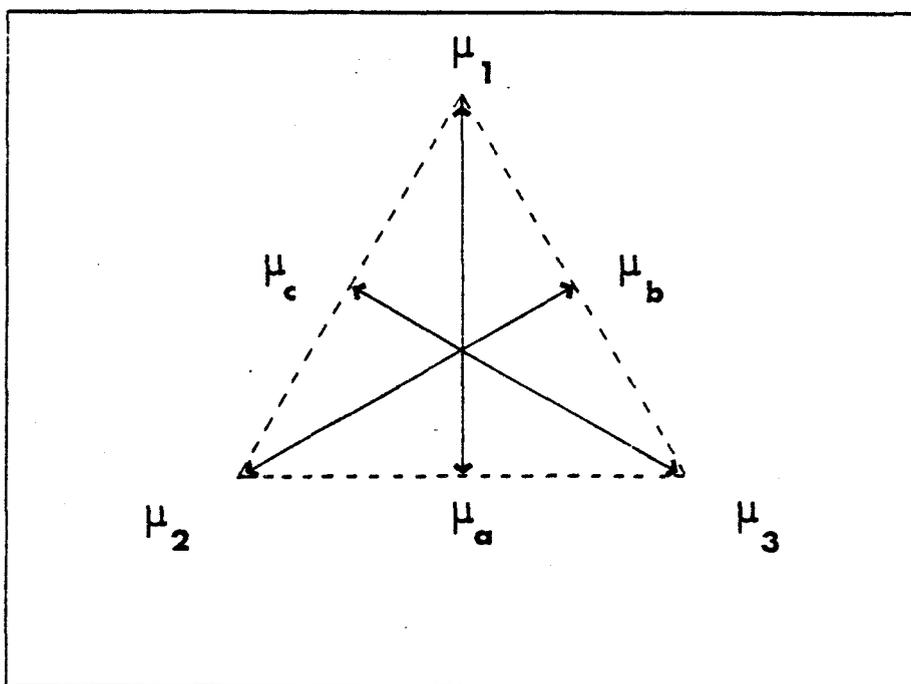


Figure 1 : Orientations du moment dipolaire pour les différents états accessibles aux cations.

Le schéma énergétique associé à ce modèle est celui de la figure 2. Les états transitoires excités sont répartis sur des niveaux d'énergie supérieure à ΔE_j . Les 6 états fondamentaux appartiennent à 2 niveaux dégénérés chacun d'ordre 3 et séparés de ΔE_f ($\Delta E_f \ll \Delta E_j$).

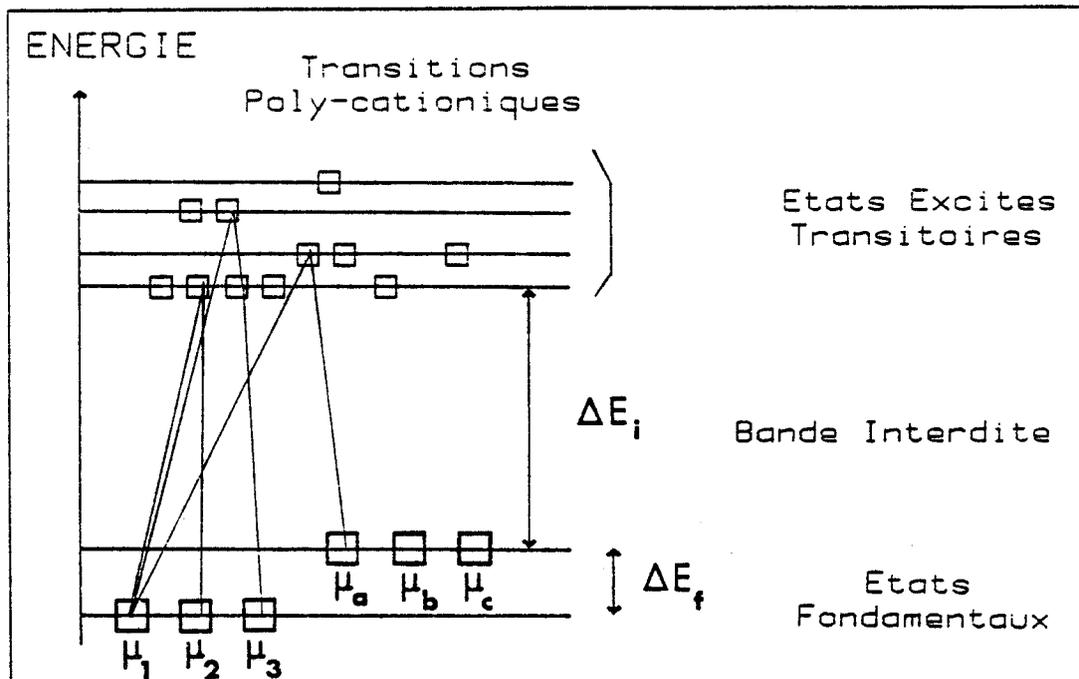


Figure 2 : Diagramme énergétique pour les différents états accessibles aux cations.

On a les relations suivantes pour les probabilités de transitions entre les différents états d'équilibre du système :

$$p_{12} = \gamma n_1 \quad ; \quad p_{21} = \gamma n_2 \quad (1)$$

$$p_{13} = \gamma n_1 \quad ; \quad p_{31} = \gamma n_3 \quad (2)$$

$$p_{1a} = \gamma_1 n_1 \quad ; \quad p_{a1} = \gamma_2 n_a \quad (3)$$

$$p_{1b} = \gamma'_1 n_1 \quad ; \quad p_{b1} = \gamma'_2 n_b \quad (4)$$

$$p_{1c} = \gamma''_1 n_1 \quad ; \quad p_{c1} = \gamma''_2 n_c \quad (5)$$

$$p_{ab} = \gamma_0 n_a \quad ; \quad p_{ba} = \gamma_0 n_b \quad (6)$$

Les symétries du système permettent de compléter facilement les expressions précédentes. D'autre part, on a en moyenne à l'équilibre :

$$n_1^o = n_2^o = n_3^o \quad ; \quad n_a^o = n_b^o = n_c^o \quad (7)$$

$$n_1^o + n_a^o = 1/3 \quad (8)$$

(Le rapport des probabilités n_a^o/n_1^o diminue rapidement avec l'augmentation de l'écart ΔE_f).

$$(\gamma_1 + 2\gamma_1') n_1 = (\gamma_2 + 2\gamma_2') n_a \quad (9)$$

A partir des relations de définition de l'annexe A-VI, on obtient la matrice de relaxation R ainsi que les matrices B et II.

R =

	1	2	3	a	b	c
1	$2\gamma + \gamma_1 + 2\gamma_1'$	$-\gamma$	$-\gamma$	$-\gamma_2$	$-\gamma_2'$	$-\gamma_2'$
2	$-\gamma$	$2\gamma + \gamma_1 + 2\gamma_1'$	$-\gamma$	$-\gamma_2'$	$-\gamma_2$	$-\gamma_2'$
3	$-\gamma$	$-\gamma$	$2\gamma + \gamma_1 + 2\gamma_1'$	$-\gamma_2'$	$-\gamma_2'$	$-\gamma_2$
a	$-\gamma_1$	$-\gamma_1'$	$-\gamma_1'$	$2\gamma_0 + \gamma_2 + 2\gamma_2'$	$-\gamma_0$	$-\gamma_0$
b	$-\gamma_1'$	$-\gamma_1$	$-\gamma_1'$	$-\gamma_0$	$2\gamma_0 + \gamma_2 + 2\gamma_2'$	$-\gamma_0$
c	$-\gamma_1'$	$-\gamma_1'$	$-\gamma_1$	$-\gamma_0$	$-\gamma_0$	$2\gamma_0 + \gamma_2 + 2\gamma_2'$

(11)

B =

	1	2	3	a	b	c
1	d_1	b_1	b_1	s_1	s_1'	s_1'
2	b_1	d_1	b_1	s_1'	s_1	s_1'
3	b_1	b_1	d_1	s_1'	s_1'	s_1
a	s_1	s_1'	s_1'	d_2	b_2	b_2
b	s_1'	s_1	s_1'	b_2	d_2	b_2
c	s_1'	s_1'	s_1	b_2	b_2	d_2



(12)

avec : $b_1 = -2\gamma n_1^0$ (13)

$b_2 = -2\gamma_0 n_a^0$ (14)

$s_1 = -(\gamma_1 n_1^0 + \gamma_2 n_a^0)$ (15)

$s_1' = -(\gamma_1' n_1^0 + \gamma_2' n_a^0)$ (16)

$d_1 = -[s_1 + 2(s_1' + b_1)]$ (17)

$d_2 = -[s_1 + 2(s_1' + b_2)]$ (18)

Enfin, en posant :

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu \quad (19)$$

$$\mu_a = \mu_b = \mu_c = \mu' \quad (20)$$

On obtient pour la matrice Π :

$$[\Pi] = 1/2 \begin{array}{c|cccccc} & 1 & 2 & 3 & a & b & c \\ \hline 1 & 2\mu^2 & -\mu^2 & -\mu^2 & -2\mu\mu' & \mu\mu' & \mu\mu' \\ \hline 2 & -\mu^2 & 2\mu^2 & -\mu^2 & \mu\mu' & -2\mu\mu' & \mu\mu' \\ \hline 3 & -\mu^2 & -\mu^2 & 2\mu^2 & \mu\mu' & \mu\mu' & -2\mu\mu' \\ \hline a & -2\mu\mu' & \mu\mu' & \mu\mu' & 2\mu'^2 & -\mu'^2 & -\mu'^2 \\ \hline b & \mu\mu' & -2\mu\mu' & \mu\mu' & -\mu'^2 & 2\mu'^2 & -\mu'^2 \\ \hline c & \mu\mu' & \mu\mu' & -2\mu\mu' & -\mu'^2 & -\mu'^2 & 2\mu'^2 \end{array} \quad (21)$$

Différents choix de valeurs numériques ont été faits dans un souci de simplification. Ils n'affectent pas les conclusions de façon essentielle. Ainsi, les valeurs des paramètres $\gamma, \gamma_1, \gamma_1'$ sont prises égales ou assez voisines, de même pour γ_0, γ_2 et γ_2' . En effet, s'écarter sensiblement de ces choix reviendrait à admettre de façon implicite l'existence de règles de sélection très particulières pour les transitions, ce qui n'est pas fondé a priori. Nous donnons dans le Tableau I des résultats typiques obtenus en faisant $\mu = \mu' = 1$ dans (21), pour différentes valeurs du rapport : n_a^0/n_1^0 , c'est-à-dire différentes valeurs de l'écart énergétique ΔE_f .

L'analyse de ces résultats montre que dans le cas envisagé, il existe deux mécanismes de relaxation. L'élargissement du niveau fondamental (augmentation de ΔE_f) conduit à accroître l'écart des fréquences caractéristiques de ces mécanismes, mais à diminuer corrélativement le rapport de leurs amplitudes. De ce fait, pour un rapport de fréquences voisin de 10, donc en principe très repérable expérimentalement, le rapport des amplitudes vaut environ 1/10, ce qui réduit les possibilités d'observation effective du mécanisme haute fréquence.

n_a^o/n_1^o	Paramètres de transition	Mécanismes de relaxation	
		Amplitudes	Fréquences caractéristiques
1/2	$\gamma = \gamma_1 = \gamma_1' = 1$	0.666	6
	$\gamma_0 = \gamma_2 = \gamma_2' = 2$	0.333	12
1/5	$\gamma = \gamma_1 = \gamma_1' = 1$	0.832	6
	$\gamma_0 = \gamma_2 = \gamma_2' = 5$	0.168	30
1/10	$\gamma = \gamma_1 = \gamma_1' = 1$	0.9	6
	$\gamma_0 = \gamma_2 = \gamma_2' = 10$	0.09	60
1/12	$\gamma = 1 ; \gamma_1 = 2 ; \gamma_1' = 0,5$	0.914	6,22
	$\gamma_0 = 10 ; \gamma_2 = 6 ; \gamma_2' = 15$	0.084	65,77

Tableau I

Il est facile à partir de ces résultats d'envisager d'autres situations plus complexes (plusieurs niveaux d'énergie pour ces états fondamentaux) mais pour lesquelles la tendance générale précédente subsiste : la distribution obtenue s'apparente à une distribution du type DAVIDSON et COLE. Pour augmenter l'amplitude du mécanismes de relaxation H.F., il faut attribuer aux états fondamentaux d'énergie supérieure (états a, b, c) un moment μ' important ($\mu' \gg \mu$).

