

50376
1994
59

crogen20100999

50376
1994
59

N° d'ordre 1240

THESE

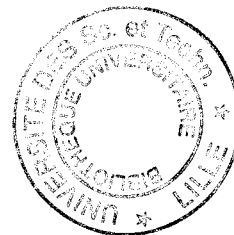
présentée à
L'Université des Sciences et Technologies de Lille

pour obtenir le titre de

DOCTEUR
mention : spectrochimie

par

Marielle LE MAIRE-WITDOUCK
ingénieur E.N.S.C.L.



**Etudes des zéolithes à base de cubo-octaèdre sodalite par
absorption infrarouge et diffusion Raman**

présentée le 26 janvier 1994 devant la commission d'examen

membres du jury :	MM.	M. Bridoux	président
		J. B.Nagy	rapporteur
		H. Jobic	rapporteur
		J.P. Bonnelle	examineur
		F. Abraham	examineur
		D. Bougeard	examineur
		J.P. Huvenne	examineur
		C. Brémard	examineur

à mes parents,

à Lionel,

Pour Antoine ...

Remerciements :

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman du CNRS, dirigé par Monsieur **J. CORSET**, Directeur de Recherches.

Cette thèse a été dirigée par Monsieur **Claude BREMARD**, Directeur de Recherches au CNRS. Je lui adresse mes remerciements pour m'avoir accordé sa confiance et sa disponibilité.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **M. BRIDOUX**, Professeur à l'Université d'Artois, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Monsieur **J. B. NAGY**, Professeur à la Faculté Universitaire Notre-Dame de la Paix de Namur et Monsieur **H. JOBIC**, Directeur de Recherches à l'Institut de Recherches sur la Catalyse de Villeurbanne ont jugé ce mémoire. Je leur témoigne ma reconnaissance d'avoir accepté cette charge et je les remercie pour les précieuses suggestions qui m'ont été faites.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur **J.P. BONNELLE**, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, directeur de l'Ecole Doctorale, qui m'a fait l'honneur d'accepter de faire partie du jury.

Je suis très sensible à l'honneur qu'ont bien voulu me faire Messieurs **J.P. HUVENNE** et **F. ABRAHAM**, Professeurs à l'USTL, et Monsieur **D. BOUGEARD**, Directeur de Recherches, en acceptant d'examiner mon travail.

Enfin, je tiens à remercier tous les membres du LASIR, chercheurs et techniciens, qui m'ont apporté un soutien scientifique et moral durant ces trois années.

Sommaire :

Introduction	5
Chapitre I : les zéolithes à base de cubo-octaèdre sodalite	
I- les zéolithes à base de cubo-octaèdre sodalite	10
II-la synthèse des zéolithes	17
III-échange des cations	20
chapitre II : Techniques expérimentales	
I-Acquisition des spectres de diffusion Raman	23
II-Acquisition des spectres infrarouge	27
chapitre III : La zéolithe A : échanges cationique et diffusion Raman	
I- Structure cristalline et modes de vibrations	33
II- Résultats	38
chapitre IV : Diffusion Raman des zéolithes faujasites cubiques : étude en fonction du rapport Si/Al et de la nature du cation extra-réseau	
I- Structure cristalline et modes de vibrations	45
II- Etude vibrationnelle des zéolithes faujasites cubiques	49
chapitre V : Etude vibrationnelle des nouvelles zéolithes hexagonales	
I- Synthèse	65
II- Etude de l'activation des nouvelles zéolithes	68
III- Structure cristalline et modes de vibrations	82
IV- Etude des zéolithes EMT échangées et deshydratées	85
chapitre VI : Les métaux hexacarbonyles du groupe VI B : molécules sondes du volume poreux des zéolithes de type faujasite	
I- Propriétés vibrationnelles de la molécules de $M(CO)_6$ isolée	93
II- Simulations des sites d'adsorption dans les zéolithes par la méthode de Monte-Carlo	96
III- Etude vibrationnelle in situ de l'adsorption de $M(CO)_6$ à faible taux	101
IV- Etude vibrationnelle de l'adsorption de $M(CO)_6$ à taux élevé	105
Conclusion	118
Annexes	121
Bibliographie	123

INTRODUCTION

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés, constitués à partir de silice, d'alumine et d'oxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux. Leur structure microporeuse résulte de l'enchaînement tridimensionnel de tétraèdres TO_4 où T peut être un atome de silicium ou d'aluminium. Chaque atome d'oxygène des tétraèdres se partage avec un tétraèdre adjacent. Cet assemblage donne naissance à des canaux et des cavités de dimensions moléculaires (1). Ainsi, les zéolithes se distinguent par définition par la propriété qu'elles ont d'adsorber et de désorber réversiblement l'eau, ou même des molécules de taille plus importante.

De nombreux travaux de recherche concernent la synthèse de zéolithes et de tamis moléculaires, aussi bien pour reproduire en grande quantité des zéolithes naturelles que pour en découvrir de nouvelles n'ayant pas d'équivalents naturels (2). Parmi les 35 zéolithes naturelles existantes, 25 ont pu être reproduites par synthèse, alors qu'une centaine de zéolithes a été synthétisée ces trente dernières années. Ces travaux trouvent leur justification dans l'intérêt croissant que montre l'industrie pour la conception et l'utilisation de nouvelles zéolithes de structures et de dimensions spécifiques.

Associés à la charpente de la zéolithe, des cations alcalins ou alcalino-terreux hydratés viennent compenser la charge négative portée par les atomes d'aluminium en coordinence tétraédrique.

Par désalumination, il est possible d'en réduire le nombre et de tendre vers des structures comportant uniquement des atomes de silicium et d'oxygène. D'autre part, ces cations, ne faisant pas partie de la charpente minérale, sont facilement échangeables par d'autres cations monovalents ou même divalents.

Les applications des zéolithes sont aussi nombreuses que variées, tant dans des domaines domestiques qu'industriels. Les cations compensateurs de charges présents dans les pores sont interchangeable, entraînant ainsi une large utilisation des zéolithes dans les procédés d'adoucissement des eaux. En catalyse hétérogène, ces cations alcalins sont échangés par des protons, créant ainsi des sites acides. Cette propriété est alors largement exploitée pour le craquage des coupes pétrolières ou pour d'autres réactions en chimie organique. D'autre part, les propriétés d'adsorption sélective et de séparation des zéolithes en font des tamis moléculaires d'utilisation très répandue dans la déshydratation, la purification et la séparation de mélanges gazeux.

Enfin, citons encore leur emploi comme desséchant des liquides frigorigènes, dans le double vitrage, les lessives, la conservation des fruits et légumes et l'alimentation pour le bétail.

Parmi les nombreuses zéolithes connues, les utilisations industrielles et domestiques concernent principalement les zéolithes synthétiques de type A et Y.

Les principales propriétés structurales des zéolithes (taille des pores, localisation des cations) sont déduites des résultats de diffraction des rayons X (3) ou des neutrons. Il est à noter toutefois que l'obtention de cristaux de taille convenable pour les études cristallographiques sur monocristaux est assez rare. La majorité des structures des zéolithes disponibles dans la littérature a été réalisée sur des échantillons en poudre, quelquefois au détriment de la précision des résultats. D'autre part, le désordre de position entre les atomes de silicium et d'aluminium ainsi que les occupations partielles des sites cationiques dans la plupart des zéolithes ne facilitent pas l'analyse des spectres de XRD. Les nombreuses publications sur ce sujet témoignent des difficultés expérimentales et de la relative confiance dans les résultats anciens. Plus rares sont les résultats structuraux fiables relatifs à des zéolithes comportant des molécules organiques ou organométalliques piégées dans les cavités et les pores des zéolithes. La connaissance des sites d'adsorption les plus probables et de la géométrie privilégiée des molécules adsorbées est primordiale pour l'interprétation de nombreux résultats expérimentaux (vibrations, RMN, RPE, diffusion...). La modélisation moléculaire nous offre des hypothèses acceptables de structures inconnues expérimentalement, nous l'avons utilisée largement dans ce mémoire.

Les résultats structuraux permettent d'accéder aux positions d'équilibre les plus probables des atomes. Toutefois, une image statique ne peut rendre compte à elle seule des propriétés des zéolithes. Il faudra prendre en considération la dynamique du réseau et des cations extra-réseau pour interpréter correctement les propriétés d'adsorption et de diffusion des molécules dans le volume poreux.

Les observables de la dynamique des zéolithes sont principalement les spectroscopies de vibrations : absorption infrarouge, diffusion Raman et diffusion inélastique des neutrons. Cette dernière est surtout dévolue aux composés hydrogénés. L'absorption infrarouge, quant à elle, a été largement utilisée par le passé comme méthode de caractérisation. En revanche, la diffusion Raman n'a été que partiellement exploitée.

Actuellement, on assiste au développement des modèles de la diffusion des molécules dans le volume poreux des zéolithes. La prise en compte de la flexibilité du réseau et de la mobilité des cations nécessite la connaissance de champs de potentiel dont la validité doit être vérifiée par la simulation de la structure mais aussi par celle des spectres de vibrations. La simulation des spectres infrarouge et Raman peut être effectuée par des calculs de dynamique moléculaire et par des calculs de coordonnées normales.

Dans une première partie (chapitres III et IV), nous avons entrepris l'étude par diffusion Raman des zéolithes A, X et Y pour compléter les résultats d'absorption infrarouge et de

diffusion inélastique des neutrons déjà disponibles et procurer ainsi un observable crédible aux futures modélisations de la dynamique de ces zéolithes.

Dans une deuxième partie (chapitre V), nous avons réalisé l'étude originale de nouvelles zéolithes hexagonales apparentées à la faujasite, par diffusion Raman et absorption infrarouge. Le rôle du structurant organique ainsi que la transformation du produit brut de synthèse en matériau poreux ont été abordés.

Dans une dernière partie (chapitre VI), nous avons testé et comparé les propriétés d'adsorption des deux polytypes de la faujasite étudiés précédemment. En effet, les zéolithes de type faujasite possèdent un réseau de pores et de cavités dont les dimensions permettent l'adsorption et la diffusion de molécules de métaux carbonyles du groupe VIB : $M(CO)_6$, ($M=Cr, Mo, W$).

Ces molécules ont été utilisées comme molécules sondes du volume poreux. Les vibrateurs CO sont les indicateurs des sites d'adsorption, des champs électrostatiques intrazéolithes ainsi que des interactions intermoléculaires.

Les études vibrationnelles des matériaux poudreux ont été menées en utilisant différentes techniques d'échantillonnage et les méthodes instrumentales les plus performantes : transmission et réflexion diffuse infrarouge (DRIFTS), absorption totale atténuée (ATR-FTIR), Raman à transformée de Fourier et à détection multicanale.

Le manque d'information structurale a nécessité l'utilisation de la modélisation des sites d'adsorption des molécules piégées en utilisant des calculs de type Monte-Carlo.

CHAPITRE I

Les zéolithes à base de cubo-octaèdres sodalites

I- LES ZEOLITHES A BASE DE CUBO-OCTAEDRES SODALITES :

Il existe un très grand nombre de zéolithes, classées en famille suivant le type d'assemblage des motifs TO_4 .

En reliant 24 de ces tétraèdres, de manière à former 8 cycles à 6 tétraèdres et 6 cycles à 4, on construit un cubo-octaèdre, polyèdre comportant 6 faces carrées et 8 faces hexagonales.

Ce cubo-octaèdre est une cavité de symétrie cubique, encore appelée bloc sodalite. Il est la base de plusieurs familles de zéolithes parmi les plus importantes.

La figure 1 montre les différents types d'assemblage conduisant aux zéolithes A, aux faujasites Y et X, ainsi qu'à la nouvelle zéolithe hexagonale : l'EMT.

Pour la zéolithe A, les blocs sodalites sont disposés aux sommets d'un cube, pour la faujasite Y ou X, ils sont arrangés en coordinence tétraédrique. Enfin dans l'EMT, l'arrangement est en symétrie hexagonale, ce type d'assemblage est encore appelé nid d'abeille.

Nous allons détailler dans les paragraphes suivants les structures de ces trois grandes catégories de zéolithes.

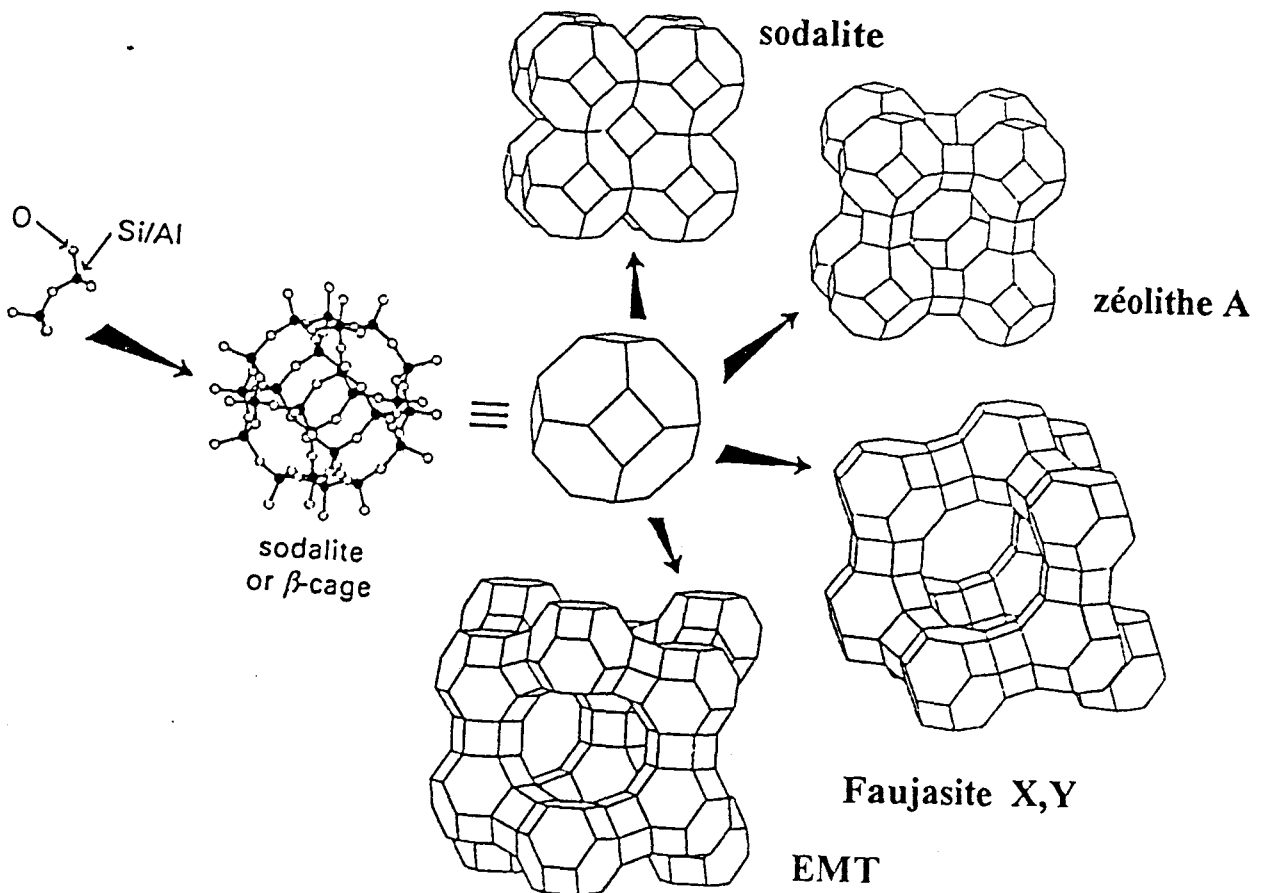


figure1 : les différentes zéolithes constituées à partir du bloc sodalite.

1-La zéolithe A :

La maille de la zéolithe A est constituée de 8 de ces blocs disposés aux sommets d'un cube (figure 2). Chaque bloc est relié à 6 blocs voisins par des atomes d'oxygène reliant les faces carrées des cubo-octaèdres. La maille délimite ainsi deux types de cavités : les cages β ou cages sodalites et au centre de la maille, une supercage de diamètre 11.4Å environ, notée cage α . Chaque supercage communique avec 6 cavités voisines du même type par l'intermédiaire de pores dont le diamètre varie avec la nature du cation présent dans l'espace poreux. Il est généralement compris entre 3 et 5Å, ce qui classe la zéolithe A parmi les zéolithes à petits pores et limite ainsi l'accès des molécules de taille trop importante. C'est pourquoi la zéolithe A est essentiellement utilisée en tant que desséchant ou tamis moléculaire de petites molécules.

La structure de la zéolithe A appartient au groupe d'espace Fm3c (4). Le rapport Si/Al de sa charpente est égal à 1.

Il n'existe pas d'équivalent naturel de la zéolithe A. A l'issue de la synthèse, le cation extra-réseau associé à la charpente est un sodium. Par échange cationique, il est possible d'obtenir des zéolithes A dont les propriétés de tamis moléculaire dépendent de la taille des cations.

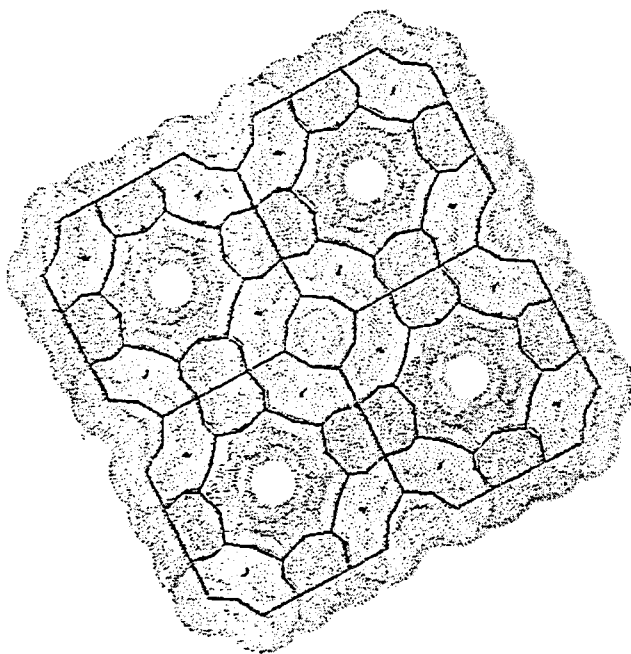


figure 2 : représentation schématique de la zéolithe A

2-La faujasite :

La faujasite est une famille de zéolithes parmi les plus anciennes mais aussi les plus utilisées industriellement.

La faujasite naturelle a pour formule : $M^{n+}_{x/n} [(AlO_2^-)_x(SiO_2)_{192-x}]_n \cdot zH_2O$ (5)
où M^{n+} est le cation compensateur de la charge portée par l'aluminium.

La maille cristalline est délimitée par dix blocs sodalite, arrangés dans une coordination tétraédrique, chaque bloc étant relié à quatre blocs voisins par des atomes d'oxygène joignant les faces hexagonales et constituant ainsi un prisme hexagonal.

Appartenant au groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (O_h^7), la faujasite présente une structure cubique à faces centrées dont le paramètre de maille est 25 Å environ. Sa maille élémentaire comporte 192 tétraèdres (6). Les faujasites cubiques peuvent être décrites par l'empilement de plans structuraux contenant les cubooctaèdres selon la séquence ABCABC. (figure 3)

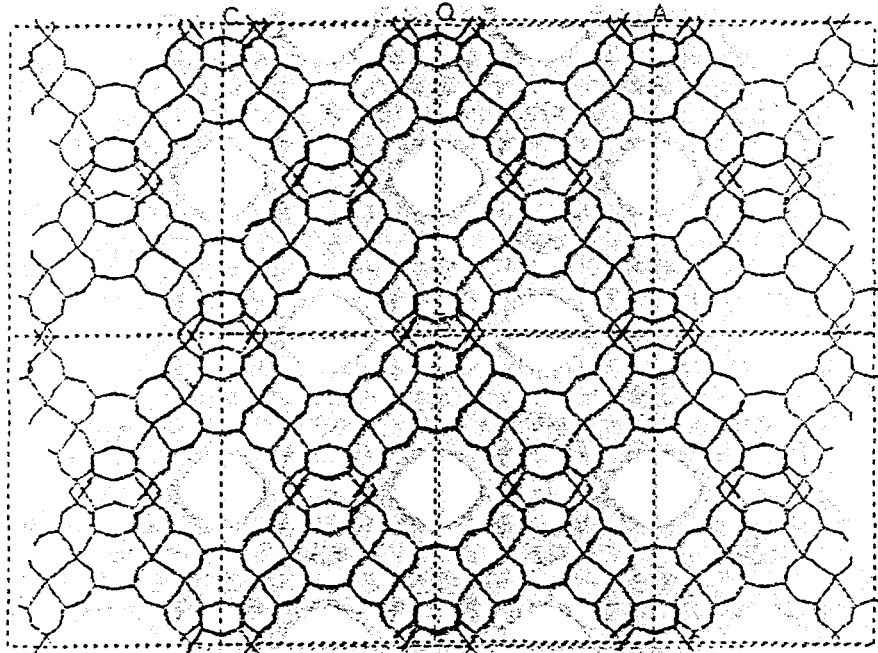


figure 3 : représentation de la zéolithe Y selon la direction montrant la porosité du matériau

Trois types de cavités sont délimités dans la faujasite : (figure 4 et 5)

-les supercages, ou cavités α , qui sont au nombre de huit par maille.

Ce sont des polyèdres à 26 faces de diamètre interne environ 12Å . Ces supercages communiquent entre elles et chaque cavité est reliée à quatre autres par l'intermédiaire de pores ou fenêtres circulaires délimités par un cycles à 12 tétraèdres.

-les cavités sodalites, ou cavités β . Elles sont au nombre de 8 par maille. Leur diamètre interne est d'environ 7Å .

-les cavités prismatiques, ou cavités γ , sont les prismes hexagonaux et une maille en comporte 16.

Il existe des analogues structuraux de la faujasite naturelle qui possèdent la même structure cristalline cubique mais dont la charpente a une composition différente :

-la zéolithe X, qui possède une charpente de rapport Si/Al compris entre 1 et 1.5 (7)

-la zéolithe Y, de rapport Si/Al compris entre 1.5 et 3.(8)

-la zéolithe D-Y de rapport Si/Al supérieur à 3, obtenue par un procédé récent (9) ou par désalumination.

En effet, il est possible de remplacer tout ou partie des atomes d'aluminium par des atomes de silicium, par traitement chimique post-synthèse (10) et sans altérer la structure de base.

L'échantillon de zéolithe $\text{Na}_{41}\text{-Y}$, de rapport Si/Al égal à 3.8, est obtenu directement par synthèse, sans désalumination. Sa formule est : $\text{Na}_{41}\text{Al}_{41}\text{Si}_{151}\text{O}_{384}, z\text{H}_2\text{O}$

Par échange cationique, un panel de zéolithes peut être obtenu, ces échantillons pouvant contenir les cations suivants : Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , NH_4^+ , H^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} .

Les structures radiocristallographiques sont disponibles pour quelques unes d'entre elles.

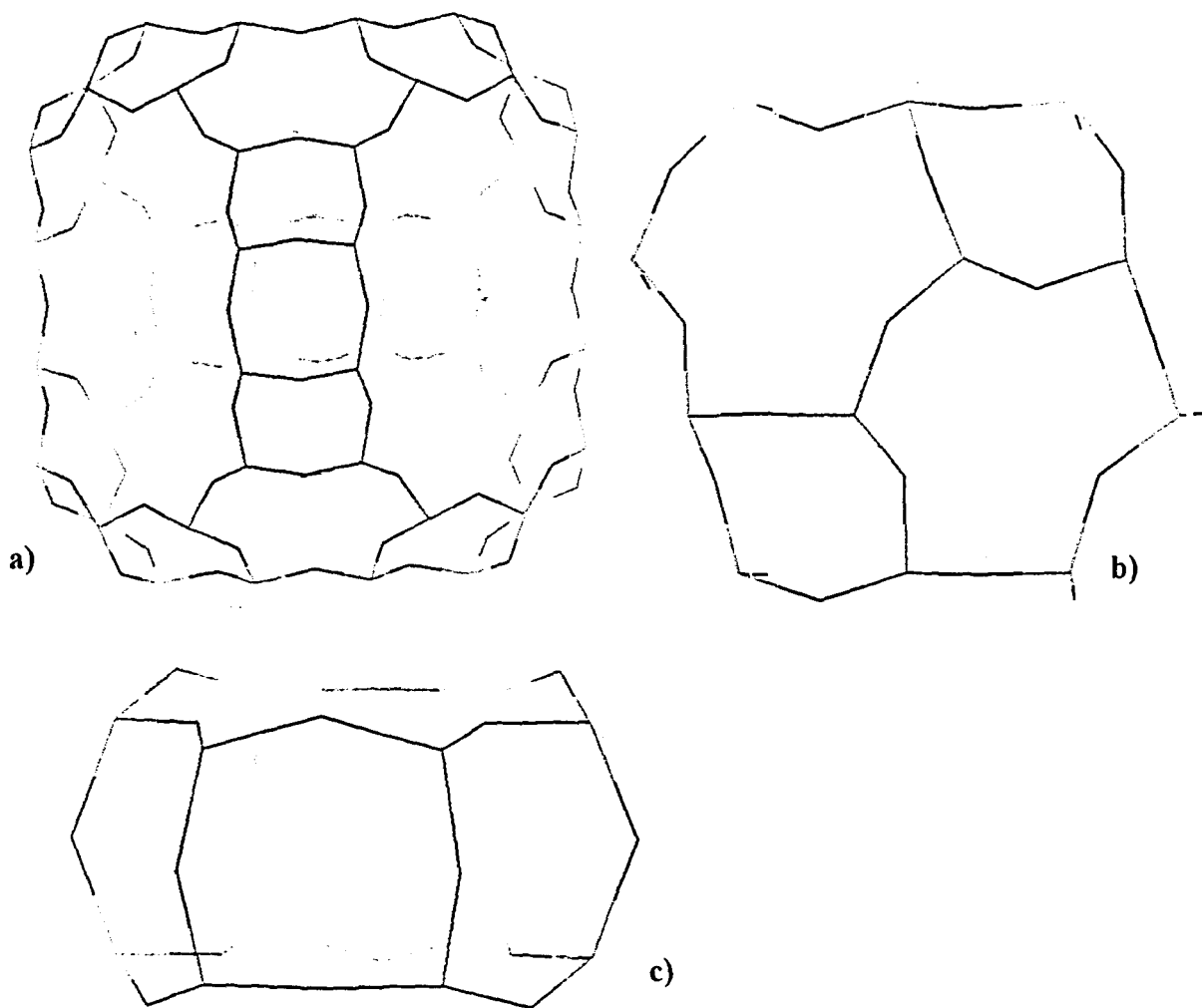


Figure 4 : Représentation des cavités de la zéolithe faujasite

a) cavité α

b) cavité β

c) cavité γ

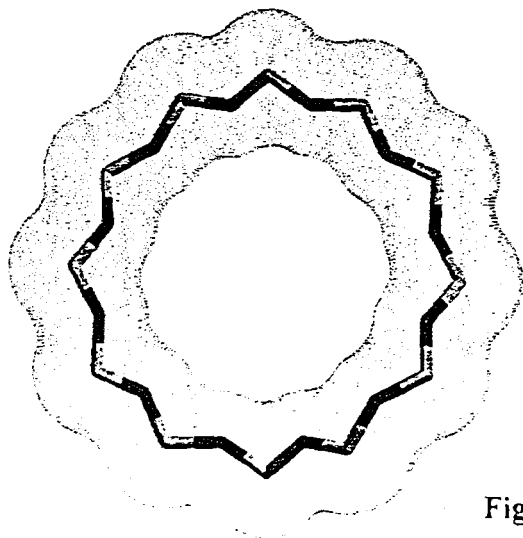


Figure 5 : Représentation de la fenêtre de la supercage

3- Les zéolithes hexagonales :

A partir des entités que constituent les cubo-octaèdres, on peut imaginer une structure hexagonale caractérisée par l'empilement des plans les contenant selon la séquence ABABAB. Cette structure est dite "six de Breck" (11).

Cette forme hexagonale de la faujasite a été établie par Moore et Smith en 1964 (12) et observée en intercroissance avec la faujasite cubique dans les zéolithes ZSM-3 et ZSM-20.(13)

Une zéolithe hexagonale pure a été obtenue récemment par F. Delprato et al.(9).

Une telle structure ne présente pas de supercage du même type que celle présente dans la faujasite cubique mais des supercanaux de 13Å de diamètre, comportant des élargissements assimilables à des cages, parallèles à l'axe cristallographique c (figure 6).

La maille hexagonale est constituée de 96 tétraèdres TO_4 . Alors que dans la faujasite il n'existe qu'un type de supercage, au nombre de huit par maille et accessibles par quatre fenêtres circulaires de 7.4Å, dans l'EMT, il existe deux types de supercages (deux de chaque par maille). La plus grande a un diamètre interne de 13Å sur 14Å et possède trois fenêtres elliptiques de 6.9Å sur 7.4Å et deux fenêtres circulaires de 7.4Å de diamètre. Les deux cages plus petites sont elliptiques et ont un diamètre maximal de 12Å et trois fenêtres elliptiques de 6.9Å par 7.4Å (13).(figure 7 et 8)

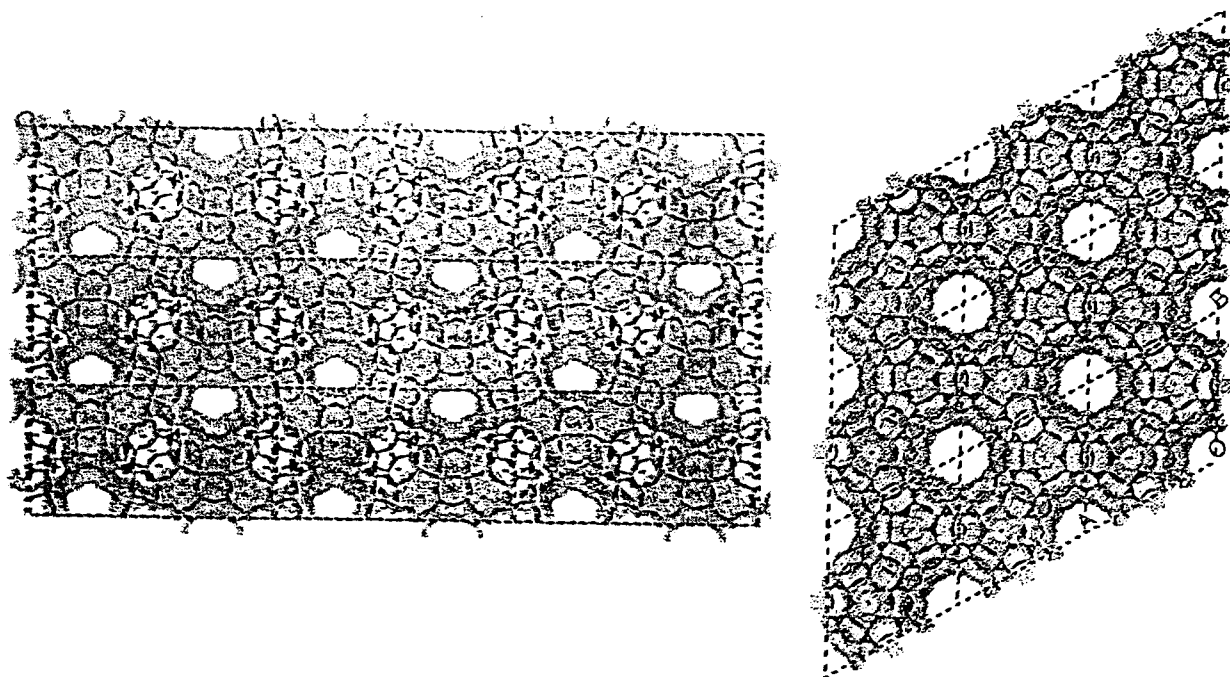


figure 6 : représentation de la zéolithe EMT selon les directions montrant la porosité

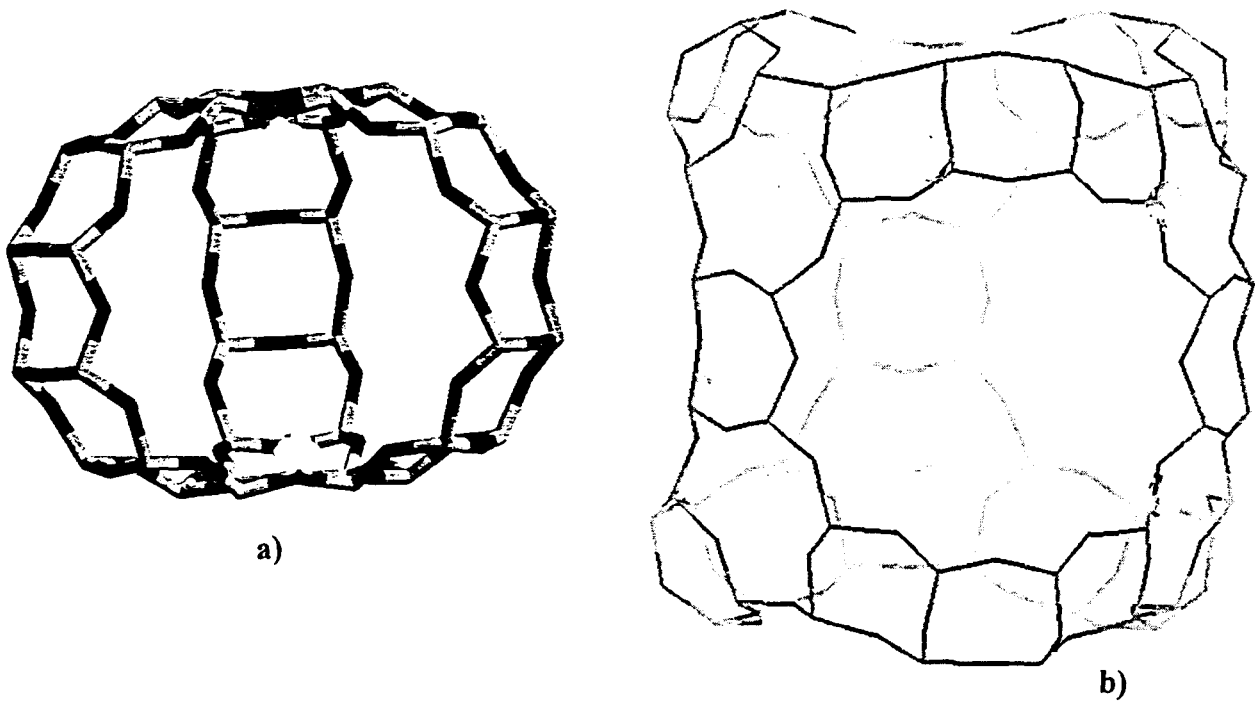


Figure 7 : Représentation des cavités de la zéolithe EMT

a) cavité ovoïde

b) grande cavité

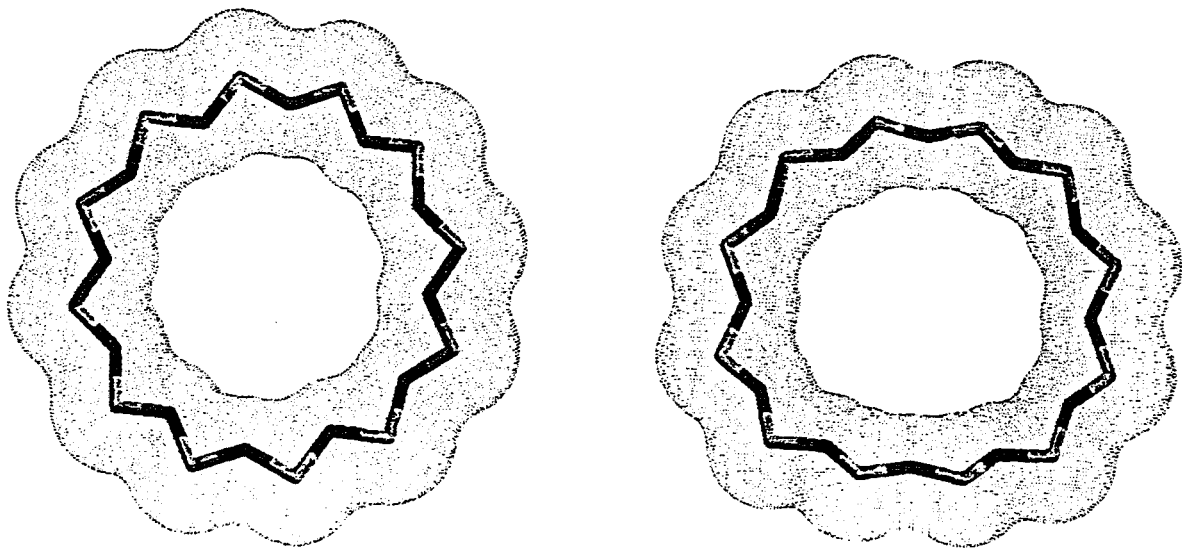


figure 8 : représentation des fenêtres circulaires et ovales de la zéolithe EMT

II- LA SYNTHÈSE DES ZEOLITHES :

1- Intérêt :

Sur terre, la faujasite naturelle n'existe qu'à l'échelle du gramme, alors qu'elle présente un intérêt considérable du fait de ses larges pores de dimensions moléculaires.

Par voie hydrothermale (14,15), il est possible de synthétiser des zéolithes dont la structure est identique à celle de la faujasite naturelle. En effet, à partir d'un hydrogel aluminosilicate sodique, les zéolithes X et Y, par exemple, cristallisent à des températures proches de 100°C.

Cependant, les zéolithes Y, qui sont à la base des préparations de catalyseurs dans l'industrie pétrolière, n'ont une activité catalytique réelle que pour un rapport Si/Al compris entre 10 et 20. Or, la synthèse directe par voie hydrothermale minérale ne permet pas de dépasser une valeur de ce rapport égale à 3. Un traitement de désalumination post-synthèse, c'est à dire le remplacement d'une partie des atomes d'aluminium par des atomes de silicium, s'impose donc. Cette désalumination peut provoquer une altération de la charpente cristalline. Ce dernier aspect, aussi bien que le surcoût qu'entraîne la désalumination, justifient donc largement l'intérêt d'une synthèse directe de faujasites de rapport Si/Al supérieur à 3.

2- Les principes de la synthèse hydrothermale :

Les zéolithes synthétiques s'obtiennent par cristallisation d'un hydrogel contenant :

- une source de silice et d'élément tri ou divalent (aluminium pour les faujasites).

Ces éléments vont constituer la charpente de la zéolithe.

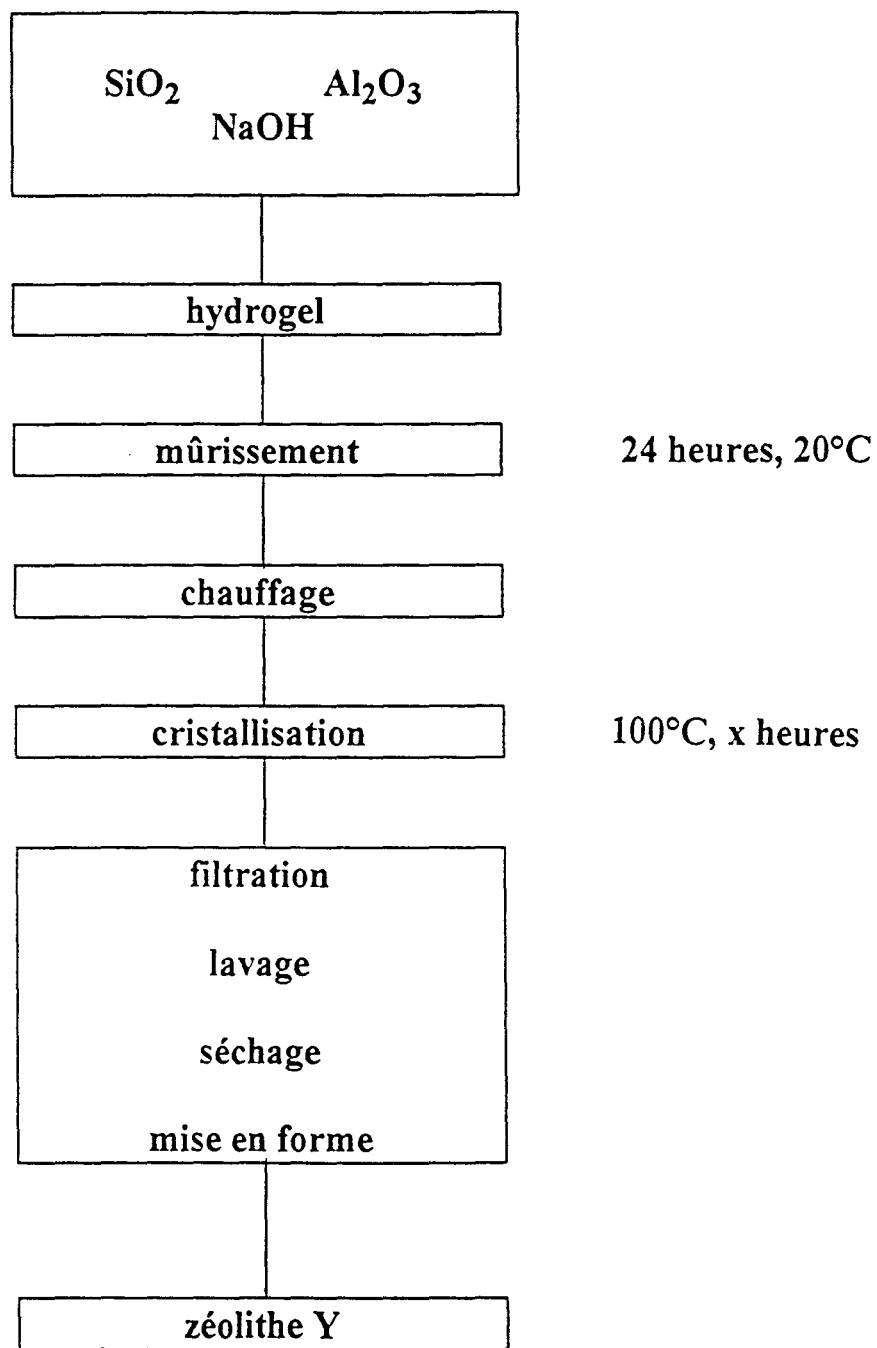
- un agent structurant autour duquel la structure microporeuse va croître.

- des cations organiques ou minéraux qui compensent les charges négatives portées par l'élément trivalent en coordinence tétraédrique. Ces cations occupent les pores de la zéolithe et jouent aussi souvent le rôle de structurant.

- un agent mobilisateur, en général l'anion hydroxyde, qui solubilise les espèces de l'hydrogel.

Après une étape de mûrissement à température ambiante, l'hydrogel est placé en autoclave. Les espèces aluminosilicates polycondensent alors pour donner naissance aux germes cristallins. (figure 9)

figure 9 : schéma de la synthèse des faujasites



Suivant la composition de l'hydrogel de départ, on obtiendra différentes zéolithes. La figure 10 montre les domaines de cristallisation de quelques zéolithes en fonction de la composition du mélange réactionnel.

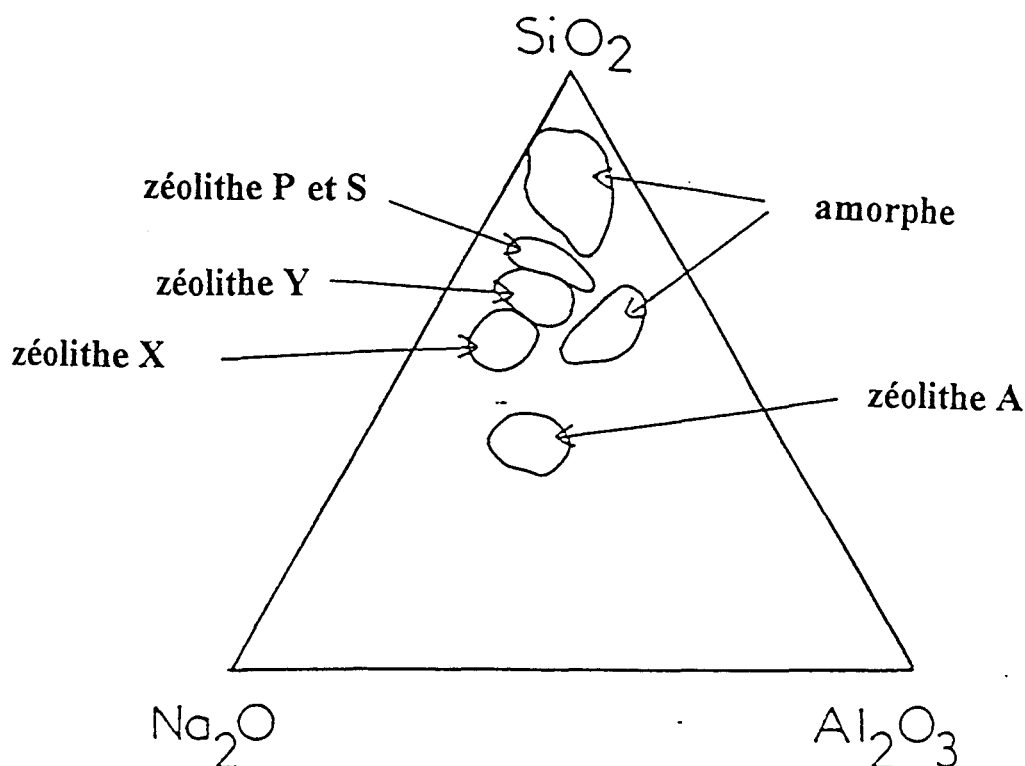


figure 10 : diagramme de phase

Les échantillons que nous avons utilisés, synthétisés par ce type de procédé, ont pour formule :

-pour la zéolithe A : $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}$

-pour la zéolithe X : $\text{Na}_{85}^{+}(\text{AlO}_2^{-})_{85}(\text{SiO}_2)_{107}, z\text{H}_2\text{O}$

Dans le cas de la zéolithe Y, la composition de l'hydrogel de départ est :

9.5SiO_2 ; Al_2O_3 ; $3.4\text{Na}_2\text{O}$; $136\text{H}_2\text{O}$

La figure représente les grandes étapes de la synthèse d'une zéolithe Y.

Si la phase de mûrissement est de 24 heures à température ambiante et celle de cristallisation de 25 heures à 95°C environ, une zéolithe Y de rapport Si/Al de 3 sera le résultat optimal auquel on pourra s'attendre. Plus on se rapprochera de cette valeur et plus les conditions de synthèse seront drastiques.

La formule de la zéolithe Y utilisée est : $\text{Na}_{56}^{+}(\text{AlO}_2^{-})_{56}(\text{SiO}_2)_{136} \cdot z\text{H}_2\text{O}$

Le cation sodium joue le rôle de structurant au cours de cette synthèse : les cristaux croissent autour des cations Na^{+} hydratés.

L'addition d'un structurant organique spécifique, le 15-crown-5, permet l'obtention directe de rapports Si/Al supérieurs à 3 pour des faujasites cubiques (9). Cet échantillon, noté Na41-Y, de rapport Si/Al égal à 3.8, est obtenu directement par synthèse, sans désalumination. Sa formule est : $\text{Na}_{41}\text{Al}_{41}\text{Si}_{151}\text{O}_{384} \cdot z\text{H}_2\text{O}$.

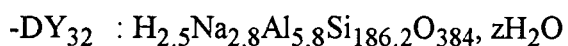
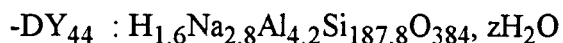
Si le structurant est le 18-crown-6, une phase pure hexagonale cristallise. Il s'agit de la nouvelle zéolithe hexagonale : l'EMT, de formule : $\text{Na}_{19}(\text{SiO}_2)_{77}(\text{AlO}_2)_{19}$.

3-Principe de la désalumination :

Les traitements post-synthèse permettent d'augmenter la proportion en atomes de silicium du réseau de la zéolithe par trois procédés principaux : la voie hydrothermale, la plus utilisée industriellement, le traitement par SiCl_4 et le traitement par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

Outre leur application en catalyse, les zéolithes riches en silice, qui ont un caractère hydrophobe renforcé, peuvent être utilisées pour la dépollution des gaz.

Des échantillons notés D-Y dans notre étude avec des rapports Si/Al de 20, 32 et 44 ont été utilisés, leurs compositions par maille sont les suivantes :



III- ECHANGE DES CATIONS :

Le cation compensateur de la charge négative portée par l'aluminium en coordinence tétraédrique a la propriété de s'échanger réversiblement. A l'issue de la synthèse, ce cation se trouve être le plus souvent un sodium. Or, la nature du cation influe sur la stabilité de la structure, le comportement en adsorption, la sélectivité et l'activité catalytique. C'est pourquoi il nous a semblé intéressant d'étudier des zéolithes échangées par différents cations alcalins .

Nous avons choisi de procéder à ces échanges en solution aqueuse, l'autre possibilité étant de les réaliser en phase solide directement par calcination (16).

Environ 5 g de zéolithes sont placés dans une solution 1M du chlorure de l'ion à échanger (NH_4Cl , KCl , RbCl , CsCl ou LiCl). Pour échanger le sodium par du thallium, nous avons préféré le nitrate au chlorure, en raison de la très faible solubilité du chlorure de thallium dans l'eau.

La solution ainsi obtenue est agitée 24 heures au moins et gardée à une température proche de 40°C . La zéolithe est ensuite séparée par filtration, rapidement lavée à l'eau déminéralisée pour éliminer le chlorure en excès tout en évitant de remplacer le nouveau cation par Na^+ . L'échantillon est alors séché à l'étuve puis déshydraté dans un four vers 250°C , où il reste environ 3 à 5 heures. Ainsi débarrassées de leur eau, les cavités sont un terrain plus favorable à la diffusion des cations.

La procédure complète est renouvelée 2 fois au moins, avec chaque fois une solution fraîche de chlorure. Les analyses ont révélé que l'échange ainsi réalisé peut être considéré comme total pour la majorité des zéolithes utilisées dans ce travail, exceptés quelques cas particulier.

Finalement, les échantillons disponibles après ces échanges sont : $\text{M}'\text{A}$, $\text{M}'_{85}\text{X}$, $\text{M}'_{56}\text{Y}$, $\text{M}'_{41}\text{Y}$, $\text{M}'_9\text{DY}$, $\text{M}'_6\text{DY}$, $\text{M}'_3\text{DY}$, $\text{M}'_{20}\text{EMT}$, avec $\text{M}'=(\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}, \text{NH}_4)^+$.

La décomposition thermique des zéolithes échangées avec les cations NH_4^+ conduit à la forme acide $\text{M}'=\text{H}$. En suivant les protocoles indiqués dans la littérature, il est possible de minimiser la désalumination parasite et la formation d'impuretés intraréseau.

CHAPITRE II

Techniques expérimentales

Les spectroscopies vibrationnelles infrarouge et Raman s'adaptent particulièrement bien aux conditions *in situ*. Une des difficultés expérimentales à surmonter, pour obtenir des résultats significatifs et comparables aux conditions d'utilisation, est de travailler en l'absence rigoureuse d'eau, à haute comme à basse température, parfois en présence d'agents chimiques. Nous avons donc adapté, pour nos besoins, des cellules spéciales aux méthodes les plus récentes d'acquisition de spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman.

Les vibrations des cations ainsi que les déformations du réseau sont dans les basses fréquences (inférieures à 400cm^{-1}). Ce sont ces modes de vibrations de la zéolithe qui participent principalement à la diffusion des molécules, aussi avons nous apporté un soin particulier à l'optimisation des mesures expérimentales : collection du signal, sensibilité de la détection, tant en absorption infrarouge qu'en diffusion Raman.

La nature pulvérulente des matériaux impose des échantillonnages spécifiques en fonction des méthodes d'acquisition utilisées : transmission diffuse infrarouge, réflexion diffuse (DRIFTS), réflexion totale atténuée (ATR-FTIR), diffusion Raman dispersive et à transformée de Fourier.

Dans ce chapitre, nous présentons toutes les techniques expérimentales que nous avons employées, aussi bien pour l'échantillonnage de nos zéolithes que pour l'acquisition des spectres infrarouge et Raman.

I- ACQUISITION DES SPECTRES DE DIFFUSION RAMAN :

Bien que la diffusion Raman des zéolithes fasse l'objet d'études intenses depuis 20 ans (17-19), l'obtention de spectres relatifs à des échantillons parfaitement deshydratés est récente (20).

Deux raisons principales expliquent le peu de résultats significatifs publiés concernant les zéolithes. En premier lieu, la faible section efficace des modes de vibrations rend difficile la détection du signal Raman. En second lieu, un fond de fluorescence intense est émis sous excitation laser dans le visible, qui masque l'effet Raman.

Ce fond de fluorescence, inconvénient limitatif majeur, devra donc, avant toute étude, être éliminé, de même que tout échantillon sera deshydraté.

1- Elimination du fond de fluorescence :

Sous excitation laser dans le visible, les zéolithes émettent une forte fluorescence qui vient masquer l'effet Raman déjà faible. Une simple déshydratation à 773K, sous vide ou sous argon, accentue ce phénomène. En revanche, on remarque que sous le faisceau continu du laser, ce fond de fluorescence diminue. Cette décroissance laisse supposer que la fluorescence est due à des impuretés carbonées (21). Mais si cette déshydratation, à 773K, est pratiquée sous courant d'oxygène pur alors l'échantillon anhydre est exempt de fluorescence et donne un spectre Raman parfaitement exploitable.

La figure 11 montre les spectres obtenus selon les différentes sources excitatrices disponibles au laboratoire.

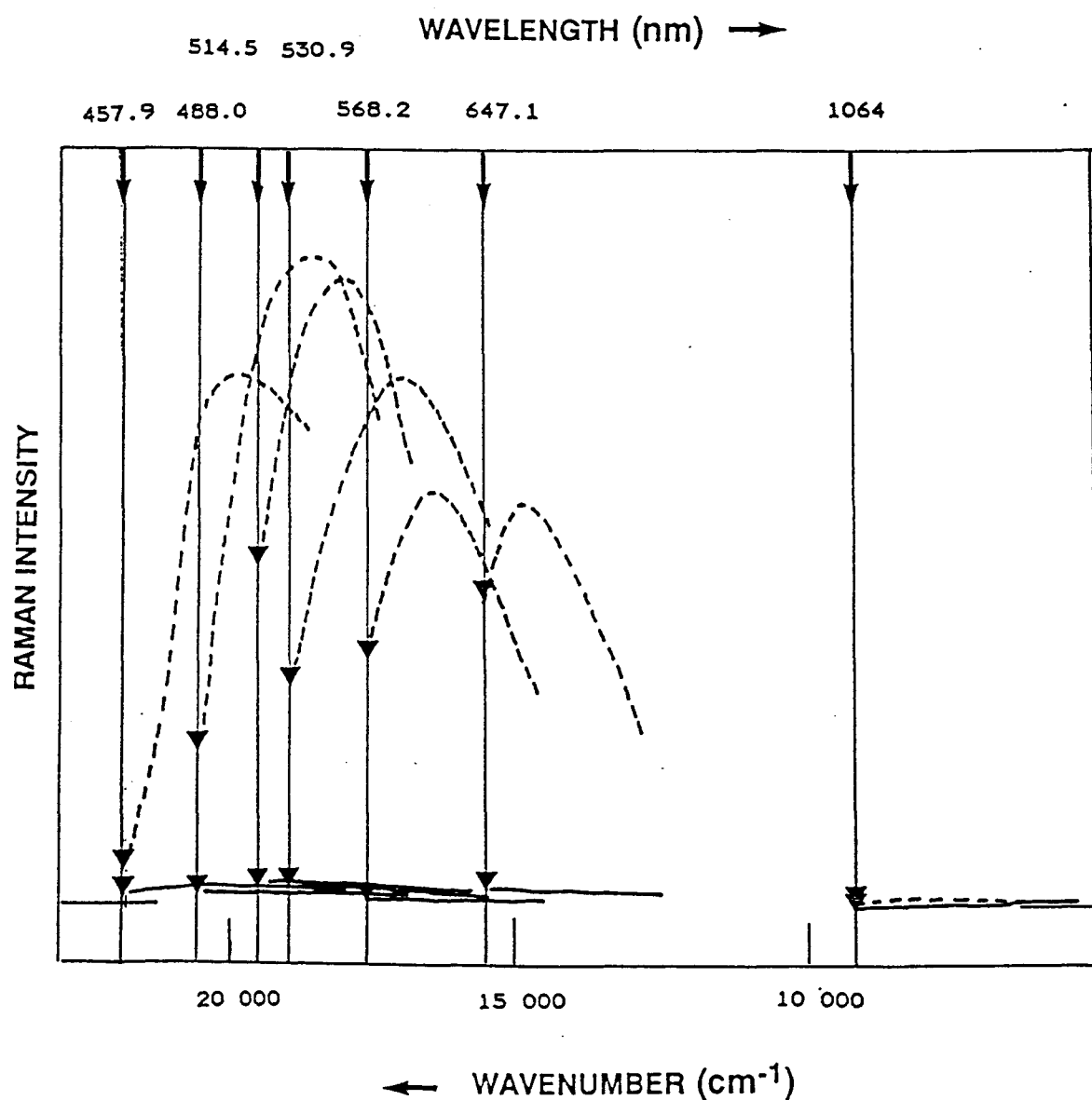


figure 11 : fluorescence parasite de la zéolithe Y

En traits interrompus sont représentés les spectres (de l'épaisseur du trait) obtenus sans le traitement de calcination à l'oxygène et en traits pleins, ceux obtenus après cette calcination. Ainsi traité, l'échantillon est débarrassé de toutes ses impuretés et le spectre est alors exploitable. On constate d'autre part que la fluorescence est moindre avec une source excitatrice dans le rouge. En particulier, l'excitation à 1064 nm donne directement un spectre exploitable.

Le spectromètre Raman à Transformée de Fourier est opérationnel dans cette région spectrale de la radiation excitatrice, mais son domaine s'arrête à 100 cm^{-1} . Pour accéder aux basses fréquences et donc aux modes des cations, il faudra utiliser un appareil de Raman dispersif muni d'un triple monochromateur, plus performant dans la région UV-visible. Cet appareil utilise des sources excitatrices de longueur d'onde allant de 4579 à 6471 nm. Parmi celles-ci, nous avons choisi de travailler avec l'excitatrice à 5682 nm, car elle nous a semblé être le meilleur compromis entre la puissance laser disponible et la fluorescence émise.

En résumé, la technique à transformée de Fourier donne des spectres directement exploitables dans le domaine $100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, tandis qu'un appareil dispersif permettra d'accéder à des fréquences inférieures à 100 cm^{-1} mais nous imposera un traitement de calcination.

Le protocole de calcination sera le suivant :

l'échantillon de zéolithe hydratée est placé dans une cellule et connecté à une ligne de vide. Il est séché sous vide (10^{-3} Pa) puis chauffé par paliers (50°C par demi-heure) pour ménager la cristallinité jusqu'à 773K . L'oxygène pur est alors admis dans la cellule où il circule pendant 15 heures. L'échantillon est ensuite refroidi. Ensuite, la poudre est transférée sous argon sec dans un tube en verre de faible épaisseur, scellé pour les expériences de diffusion Raman, ou dans une cuve en quartz (suprasil) pour les expériences de FT-Raman des échantillons déshydratés.

2- Acquisition des spectres Raman par les méthodes dispersives et à transformée de Fourier :

Les spectres Raman obtenus par la méthode dispersive sont enregistrés sur un spectromètre Dilor RT30 utilisant un triple monochromateur.

En utilisant la rétro-diffusion, la contribution de la paroi en verre du tube à la diffusion Raman est réduite à un niveau négligeable.

La largeur de fente employée est 4 cm^{-1} . Les spectres ont été accumulés 8 fois.

La pente du fond n'a pas été corrigée. Pour réduire la forte remontée vers l'excitatrice lors de l'acquisition des spectres en très basses fréquences (100cm^{-1}), une largeur de fentes plus petite a été choisie. Cette remontée est due aux particules, qui de par leur taille de l'ordre du micron émettent une forte réflexion diffuse et exaltent ainsi des raies parasites du laser.

L'excitatrice que nous avons choisie, à 5682 nm, permet de détecter les bandes significatives de l'échantillon, puisque ses raies parasites n'interfèrent pas avec celles des zéolithes.

Les spectres Raman à Transformée de Fourier ont été enregistrés à température ambiante sur un appareil Bruker de type IFS 88. L'utilisation d'une radiation laser excitatrice à 1064 nm (YAG NIR Nd^{3+}) réduit le fond de fluorescence sans qu'aucun traitement chimique préalable ne soit nécessaire. La puissance laser a été fixée à 400 mW. Les spectres ont été accumulés 200 fois avec une résolution de 4 cm^{-1} .

II- ACQUISITION DES SPECTRES INFRAROUGE :

Plusieurs techniques expérimentales d'échantillonnage sont à notre disposition et nous les avons toutes utilisées car chacune d'elles apporte sa contribution à notre étude.(figure 12)

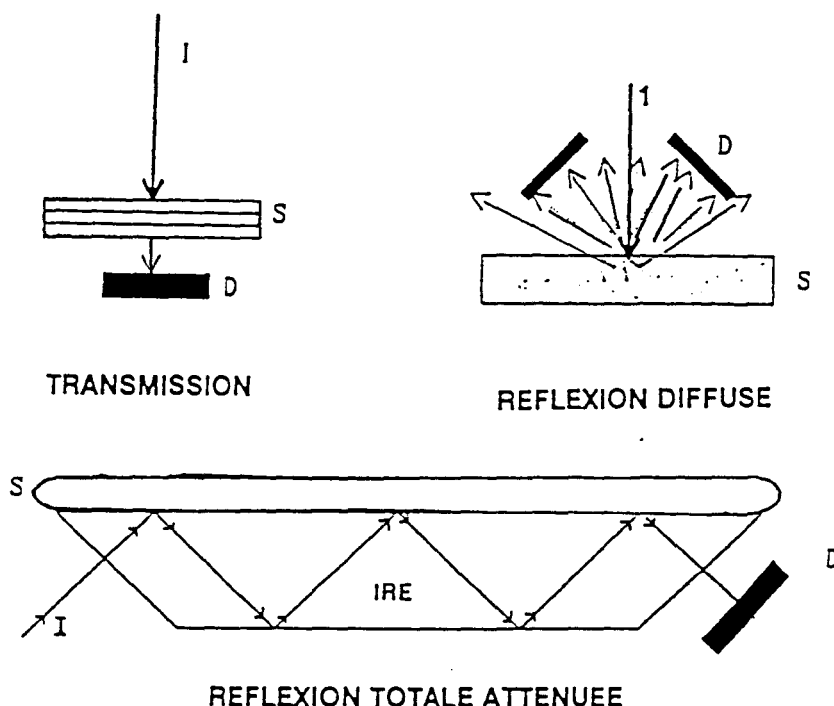


figure 12 : modes de photométries utilisables en infrarouge

1- Technique conventionnelle par transmission :

La technique par transmission reste la plus utilisée car la plus simple. En effet, l'échantillon est pastillé dans une matrice de KBr. Cette technique nous a fourni les spectres infrarouge des zéolithes hydratées. Il n'est bien sûr pas possible d'accéder par cette technique aux spectres des zéolithes déshydratées car il faudrait alors chauffer la pastille, ce qui provoquerait sans doute des échanges ioniques entre le KBr et la zéolithe. Il nous faut donc pastiller la zéolithe pure, ou trouver un support adéquat sur lequel déposer notre échantillon (22). Il est en effet possible, bien que délicat, d'obtenir une pastille avec une petite quantité de zéolithe puis d'en prendre le spectre. On ne peut plus alors parler de transmission pure et on emploie pour cette technique le terme de transmission diffuse.

2- La transmission diffuse :

Avec 20 mg de zéolithe, on réalise une pastille de produit pur. Cet échantillon n'est pas réellement pastillé, comme c'est le cas avec KBr où la pastille se vitrifie et devient transparente. Il est seulement fritté par compression dans le moule à pastillage.

Cette pastille de produit pur est placée dans une cellule munie d'une régulation de température et permettant l'acquisition de spectres dans les conditions in situ requises. Cette cellule est équipée de fenêtres amovibles dont on choisit la nature en fonction du domaine infrarouge balayé. Elles seront en TPX ou en silicium pour l'infrarouge lointain et en KRS-5 pour le moyen infrarouge.

La zéolithe est déshydratée par chauffage à 700K pendant 6 heures au moins. La cellule est connectée à une ligne de vide pendant tout le traitement thermique (10^{-3} Pa) pour évacuer l'eau. Le spectre de la cellule munie de ses deux fenêtres sera pris comme spectre de référence. L'état de surface de la pastille induit un phénomène de diffusion de la lumière qui donne à cette technique la dénomination de transmission diffuse. En effet, le spectre peut être considéré comme la somme du spectre de transmission directe et du spectre de diffusion multiple dû à la poudre (23). La zéolithe diffuse beaucoup plus dans les hautes fréquences ($2000-4000\text{ cm}^{-1}$), alors que dans la zone $30-1500\text{ cm}^{-1}$, la composante de la transmission directe est majoritaire. C'est pourquoi cette technique sera plutôt utilisée pour l'étude du domaine $30-2000\text{ cm}^{-1}$. Pour explorer la zone des hautes fréquences, nous avons préféré la réflexion diffuse puisque le phénomène de diffusion y est prépondérant .

3- La réflexion diffuse :

La faible proportion de lumière réfléchiée par un échantillon peut être collectée et analysée : on parle alors de spectrométrie de réflexion diffuse (DRIFTS).

La réflexion diffuse est la résultante de deux contributions : l'une spéculaire provenant de la réflexion directe de la lumière sur la surface des grains et l'autre diffuse, correspondant à la pénétration dans les grains. Un spectre dans lequel une de ces composantes n'est pas nettement prépondérante n'est pas exploitable. La théorie la plus simple dans le moyen infrarouge régissant la réflexion diffuse est la théorie de Kubelka-Munk :

pour un milieu isotrope, homogène, de profondeur infinie depuis l'interface air/solide et en l'absence de réflexion spéculaire, la réflectance R est reliée au coefficient d'absorption K et au coefficient de diffusion S par :

$$F(R) = (1-R)^2/2R = K/S \quad F \text{ est la fonction de Kubelka-Munk}$$

K est une fonction linéaire de la concentration.

On considère qu'une épaisseur de poudre de 2 mm répond à l'exigence d'un échantillon semi-infini.

Acquisition des spectres par réflexion diffuse infrarouge à Transformée de Fourier (DRIFTS) :

L'accessoire de réflexion diffuse montré sur la figure 13 comporte deux jeux de miroirs pour focaliser le faisceau à l'entrée et à la sortie et deux ellipsoïdes collectant la lumière diffusée. La composante spéculaire est éliminée lors du réglage de l'accessoire. Les signaux détectés étant environ de 2% du signal émis par la source, la finesse des réglages des miroirs est donc primordiale.

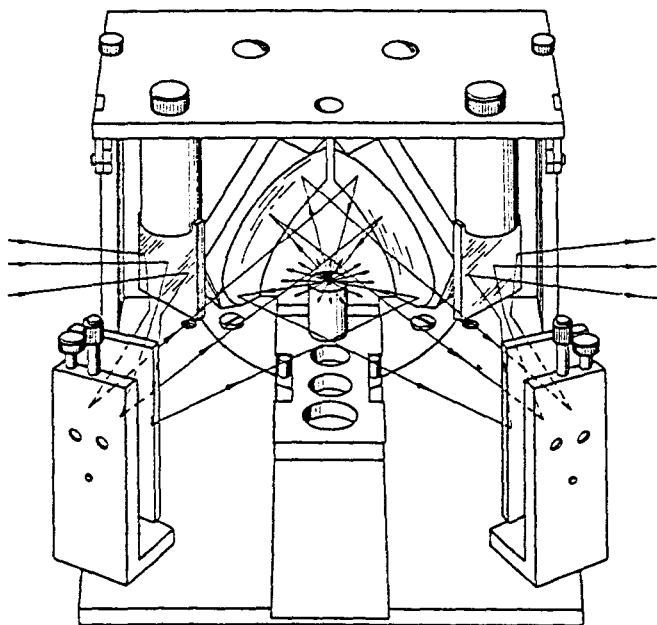


figure 13 : accessoire de réflexion diffuse et trajet optique des faisceaux incident et diffusé

Pour nos études in situ, une cellule HARRICK (HVC-DRP) remplace le porte-échantillon classique de l'accessoire de réflexion diffuse et permet le contrôle de l'atmosphère de 10^{-5} mbar à 13 bars et jusqu'à 773 K. Elle est équipée d'une cartouche chauffante et elle est refroidie par circulation d'eau. Les deux fenêtres d'analyse de diamètre 15 mm et d'épaisseur 1 mm sont en CaF_2 donc transparentes au delà de 1000cm^{-1} . La troisième fenêtre est en quartz, elle permet l'observation. L'échantillon est placé dans une coupelle de diamètre 11 mm, l'épaisseur de produit est de 3 mm. La surface de la poudre est arasée pour renvoyer une réflexion diffuse homogène. Le volume de matière analysée correspond à un cylindre de 4 mm de diamètre et de 1 mm de hauteur (24).

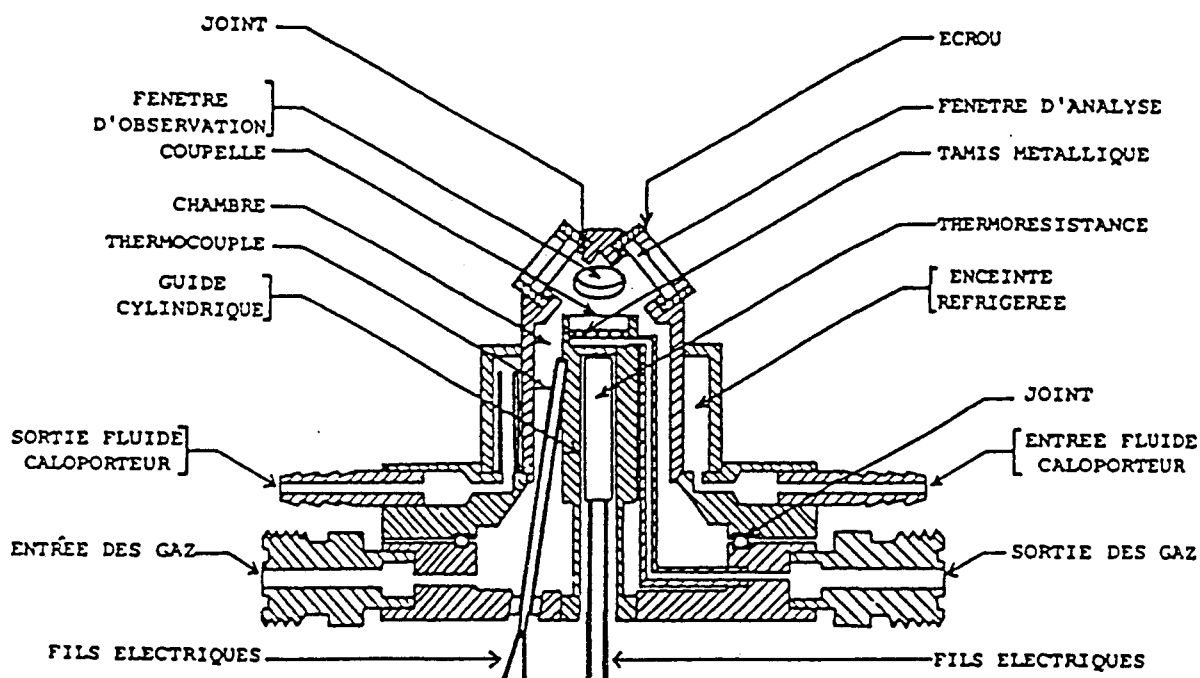


figure 14 : schéma en coupe de la cellule de réflexion diffuse

4- La réflexion totale atténuée (ATR-FTIR) :

L'ATR est une technique d'analyse de surface.

L'échantillon est déposé sur un cristal de ZnSe, le faisceau incident y subit 6 réflexions utiles.

Seule une très faible couche de l'échantillon déposé est pénétrée par le faisceau.

Les spectres ATR exprimés en absorbance obéissent à la loi de Beer-Lambert (25)

Avant de prendre le spectre de l'échantillon, un spectre de référence, correspondant au cristal seul, est enregistré. L'échantillon est ensuite déposé sur le cristal sous atmosphère inerte, puis pressé sur celui-ci à l'aide d'une presse pour améliorer le contact.

La profondeur de pénétration D_p de l'onde évanescente est estimée à $0.5 \mu\text{m}$, pour une radiation proche de 2000 cm^{-1} et pour un silicoaluminate. Toutefois, la discontinuité de l'indice complexe dans les bandes d'absorption du matériau peut augmenter sensiblement l'épaisseur analysée. Pour les radiations supérieures à 2000 cm^{-1} , l'ATR est particulièrement sensible à la surface externe des particules. La taille moyenne des particules est $5 \mu\text{m}$ environ, la taille des cristallites étant de l'ordre de $0.6 \mu\text{m}$.

On obtient, dans les conditions expérimentales qui sont les nôtres : $D_p = 0.2\lambda$, si λ est la longueur d'onde en μm (26).

Pour toutes ces différentes méthodes Infrarouge, nous avons utilisé un appareil BRUKER IFS 113v à Transformée de Fourier, équipé du logiciel d'acquisition et de traitement de spectre OPUS.

Ce spectromètre est équipé de deux sources et de trois détecteurs, qui lui permettent d'être opérationnel dans le moyen infrarouge comme dans l'infrarouge lointain.

Domaine IR	Source	Détecteur	Séparatrice
lointain : $700-10 \text{ cm}^{-1}$	lampe à vapeur de mercure	-DTGS -Bolomètre refroidi à l'hélium liquide	Mylar : $-3,5.10^{-6}\text{m} : 700-100\text{cm}^{-1}$ $-12,5.10^{-6}\text{m} : 250-50\text{cm}^{-1}$ $-25.10^{-6}\text{m} : 120-20\text{cm}^{-1}$ $-50.10^{-6}\text{m} : 50-10\text{cm}^{-1}$
moyen : $4000-500\text{cm}^{-1}$	globalar	MCT refroidi à l'azote liquide	KBr : $5000-400 \text{ cm}^{-1}$

CHAPITRE III

La zéolithe A : échanges cationiques et diffusion Raman

Les zéolithes de type A possèdent des propriétés de tamis moléculaires qui dépendent essentiellement de la nature des cations extra-réseau. Les échanges cationiques ont été caractérisés par absorption infrarouge en basses fréquences (27).

Bien que les premiers spectres Raman des zéolithes A datent de quelques dizaines d'années (28), toutes les études de la diffusion Raman publiées à ce jour concernent des échantillons hydratés et n'exploitent pas la région des basses fréquences, relative aux translations des cations.

L'essentiel du travail présenté dans ce chapitre a été l'acquisition de spectres significatifs de zéolithes de type A totalement deshydratés M'A, avec M' = Li, Na, K, Rb, Cs.

La diffusion Raman possède des caractéristiques complémentaires de celles de l'absorption infrarouge pour représenter la dynamique du réseau et des cations extra-réseau des zéolithes A.

I- STRUCTURE CRISTALLINE ET MODES DE VIBRATIONS :

1- Structure cristalline :

Comme nous l'avons vu au chapitre I, la zéolithe A appartient au groupe d'espace $Fm\bar{3}c = O_h^6$ et a un paramètre de maille de $a=24.555 \text{ \AA}$ (29), si l'on considère la maille dans sa totalité soit $Na_{96}Al_{96}Si_{96}O_{384}$. Du point de vue de la dynamique, il est possible de ne considérer que la maille réduite : $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48}$ qui appartient alors au groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ et qui a un paramètre de maille de 12.3 \AA .

Les études démontrent que la charpente de la zéolithe A, comme celle des autres zéolithes, obéit bien à la loi de Löwenstein, c'est à dire que le pontage Al-O-Al n'est jamais observé dans les échantillons obtenus par voie hydrothermale (30).

Les positions des atomes dans la maille sont données par diffraction des rayons X.

2- Sites des cations :

On appelle site la position privilégiée occupée par les cations extra-réseau dans l'espace poreux de la zéolithe. La figure 15 montre la supercavité de la zéolithe A et les cations dans leur site.

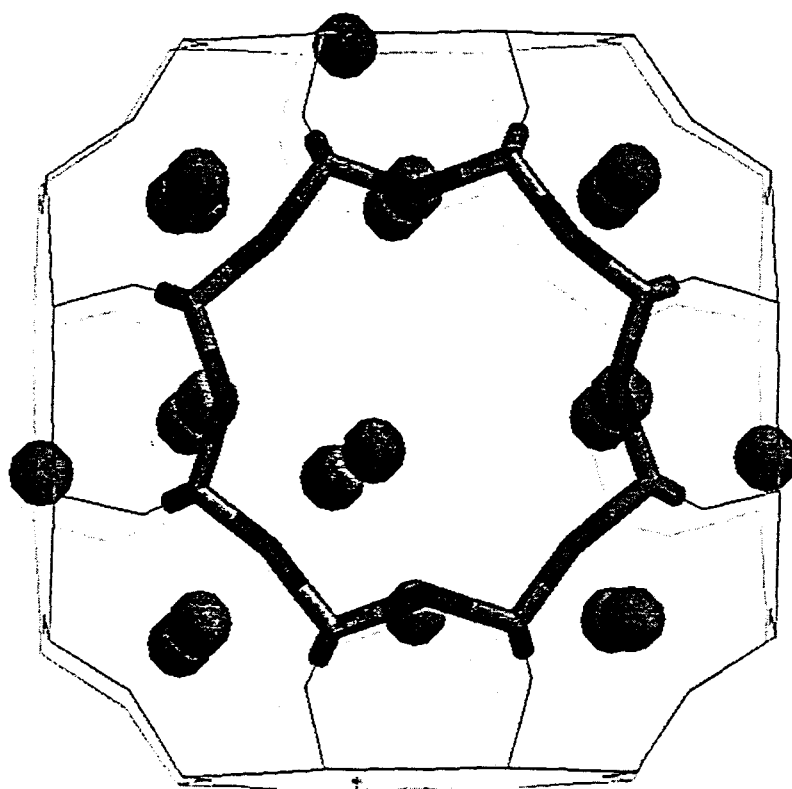


figure 15 : schéma de la cavité de la zéolithe A

Par diffraction des rayons X, 3 principaux sites ont été répertoriés (31): (figure 16)

-le site I : dans les grandes cavités, près du centre des faces hexagonales des blocs sodalites. Ces sites sont localisés sur l'axe ternaire des blocs sodalites.

-le site II : dans les pores, près du centre des cycles à 8 atomes d'oxygène.

-le site III : dans les grandes cavités, près des faces carrées.

Si on adopte la nomenclature de Mortier (32), ces 3 sites principaux sont notés A, E et H.

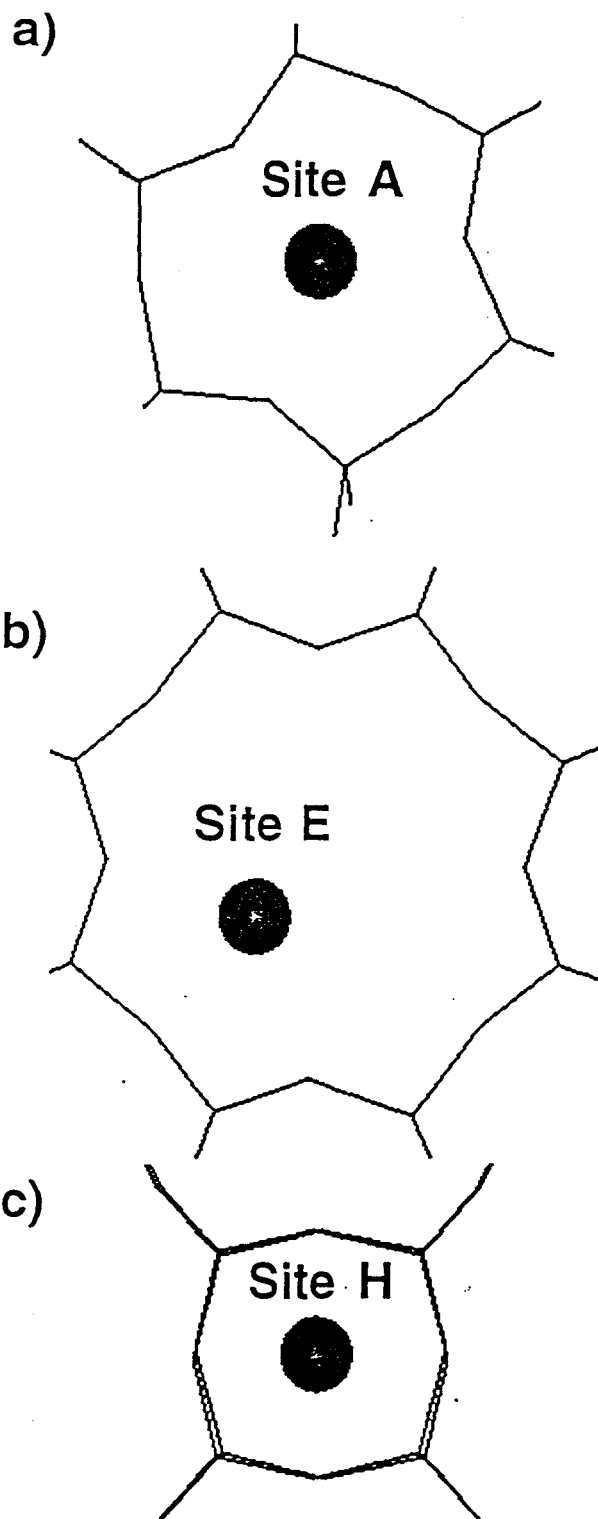


figure 16 : sites des cations : a)site A, b)site E, c)site H

Les cations sont répartis dans ces sites, on définit ainsi le taux d'occupation de chacun de ces sites (33) :

Site	A	E	H
Multiplicité	8g	12h	6f
Symétrie	C _{3v}	C _{2v}	C _{4v}
Population	7.8	2.9	0.8

tableau 1 : occupation des sites cationiques

3-Dénombrement des modes de vibrations :

a-Vibrations du réseau :

L'étude complète des modes normaux de la plupart des zéolithes a été réalisée il y a plusieurs années déjà (34). Pour la charpente de la zéolithe A, l'analyse du groupe facteur donne les résultats suivants :

-modes de vibrations :

$$11A_{1g} + 11A_{2g} + 22E_g + 25F_{1g} + 25F_{2g} + 7A_{1u} + 7A_{2u} + 14E_u + 28F_{1u} + 29F_{2u}$$

dont :

-modes actifs en Raman : $11A_{1g} + 22E_g + 25F_{2g}$

-modes actifs en Infrarouge : $28F_{1u}$

Pour tous ces calculs, on procède à deux approximations : d'une part, on représente par l'atome T les atomes d'aluminium et de silicium, que l'on ne distingue pas l'un de l'autre, et d'autre part, on suppose que l'on reste au centre de la zone de Brillouin ($k=0$). (35)

En revanche, les atomes d'oxygène seront distingués les uns des autres.

b-Vibrations des cations :

Puisque la nature du cation extra-réseau conditionne l'accès aux cavités des molécules adsorbées, la localisation des sites de ces cations, ainsi que la connaissance de leurs vibrations dans leur site, sont essentielles à la compréhension des phénomènes de diffusion dans les zéolithes. La taille des fenêtres peut ainsi être ajustée par un choix approprié du cation, améliorant la sélectivité de la zéolithe.

Pour dénombrer les modes de vibrations des cations dans leur site, on ne tient pas compte des taux d'occupation de ceux-ci et on considère qu'ils sont tous occupés à 100%. On établit alors le diagramme de corrélation qui donne les résultats suivants :

Activité optique						
Site A	$C_{3v}=3m$	A_1	A_2	E		
groupe facteur : O_h		$A_{1g}(R)$	$E_g(R)$	F_{1g}	$2F_{2g}(R)$	$A_{2u} E_u 2F_{1u}(IR) F_{2u}$
Site E	$C_{2v}=mm$	A_1	A_2	B_1	B_2	
groupe facteur : O_h		$A_{1g}(R)$	A_{2g}	$2E_g(R)$	$2F_{1g}(IR)$	$2F_{2g}(R) A_{2u} E_u 3F_{1u}(R) 2F_{2u}$
Site H	$C_{4v}=4mm$	A_1	A_2	B_1	B_2	E
groupe facteur : O_h		$A_{1g}(R)$	$E_g(R)$	$F_{1g}(IR)$	$F_{2g}(R)$	$2F_{1u}(IR) F_{2u}$

tableau 2 : modes de vibrations des cations et activité optique

II-RESULTATS :

La figure 17 montre les spectres Raman des zéolithes A échangées M'A, avec M= Li, Na, K, Rb et Cs, entre 0 et 600 cm^{-1} , d'une part, et 600 et 1200 cm^{-1} , d'autre part. Dans l'ensemble, les bandes de la zéolithes A sont relativement fines en comparaison avec les spectres infrarouge.(27)

Toutefois, un abaissement de température vers 100K ne produit pas de diminution notable des largeurs de bandes et aucun fait supplémentaire n'est à signaler.

Dans la région 600-1200 cm^{-1} , les spectres des échantillons deshydratés sont semblables à ceux des échantillons hydratés (36). En revanche, dans la région 200-600 cm^{-1} , des glissements de fréquence et des épaulements supplémentaires sont détectés.

L'apport principal de ce travail consiste en la mise en évidence de bandes de très basses fréquences entre 250 et 50 cm^{-1} . Ces bandes sont caractéristiques des translations des cations et des déformations du squelette.

L'entité TO_4 (T=Si, Al) sert d'élément de référence pour la description des modes de vibrations du réseau, tout au moins dans la région des hautes fréquences. Les bandes vers 1200 cm^{-1} proviennent des élongations antisymétriques $\nu_{\text{as}}(\text{T-O})$ de TO_4 . Les bandes vers 800 cm^{-1} correspondent quant à elles aux modes d'élongation symétrique $\nu_{\text{s}}(\text{T-O})$ de TO_4 .

La comparaison avec le tétraèdre de référence TO_4 peut être faite pour décrire les bandes les plus intenses vers 500 cm^{-1} en termes de déformation angulaire $\delta(\text{O-T-O})$.

Cette comparaison ne peut être effectuée pour les nombreux modes apparaissant en dessous de 500 cm^{-1} . Il est à signaler que la différenciation entre les modes de vibrations du réseau et les modes des cations est tout à fait artificielle. En effet, il peut y avoir contribution de différents degrés de liberté des différents types de cations aux modes normaux. De plus, ces degrés de liberté peuvent se coupler avec les modes du réseau de même symétrie. Il existe donc bien des modes de vibrations supplémentaires apportés par les degrés de liberté (translation) des cations, mais ceux-ci ne se superposent pas aux modes de vibrations du réseau.

Un découplage total entre cations et réseau est à exclure au regard de la figure 17. Celle-ci indique clairement une perturbation globale du spectre en dessous de 600 cm^{-1} par échange cationique.

Les différents résultats structuraux disponibles sur des zéolithes échangées mettent en évidence une faible perturbation, introduite par les cations, des distances et des angles entre les atomes

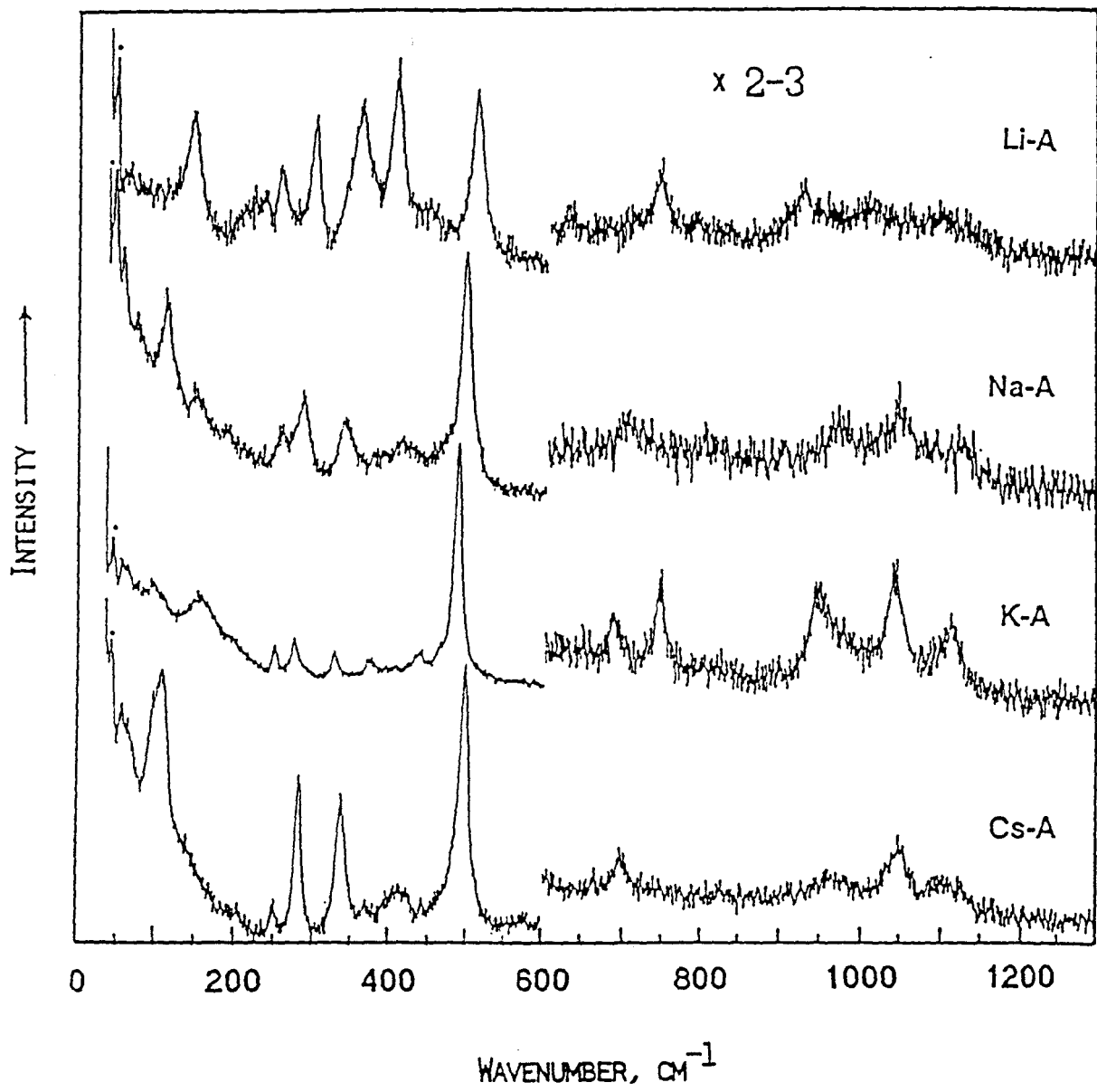


figure 17 : spectres Raman des zéolithes A échangées

Discussion :

La complexité des systèmes zéolithiques a souvent imposé des hypothèses simplificatrices pour interpréter les observables expérimentaux. Ainsi, le découplage total des vibrations du réseau et des cations a été supposé, hypothèse acceptable à la vue des seuls spectres infrarouge. Pour attribuer quantitativement les contributions des cations aux modes normaux de vibration, les calculs de dynamique moléculaire permettent de simuler les spectres de vibration.

Un travail récent (37) a permis de simuler les spectres infrarouge et Raman des zéolithes M'A, avec M'=K et Na, tout en faisant le minimum d'hypothèses simplificatrices.

Les calculs de dynamique moléculaire mettent en jeu un champ de forces pour rendre compte des interactions entre les atomes, les élongations des liaisons, les déformations angulaires et les torsions (38-40). L'énergie potentielle du système est décrite par :

$$V_{SGVFF} = V_0 + 1/2 \sum k_r (r - r_0)^2 + 1/2 \sum k_\theta (\theta - \theta_0)^2$$

Les valeurs de k_r pour les liaisons Si-O et de k_θ pour les angles Si-O-Si et O-Si-O sont données dans la référence 39.

Les interactions cation-réseau sont décrites à partir d'une équation qui tient compte de l'énergie électrostatique et de l'énergie de van der Waals.

Les charges des atomes d'aluminium et de silicium sont considérées comme identiques, avec un désordre statistique des atomes. Les occupations partielles des sites cationiques sont prises en compte.

Il est important de signaler que les spectres Raman calculés sont relatifs à l'état liquide de par le mode de calcul des intensités, alors que les spectres expérimentaux sont obtenus à partir d'échantillons microcristallins dans une cellule tournante. Il en résulte une disparité entre les intensités Raman calculées et les valeurs expérimentales au dessus de 700 cm^{-1} .

La fiabilité des calculs de dynamique moléculaire est accrue si les résultats rendent compte à la fois des trois observables que sont la structure cristalline, le spectre infrarouge et le spectre Raman.

La comparaison entre les principales caractéristiques calculées et expérimentales des spectres infrarouge (27,41) et des spectres Raman est donnée dans le tableau suivant :

spectre infrarouge		spectre Raman	
exp. ^a	calc.	exp.	calc.
1090	1050	1120	1035
1050	1020-1000	1045	1000
995	945	965	945
660	655		855
550	570-540	700	730
464	480 ^b		670
378	370	495	450
260	280	410	
		340	320
		285	280
		250	
		143	160-200 ^c
		108	70-140 ^c

tableau 3 : fréquences (en cm^{-1}) expérimentales et calculées du réseau de la zéolithe NaA. ^a ref 41, ^b cette bande est calculée pour la zéolithe KA et pour une structure sans cation, ^c bandes larges.

Entre 1200 et 400 cm^{-1} , les principales caractéristiques des spectres expérimentaux dans les régions spectrales attribuées aux élongations $\nu_{\text{as}}(\text{T-O})$ et $\nu_{\text{s}}(\text{T-O})$ sont reproduites.

Aucune vibration caractéristique des entités AlO_4 ou SiO_4 n'est mise en évidence. La substitution du cation sodium par le potassium ne provoque aucune perturbation notable du spectre, excepté dans la région des $\delta(\text{O-T-O})$ entre 400 et 500 cm^{-1} , où les bandes Raman les plus intenses sont observées.

En deçà de 400 cm^{-1} , les spectres Raman sont très dépendants de la nature du cation. Toutes les bandes sont affectées, tant en fréquence qu'en intensité, par la substitution des cations, ce qui prouve clairement la participation simultanée du réseau et des cations aux modes normaux. Néanmoins, une bande relativement intense apparaît toujours sur les spectres Raman vers 100 cm^{-1} . D'après les densités d'états vibrationnels calculées (40), cette bande correspond à une déformation du squelette qui inclut le mode de respiration de la fenêtre à 8 chaînons. Ce mouvement de respiration de la fenêtre est la clé des propriétés de tamis moléculaire des zéolithes A. (figure 18)

Dans les zéolithes A, ces fenêtres sont occupées par des cations de site E. Les translations du cation sont liées à la respiration de celles-ci.

La bande Raman située vers 100 cm^{-1} pour NaA est affectée par les échanges cationiques. En effet, cette bande est observée à 140 cm^{-1} pour LiA et glisse vers 70 cm^{-1} pour KA.

Les simulations des spectres reproduisent correctement cet effet pour NaA et KA (37).

Conclusion :

L'étude de la diffusion Raman a permis de fournir un observable complémentaire de l'absorption infrarouge, indispensable à une bonne interprétation de la dynamique du matériau. L'influence de la nature des cations extra-réseau sur les spectres au dessous de 500 cm^{-1} témoigne de la dépendance de la dynamique des cations et du réseau de la zéolithe. Toutefois une bande Raman vers 100 cm^{-1} permet de caractériser l'ouverture de la fenêtre de la cavité et donc d'avoir une indication sur les spectres Raman de la principale propriété du matériau, à savoir son rôle de tamis moléculaire.

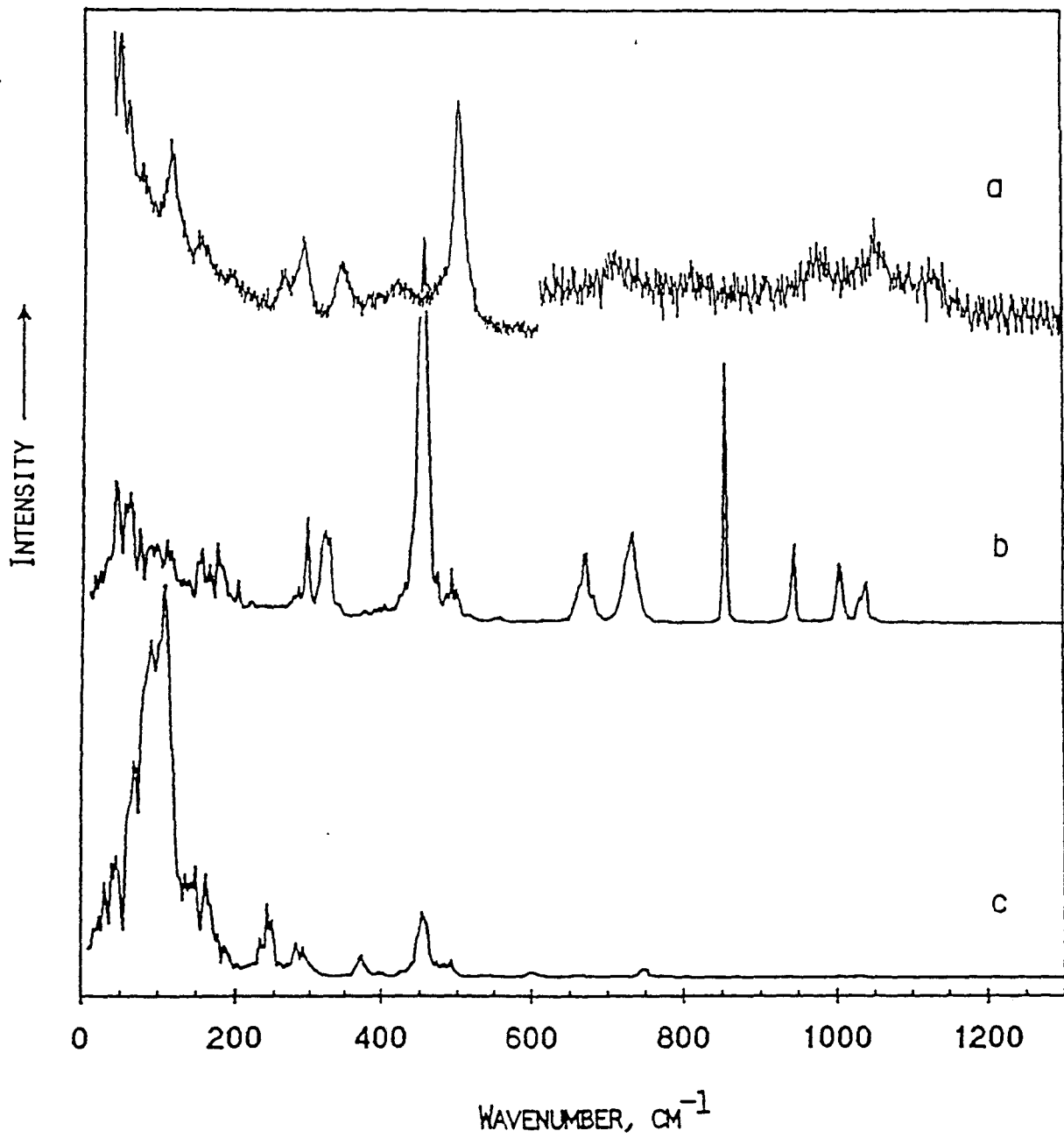


figure 18 : spectres Raman a) expérimental et b) calculé de la zéolithe A, c) densités d'états vibrationnels des fluctuations de la fenêtre (ref 37)

Chapitre IV

Diffusion Raman des zéolithes faujasites cubiques : étude en fonction du rapport Si/Al et de la nature du cation extra-réseau.

Comme nous l'avons vu précédemment, les zéolithes de la famille de la faujasite jouent un rôle prépondérant dans les procédés pétrochimiques et la plupart des installations de craquage catalytique utilise en grande quantité la zéolithe Y. Si les industriels n'ont pas attendu de connaître parfaitement toutes les caractéristiques des zéolithes pour les utiliser, un réel besoin de compréhension de leurs propriétés s'est manifesté ces dernières années. En particulier, les chercheurs ont fait appel aux méthodes spectroscopiques et de nombreux travaux concernant les spectres de vibrations des zéolithes ont été ainsi publiés.

Quant à nous, nous avons abordé le problème de la diffusion Raman de zéolithes de différents rapport Si/Al totalement deshydratées, particulièrement dans le domaine des basses fréquences, ainsi que celui de l'influence de la nature du cation extra-réseau. Nos résultats sont présentés dans ce chapitre.(42)

I-STRUCTURE CRISTALLINE ET MODES DE VIBRATIONS :

1-Structure cristalline :

La zéolithe faujasite, de maille cubique, appartient au groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (soit O_h^7). Sa maille élémentaire a pour formule : $M^{n+}_{x/n}(AlO_2^-)_x(SiO_2)_{192-x} \cdot zH_2O$
Son paramètre de maille est environ 24.8 Å.

2- Sites des cations :

Par diffraction des rayons X et des neutrons (43-45), les positions des cations dans le réseau poreux des faujasites ont été répertoriées :

- Site I : au centre des cavités prismatiques
- Sites I' et II' : dans les cavités sodalites, à proximité des cavités γ et α respectivement.
- Sites II et III' : dans les supercavités, près des faces hexagonales.

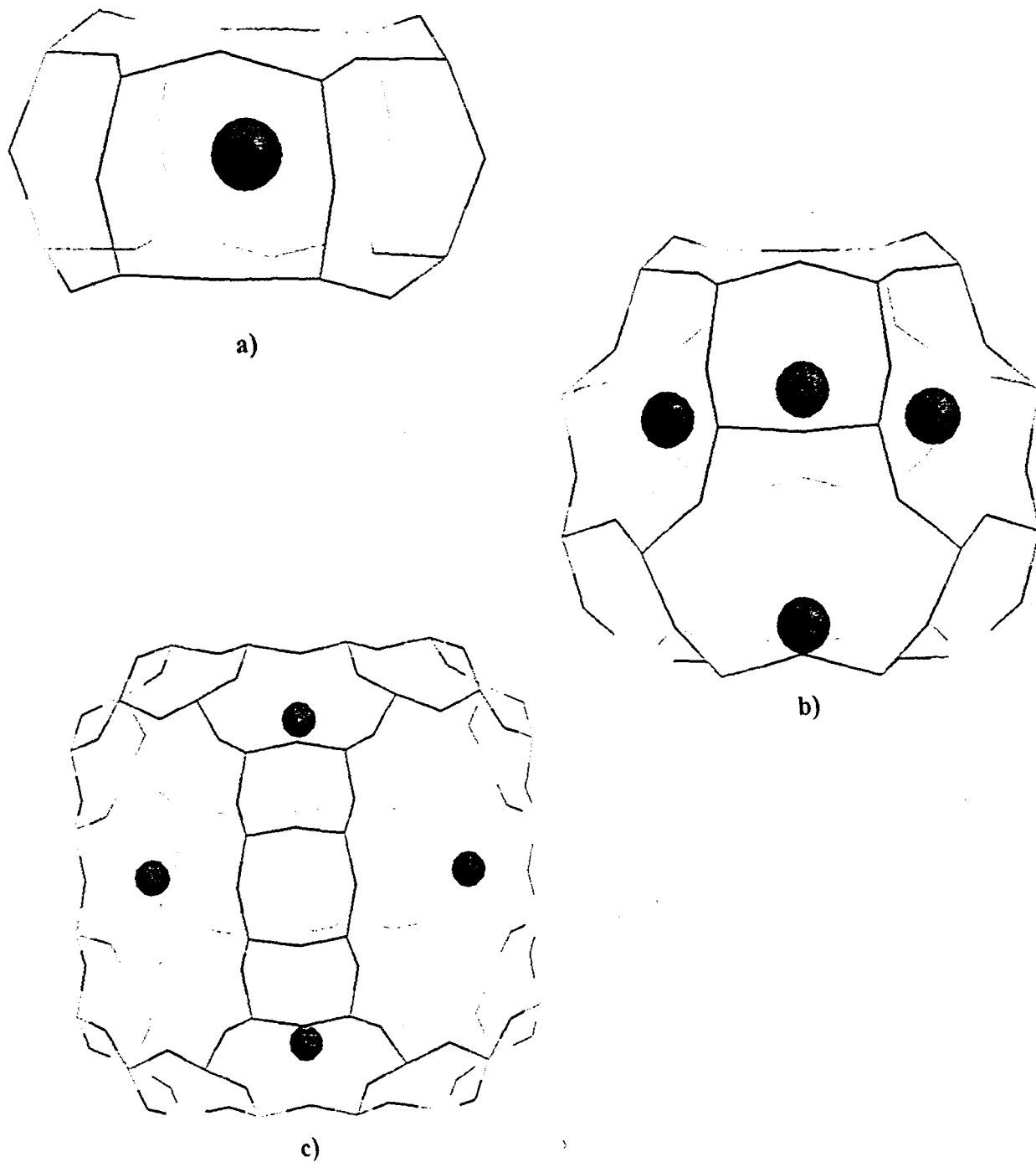


figure 19 : sites des cations dans la zéolithe FAU : a)site I, b)site I', c)site II

Les cations sont répartis dans ces sites avec différents taux d'occupation. Nous avons rassemblé ces taux dans le tableau ci-dessous pour certaines des zéolithes que nous avons étudiées.(32,34,44,46-49)

zéolithe	I (16c)	I' (32e)	II (32e)	III' (96g)
Na ₅ -DY		1	2	
Na ₃₁ -Y	1	12	18	
Na ₅₅ -Y	7.1	18.6	32	
Na ₅₅ -Y,n H ₂ O	2.6	11	8	
Li ₅₅ -Y		24	24	
K ₅₅ -Y	5.4	18.1	26.8	
Ca ₂₇ -Y	14	2	11	
Na ₈₅ -X	3.8	32.3	30.8	7.9
Na ₈₅ -X,n H ₂ O	8.6	11.2	21.7	19.6

tableau 4 : distribution des cations dans leurs sites.

En présence d'eau, une redistribution des cations a lieu et la population des sites I, I', II et III' diminue tandis que le nombre des cations délocalisés augmente (47).

3- Dénombrement des modes de vibrations :

a- Vibrations du réseau :

En ne considérant que la maille réduite (Si,Al)₄₈O₉₆, qui appartient au groupe O_h, on dénombre les modes de vibrations du réseau seul. (34)

-modes de vibrations :

$$10A_{1g} + 8A_{2g} + 18E_g + 26F_{1g} + 28F_{2g} + 7A_{1u} + 11A_{2u} + 18E_u + 29F_{1u} + 25F_{2u}$$

dont -modes actifs en Raman : $10A_{1g} + 18E_g + 28F_{2g}$

-modes actifs en Infrarouge : $28F_{1g}$

b- Vibrations des cations :

L'analyse du groupe facteur du degré supplémentaire de liberté introduit par la présence des cations extra-réseau a été effectuée, en ne tenant pas compte des taux d'occupation des sites cationiques.

Site et symétrie	Contribution et activité optique			
Site I : $D_{3d}=3m$	A_{2u}	$E_u(xy)$	A_{1u}	
groupe facteur : O_h	A_{2u}	E_u	$2F_{1u}(IR)$	F_{2u}
Sites I' et II : $C_{3v}=3m$	$A_1(z)$	A_2	$E(xy)$	
groupe facteur : O_h	$A_{1g}(R)$	$E_g(R)$	F_{1g}	$2F_{2g}(R)$
	A_{2u}	E_u	$2F_{1u}(IR)$	F_{2u}
Site III' : $C_s=m$	$2A'(xy)$		$A''(z)$	
groupe facteur : O_h	$2A_{1g}(R)$	$2A_{2g}$	$4E_g(R)$	$4F_{1g}$
	A_{1u}	A_{2u}	$2E_u$	$5F_{1u}(IR)$
				$4F_{2u}$

tableau 5 : modes de vibrations des cations et activité optique

II- ETUDE VIBRATIONNELLE DES ZEOLITHES FAUJASITES CUBIQUES :

1- Spectres Raman des zéolithes faujasites :

La figure 20 montre les spectres Raman obtenus par la technique dispersive pour les zéolithes X (Si/Al=1.26) et Y (Si/Al=2.49), échangées par le cation Thallium. Ce cation a la particularité d'exalter particulièrement les modes actifs en diffusion Raman.

En théorie, 56 modes sont attendus mais pour la plupart d'entre eux, leur intensité est trop faible pour permettre une détection correcte. En fait, seules 10 bandes se détachent réellement. Dans l'ensemble, ces spectres présentent les mêmes caractéristiques que ceux de la zéolithe A (chapitre III). On y retrouve effectivement les trois mêmes domaines actifs .

-entre 900 et 1200 cm^{-1} : des bandes assez faibles et larges sont présentes et correspondent aux elongations de la liaison T-O principalement. 24 modes sont prévus dans ce domaine.

-vers 500 cm^{-1} , on trouve la bande la plus intense du spectre. Elle est attribuée aux déformations des angles OTO. En dessous, plusieurs bandes, quatre en général, correspondent aux modes de déformations angulaires de O-T-O, T-O-T et T-O-T-O.

-en dessous de 120 cm^{-1} , on retrouve les fréquences de translation des cations extra-réseau et de déformation du squelette.

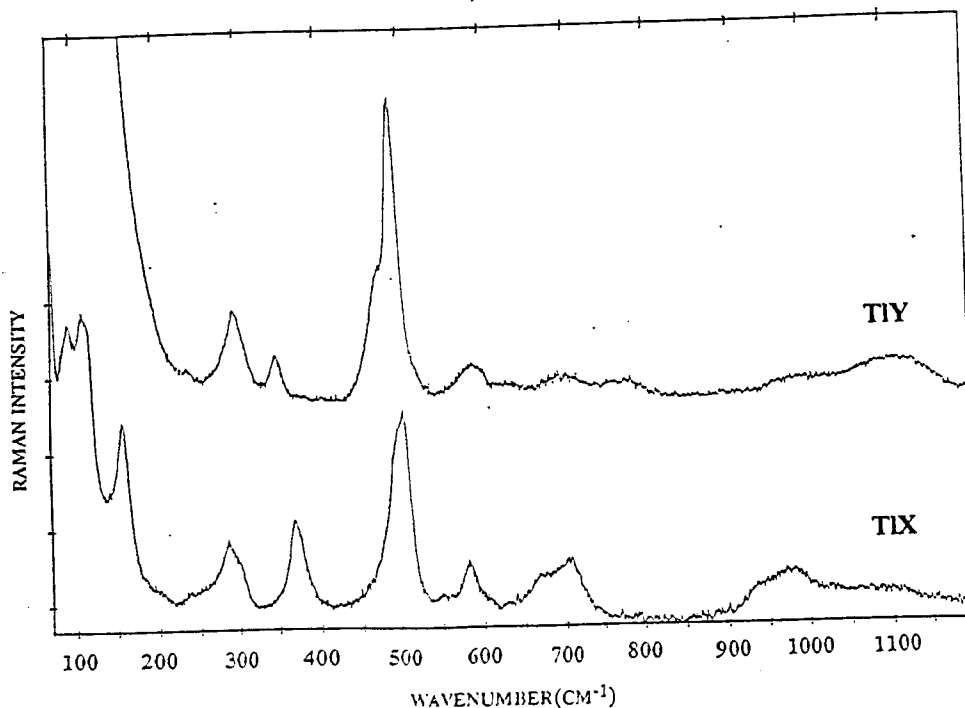


figure 20 : spectres Raman des zéolithes échangées TIX et TIY

2- Influence de l'eau :

On constate sur la figure 21 que la dépendance des spectres au degré d'hydratation est assez faible pour les bandes du réseau, sauf entre 300 et 400 cm^{-1} . En effet, la bande vers 375 cm^{-1} subit un déplacement jusqu'à 355 cm^{-1} , alors que celle à 290 cm^{-1} se retrouve à 308 cm^{-1} . Ces déplacements dépendent cependant du degré d'hydratation de l'échantillon.

Il n'apparaît donc pas que l'eau puisse entraîner une modification significative de la géométrie du réseau comme en témoignent les structures radiocristallographiques (50).

En revanche, l'influence de la présence d'eau sur la position des cations est plus marquée (tableau 4). Si la position des sites reste la même, les taux d'occupation de ceux-ci sont bien différents dans l'échantillon hydraté. En fait, la plupart des cations se trouvent délocalisés dans les supercages.

Dans les basses fréquences du spectre Raman des échantillons hydratés, les bandes attribuées aux modes de translations des cations s'élargissent et diminuent en intensité, ce qui confirme l'hypothèse d'une délocalisation des sites et d'une dynamique complexe faisant intervenir les molécules d'eau.

Les bandes correspondant à l'eau contenue dans le réseau poreux sont détectées vers 3600 et 1660 cm^{-1} . Cependant, l'échantillon de $\text{H}_{48}\text{-Y}, n\text{H}_2\text{O}$ présente une bande supplémentaire à 1630 cm^{-1} , attribuée aux modes de déformations du cation H_3O^+ .

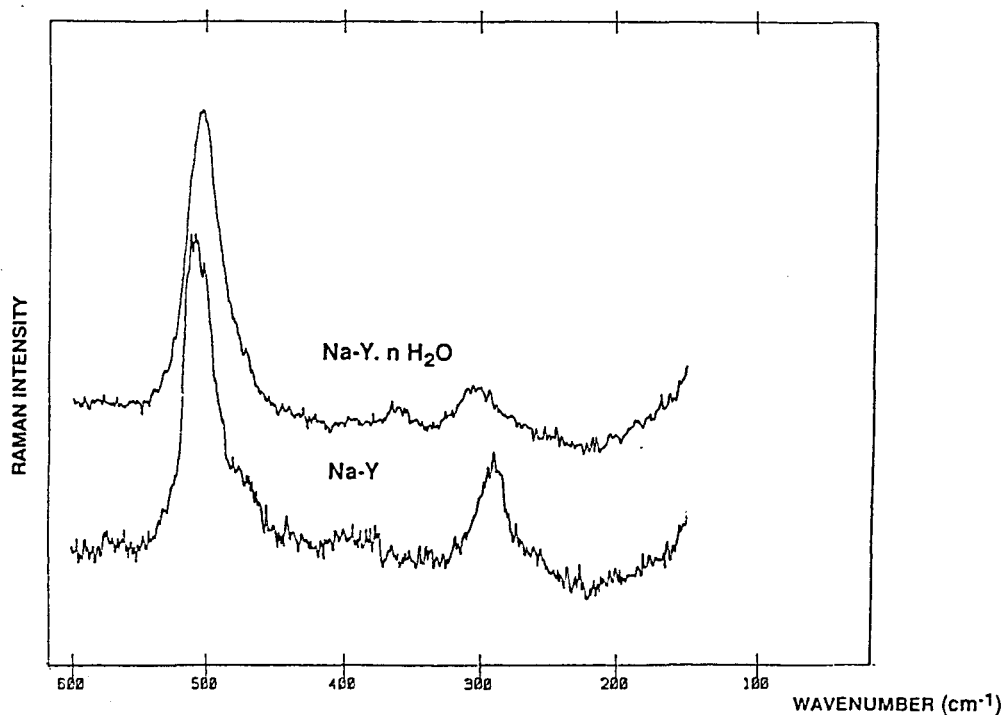


figure 21 : spectres Raman de la zéolithe NaY hydratée et déshydratée

3- Etude des spectres Raman en fonction du rapport Si/Al :

Les spectres Raman pour des échantillons de faujasites cubiques de différents rapports Si/Al ont été enregistrés par la méthode dispersive.

Les rapports de valeurs 44, 32, 20, 3.8, 2.49 et 1.26 correspondent respectivement aux échantillons de Na₃Y, Na₅Y, Na₉Y, Na₄₁Y, Na₅₅Y et Na₈₅X.

Le spectre Raman de la zéolithe Na₃Y est caractérisé essentiellement par deux doublets situés vers 500 et 300 cm⁻¹ respectivement. Des bandes moins intenses sont visibles vers 100, 800 et 1100 cm⁻¹.

Différentes méthodes de simulation des spectres Raman et infrarouge de la faujasite silicique ont été proposées récemment (51). Leur principal intérêt à ce stade de l'étude est de donner une description des modes de vibrations.

Les vibrations sont mieux décrites en utilisant l'entité Si-O-Si. Les élongations antisymétriques ν_{as} sont observées vers 1100 cm⁻¹, les élongations symétriques vers 800 cm⁻¹, alors que les déformations angulaires correspondent aux bandes intenses à 500 et 300 cm⁻¹. Les bandes de plus basses fréquences correspondent à des modes plus collectifs, en particulier à la respiration de la fenêtre (40).

La substitution d'une partie des atomes de Si par des atomes d'aluminium augmente le désordre dans la charpente. Sur les spectres Raman de la figure 22, ce phénomène se traduit par l'élargissement des bandes avec le rapport Si/Al.

Les spectres de Na₃Y et Na₅Y sont analogues à celui de la silice pure cristallisée (Si/Al=∞) (22). La largeur de toutes les bandes de Si/Al=44 à 3.8 augmente progressivement, les fréquences variant peu.

La largeur des bandes les plus intenses à 500 cm⁻¹ peut servir d'indicateur de la valeur du rapport Si/Al et donc de la teneur en aluminium de l'échantillon.

On note que le spectre Raman de la faujasite silicique ne présente pas d'analogie particulière avec les spectres de H₈Si₈O₁₂ qui pourrait être un modèle de la sodalite silicique.

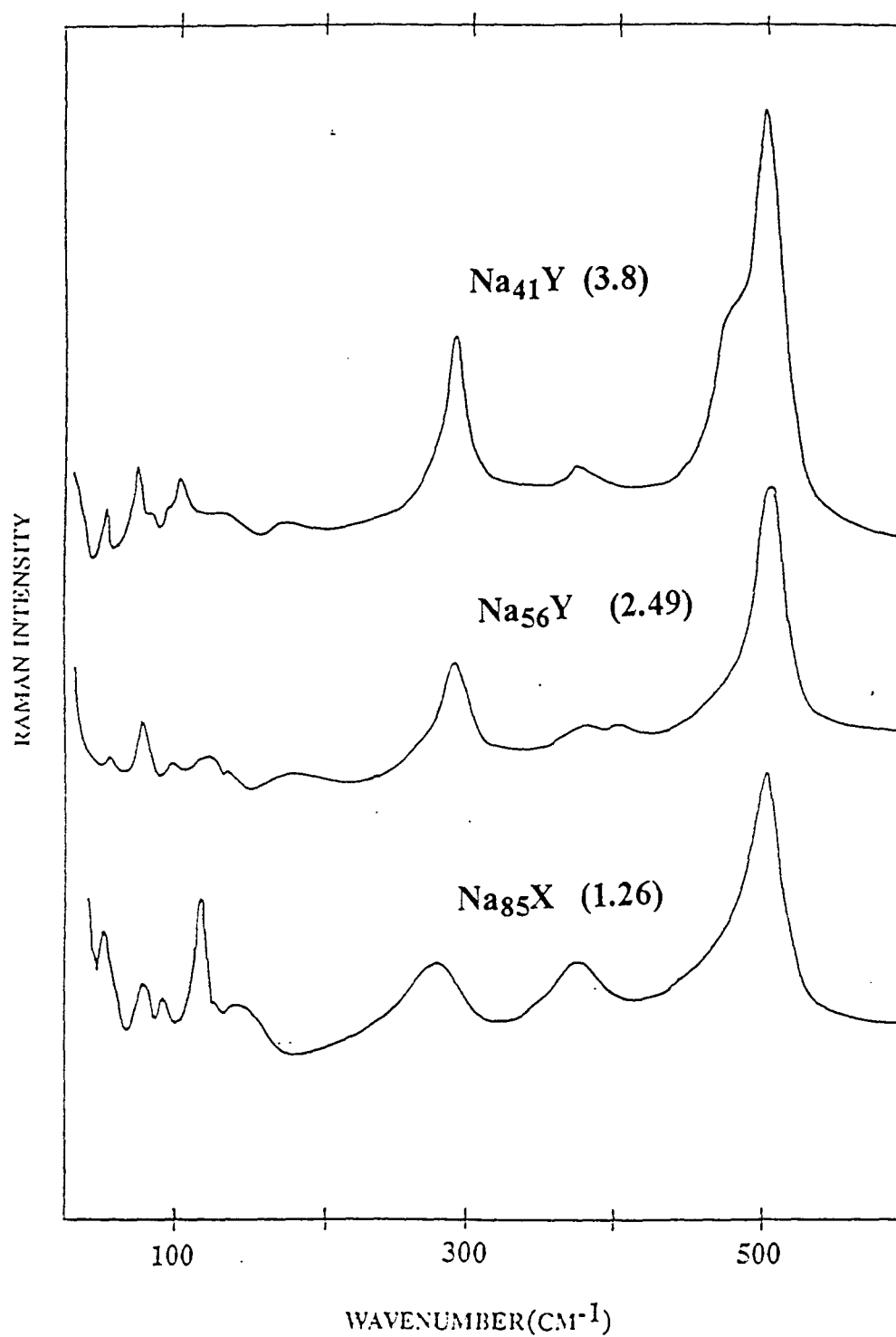
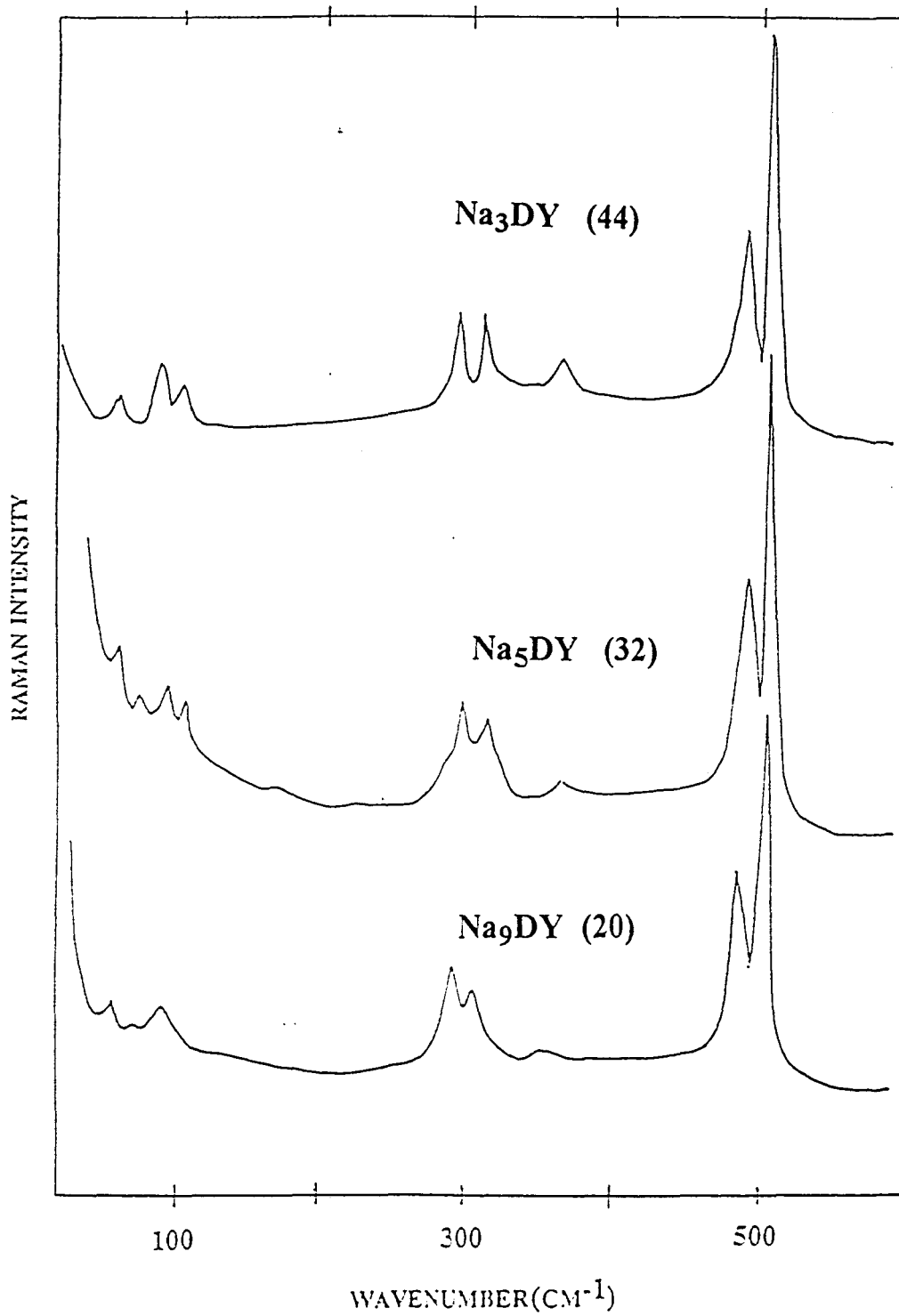


figure 22 : spectres Raman des faujasites déshydratées en fonction du rapport Si/Al



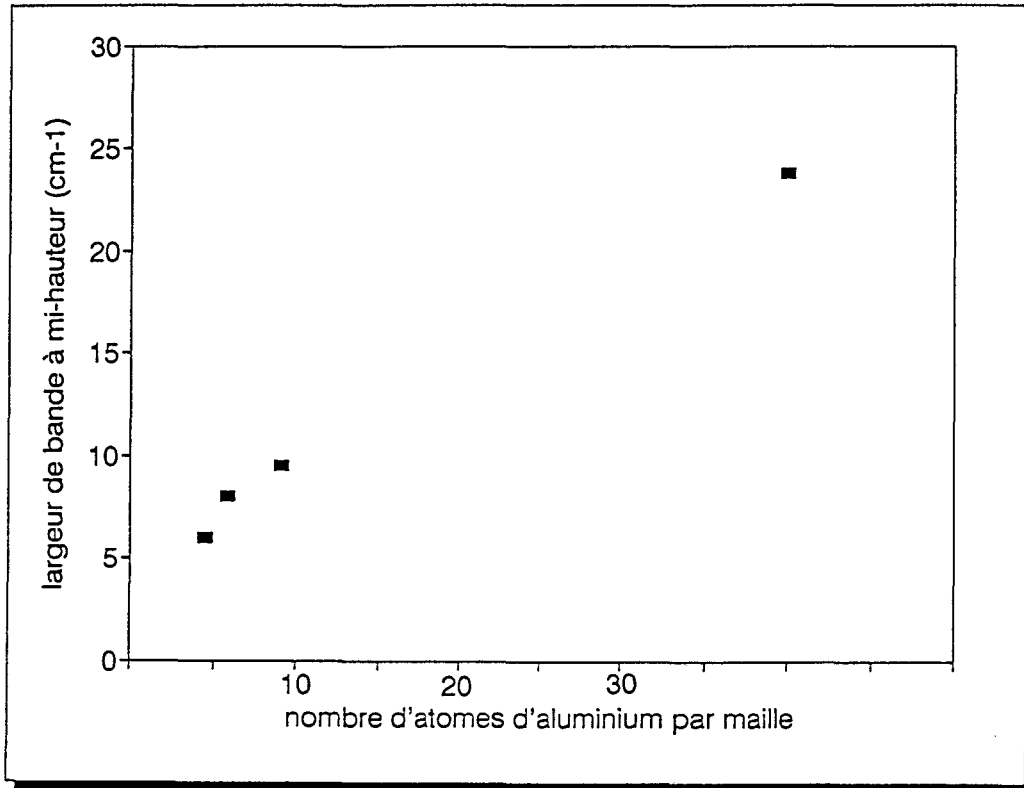
Les rapports Si/Al des échantillons de zéolithes désaluminées par procédé hydrothermal sont déduits des analyses élémentaires. Les valeurs trouvées sont en accord avec les résultats de RMN de ^{29}Si . Les impuretés extra-réseau résiduelles apparaissent négligeables dans les échantillons purifiés. Toutefois, dans le cas des échantillons désaluminés bruts, les résultats de l'analyse élémentaire ne recourent pas les résultats spectroscopiques de RMN. Ce fait est accompagné de l'élargissement des bandes des spectres de vibrations dans certaines régions spectrales, avec augmentation du fond de fluorescence du matériau, sans que des caractéristiques précises des impuretés soient observées.

La largeur des bandes augmente progressivement jusqu'à la valeur du rapport Si/Al égal à 3.8, sans qu'aucun autre fait ne soit détecté, exceptés quelques glissements de fréquences. Les spectres de basses températures (77K) ne font pas apparaître de diminution de la largeur des bandes. Le désordre des ions Al^{3+} introduits dans le réseau est donc un désordre statique. Pour des rapports Si/Al supérieurs à 3.8, l'intensité relative des bandes mineures augmente et les glissements de fréquences deviennent plus perceptibles. Ils sont souvent masqués par un élargissement des bandes. Cependant, le fait le plus marquant reste l'apparition de bandes supplémentaires vers 75 et 120 cm^{-1} , qui peuvent être attribuées aux translations des cations Na^+ . Ces bandes déjà perceptibles pour $\text{Na}_{41}\text{-Y}$ apparaissent clairement pour $\text{Na}_{56}\text{-Y}$ et $\text{Na}_{85}\text{-X}$.

Suivant la teneur en aluminium de la zéolithe, quelques bandes glissent nettement vers les basses fréquences, alors que d'autres sont peu affectées. Des corrélations reliant les fréquences Raman et infrarouge, les paramètres de la maille cristalline et le rapport Si/Al du réseau peuvent être établies. En ne tenant compte que des quatre échantillons pour lesquels le rapport Si/Al a été déterminé précisément par RMN et analyse chimique, on obtient le diagramme suivant, qui représente la largeur à mi-hauteur de la bandes à 500 cm^{-1} en fonction de la teneur en aluminium.

Toutefois, il n'apparaît pas de changement de phase comme proposé par des calculs récents de type Monte-Carlo sur l'ordre Si,Al dans la faujasite.(52)

Aucun ordre à longue distance n'est constaté par spectrométrie Raman.



4- Etude de l'influence de la nature du cation :

L'échange du cation Na^+ , issu de la synthèse, par Li^+ , K^+ , Rb^+ et Cs^+ a été effectué selon le protocole décrit au chapitre II. Les spectres Raman résultants ont été enregistrés par la méthode dispersive, dans les moyennes fréquences, figure 23, et dans les basses fréquences, figure 24.

En premier lieu, l'échange du cation entraîne des changements significatifs dans la longueur d'onde de la plupart des bandes attribuées aux modes du réseau, vers $300\text{-}500\text{ cm}^{-1}$.

Les modes de vibrations du réseau et des cations sont dépendants les uns des autres comme le montrent le déplacement et le dédoublement de la bande à 500 cm^{-1} .

On remarque un déplacement vers les fréquences plus basses de ces bandes en fonction de la taille du cation.

En basses fréquences, une ou deux bandes correspondent aux modes des cations, bien que l'analyse du groupe facteur prédise une activité Raman pour les sites I', II et III'. Les modes de translations des cations dans le site I ne sont pas actifs en Raman, mais ils le sont en Infrarouge.

Aucune bande n'est détectée dans le domaine de fréquences attribué aux modes de translations dans d'autres publications concernant l'infrarouge (53,57,58). Comme l'échantillon de Li-Y est totalement échangé, on peut considérer qu'il n'y a aucun cation sodium résiduel dans cet échantillon et toutes les bandes persistantes en dessous de 150 cm^{-1} sont attribuées au réseau.

En comparaison, les bandes en basses fréquences les plus intenses pour les autres échantillons sont attribuées aux modes de translations des cations dans les sites I' et II. Il n'est cependant pas possible de faire une attribution en termes de site, même s'il est tentant de faire correspondre les bandes les plus intenses avec le site le plus peuplé.

Les degrés de liberté supplémentaires introduits par les cations extra-réseau dans les sites I', II et III' doivent être vus en diffusion Raman, d'après le dénombrement théorique. Les translations des cations du site I ne sont pas actives en Raman alors qu'elles le sont en infrarouge.

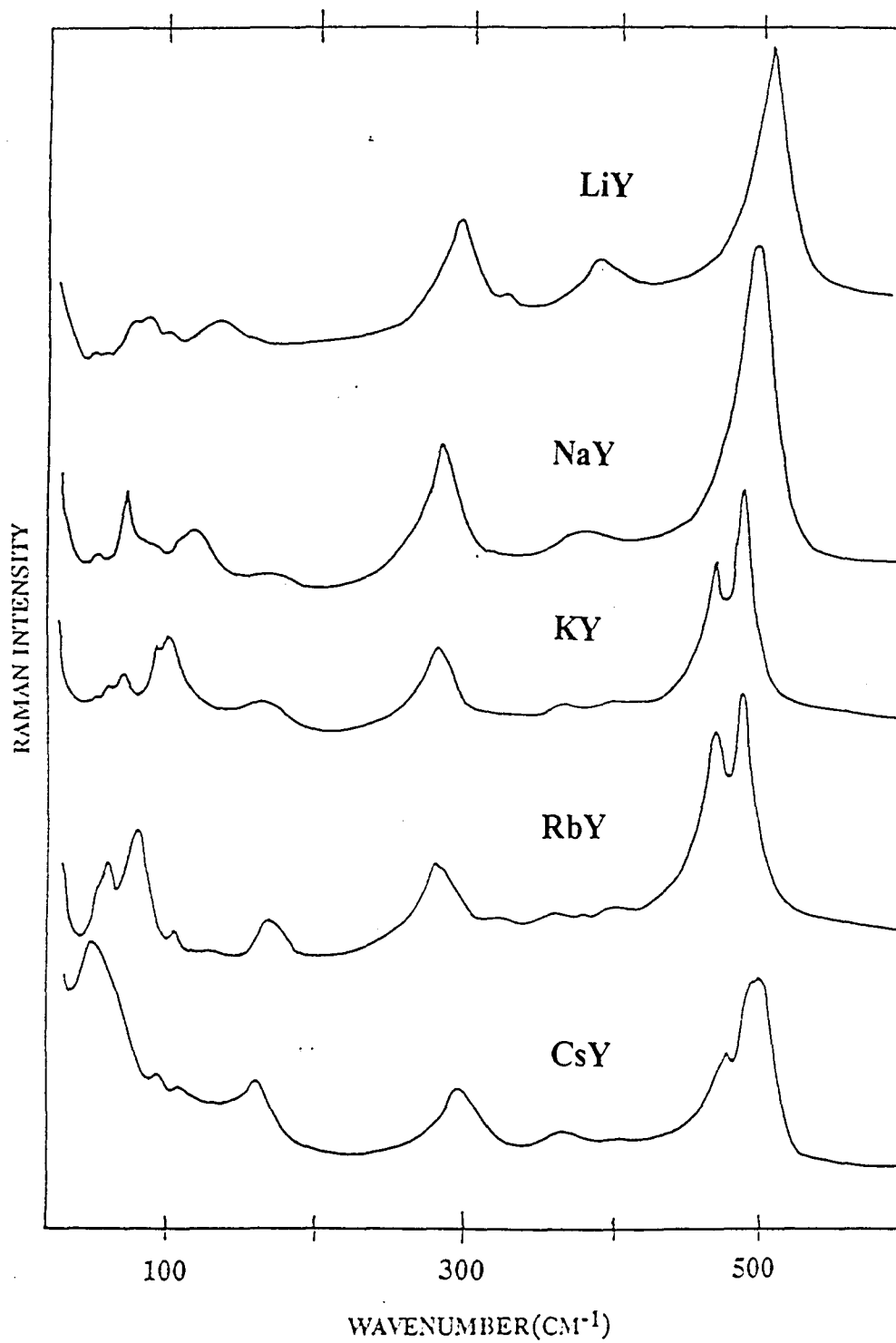


figure 23 : spectres Raman des faujasites Y échangées et déshydratées

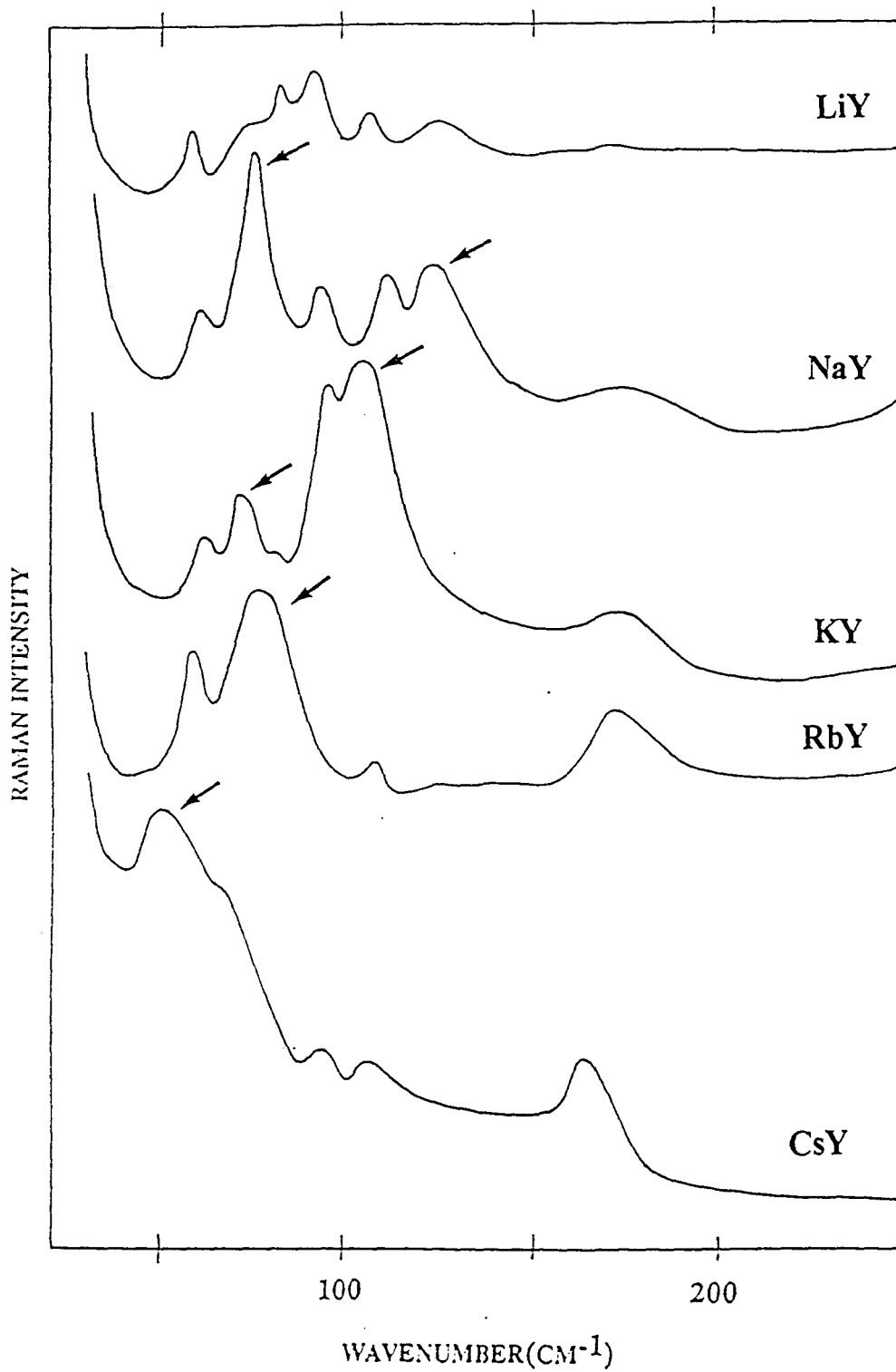


figure 24 : spectres Raman en basses fréquences des faujasites Y échangées et déshydratées

Du fait de leur faible section efficace, les bandes Raman correspondant aux mouvements des cations ne sont visibles que sur les spectres des zéolithes Na₄₁-Y, Na₅₆-Y et Na₈₅-Y. Il est à signaler que la localisation exacte des cations et leur taux d'occupation dépendent de la teneur en aluminium (34).

Li-Y	Na-Y	K-Y	Rb-Y	Cs-Y	Tl-Y	H-Y	attribution
				55e	60e		transCs ⁺ ,Tl ⁺
60f	60f	60f	65f	65f		60f	δ(T-O-T)
		70f					trans K ⁺
75f	75F	75e	75e	75e			trans Na ⁺
			80F				trans Rb ⁺
82f	82e	83f		82e			δ(T-O-T)
90f	90e	90e	90e	90f		90f	δ(T-O-T)
		105F					trans K ⁺
110f	110f	110e	110e	110e		110f	δ(T-O-T)
120f	120m	120e	120tf	120tf			trans Na ⁺
170tf	170tf	170f	170m	170m	150e	170f	δ(T-O-T)
300F	290F	285F	285F	300F	300m	300F	δ(T-O-T)
360tf	375tf	370tf	370tf	370f	353f	360f	δ(T-O-T)
392m	400tf	400tf	400tf	400tf		400f	δ(T-O-T)
440e	440e	440e	440e	440e		440f	δ(T-O-T)
480e	480e	475F	470F	480F	476e	465e	δ(T-O-T)
516tF	504tF	493tF	490tF	500tF	498tF	485F	δ(T-O-T)
					594f	600e	ν(T-O)
800 l	800 l	800 l	800 l	800 l	715 l	800 l	ν _s (T-O)
830 l	830 l	830 l	830 l		780 l		ν _s (T-O)
	1020 l	1000 l	1000 l		1000 l	1000 l	ν _{as} (T-O)
1120 l	1120 l	1140 l	1140 l	1120 l	1110 l	1120 l	ν _{as} (T-O)

tF : très fort, F : fort, m : moyen, f : faible, tf : très faible, l : large, e : épaulement.

Tableau 6 : fréquences observées en cm⁻¹ dans les spectres Raman des zéolithes Y de rapport Si/Al=2.49 deshydratées, en fonction de l'échange cationique.

La substitution des cations Na⁺ par H⁺, Li⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, et Tl⁺ produit des changements importants dans les intensités comme dans les fréquences des bandes Raman.(tableaux 6 et 7)

Toutefois, aucune corrélation ne peut être établie entre les valeurs des angles O-T-O obtenues à partir des résultats structuraux de H₅₃-Y, Li₄₆-Y, Na₅₆-Y, K₅₇-Y, Li₈₁-X et Na₈₅-X et la position des bandes sur les spectres.(8,45,46,59,60)

Il est vraisemblable que les différences spectrales dans les zones attribuées aux déformations angulaires résultent en grande partie d'un effet dynamique introduit par les cations.

Na-X	K-X	Rb-X	Cs-X	Tl-X	attribution
			55m	60e	trans Cs ⁺ , Tl ⁺
60f	60f		60e		δ(T-O-T)
77m	77f	72f	77f		trans Na ⁺ , Rb ⁺
90tf	90tf	90tf	90tf	94e	δ(T-O-T)
	105 l				
112tf	112tf	110tf	112tf	110e	δ(T-O-T)
120e	120f		120tf		
150tf	140tf	140tf	135m	157e	δ(T-O-T)
280 l	280 l	300e	295 l	286m	δ(T-O-T)
380 l	370 l	370tf	370 l	367 m	δ(T-O-T)
440e	440e		440e		δ(T-O-T)
480e	460F	455f	460m	485e	δ(T-O-T)
505tF	490tF	507F	510tF	500tF	δ(T-O-T)
				580f	ν(T-O)
				600fl	ν _s (T-O)
800fl	790fl		800fl	700fl	ν _s (T-O)
990fl				980fl	ν _s (T-O)
1090fl	1090fl		1090fl	1100fl	ν _{as} (T-O)

tableau 7 : fréquences observées en cm⁻¹ dans les spectres Raman des faujasites X échangées.

Si tous les modes actifs en diffusion Raman dépendent plus ou moins de la nature des cations, certains modes en dépendent beaucoup plus. (tableaux 6 et 7, figures 23 et 24)

Ces modes sont naturellement attribués à des translations de cations. En revanche, aucun mode n'est apparent dans la zone spectrale correspondant aux modes visibles en absorption infrarouge.

Seulement un ou deux signaux peuvent être raisonnablement distingués sur chaque spectre, hormis, bien entendu, sur les spectres des zéolithes comportant les ions Li^+ et H^+ .

Le nombre de modes attendus supplémentaires introduits par les cations déduit de l'analyse du groupe facteur est beaucoup plus élevé que le nombre des modes observés.

A partir des seuls résultats de diffusion Raman, il est illusoire de vouloir attribuer sans ambiguïté la totalité des bandes.

Il est cependant tentant de penser que les bandes les plus intenses correspondent aux modes des cations dans les sites les plus peuplés. En effet, une augmentation de la population des sites accroît l'intensité et diminue la largeur des raies.

Discussion :

L'apport principal de ce travail a été de fournir l'observable Raman de la dynamique du réseau et des cations extra-réseau des zéolithes de type faujasite cubique, en fonction de trois paramètres qui sont : le degré d'hydratation, le rapport Si/Al du réseau et la nature du cation extra-réseau. Les résultats peuvent être comparés aux résultats disponibles en absorption infrarouge de moyennes (41,21) et de basses fréquences (58) et en diffusion inélastique des neutrons (61-63).

Les règles de sélection de l'absorption infrarouge sont différentes de celles de la diffusion Raman. Quant à la diffusion inélastique des neutrons, elle est caractérisée essentiellement par l'absence de règles de sélection, l'intensité des signaux étant liée directement aux intensités d'états vibrationnels, pondérées des écarts quadratiques moyens des déplacements atomiques.

La diffusion Raman, l'absorption infrarouge et l'INS sont les trois principaux observables du même phénomène physique : la dynamique du matériau.

Différentes approches pour modéliser la dynamique du réseau de la zéolithe purement silicique ont été publiées (minimisation d'énergie, calculs de coordonnées normales et calculs de dynamique moléculaire). Les résultats fournissent la base de l'attribution des modes de vibrations utilisée dans ce travail. La simulation des spectres Raman rend compte des caractéristiques principales des spectres infrarouge, INS et Raman de la zéolithe purement silicique.

Le nombre de bandes que l'on peut discerner sur les spectres simulés est à peu près équivalent au nombre de bandes des spectres expérimentaux, lui-même très inférieur au nombre attendu par le dénombrement théorique.

Les modèles utilisés pour les calculs de coordonnées normales (73,74) et les calculs de dynamique moléculaire ne rend pas compte du dédoublement des bandes les plus intenses vers 500 et 300 cm^{-1} . Un dédoublement LO-TO pourrait être invoqué (75) comme dans le cas du quartz.

Les largeurs de bande de la faujasite silicique sont faibles même à température ambiante. L'incorporation d'aluminium provoque l'élargissement des bandes. Cet élargissement est attribué au désordre statique de la distribution des atomes de silicium et d'aluminium. Il est admis que la loi de Loewenstein, qui exclut toute entité Al-O-Al, est applicable comme critère cristalochimique des zéolithes naturelles et synthétiques. Des paramètres d'ordre à courte distance ont été déduits des mesures de RMN (64) du ^{29}Si et des calculs de Monte-Carlo (52).

Les travaux théoriques sur des zéolithes comportant des cations extra-réseau sont plus rares. Un récent travail de dynamique moléculaire de la zéolithe $\text{Na}_{48}\text{-Y}$ reproduit assez bien le spectre infrarouge, exceptées les bandes vers 800 cm^{-1} (65). Les densités d'états vibrationnels correspondant aux cations sodium dans les sites I et II s'étendent entre 100 et 400 cm^{-1} , avec deux maxima à 100 et 200 cm^{-1} correspondant approximativement aux translations des cations sur les spectres expérimentaux Raman et infrarouge respectivement (58). Un ensemble de bandes Raman vers 100 cm^{-1} correspond à la densité d'états vibrationnels calculée de la fenêtre de la supercage, alors qu' aucune bande n'est observée sur les spectres infrarouge vers 100 cm^{-1} . Les bandes Raman vers 100 cm^{-1} représentent une information directe sur la fluctuation de l'ouverture de la fenêtre de la supercage.

La figure tirée de la référence 65 représente la distribution des diamètres instantanés, calculés pour trois températures qui matérialisent l'observable spectroscopique Raman vers 100 cm^{-1} . Ces modes de basses fréquences sont impliqués dans la propriété la plus caractéristique des zéolithes : leur rôle de tamis moléculaire. En effet , l'ouverture de la fenêtre régule la diffusion des molécules dans le réseau poreux.

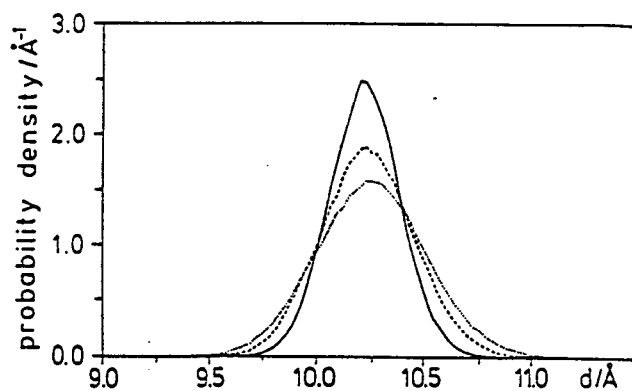


Figure 25 : Distribution des paramètres instantanés (réf 65)

CHAPITRE V

Etude vibrationnelle des nouvelles zéolithes hexagonales

I- SYNTHÈSE :

1- Synthèse des nouvelles zéolithes hexagonales :

a-Intérêt :

Ces dernières années, la consommation de faujasite Y de rapport Si/Al compris entre 10 et 20 dans l'industrie pétrochimique et ses procédés de craquage n'a fait qu'accroître. Or, nous avons vu qu'une telle zéolithe ne pouvait être obtenue qu'après un traitement post-synthèse des produits issus de la voie hydrothermale.

Ce traitement entraînant non seulement un surcoût pour la production mais surtout ayant tendance à altérer la charpente cristalline, la possibilité d'une synthèse directe de zéolithes spécifiques présente un intérêt indéniable.

Pour diminuer le nombre des atomes d'aluminium de la charpente, il faut diminuer le nombre de cations compensateurs de charge. Au cours de la synthèse, ces cations ont un rôle de structurant puisque les cristaux s'organisent autour d'eux. Il faut donc trouver une entité qui puisse remplacer les cations sodium hydratés et permettre une cristallisation des gels aluminosilicates vers des matériaux microporeux. Ce nouveau structurant doit être bien spécifique à la structure désirée. Certains additifs comme l'alkylammonium, les amines, les alcools ou éthers favorisent la cristallisation des hydrogels et parfois augmentent le rapport Si/Al du produit final. Néanmoins, le mécanisme par lequel une espèce organique induit la transformation du gel aluminosilicate en matériau cristallisé n'est pas encore bien connu. En particulier, il n'existe pas de corrélation apparente entre le structurant utilisé et le produit obtenu.

Cependant, le choix d'un structurant pour la synthèse de zéolithes de rapport Si/Al élevé doit répondre à certains critères : stabilité dans les conditions opératoires de pH et de température, compatibilité stérique avec les pores (sphères de 12 Å) et, bien sûr, possibilité d'évacuer facilement le structurant après la synthèse.

Ces critères de choix ont conduit l'équipe de F. Delprato à tenter une synthèse de faujasite avec des éthers-couronne comme structurants.

Deux de ces composés ont donné des résultats particulièrement intéressants puisqu'avec le 15-crown-5, une faujasite cubique de rapport Si/Al de 4 a été obtenue, alors qu'en utilisant le 18-crown-6, une phase pure hexagonale cristallise.

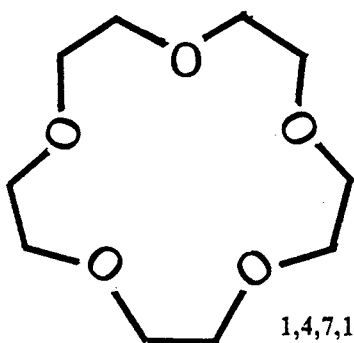
b- Les éther-couronnes :

Cette catégorie d'éthers possède une couronne intérieure constituée d'atomes d'oxygène qui forment une cavité riche en doublets électroniques. Cette cavité est capable de capter certains cations métalliques alcalins.

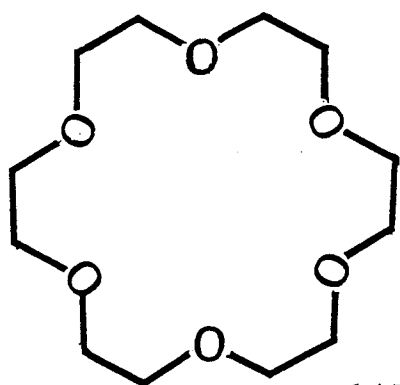
Le 15-crown-5 est le 1,4,7,10,13 pentaoxacyclopentadécane. Complexé avec Na^+ , son diamètre est 9.4Å .

Le 18-crown-6 est le 1,4,7,10,13,16 hexaoxacyclooctadécane. Complexé avec K^+ , son diamètre est 11.2Å .

Ce n'est pas cette différence de taille qui explique la différence de symétrie obtenue pour la zéolithe mais la conformation de l'éther-couronne à l'intérieur des cavités.



1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadécane : 15-crown-5



1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadécane : 18-crown-6

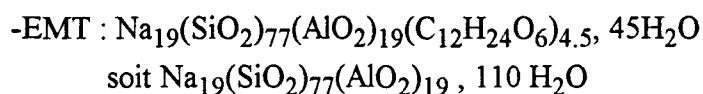
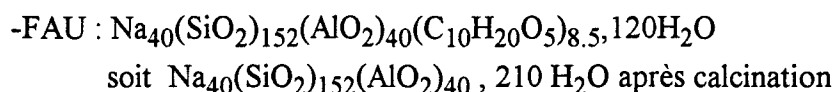
c-Synthèse :

La composition de l'hydrogel de départ est la suivante : 10SiO_2 , Al_2O_3 ; $2.4\text{Na}_2\text{O}$, 1ST, $140\text{H}_2\text{O}$, avec ST= structurant.

La durée de la phase de mûrissement est de 24 heures à 20°C , celle de la phase de cristallisation de 6 jours à 110°C .

Si on procède à cette synthèse avec un mélange des deux structurants, on obtient une zéolithe mixte, constituée de macrodomaines cubiques et hexagonaux.

La faujasite cubique (FAU) et la zéolithe hexagonale (EMT) obtenues sont synthétisées avec les compositions suivantes vérifiées par RMN du ^{29}Si , par RX et par analyse élémentaire :



Avec le 15-crown-5, la phase cubique contient 1 molécule intacte de structurant par supercage. La phase hexagonale obtenue avec le 18-crown-6 contient 1 molécule d'éther-couronne occluse dans chacune des supercages. (13)

II-ETUDE DE L'ACTIVATION DES NOUVELLES ZEOLITHES :

Pour les deux nouvelles zéolithes, nous avons réalisé l'étude complète des spectres infrarouge et Raman en moyennes et basses fréquences.

Nous avons cherché à mettre en évidence les différentes étapes de l'activation : de la zéolithe brute de synthèse, contenant l'éther-couronne, à la zéolithe déshydratée. En effet, à l'issue de la synthèse, le structurant reste piégé dans la zéolithe qui ne sera transformée en solide microporeux qu'après évacuation de l'éther-couronne par calcination.

Les étapes thermiques de cette déshydratation ont été étudiées sous vide, en infrarouge comme en Raman, dans le but de déterminer les caractéristiques vibrationnelles de l'éther-couronne piégé.

Le moyen infrarouge et le Raman donnent des indices sur la conformation du structurant, alors que l'infrarouge lointain et le Raman aident plutôt à la localisation du cation extra-réseau.

1- Spectres des échantillons bruts :

La figure 26 montre les spectres Raman à transformée de Fourier et infrarouge des échantillons issus de la synthèse, contenant donc l'éther-couronne.

Les bandes les plus importantes ont été assignées à l'éther-couronne piégé et peuvent être directement comparées aux spectres de ces mêmes éthers, complexés en solution aqueuse avec Na^+ ou K^+ , ou en phase solide.

La comparaison entre le spectre de l'hydrogel de départ contenant le 15-crown-5, celui de la faujasite cubique issue de la cristallisation de cet hydrogel et celui du complexe Na^+ -15-crown-5 indique que l'éther-couronne adopte une conformation symétrique avec le sodium au dessus du plan défini par la couronne d'oxygène, cas de figure qui se présente à l'état solide.(66)

Sur les spectres présentés, le massif autour de 860 cm^{-1} est caractéristique de la complexation et de la conformation adoptée par le 18-crown-6 dans le gel de départ ou dans la zéolithe NaEMT.

Sur le spectre Raman, on distingue deux bandes à 860 et 834 cm^{-1} et une plus petite à 815 cm^{-1} . La position exacte de ces bandes ainsi que leur intensité relative sont indicatives de la conformation de l'éther-couronne. D'après les spectres de la littérature (67), ces trois bandes s'affinent quand un ion alcalin est introduit dans la couronne et le petit pic à 815 cm^{-1} diminue lorsque que le cycle prend la symétrie D_{3d} .

a) EMT + 18-crown-6

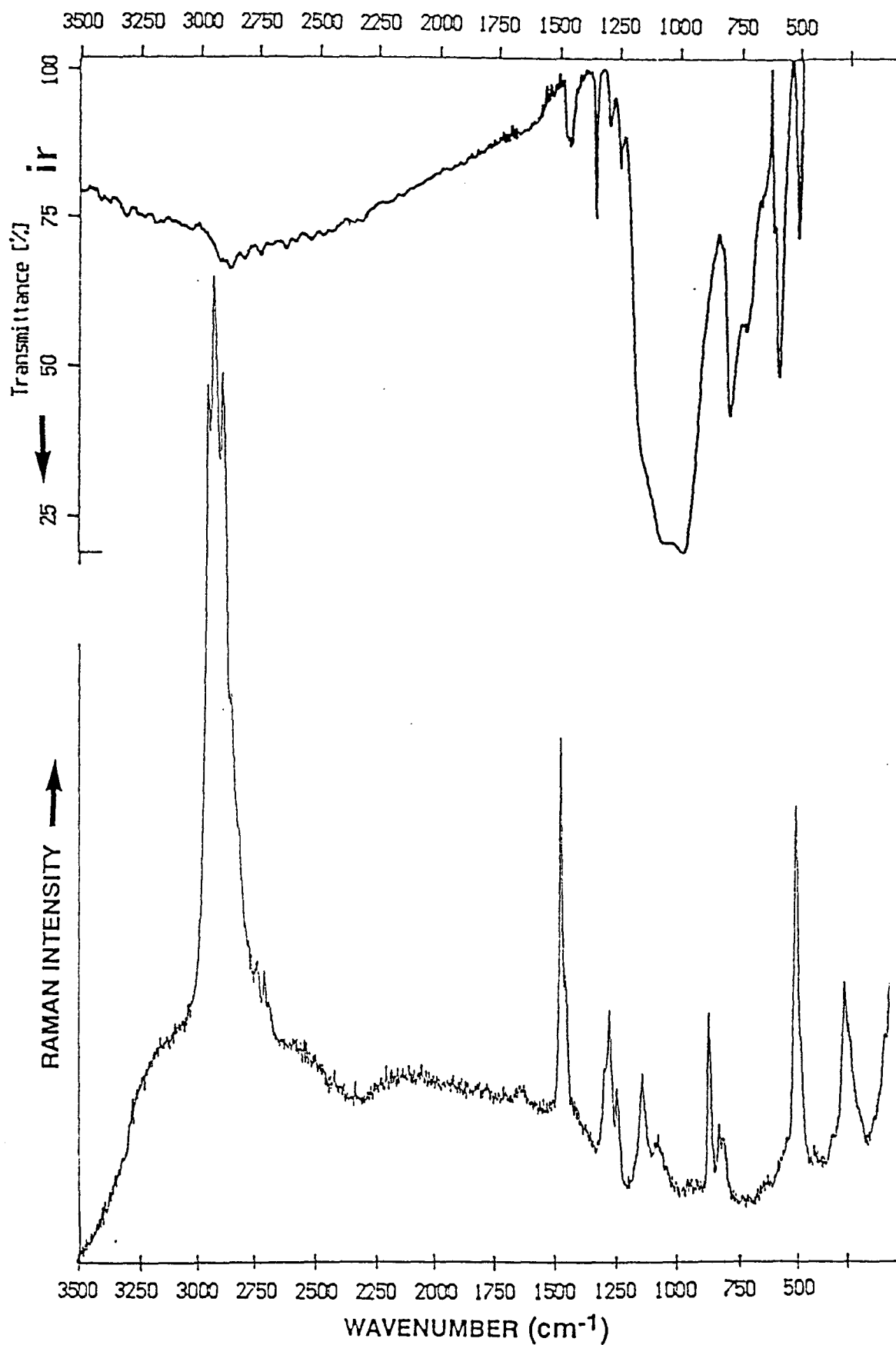


figure 26 : spectres FT-Raman et infrarouge des échantillons bruts
a- EMT + 18-crown-6
b-FAU + 15-cown-5

b) Cubique + 15-crown-5

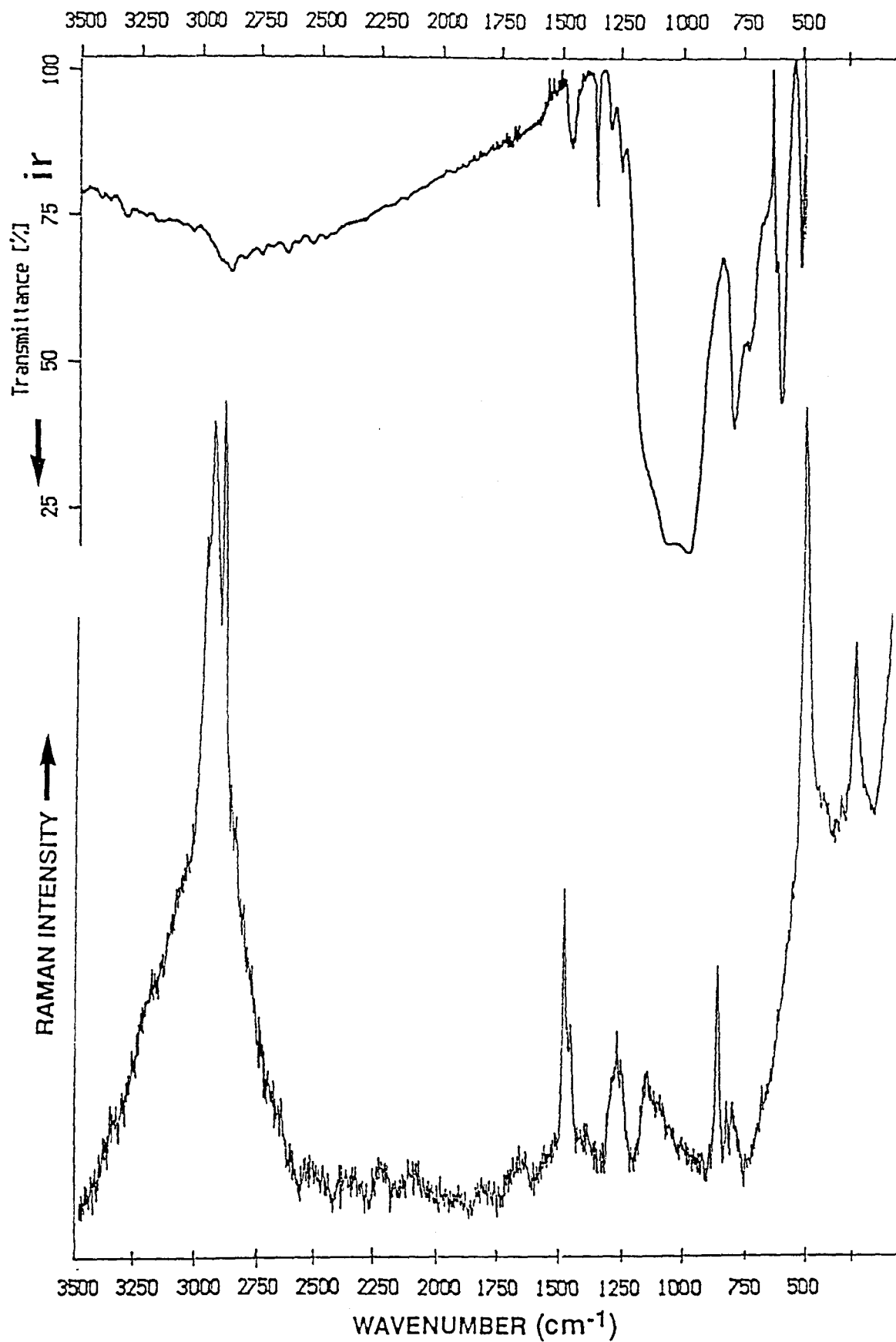


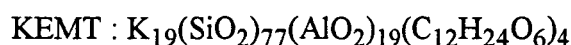
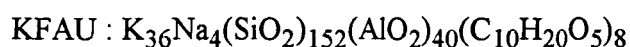
figure 26 : spectres FT-Raman et infrarouge des échantillons bruts
a- EMT + 18-crown-6
b-FAU + 15-cown-5

On peut donc conclure des spectres Raman que le 18-crown-6 se replie autour du cation Na^+ dans le gel de départ tout comme lorsqu'il est piégé dans la zéolithe NaEMT, adoptant une conformation moins symétrique que dans les complexes formés avec un cation de rayon plus important comme K^+ .

2-Configuration du structurant dans la zéolithe :

Afin de lever le doute sur la conformation du structurant à l'intérieur des cavités et donc de comprendre la différence de symétrie entre les zéolithes cubique et hexagonale, nous avons échangé le cation Na^+ de l'échantillon issu de la synthèse par K^+ .

L'analyse élémentaire donne :



La comparaison entre le spectre Raman de l'hydrogel de départ (contenant le 15-crown-5), celui de la faujasite issue de la cristallisation de ce gel et de la zéolithe échangée KFAU ainsi que ceux des complexes de l'éther-couronne avec les cations Na^+ et K^+ en solution aqueuse ou à l'état solide, indique une certaine analogie de conformation entre toutes ces structures (figure 27).

Les bandes Raman importantes à 860, 826 et 801 cm^{-1} sont attribuées aux modes de respiration du cycle 15-crown-5 piégé dans la faujasite.

Celles vers 800 cm^{-1} , au nombre de trois, et le massif à 550 cm^{-1} sont attribués aux modes de respiration et de déformation du cycle 18-crown-6.

A l'état solide et en solution aqueuse, le ligand 18-crown-6 prend une forme asymétrique.

En présence du cation K^+ , le centre de l'hexagone formé par les atomes d'oxygène est occupé, le complexe K^+ 18-crown-6 est en symétrie D_{3d} (68) (figure 28). Dans le spectre Raman de ce complexe en solution aqueuse, deux bandes intenses sont détectées à 860 et 830 cm^{-1} , avec un faible épaulement à 810 cm^{-1} , et un massif à 546 cm^{-1} . Le spectre de l'état solide ne comporte pas d'épaulement à 810 cm^{-1} .(67)

Lorsqu'il est complexé avec le sodium, le cycle de 18-crown-6 adopte une conformation bien différente (69,70), sa symétrie est alors C_1 . En effet, le cation Na^+ est trop petit pour remplir l'espace à l'intérieur de la couronne et l'éther se replie autour du sodium.

Dans l'hydrogel comme dans l'échantillon issu de la synthèse, la conformation et le type de complexation sont analogues à ceux de la solution aqueuse : on retrouve les bandes à 870, 829, 802 et 550 cm^{-1} .

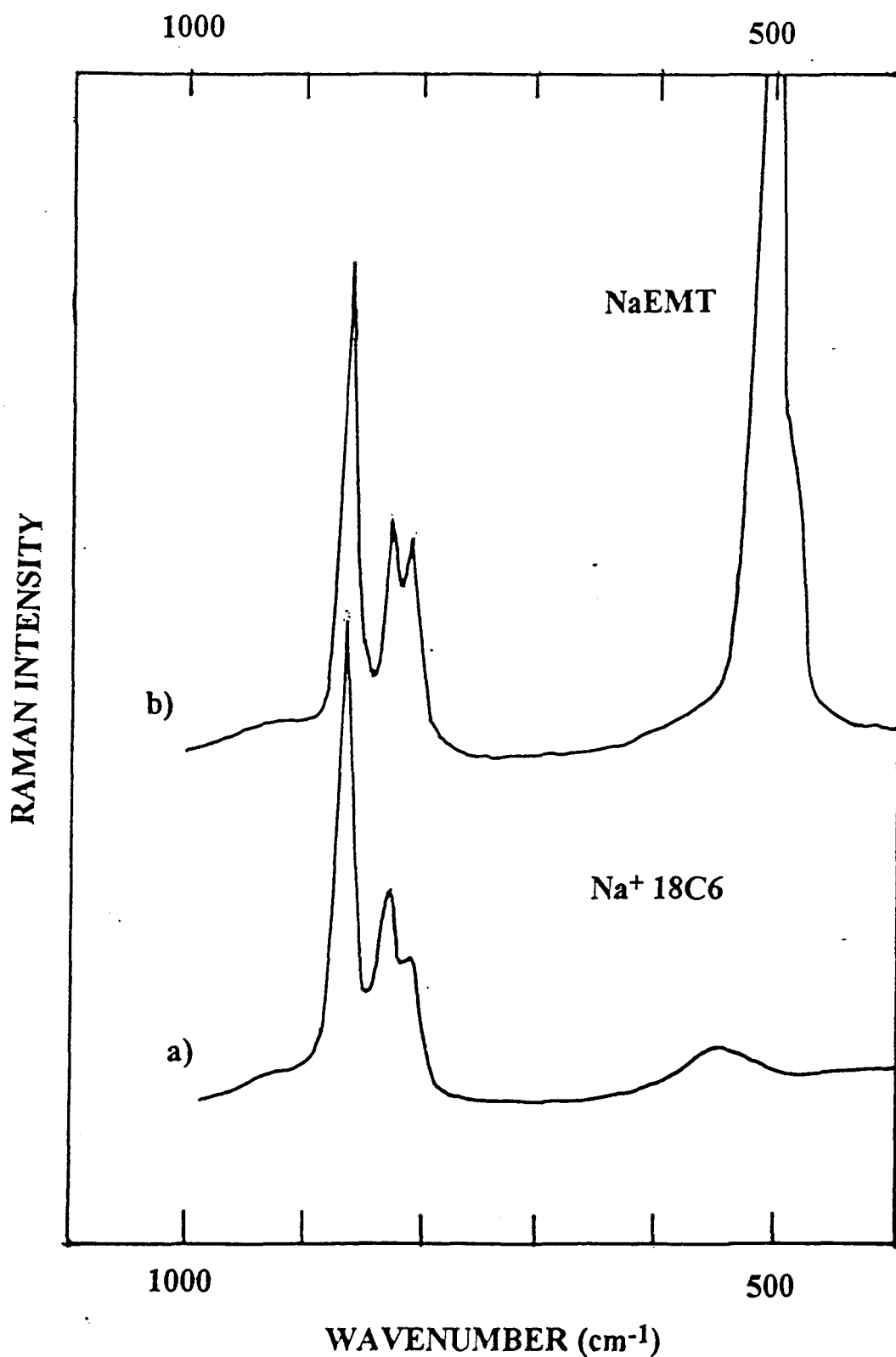


figure 27 : spectres FT-Raman de a)Na⁺18-crown-6 en solution aqueuse,
 b)18-crown-6 piégé dans NaEMT,
 c)K⁺18-crown-6 en solution aqueuse, d)18-crown-6 piégé dans KEMT

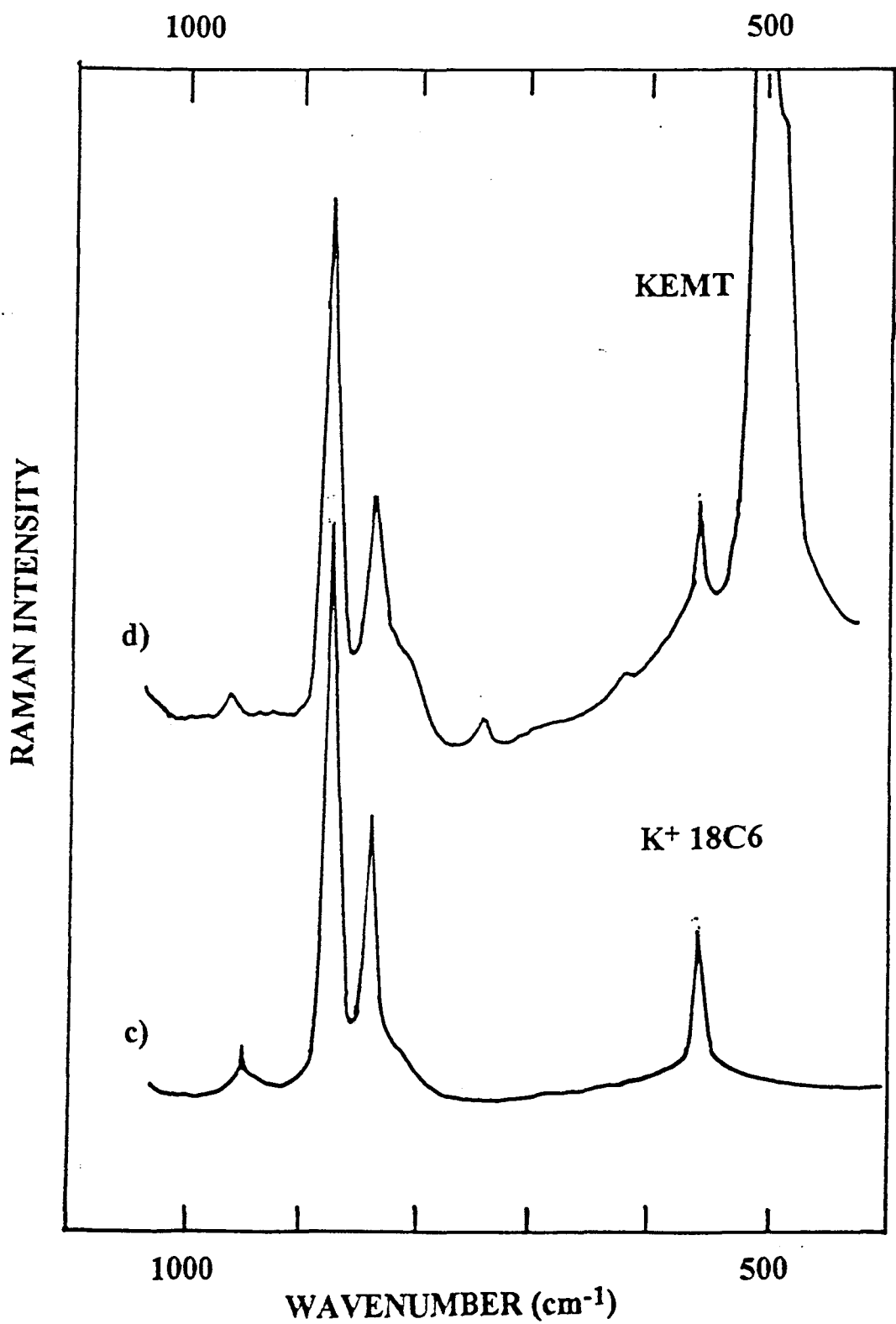


figure 27 : spectres FT-Raman de a)Na⁺18-crown-6 en solution aqueuse,
 b)18-crown-6 piégé dans NaEMT,
 c)K⁺18-crown-6 en solution aqueuse, d)18-crown-6 piégé dans KEMT

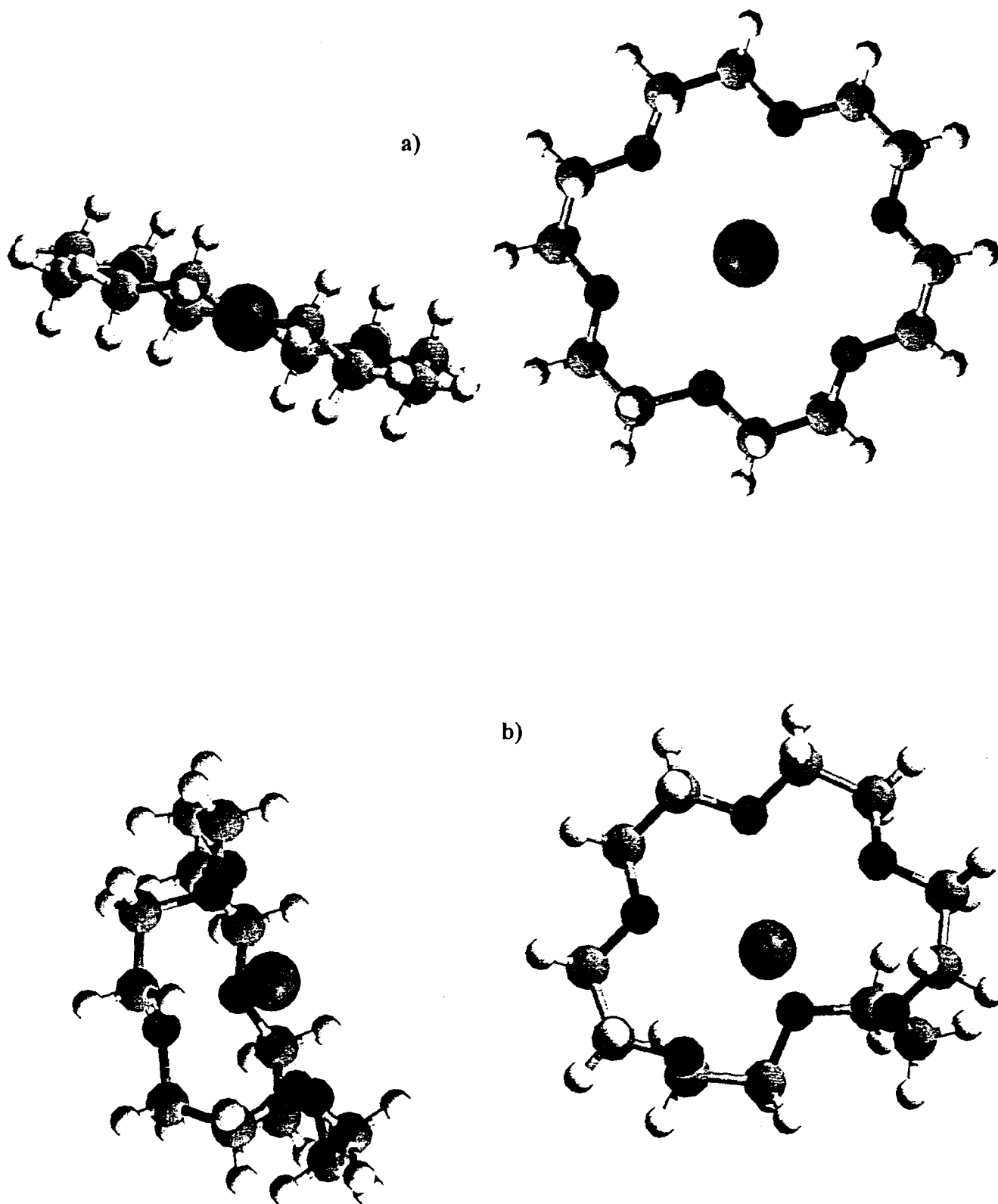


figure 28 : représentation a) du 18-crown-6 complexé avec K^+
b) du 18-crown-6 complexé avec $N a^+$

Le spectre Raman de l'échantillon de KEMT, dont les bandes caractéristiques sont présentes à 867, 829, 810 et 547 cm^{-1} révèle une similitude avec le complexe en solution aqueuse, mais pas avec celui du solide massique. Dans celui-ci, la symétrie moléculaire est strictement D_{3d} . Pour s'adapter au volume libre des cavités, le macrocycle se distord. Ce fait est confirmé par la modélisation moléculaire puisqu'avec une structure plan, le K18-C-6 ne peut être introduit dans la grande cavité.

On peut donc dire que la conformation de l'éther couronne 18-crown-6 dépend principalement de la complexation avec Na^+ puisque la taille de la grande cavité comme de la plus petite est suffisamment importante pour permettre la conformation plane du structurant.(figure 29)

Les spectres de la faujasite et de l'EMT présentent certaines analogies.

De plus, ces spectres sont pratiquement identiques aux spectres infrarouge et Raman des zéolithes NaY désaluminées. Ces similitudes des spectres dans les basses fréquences indiquent que la géométrie du site, le taux d'occupation et le comportement dynamique des cations sont proches dans les zéolithes Y, FAU et EMT. Cependant, des différences notables sont à signaler dans les intensités relatives des bandes infrarouge et Raman de moyennes et de basses fréquences.

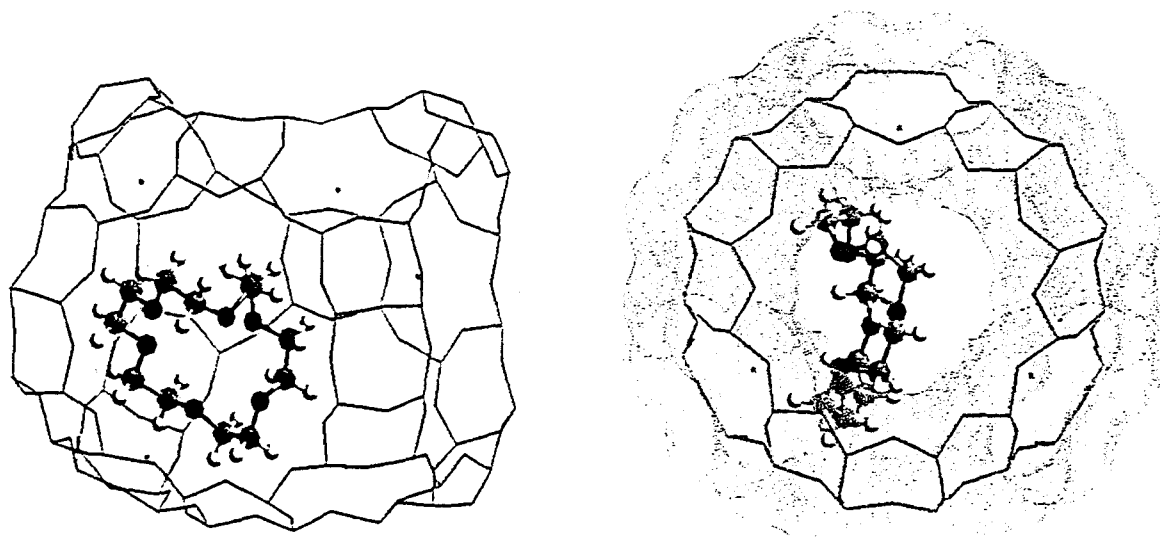


figure 29 : représentation de l'éther-couronne 18-crown-6 piégé dans la zéolithe EMT

3-Suivi de l'activation :

Nous avons suivi *in situ* les étapes de l'activation des échantillons bruts vers le solide microporeux. (figure 30)

La déshydratation sous vide et la calcination sous oxygène des zéolithes NaFAU et NaEMT ont été suivies par les spectrométries infrarouge *in situ* et Raman dans les moyennes et les basses fréquences.

La calcination a lieu de 293K à 723K . L'incrément de température est de 50° par demi-heure.

Avec l'augmentation de la température sous vide, les bandes attribuées à l'éther-couronne et à la charpente se modifient peu. Le spectre infrarouge lointain de l'échantillon totalement déshydraté ne révèle qu'un large massif vers 150 cm^{-1} , dû aux modes de translation des cations.

A 550K, l'oxygène est admis dans la cellule et l'intensité des bandes de l'éther-couronne diminue progressivement, alors que simultanément, on voit apparaître une large bande vers 1730 cm^{-1} , attribuée aux modes d'élongation de la double liaison C=C contenue dans les produits de décomposition du structurant.

Lorsque la température est portée à 723K, sous oxygène pur, et que les émanations sont évacuées, toutes les bandes du composé organique ont disparu et on retrouve le spectre des zéolithes NaFAU et NaEMT sans réelles perturbations.(figures 31 et 32)

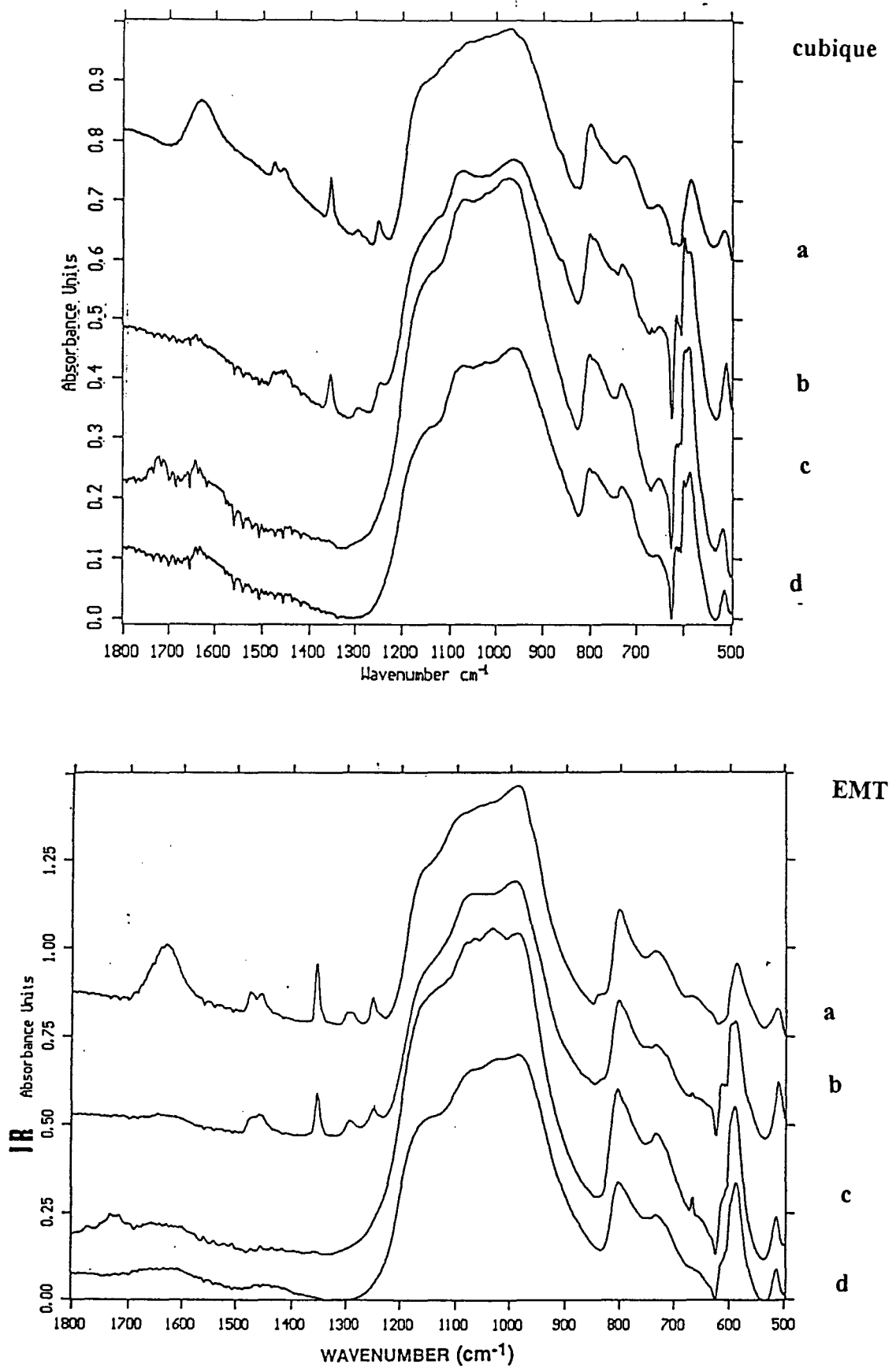


figure 30 : spectres IR des zéolithes cubique et EMT a)hydratées, b)déshydratées, c)sous oxygène, d) après calcination

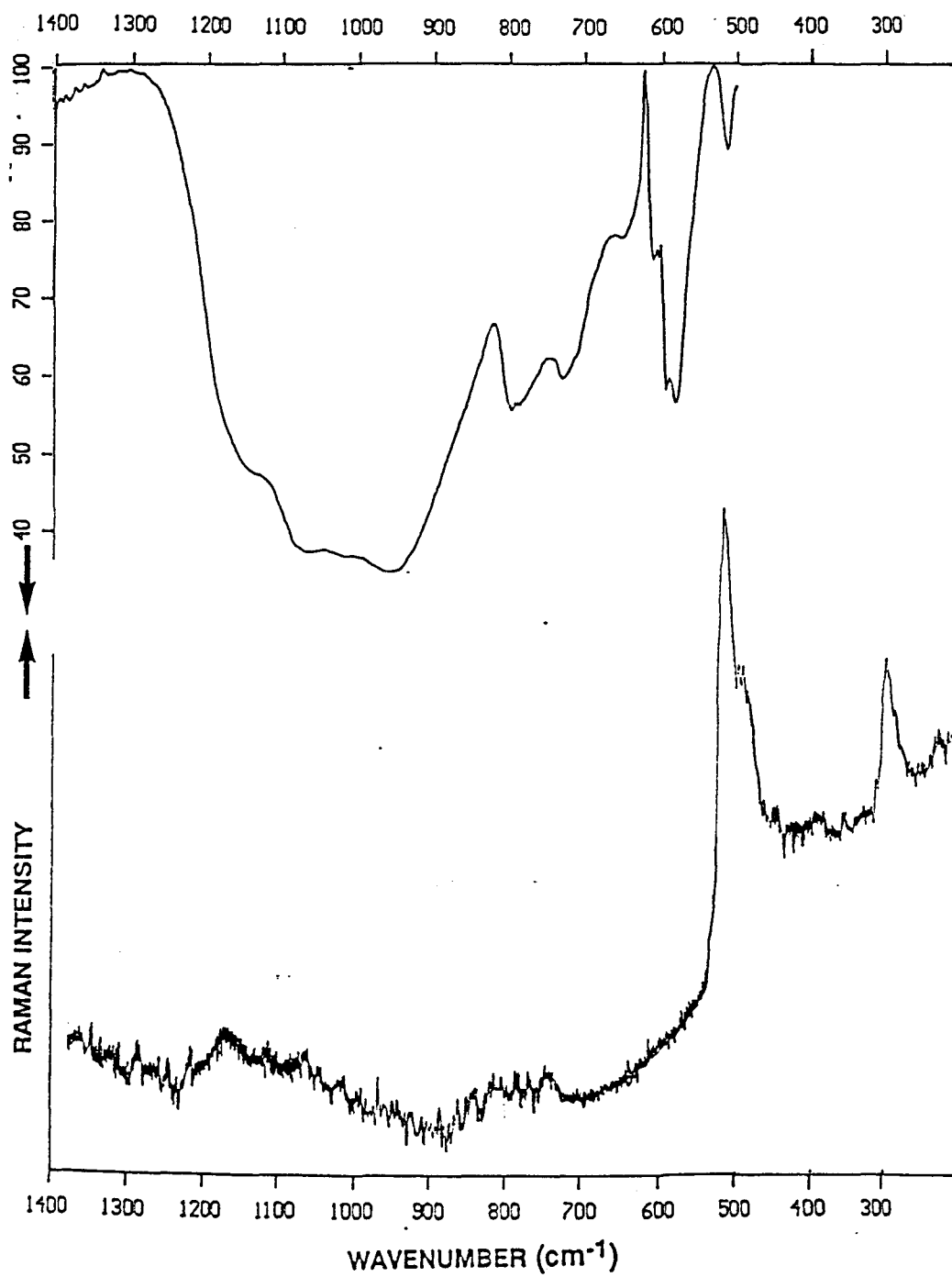


figure 31 : spectres IR et Raman de NaFAU calcinée

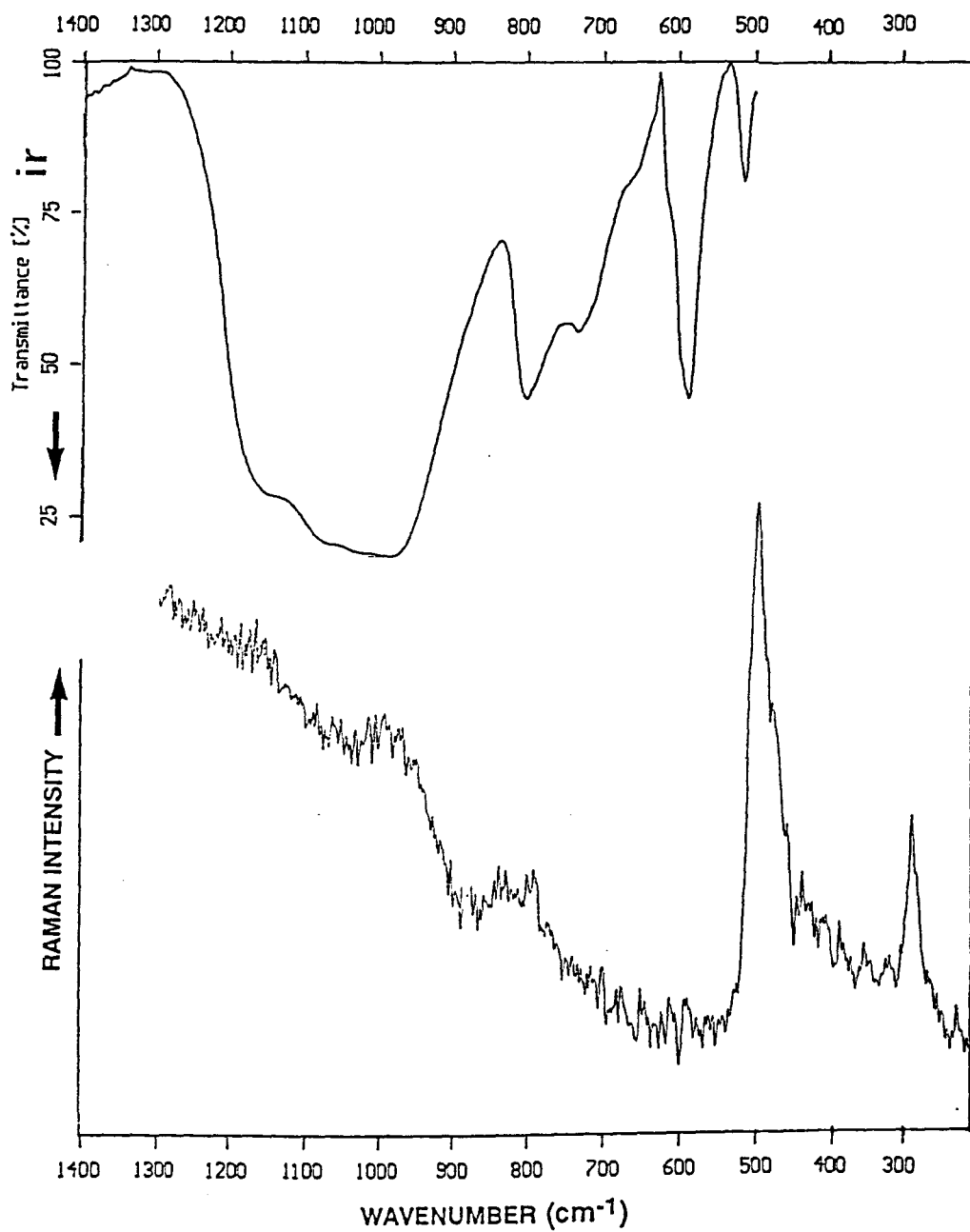


figure 32 : spectres IR et Raman de NaEMT calcinée

Les bandes des cations, quant à elles, sont bien structurées dans les basses fréquences. La figure 33 montre les spectres en infrarouge lointain que nous avons enregistrés pour les zéolithes cubique et hexagonale, à l'aide d'un bolomètre, beaucoup plus performant dans les basses fréquences que le détecteur classique.

Les solides ont ensuite été réhydratés sous atmosphère ambiante puis déshydratés à nouveau, pour recréer les conditions d'utilisation et permettre aux cations de se réorganiser.

Aucun changement n'est observé en hautes fréquences, alors qu'en basses fréquences quelques petits déplacements sont visibles.

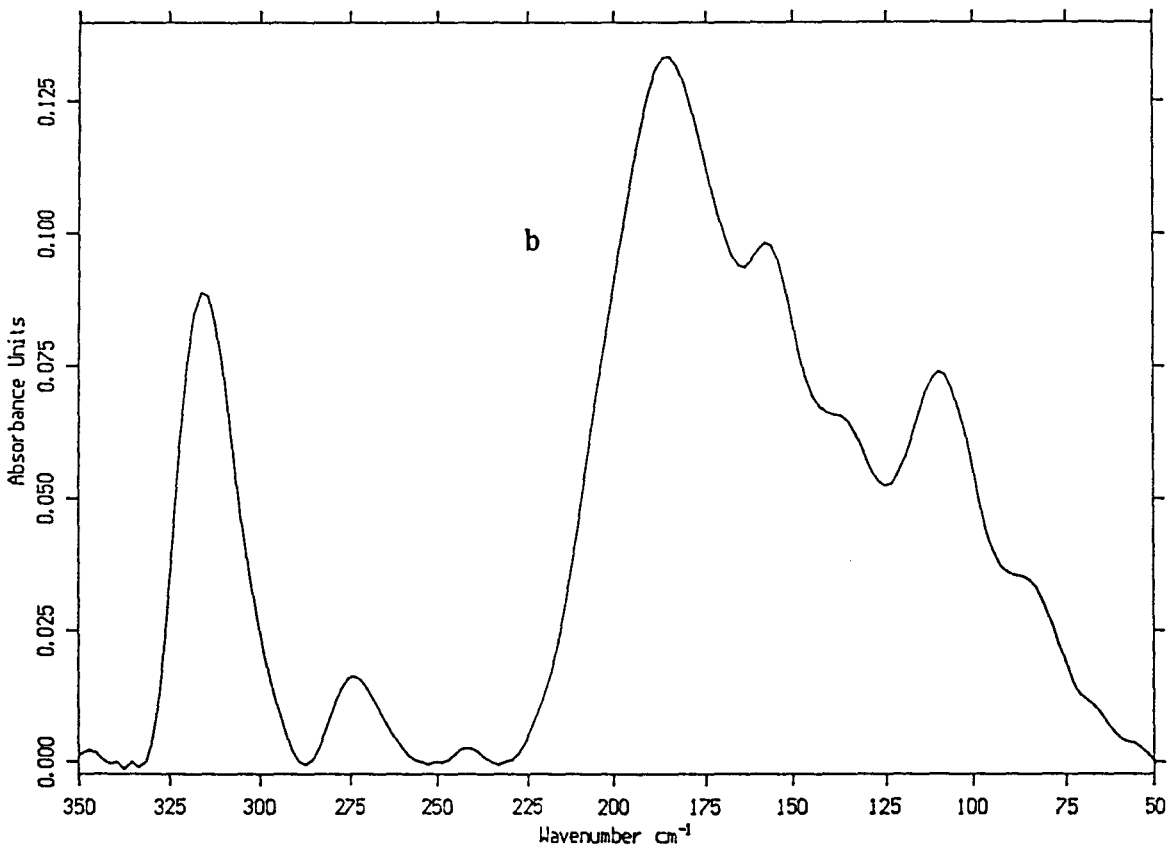
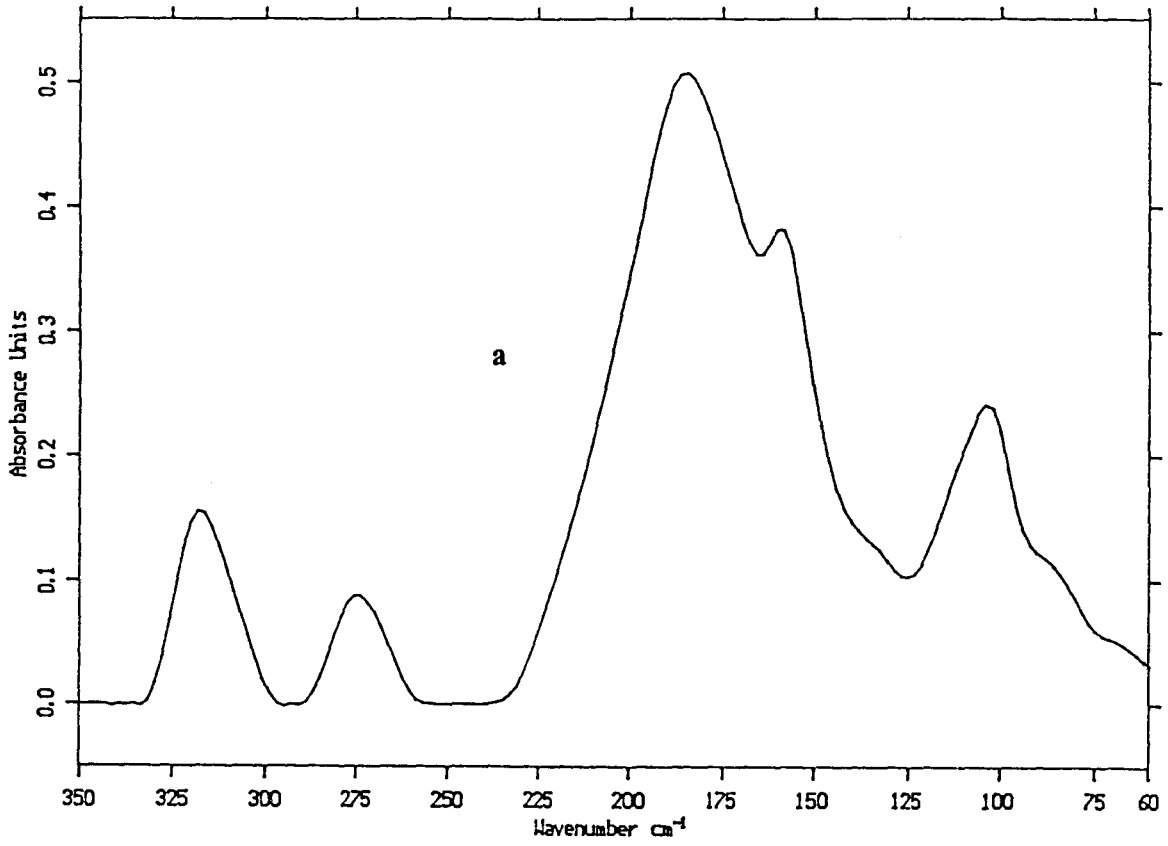


figure 33 : spectres IR lointain des zéolithes a)NaFAU et b)NaEMT, enregistrés à l'aide du bolomètre

III- STRUCTURE CRISTALLINE ET MODES DE VIBRATION :

1-Structure cristalline :

La maille de la zéolithe hexagonale EMT appartient au groupe $P63/mmc = D^4_{6h}$.(72)

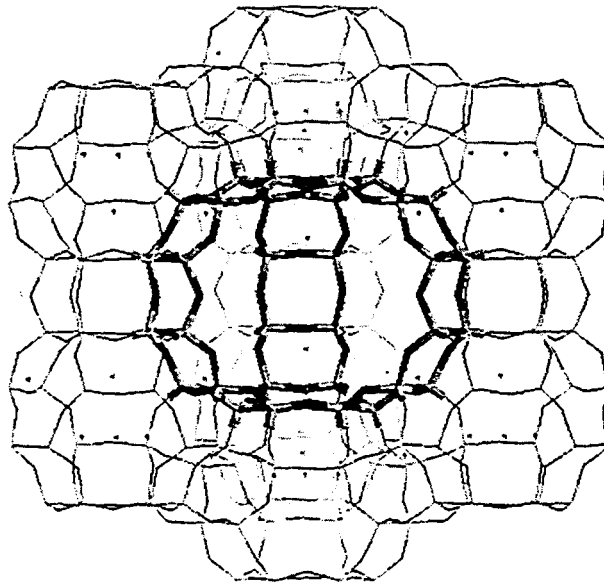


figure 34 : représentation de la zéolithe EMT

2-Sites des cations :

La zéolithe EMT contient 2 supercages de types différents, générées par un arrangement des cages sodalites et des prismes hexagonaux qui diffère de celui des faujasites. En fait, les prismes hexagonaux peuvent être de 2 types dans la structure, suivant qu'ils sont liés à l'une ou l'autre des supercages. Ainsi, sont créées 2 sous-catégories de sites pour les cations (71) :

- Sites Ia et Ib : au centre des prismes hexagonaux
- Sites I'a et I'b : dans la cage sodalite, à l'opposé de la fenêtre du prisme hexagonal
- Sites IIa et IIb : dans les supercages, le site IIa fait face aux supercanaux et le site IIb fait face aux supercages.

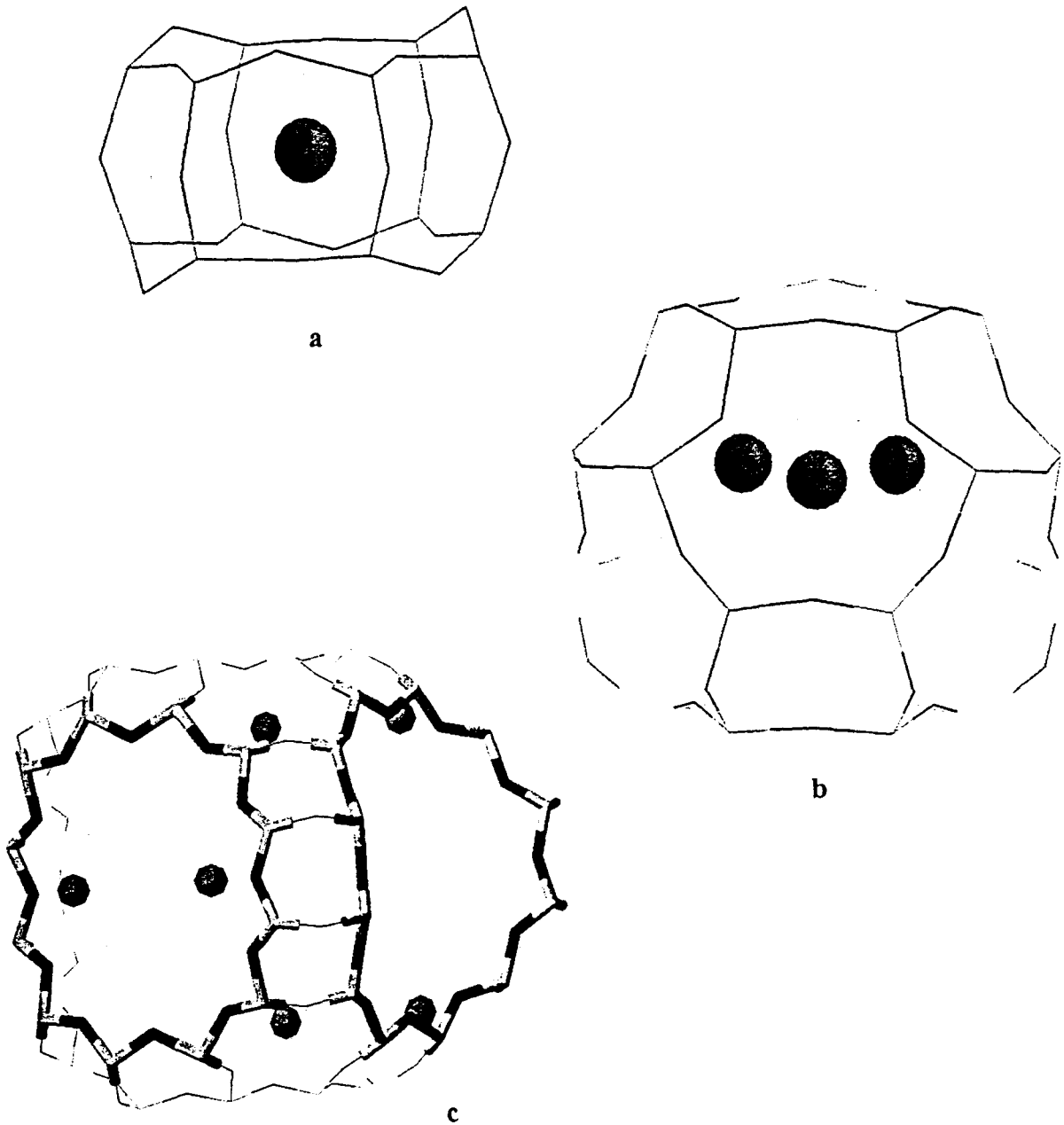


figure 35 : sites des cations dans la zéolithe EMT

- a)site I
- b)site I'
- c)site II

Comme dans le cas des faujasites, ces sites sont occupés à différents taux :

Site	Ia	Ib	I'a	I'b	IIa	IIb
multiplicité	6	2	12	4	12	4
symétrie	2/m	6m2	m	3m	m	3m
taux d'occupation	0.24	0	0.37	1.15	0.5	0.72

tableau 8 : occupation des sites cationiques

3-Modes de vibrations :

a-Vibrations du réseau :

Le dénombrement des modes de vibrations du réseau donne les résultats suivants :

$$\begin{aligned} \text{-modes de vibrations : } & 39A_{1g}+37A_{2g}+33B_{1g}+35B_{2g}+68E_{1g}+76E_{2g} \\ & +31A_{1u}+33A_{2u}+41B_{1u}+39B_{2u}+80E_{1u}+64E_{2u} \end{aligned}$$

$$\text{-modes actifs en Raman : } 39A_{1g}+68E_{1g}+76E_{2g}$$

$$\text{-modes actifs en infrarouge : } 33A_{2u}+80E_{1u}$$

b-Vibrations des cations :

En ne tenant pas compte des taux d'occupation des sites cationiques, on dénombre les vibrations des cations :

-Sites IIa et I'a (multiplicité=12, symétrie Cs) :

$$2A_{1g}+2A_{2g}+B_{1g}+B_{2g}+2E_{1g}+4E_{2g}+A_{1u}+A_{2u}+2B_{1u}+2B_{2u}+4E_{1u}+2E_{2u}$$

-Site Ia (multiplicité=6, symétrie C_{2h}) : A_{1u}+A_{2u}+2B_{1u}+2B_{2u}+4E_{1u}+2E_{2u}

-Sites IIb et I'b (multiplicité=4, symétrie C_{3v}) : A_{1g}+B_{2g}+E_{1g}+E_{2g}+A_{2u}+B_{1u}+E_{1u}+E_{2u}

-Site Ib (multiplicité=2, symétrie D_{3h}) : B_{2g}+E_{2g}+A_{2u}+E_{1u}

IV-ETUDE DES ZEOLITHES EMT ECHANGEES ET DESHYDRATEES :

Nous avons réalisé l'échange du cation de la zéolithe NaEMT par Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ et NH_4^+ et enregistré les spectres infrarouge et Raman de ces échantillons entre 20 et 3800 cm^{-1} .

1-Spectres infrarouge et Raman en fonction de la nature du cation :

La figure 36 montre les spectres infrarouge que nous avons obtenus.

Autour de 200 cm^{-1} , on trouve des bandes assez peu affectées par l'échange, elles sont donc attribuées au réseau.

Les bandes plus larges dont la fréquence diminue avec l'augmentation de la masse du cation sont attribuées aux modes des cations. Les modes de translations de ceux-ci se situent vers 182 et 155 cm^{-1} , avec des absorptions plus faibles vers 110 et 80 cm^{-1} pour NaEMT.

Les spectres de moyen-infrarouge dans la région des modes d'élongation asymétrique et symétrique de T-O révèlent un grand nombre de bandes intenses dont aucune n'est réellement influencée par la nature du cation.

Des déplacements sensibles sont observés vers 600 cm^{-1} , ils indiquent une interaction entre les vibrations du réseau et des cations.

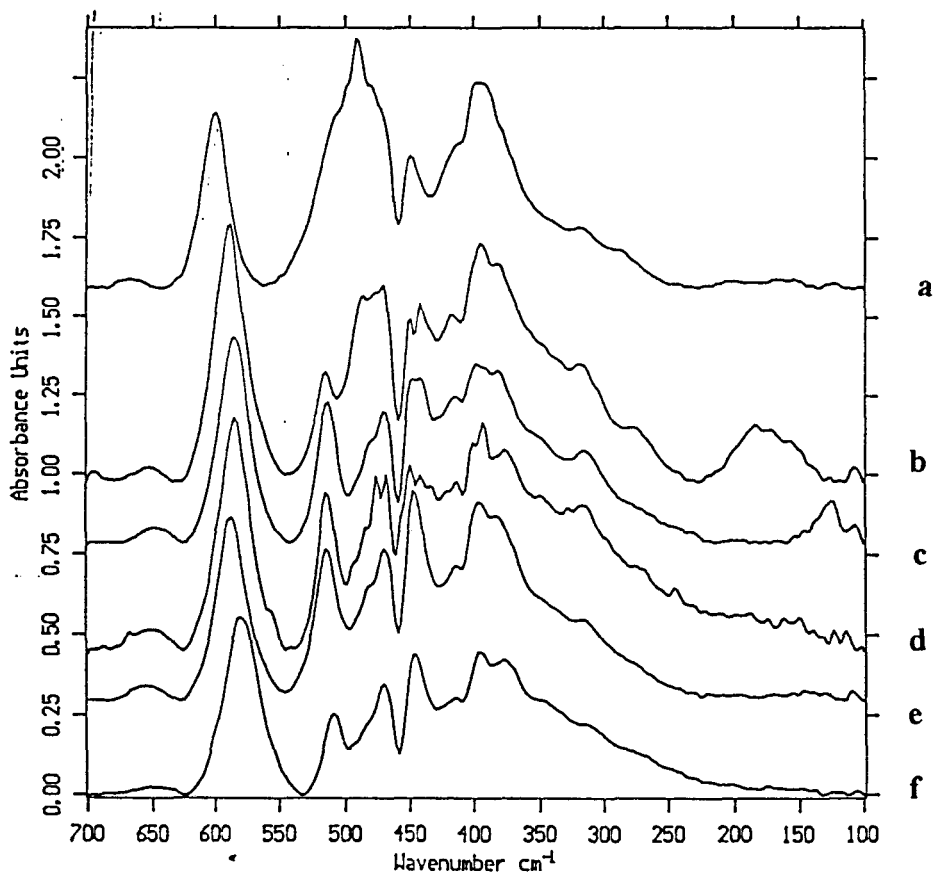
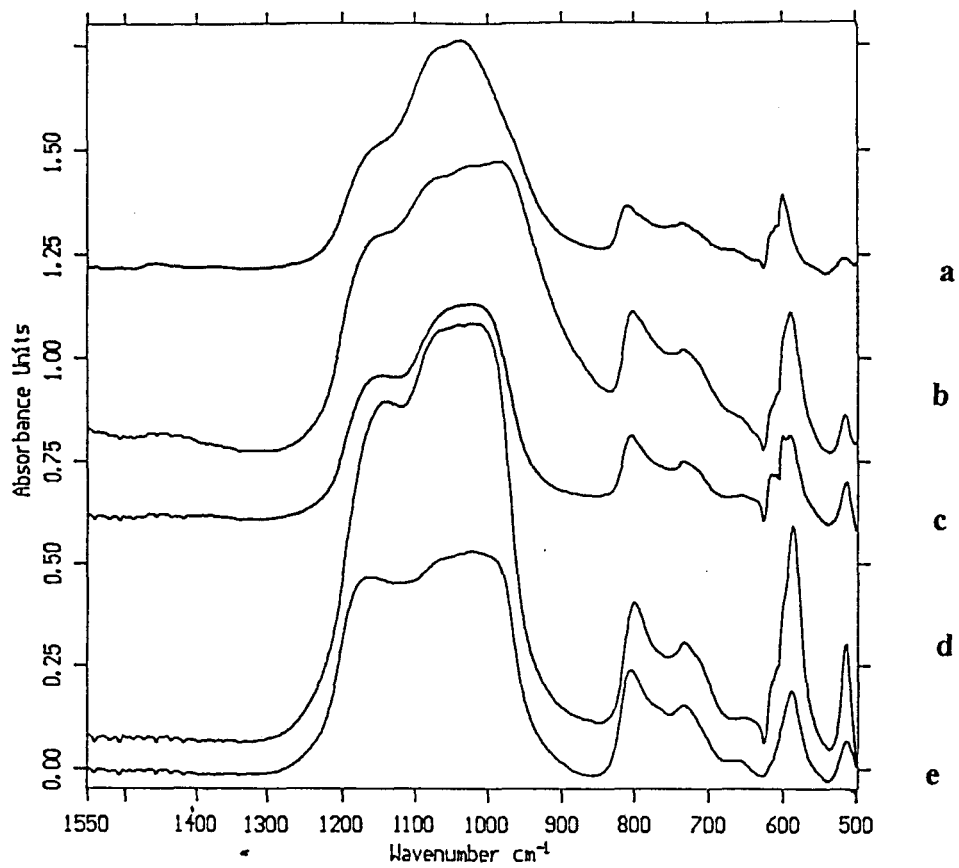


figure 36 : spectres IR des zéolithes EMT échangées et déshydratées enregistrés avec les différentes séparatrices du spectromètre
 a) LiEMT, b) NaEMT, c) KEMT, d) RbEMT, e) CsEMT, f) TIEMT

Des spectres Raman de la figure 37, on peut dire que l'échange du cation produit des changements importants dans la position et l'intensité des bandes vers 500 et 300 cm^{-1} . Ces bandes, tout comme dans la zéolithe Y, sont attribuées au réseau (δ (T-O-T) et δ (O-T-O)).

Les bandes en basses fréquences (figure 38), qui sont les plus sensibles à la nature du cation, sont attribuées aux modes de translation des cations extra-réseau, en infrarouge comme en Raman.

Aucune bande n'est présente dans la région active en infrarouge, correspondant aux modes des cations.

Comme dans la zéolithe faujasite Y, les mouvements du réseau et des cations entre eux sont dépendants les uns des autres. Aucune attribution des bandes des cations en termes de site n'est possible. Les mouvements sont collectifs et le plus intéressant d'entre eux est celui de fluctuation de la fenêtre des supercages, visible en diffusion Raman vers 100 cm^{-1} .

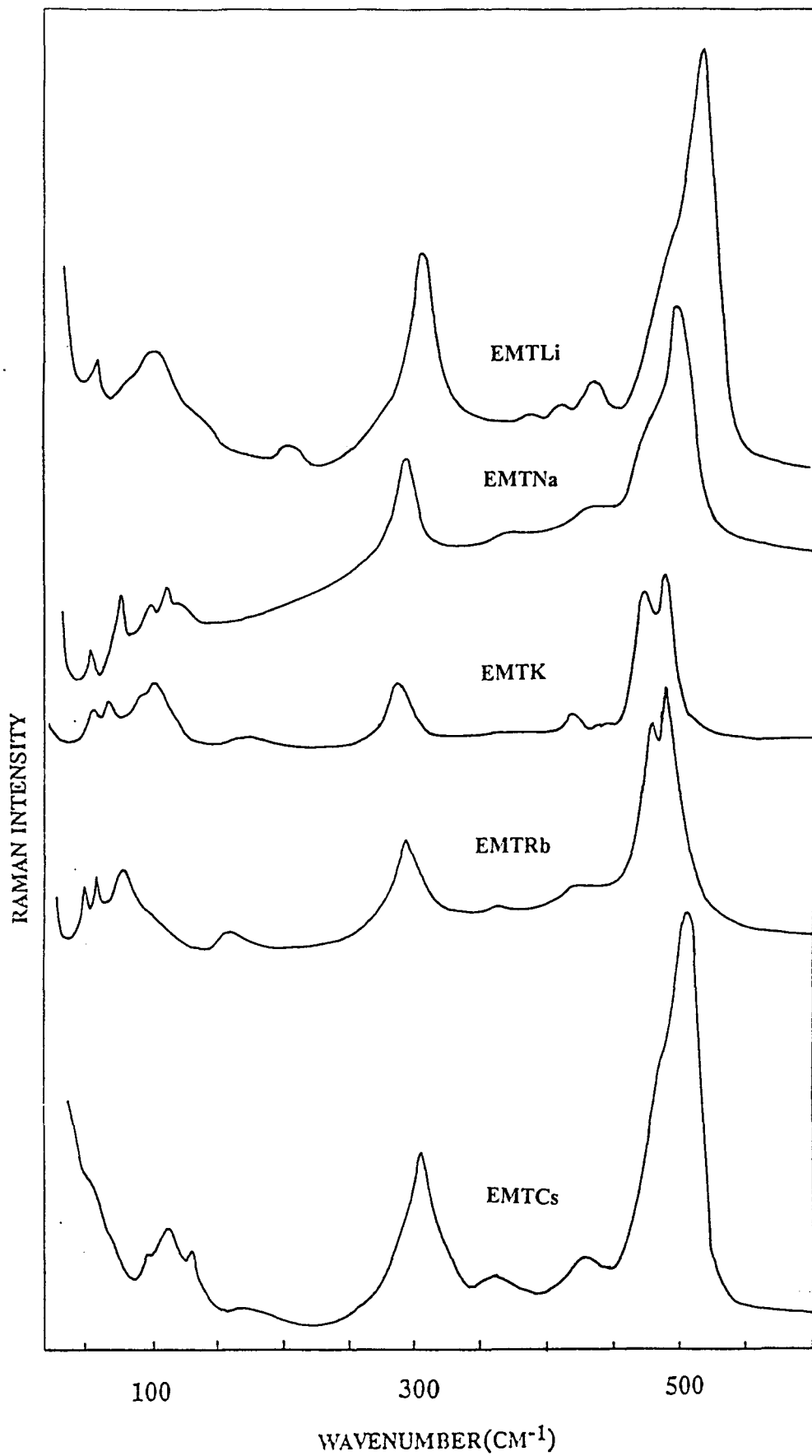


figure 37 : spectres Raman de la zéolithe EMT échangée et déshydratée

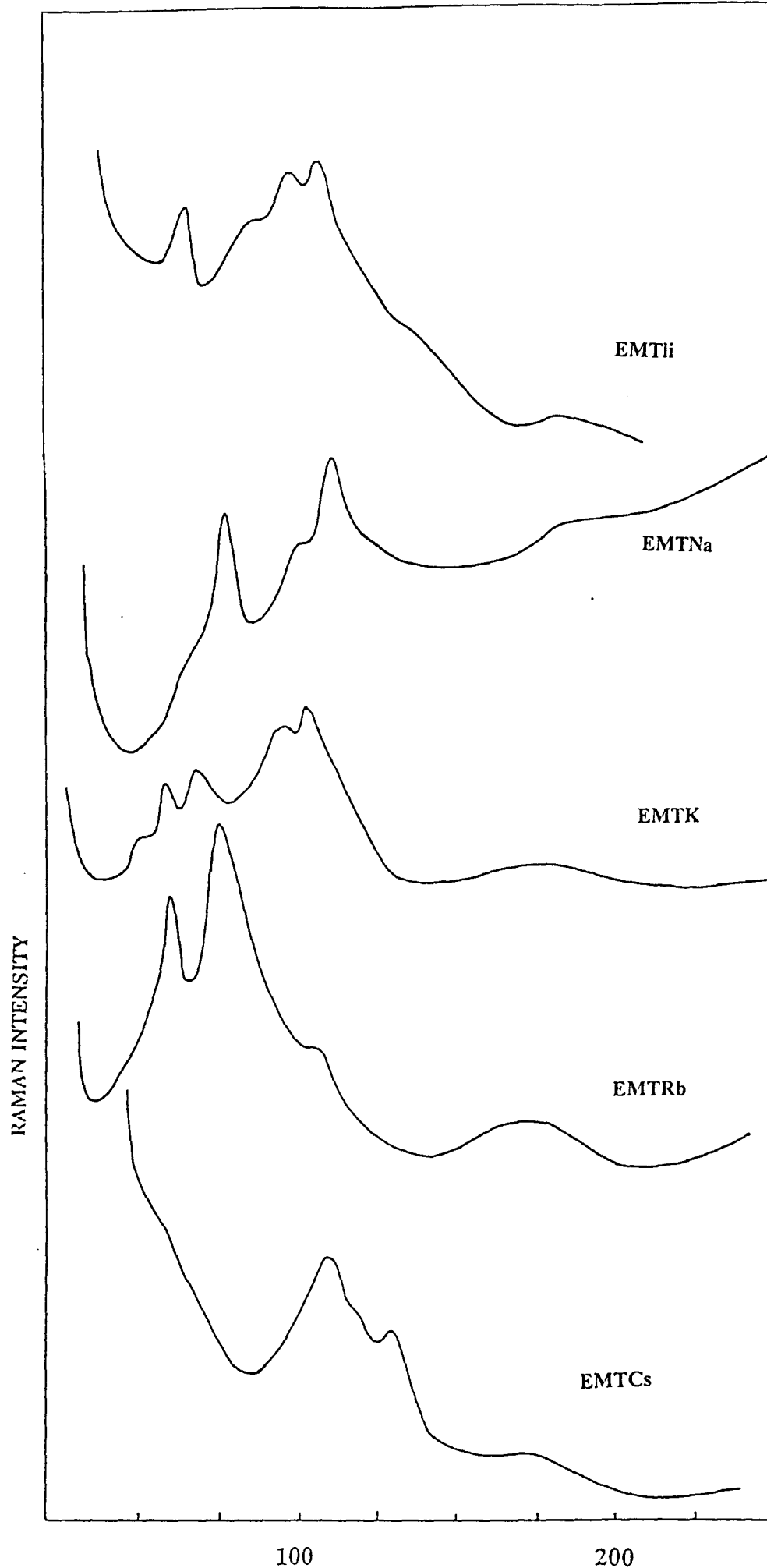


figure 38 : spectres Raman basses fréquences de la zéolithe EMT échangée et déshydratée

2-Etude de la décomposition thermique de NH_4EMT :

Nous avons suivi par infrarouge in situ, la décomposition thermique de l'échantillon de NH_4EMT , qui conduit à l'obtention de la forme acide de la zéolithe : HEMT.

Sur la figure 39, on constate que la disparition de l'eau a lieu en premier. Ensuite, la bande correspondant à NH_4^+ diminue alors que simultanément apparaissent les bandes des hydroxyles dans les hautes fréquences. Il y a alors dégagement d'ammoniac.

Enfin, lorsqu'on poursuit la déshydratation, on obtient le spectre de HEMT.

Au cours de ce traitement, les bandes du réseau de la zéolithes n'ont pas été modifiées. On pourra donc utiliser ce procédé pour obtenir la zéolithe HEMT sans craindre une quelconque altération de la charpente, tout au plus une perte d'aluminium qui pourra se retrouver sous forme d'impuretés extra-réseau.

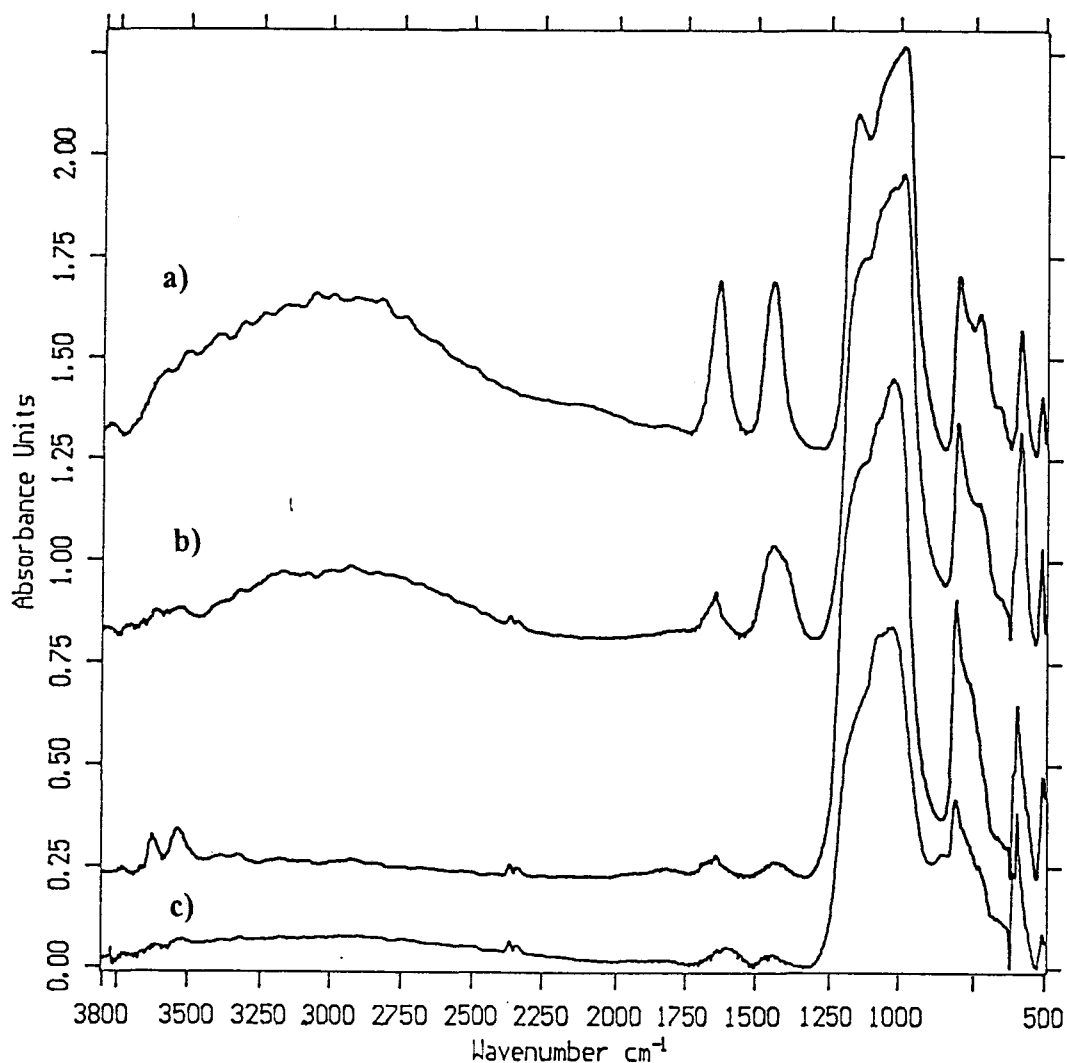


figure 39 : spectres IR de a) NH_4 hydratée, b) NH_4 déshydratée, c) HEMT

Chapitre VI

Les métaux hexacarbonyles du groupe VIB : molécules sondes du volume poreux des zéolithes de type faujasite

La dernière partie de ce mémoire concerne l'étude de l'adsorption de métaux carbonyles du groupe VIB, $M(\text{CO})_6$, avec $M=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$, dans les zéolithes échangées Y et EMT. Le but de cette étude est de localiser les sites d'adsorption de composés dont les spectres de vibrations à l'état libre sont bien connus.

Les métaux carbonyles piégés dans le réseau de pores et de cavités d'une zéolithe peuvent être les précurseurs de réactions catalytiques et de purification de gaz. Les métaux carbonyles volatiles sont, à présent, couramment utilisés pour la fabrication de nanostructures de semiconducteurs par photoépitaxie, par le procédé MOCVD (76). Ce n'est que ces dernières années qu'ils ont été introduits dans des zéolithes à larges pores (77), dans le but de synthétiser des superstructures ayant des applications éventuelles dans l'électronique quantique et l'optique non linéaire (78).

La modélisation des sites d'adsorption de $M(\text{CO})_6$ ($M=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) dans le réseau des zéolithes FAU et EMT fournit une alternative à l'absence de données structurales dans ce domaine. Les spectroscopies infrarouge et Raman apportent, quant à elles, des informations expérimentales sur les interactions complexe-zéolithe et complexe-complexe. L'adsorption des métaux carbonyles $M(\text{CO})_6$ a été étudiée pour les zéolithes FAU et EMT en fonction de la nature du cation extra-réseau ($M'=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) et du taux d'adsorption.

I- PROPRIETES VIBRATIONNELLES DE LA MOLECULE DE $M(CO)_6$ ISOLEE :

1- Structure cristalline et propriétés physiques :

Isolée, la molécule de $M(CO)_6$ appartient au groupe de symétrie O_h . (Figure 40)

Les longueurs des liaisons ont été déterminées par diffraction des RX (79,80). Le diamètre d'une telle molécule est d'environ 0.8nm, ce qui autorise sa diffusion à travers les fenêtres et les supercavités des zéolithes de type faujasite, mais ne lui permet pas d'accéder aux cavités sodalites et prismatiques.

Nous avons choisi de centrer notre étude sur l'hexacarbonyle de molybdène, représentatif des composés carbonyles du groupe VIB.

Les charges partielles portées par les atomes sont donnés d'après les calculs de la référence 81. Elles sont égales à : +0.06 pour le molybdène, +0.20 pour le carbone et -0.21 pour l'oxygène.

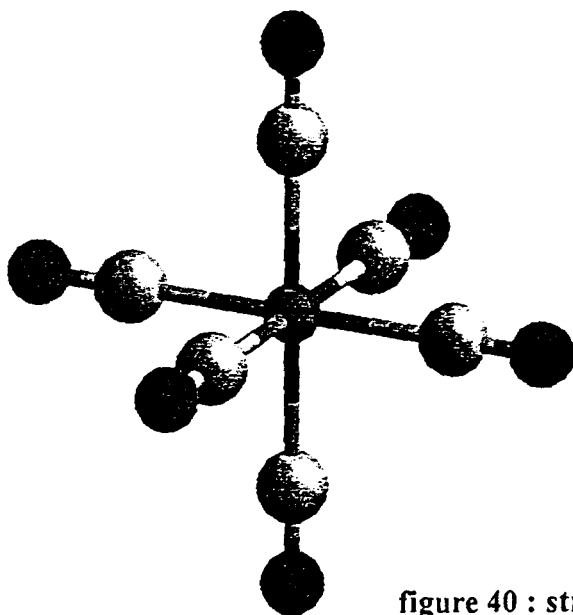


figure 40 : structure de la molécule de $Mo(CO)_6$

Les métaux carbonyles cristallisent dans le système orthorhombique à raison de 4 molécules par maille et appartiennent au groupe spatial $Pnma$. Ils se présentent sous forme d'une poudre blanche, dont la tension de vapeur à température ambiante leur permet de se sublimer facilement. (0.13 Torr à 25°C pour Mo)

2- Vibrations de $M(CO)_6$ libre :

Les modes normaux de vibrations de la molécule $M(CO)_6$ sont : $2A_{1g}+2E_g+F_{1g}+4F_{1u}+2F_{2g}+2F_{2u}$ dont seules $4F_{1u}$ sont actives en infrarouge et $2A_{1g}+2E_g+2F_{2g}$ en diffusion Raman.

Les spectres infrarouge et Raman des composés $M(CO)_6$ sont bien connus, tant en phase gazeuse qu'en solution.(82-86) Les fréquences de leurs vibrations ont toutes été attribuées, le tableau 9 rassemble ces résultats :

symétrie	nombre d'onde	nombre d'onde	vibrations	activité optique
	en cm^{-1}	en cm^{-1}		
	$Mo(CO)_6$ gaz	$Mo(CO)_6$ en solution dans CCl_4		
A_{1g} :v1	2120.7	2116.7	$\nu(CO)$	Raman
v2	391.2	402.2	$\nu(MoC)$	Raman
E_g :v3	2024.8	2018.8	$\nu(CO)$	Raman
v4	381	392	$\nu(MoC)$	Raman
F_{1g} :v5	341.6		$\delta(MoCO)$	inactif
F_{1u} :v6	2003	1986.1	$\nu(CO)$	infrarouge
v7	595.6	592.8	$\delta(MoCO)$	infrarouge
v8	367.2	367.0	$\nu(MoC)$	infrarouge
v9	81.6	91	$\delta(CMoC)$	infrarouge
F_{2g} :v10	477.4		$\delta(MoCO)$	Raman
v11	79.2	91	$\delta(CMoC)$	Raman
F_{2u} :v12	507.2		$\delta(MoCO)$	inactif
v13	60		$\delta(CMoC)$	inactif

tableau 9 : attribution des modes de vibrations de $Mo(CO)_6$

La figure suivante représente les spectres infrarouge et Raman dans la région de vibrations d'élongation $\nu(\text{CO})$ de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ dans CCl_4 en solution diluée.

Ils serviront de référence pour évaluer les interactions de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ avec le réseau de la zéolithe et les interactions intermoléculaires, par l'observation des variations d'intensité et des glissements de fréquences.

En ce qui nous concerne, la zone des modes $\nu(\text{CO})$ sera celle qui nous intéressera principalement puisqu'au delà de 1500 cm^{-1} , le spectre de la zéolithe deshydratée ne présente aucune bande. La détection des modes d'élongation de la liaison C-O, entre 2000 et 1700 cm^{-1} , ne sera donc pas empêchée et ses modes nous serviront de sondes des phénomènes intra-zéolithes.

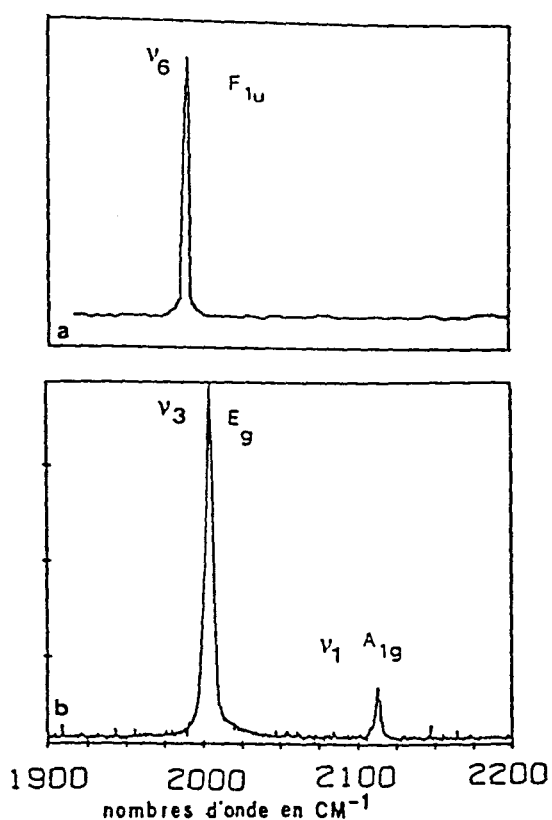


figure 41 : spectres $\nu(\text{CO})$ IR a) et Raman b) de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ dans CCl_4

II- SIMULATIONS DES SITES D'ADSORPTION DE Mo(CO)₆ DANS LES ZEOLITHES PAR LA METHODE DE MONTE-CARLO :

La simulation par des calculs de dynamique moléculaire (87) et par la méthode de Monte-Carlo (88) de l'adsorption de petits hydrocarbures a été réalisée dans le but de comprendre la haute sélectivité des zéolithes dans les procédés de conversions catalytiques.

Nous avons effectué, quant à nous, la simulation des sites d'adsorption de Mo(CO)₆ dans les zéolithes M'-Y (M'=Li, Na, K, Rb, Cs) et M''-EMT (M''=Na, K, Cs).

Ces simulations ont été réalisées tout d'abord à dilution infinie, puis en fonction du taux d'adsorption, en utilisant le module Sorption du logiciel CERIUS 3.2 de "Molecular simulations".

L'énergie d'adsorption est supposée être la somme d'un potentiel de Lennard-Jones et d'une interaction électrostatique :

$$V = \sum_i \sum_j \{ Do[(Ro/Rij)^{12} - 2(Ro/Rij)^6] + [qiqj/rij] \} \quad (1)$$

Ro est la distance minimale, en Å et Do l'énergie minimale, en kcal.mol⁻¹.

Les valeurs suivantes ont été utilisées pour les calculs :

atomes	Ro	Do
O-Na	2.47	0.0424
O-Li	2.12	0.0424
O-K	2.80	0.0424
O-Rb	2.95	0.0424
O-Cs	3.10	0.0424
O-Oz	3.04	0.0200
O-Si	3.00	0.0100
C-Na	2.70	0.0560
C-Li	2.35	0.0560
C-K	3.03	0.0560
C-Rb	3.18	0.0560
C-Cs	3.30	0.0560
C-Oz	2.90	0.0200
C-Si	3.00	0.0200
O-O	3.10	0.0200
C-C	3.00	0.0200
C-O	3.00	0.0200

Les valeurs du champ de potentiel utilisé ont été déduites de composés analogues.

Dans le cas de la dilution infinie, les interactions intermoléculaires carbonyles-carbonyles ont été ignorées. En revanche, dans le cas de taux d'adsorption élevés, un terme de Lennard-Jones supplémentaire a été ajouté à l'équation (1) pour tenir compte des interactions entre les molécules de carbonyles.

La sommation d'Ewald a été utilisée pour prendre en compte les effets électrostatiques à longue distance. Les potentiels de Lennard-Jones sont effectifs dans un volume de l'ordre de la maille.

Dans les calculs, le réseau de la zéolithe est considéré rigide, tout comme $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Les charges sur le silicium et l'aluminium sont supposées identiques.

Les calculs de Monte-Carlo sont réalisés en utilisant l'algorithme de Metropolis (89). Une molécule est introduite à une position quelconque du réseau. Une étape du calcul consiste en la somme de deux contributions : tout d'abord, un déplacement aléatoire du centre de la molécule, suivi d'une rotation arbitraire de la molécule dans son ensemble.

Pour éliminer les effets de bords, un réseau périodique a été considéré, avec une période égale à une maille de zéolithe FAU. Pour la zéolithe EMT, une période contenant quatre mailles élémentaires a été choisie.

Pour les résultats structuraux, nous avons utilisé les données disponibles dans la référence 90 pour M_{48}Y et dans la référence 71 pour $\text{M}''_{24}\text{EMT}$. Les charges partielles localisées proviennent d'un calcul décrit dans la référence 91, qui donne :

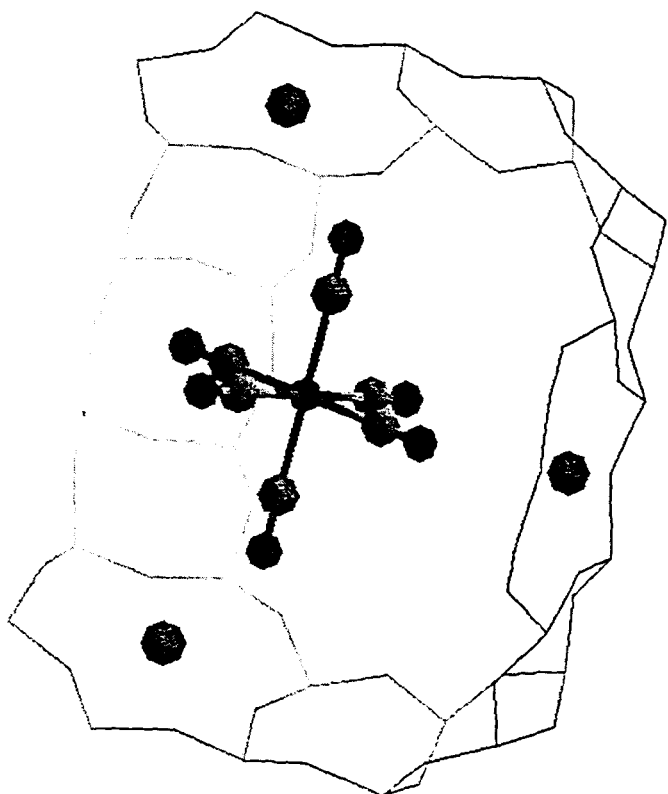
$T=\text{Si}, \text{Al} = +1.396$; $\text{O}_1 = -0.76$; $\text{O}_2 = -0.89$; $\text{O}_3 = -0.85$; $\text{O}_4 = -0.78$ et $\text{M}' = \text{M}'' = 1$.

Les simulations sont effectuées par étapes de 10000 calculs de Monte-Carlo. Les pas en rotation et en translation sont réajustés après chaque étape. La simulation totale a consisté en 10 étapes, soit 100 000 calculs de Monte-Carlo.

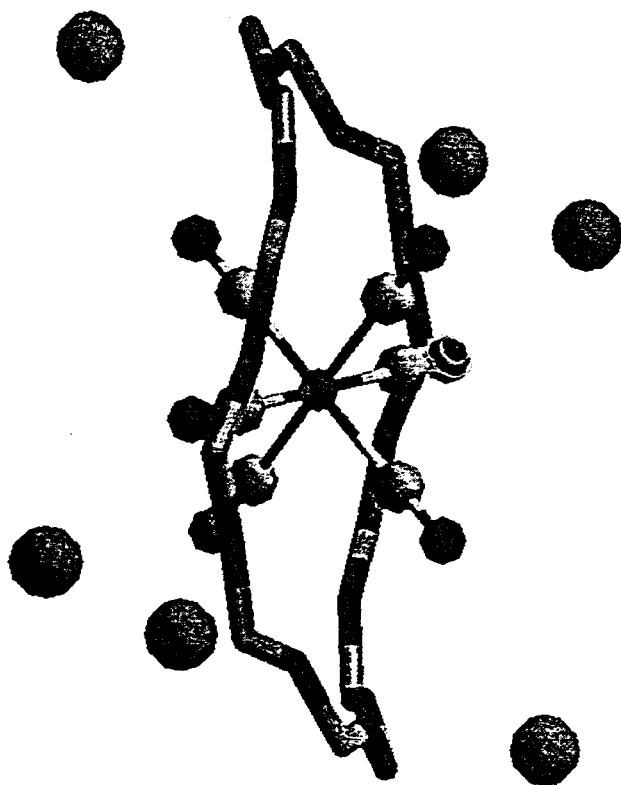
Les figures suivantes représentent les résultats des calculs dans le cas de la dilution infinie pour les zéolithes $\text{M}'_{48}\text{Y}$. Pour les cations les plus volumineux (K, Rb, Cs), la molécule $\text{Mo}(\text{CO})_6$ est localisée à l'intérieur de la supercage, alors que pour les cations plus petits, Li et Na, elle se place dans la fenêtre.

Dans le cas des zéolithes $\text{M}''\text{EMT}$, un comportement bien différent est observé. En effet, piégée dans CsEMT, la molécule de carbonyle se place dans la grande fenêtre, alors que dans les zéolithes NaEMT et KEMT, elle se localise dans la supercavité, mais pas au centre de celle-ci. De plus, on constate qu'elle ne vient jamais se placer dans la petite cavité. (figure 43)

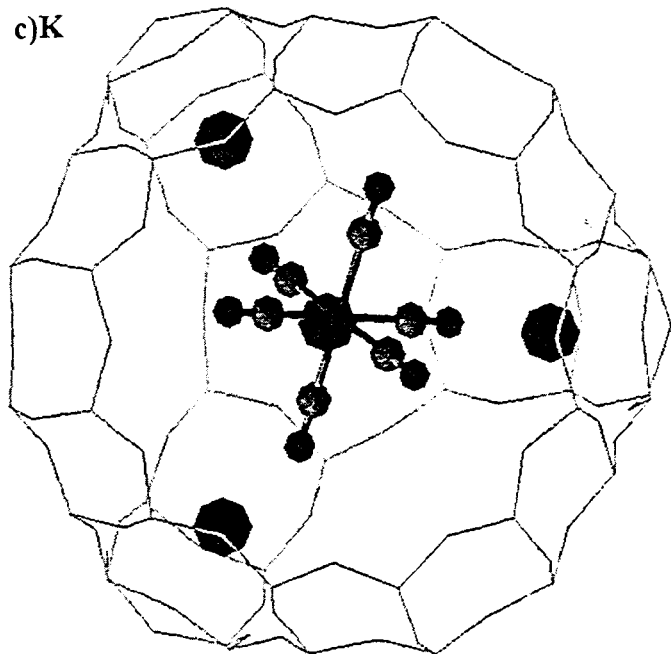
a)Li



b)Na



c)K



d)Cs

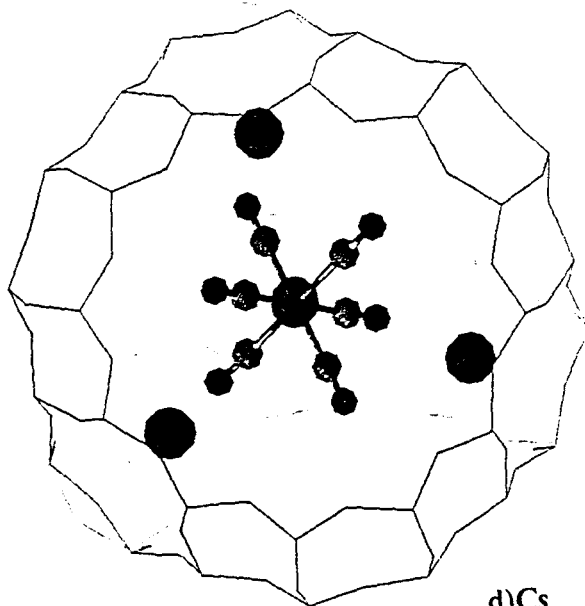


figure 42 : localisation de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ dans la zéolithe $\text{M}'\text{Y}$
 $\text{M}' = \text{a)Li, b)Na, c)K, d)Cs}$

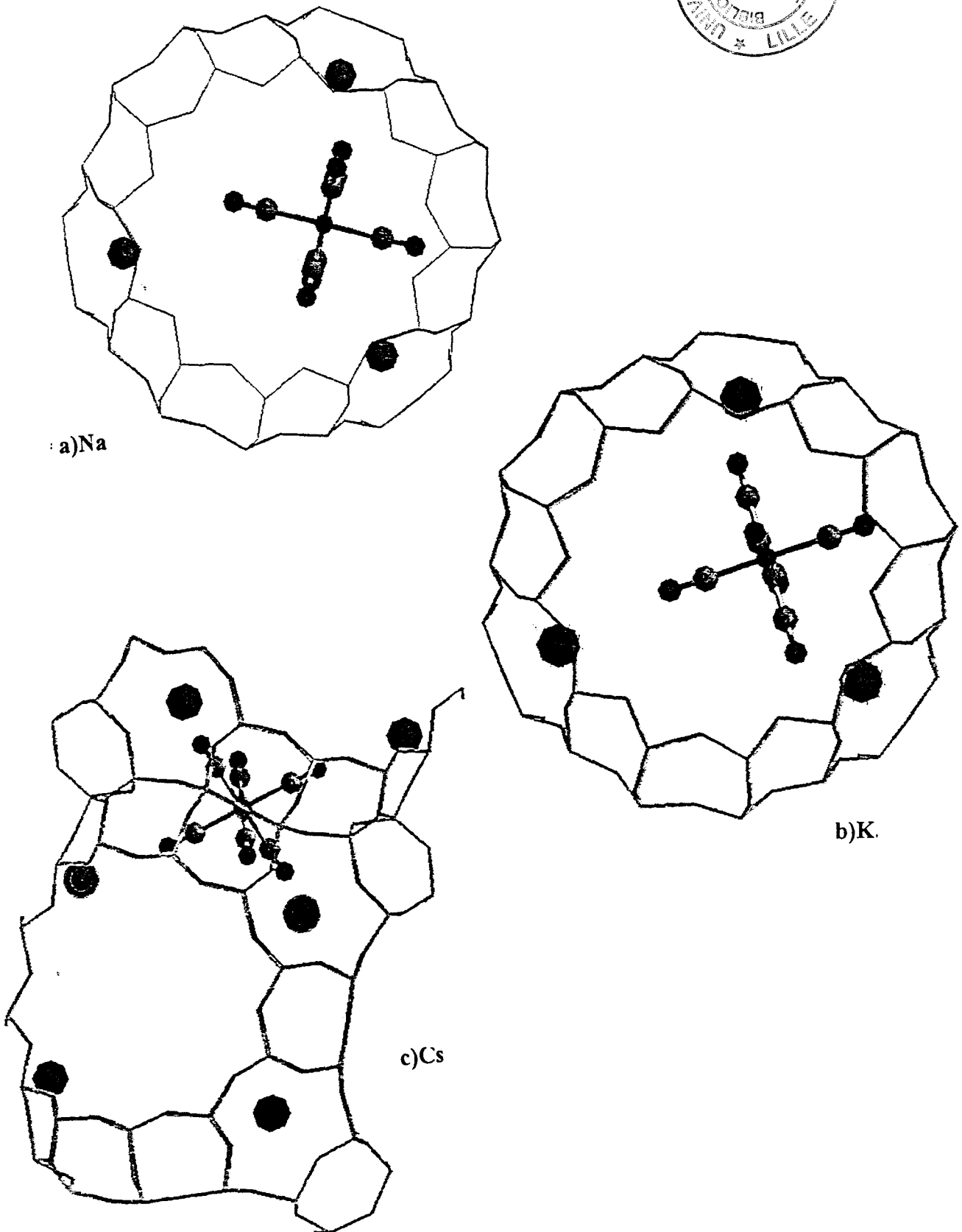


figure 43 : localisation de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ dans la zéolithe $\text{M}'\text{EMT}$
 $\text{M}' = \text{a)Na, b)K, c)Cs}$

Dans le cas de taux d'absorption proches de la saturation, les molécules s'adsorbent dans des sites identiques à ceux de la dilution infinie pour les zéolithes MFAU et pour les cations les plus volumineux. Pour les cations moins encombrants (Li et Na), les sites d'adsorption se situent toujours au voisinage des fenêtres, avec quelques modifications minimales.(figure 44)

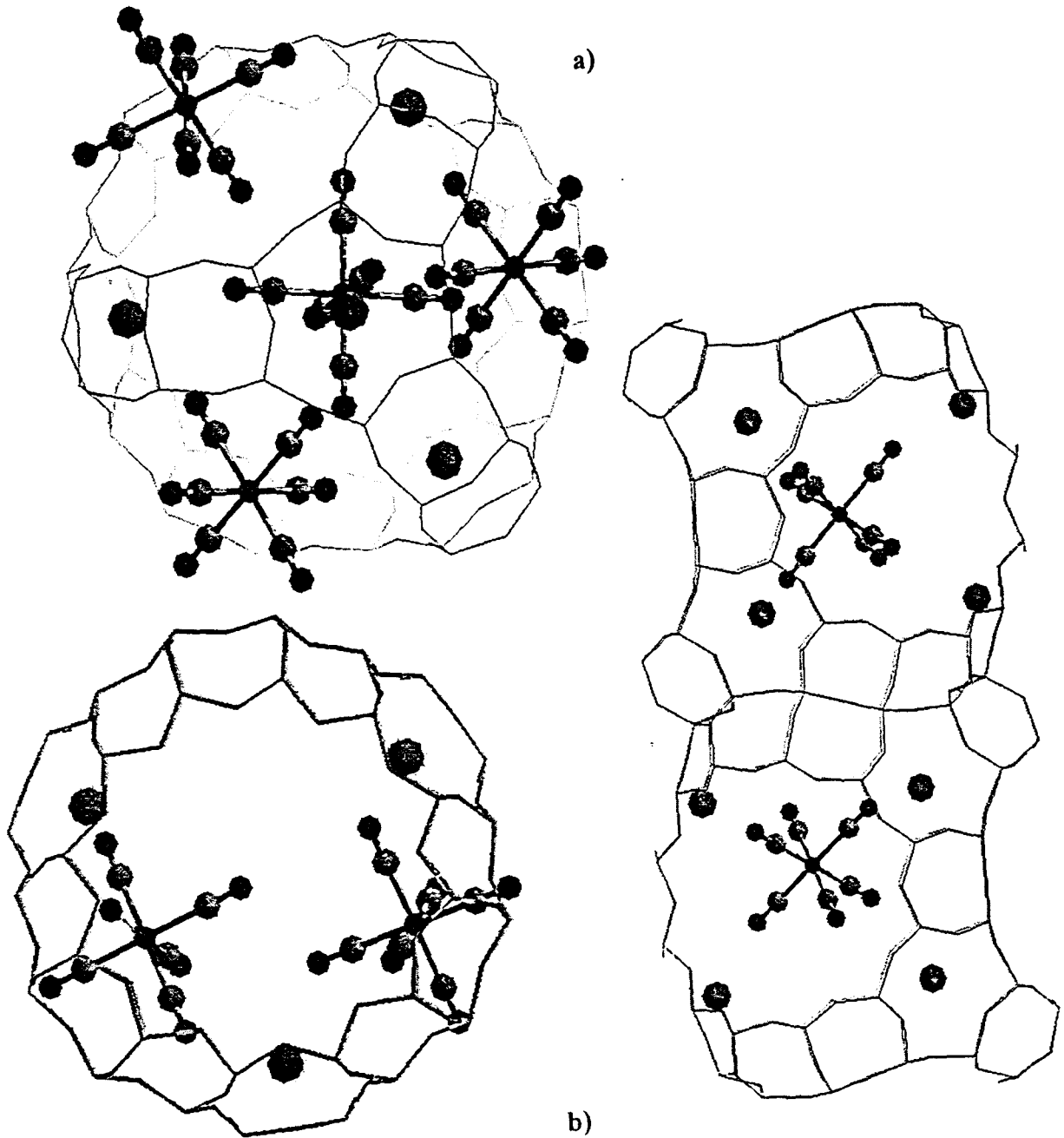


figure 44 : localisation de Mo(CO)_6 pour un taux d'adsorption proche de la saturation
a) dans NaY
b) dans NaEMT

III- ETUDE VIBRATIONNELLE IN SITU DE L'ADSORPTION DE Mo(CO)_6 A FAIBLE

TAUX :

L'adsorption de Mo(CO)_6 dans les zéolithes Na_{56}Y a été effectuée avec les taux d'adsorption les plus faibles possibles, compte tenu de la sensibilité des techniques spectroscopiques. En raison de la faible section efficace en diffusion Raman des modes de vibrations $\nu(\text{CO})$, la technique infrarouge et en particulier, la réflexion diffuse est la seule méthode qui apporte des renseignements significatifs dans la région des vibrations $\nu(\text{CO})$.

1-Partie expérimentale :

Le chargement en Mo(CO)_6 est réalisé directement dans la cellule de DRIFTS, à 300K, sous faible courant d'hélium après déshydratation et refroidissement de la zéolithe.

L'adsorption est contrôlée par l'acquisition successive de spectres infrarouge, le spectre de référence étant celui de la zéolithe pure déshydratée.

Pour atteindre les taux d'adsorption les plus faibles, les échantillons de zéolithe déshydratée sont exposés pendant 30 secondes à la tension de vapeur du composé carbonyle sous courant d'hélium. La mise en ordre du système n'est pas immédiate : après 48 heures à 320K, on obtient un spectre parfaitement résolu, caractéristique de l'état d'équilibre du système.

2- Résultats :

Les spectres DRIFTS obtenus pour les zéolithes $\text{M}'_{56}\text{Y}$ ($\text{M}'=\text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) peuvent se classer en deux catégories distinctes selon la nature du cation extra-réseau.

Nous obtenons d'une part des spectres contenant 6 bandes pour $\text{M}'=\text{Li}$ et Na , et d'autre part, des spectres contenant 2 bandes pour $\text{M}'=\text{K, Rb, Cs}$.

La figure 45 montre ces résultats.

La molécule de Mo(CO)_6 est effectivement piégée dans un site bien défini. La symétrie locale est très basse dans le cas de $\text{M}'=\text{Li}$ et Na . D'autre part, ces molécules sont soumises à un champ électrique élevé comme en témoigne l'intensité des bandes induites ν_1 et ν_3 , inactives en infrarouge. En effet, dans les zéolithes, le champ électrostatique induit des modes $\nu(\text{CO})$ interdits par les règles de sélection relatives à la molécule libre. Or, les intensités des bandes induites sont théoriquement proportionnelles au carré de la valeur moyenne du champ électrique. (92)

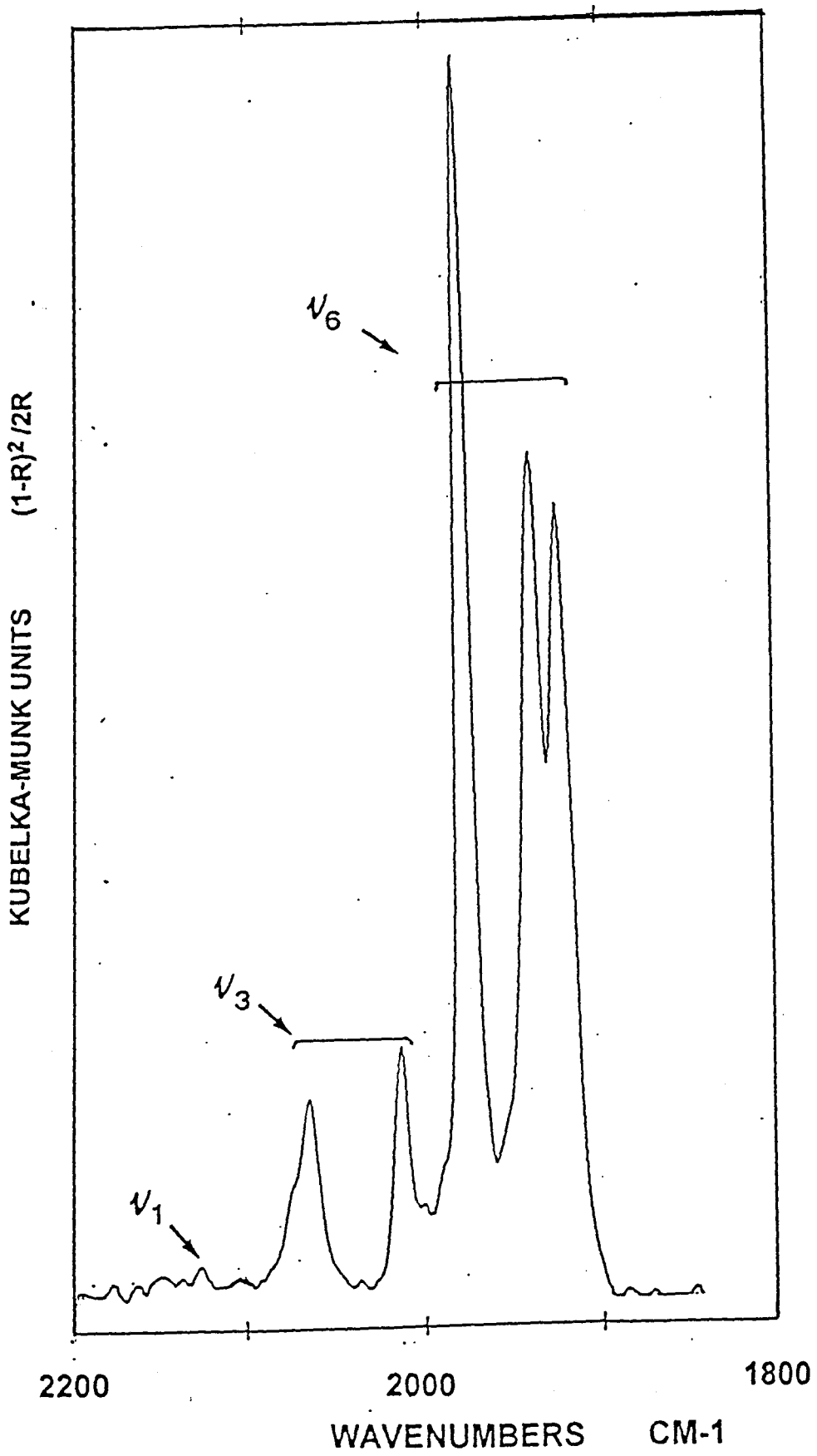


figure 45 : spectre DRIFTS de Mo(CO)₆ adsorbé dans LiY à faible taux

Pour les cations plus volumineux ($M=K, Rb, Cs$), la molécule semble moins perturbée par l'adsorption. La levée de la dégénérescence du mode ν_6, F_{1u} pour la molécule isolée, en deux composantes est typique d'un abaissement de symétrie de O_h en une symétrie locale C_{3v} . (figure 46)

L'intensité du champ électrostatique à laquelle la molécule est soumise apparaît faible au regard de l'intensité des bandes induites ν_1 et ν_3 , qui sont du niveau du bruit de fond des spectres. Ces résultats spectroscopiques sont en étroite concordance avec la simulation des sites d'adsorption, qui sépare elle aussi les résultats en deux catégories selon la taille du cation.

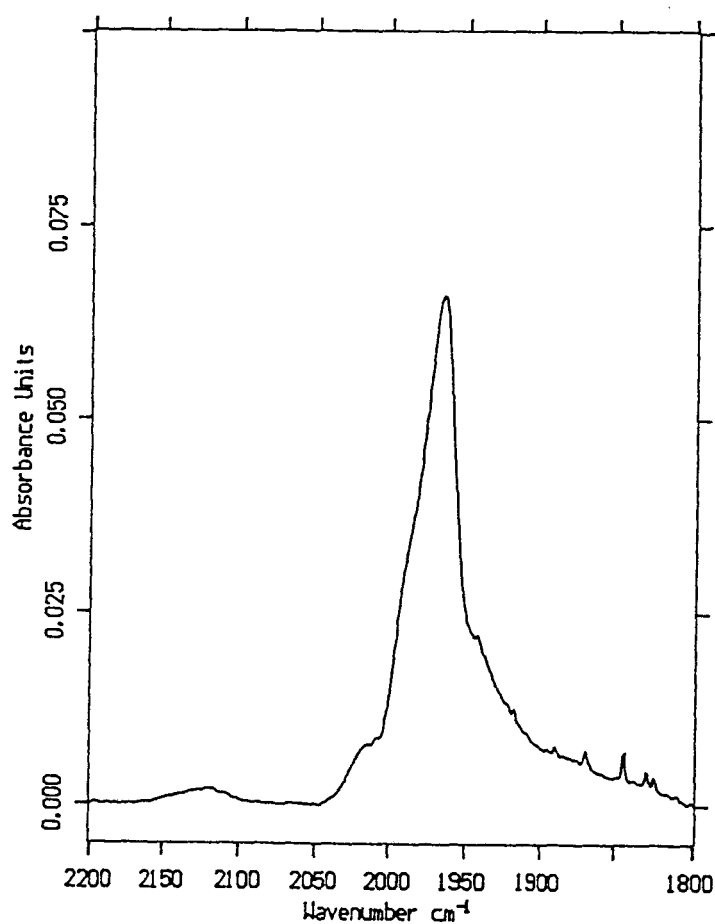


figure 46 : spectre IR de $Mo(CO)_6$ adsorbé à faible taux dans RbY

Quant aux zéolithes M'_{20} EMT, la différence entre les deux types de cations n'est pas aussi tranchée. Les spectres sont tous caractéristiques d'une symétrie locale très basse avec la présence d'un champ électrostatique élevé.(figure 47)

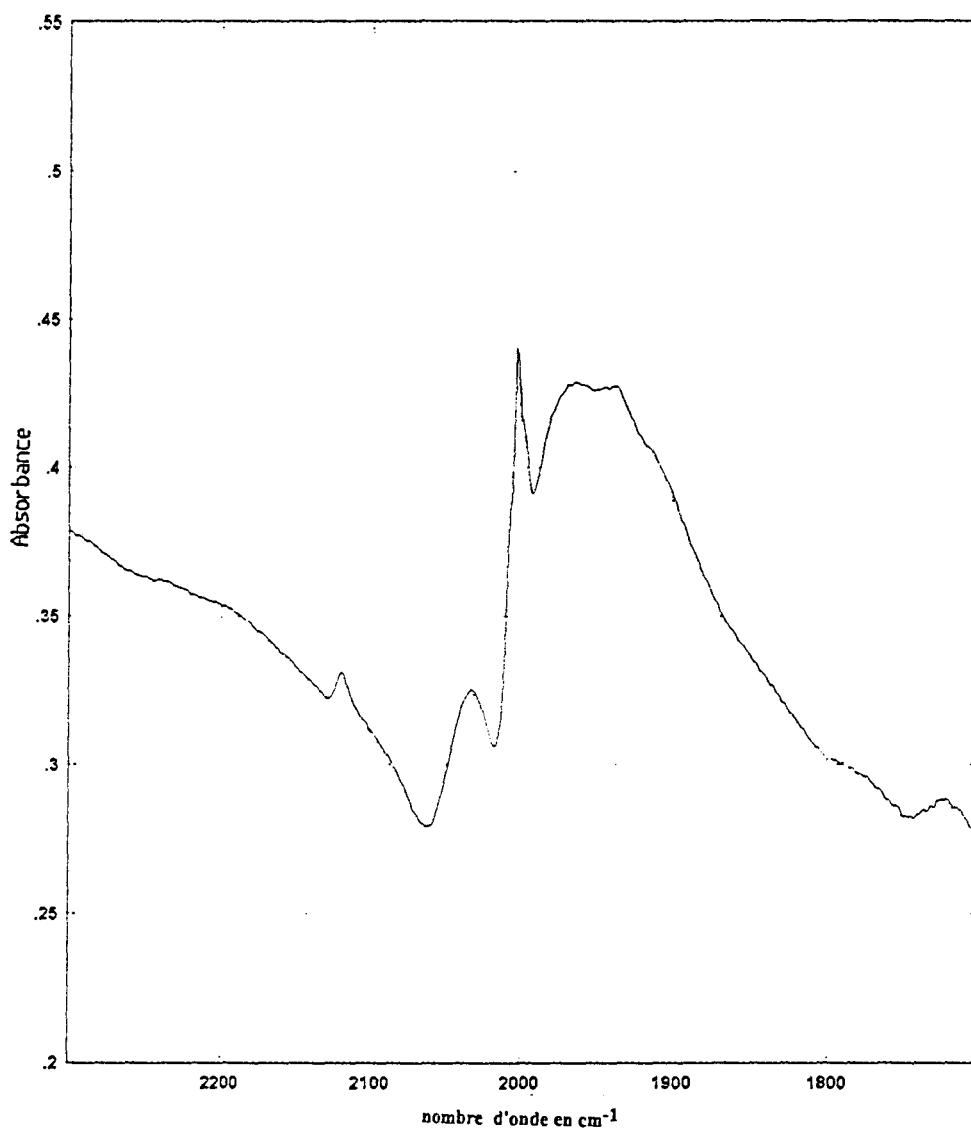


figure 47 : spectre IR de $Mo(CO)_6$ adsorbé à faible taux dans NaEMT

IV- ETUDE VIBRATIONNELLE DE $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ADSORBE A TAUX ELEVE :

L'adsorption de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ a été prolongée jusqu'à des taux d'adsorption élevés, proches de l'isotherme d'adsorption, qui peut correspondre à deux molécules de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ par supercages de Na_{56}Y .(93,94)

En raison de la forte concentration en molécule de carbonyle, la diffusion Raman devient exploitable (95). De plus, il est aussi possible d'utiliser la technique de l'ATR-FTIR, qui permet de collecter à la fois les contributions spectrales de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ et de la zéolithe. Cette technique est plus caractéristique de la surface externe des particules que de la surface interne du volume poreux.

1- Préparation des échantillons :

Des échantillons fortement chargés en $\text{Mo}(\text{CO})_6$ dans les zéolithes $\text{M}'_{56}\text{Y}$ ($\text{M}'=\text{Li}, \text{Na}, \text{Rb}, \text{K}, \text{Cs}$) et M_{20} "EMT" ($\text{M}''=\text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) ont été préparés.

Pour cela, on utilise un montage en verre spécialement conçu, ou "sublimateur", présenté sur la figure 48.

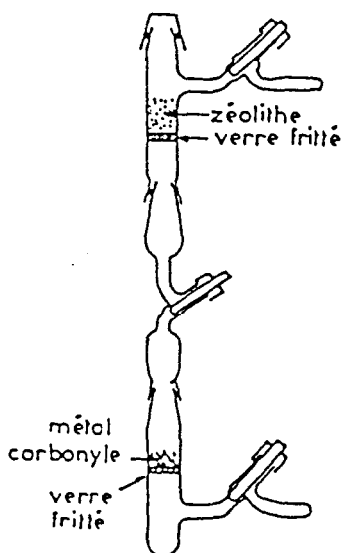


figure 48 : sublimateur

La zéolithe, calcinée au préalable et refroidie, est placée dans la partie supérieure tandis que le métal carbonyle est introduit dans le compartiment inférieur du sublimateur sous argon.

Un courant d'hélium traverse le montage de bas en haut, entraînant le carbonyle jusqu'à la zéolithe, dans laquelle il est piégé. Quand tout le carbonyle est adsorbé, l'échantillon est

transféré dans un tube muni d'un système qui permet la mise sous vide ou sous atmosphère inerte de l'échantillon, tout en gardant une symétrie de révolution.

Le taux de chargement des échantillons est contrôlé par pesée exacte des proportions entre la zéolithe et le carbonyle. Ainsi, plusieurs chargements sont possibles : faible taux, une molécule de $M(CO)_6$ par supercavité, deux molécules de $M(CO)_6$ par supercavité et saturation.

Après le chargement, l'échantillon est laissé au repos plusieurs jours, pour que les molécules puissent diffuser et donc que le système ait le temps de s'organiser.

2- Acquisition des spectres :

Les spectres Raman ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à détection multicanale de type DILOR XY, muni d'un détecteur à barettes de photodiodes intensifiées.

La radiation excitatrice à 5145nm a été employée, avec une puissance laser de 50 mW.

Pour éviter toute décomposition du métal carbonyle, et pour réduire l'effet thermique du laser, une cellule tournante a été utilisée de manière à renouveler l'échantillon illuminé.

Une fois le spectre Raman collecté, le contenu du tube est partagé en deux : une moitié est mise dans un tube en verre scellé pour les analyses élémentaires (CNRS), et l'autre moitié sert aux études infrarouge DRIFTS et ATR.

Les échantillons ayant servi à l'obtention des spectres Raman sont déposés sous atmosphère inerte sur le cristal de ZnSe et le spectre ATR a été enregistré selon la technique décrite au chapitre II.

Les spectres de DRIFTS ont été enregistrés in situ dans la cellule de réflexion diffuse. Le spectre de référence est celui de la zéolithe support déshydratée, pris dans les mêmes conditions.

Les spectres de diffraction X des échantillons chargés ont permis d'éliminer l'hypothèse de la présence de microcristaux de $Mo(CO)_6$ ainsi que de toute dégradation du réseau de la zéolithe.

3-Résultats :

Pour éliminer toute interférence de l'adsorption de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ sur la surface externe des particules, les spectres ATR-FTIR d'échantillons de Na_{56}Y saturés ont été collectés après deux traitements différents : sur l'échantillon brut puis sur un échantillon mis sous vide pendant 30 minutes. Après évacuation sous vide, une bande large à 2000 cm^{-1} disparaît totalement pour donner un spectre bien structuré. Cette large bande est attribuée à une adsorption mineure de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ sur la surface externe des particules. En effet, cette bande est tout à fait semblable à celle observée par DRIFTS dans la première phase de l'adsorption (96).

La technique de l'ATR est particulièrement sensible à la surface externe des particules de zéolithe ($5\mu\text{m}$ environ). La profondeur de pénétration est de l'ordre de $0.5\mu\text{m}$ à 2000cm^{-1} .

Après traitement sous vide, les spectres ATR et ceux obtenus par DRIFTS sont identiques dans la région des vibrations $\nu(\text{CO})$. La technique ATR est très utile comme diagnostic spectral de l'intégrité de la charpente de la zéolithe ainsi que des contraintes éventuelles dues à l'adsorption à taux élevés. Les caractéristiques spectrales du réseau des zéolithes et des zéolithes chargées, c'est à dire les bandes vers 1100 et 800 cm^{-1} , sont très proches. L'adsorption de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ à taux élevé ne produit pas de distorsion importante du réseau. Ce phénomène a déjà été constaté lors de l'adsorption de benzène dans la zéolithe NaY par diffraction neutronique (45).

Dans le cas des cations les plus volumineux (K, Rb, Cs), les spectres infrarouge obtenus pour des taux d'adsorption d'une molécule de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ par supercage sont analogues à ceux de la même zéolithe pour un taux d'adsorption plus faible (figure 49). Excepté le fait qu'un meilleur rapport signal/bruit permet de distinguer les bandes induites par le champ électrique.

Les bandes interdites ν_1 et ν_3 apparaissent sous la forme d'une bande faible et d'un épaulement respectivement. Ces bandes coïncident parfaitement avec les bandes les plus intenses observées en diffusion Raman, alors qu'inversement, deux épaulements sont observés à des longueurs d'onde correspondant aux bandes infrarouge les plus intenses.

Ce comportement est typique d'une molécule placée dans une symétrie locale C_{3v} , sans interaction intermoléculaire.

Ce résultat est en accord avec la modélisation des sites d'adsorption à taux élevé, qui indique la présence de ces sites au voisinage du centre de la supercage.

Les distances O---O et C---O sont trop importantes pour introduire tout couplage vibrationnel visible sur les spectres.

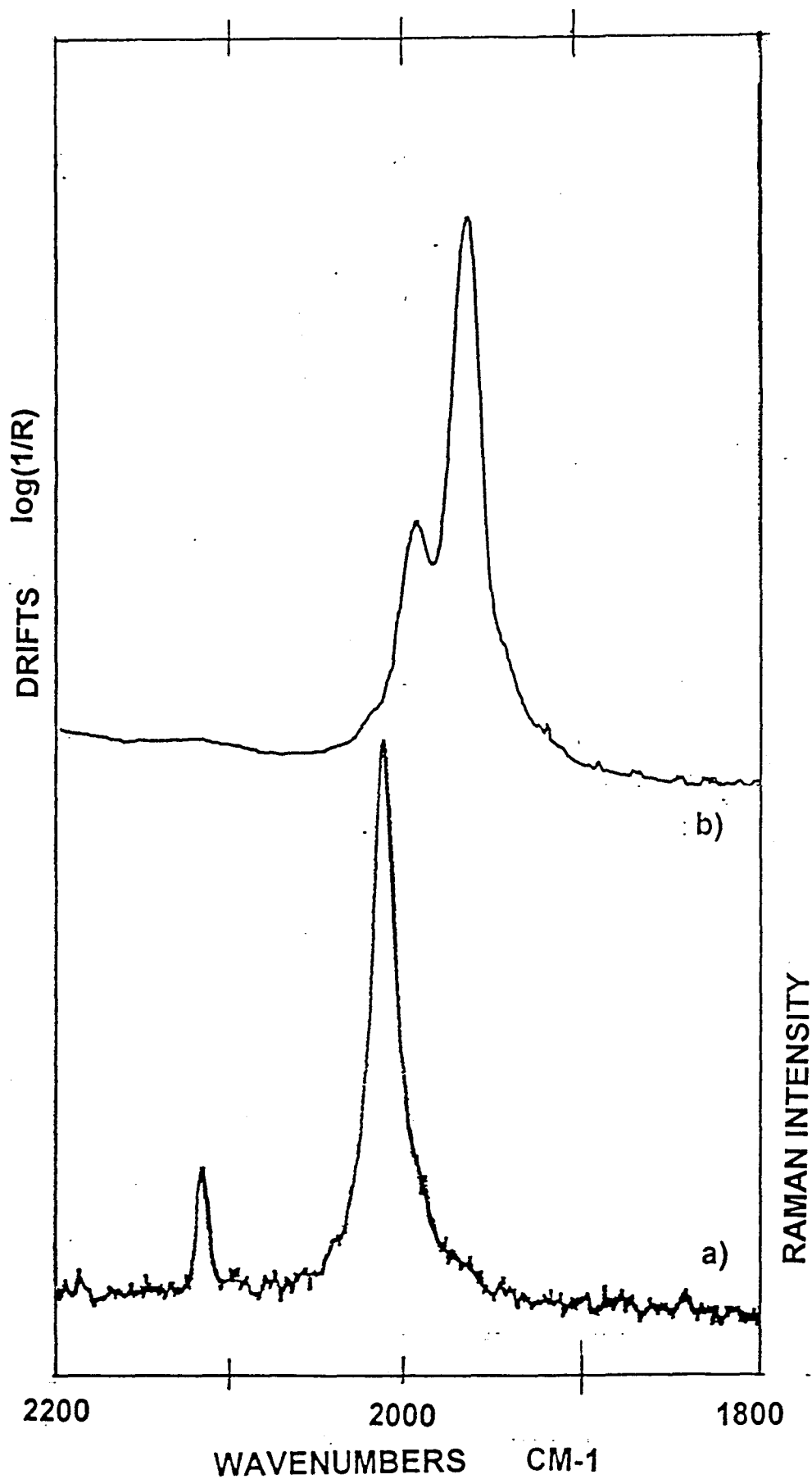


figure 49 : spectres IR et Raman de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé dans KY avec un taux de chargement élevé

Dans le cas des petits cations, les spectres DRIFTS obtenus à faible taux et à taux élevé sont notablement différents (figure 50). Les spectres en 6 bandes bien résolus font place à des spectres à larges bandes. Les spectres Raman de ces mêmes échantillons laissent apparaître une structure plus fine, qui a servi de base à une décomposition spectrale (figure 51). Celle-ci met en évidence 12 bandes dont la largeur est acceptable au regard des autres spectres pour $M=K, Rb, Cs$.

La partie la plus représentative des spectres est la zone des vibrations $\nu_1(CO)$ dans laquelle un faible épaulement est observé à 2115cm^{-1} , en supplément d'une bande à 2123cm^{-1} . (figure 52) En diffusion Raman, la bande la plus intense correspond à l'épaulement des spectres infrarouge et réciproquement.

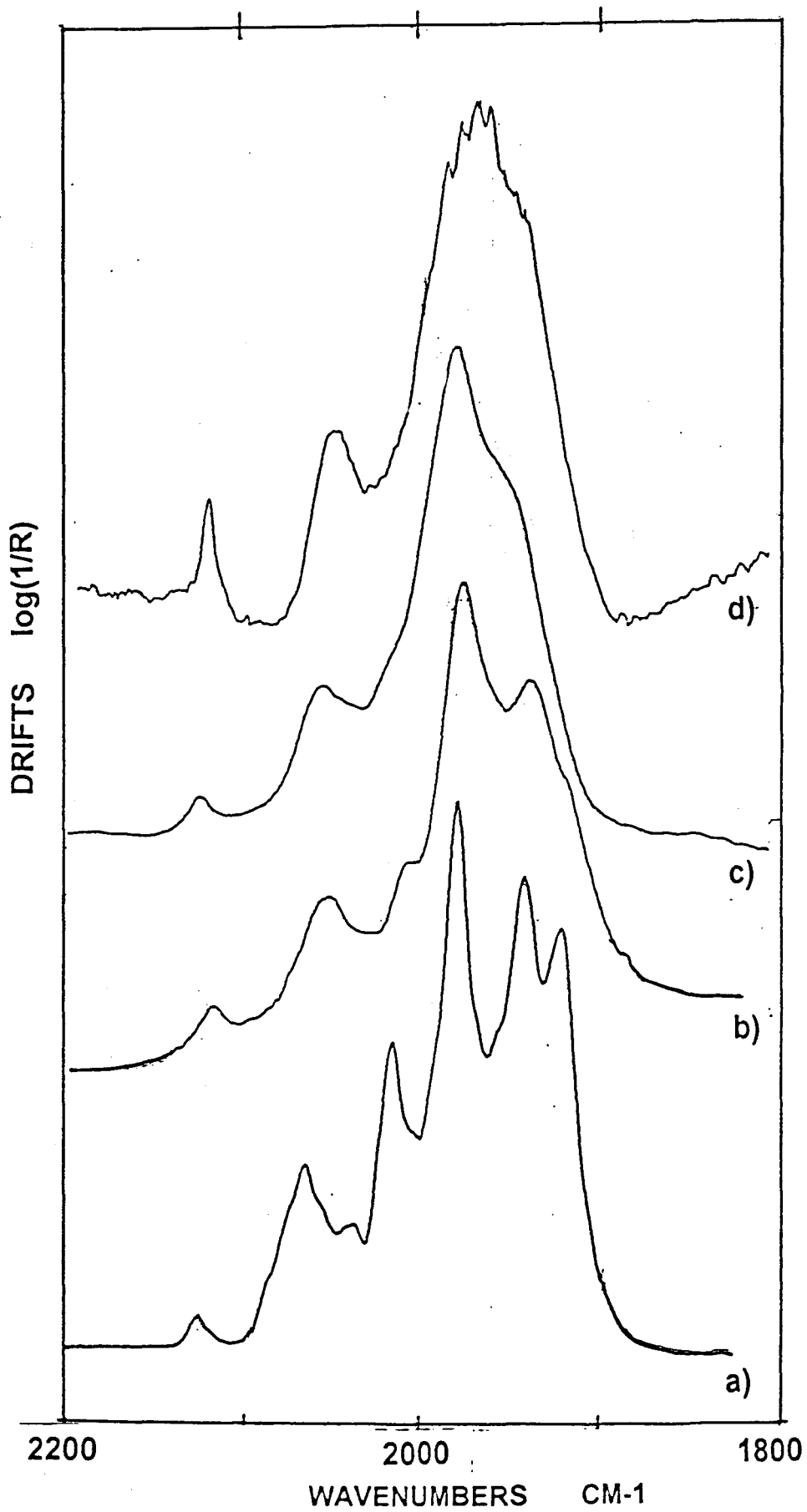


figure 50 : spectres DRIFTS de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé dans LiY en fonction du taux de chargement : a) de la dilution infinie d) à la saturation

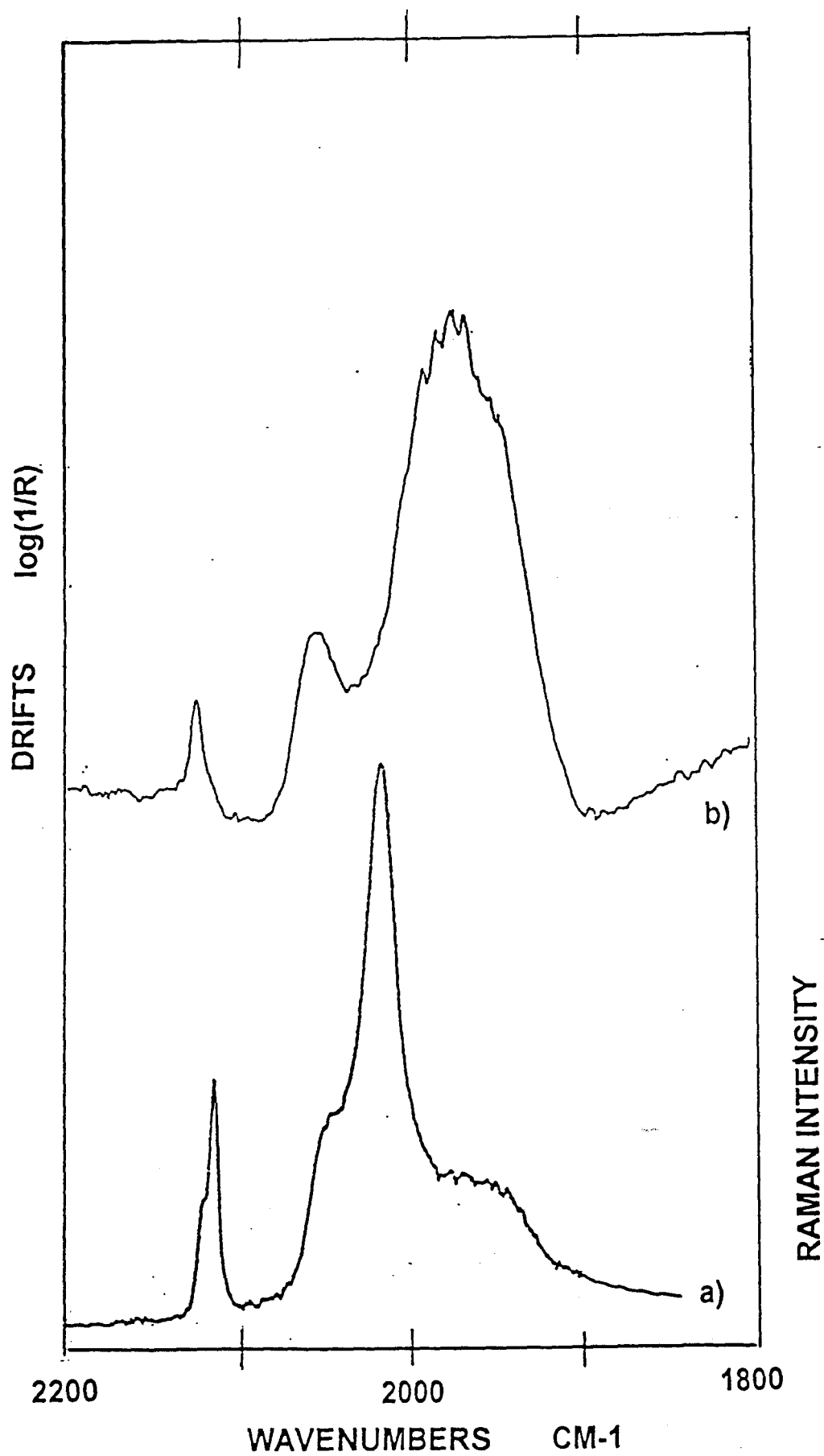


figure 51 : spectres IR et Raman de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé dans LiY avec un taux de chargement élevé

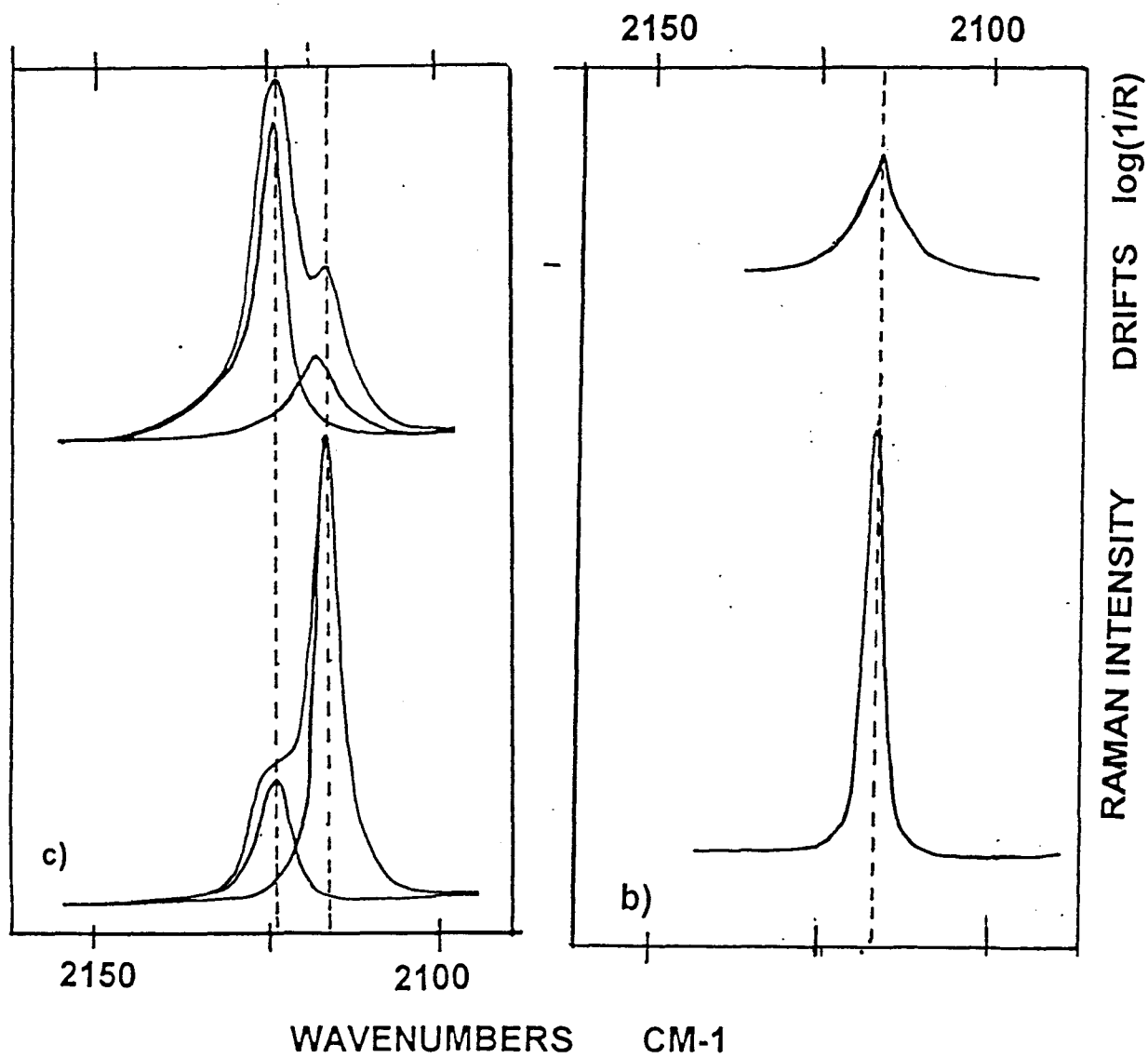


figure 52 : spectres IR et Raman dans la zone $\nu_1(\text{CO})$ de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé a) dans LiY , b) dans KY , après décomposition spectrale

Dans une thèse précédente du laboratoire (96) il avait été démontré par des coadsorptions $\text{Cr}(\text{CO})_6\text{-W}(\text{CO})_6$ dans Na_{56}Y que ce phénomène supplémentaire était dû à un couplage vibrationnel et non pas à deux types de sites.

Les interactions électrodynamiques entre molécules à proximité l'une de l'autre peuvent induire des glissements de fréquence, des splittings de bandes et des transferts d'intensité dans les spectres infrarouge et Raman. Ces changements sont d'une grande importance dans les solides cristallins, car ils sont caractéristiques de la structure et de la dynamique de ces solides.

Les interactions vibrationnelles sont, elles aussi, d'une grande importance dans l'adsorption sur des surfaces et pour la catalyse hétérogène.(97)

Il est bien connu que l'interprétation des spectres de vibrations des solides cristallins de type métaux carbonyles requiert l'utilisation de la méthode du groupe facteur et qu'il s'avère que les interactions intermoléculaires s'effectuent par l'intermédiaire de couplages $\nu(\text{CO})$.

Dans cette situation, les vibreurs CO de la molécule perdent leur individualité et des mouvements collectifs des vibreurs sont observés.

Dans le cas des deux phases $16\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Na}_{56}\text{Y}$ et $16\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Li}_{56}\text{Y}$, les résultats des spectroscopies infrarouge et Raman, ainsi que de la simulation des sites d'adsorption, indiquent que l'on est dans une situation analogue à celle d'un réseau cristallin de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ intrazéolithe, dont la structure est régie par le volume poreux de la zéolithe.

Pour des taux d'adsorption élevés, les zéolithes MⁿEMT ont des spectres infrarouge très semblables à ceux obtenus pour des taux faibles. En diffusion Raman, la bande A_{1g} non dégénérée reste unique, alors que la bande E_g se dédouble dès la température ambiante. Les bandes interdites pour la molécule isolée en diffusion Raman mais actives et intenses en infrarouge apparaissent sous l'influence d'une polarisabilité induite par le champ intrazéolithe.(figure 53).

Les bandes Raman et infrarouge coïncident en fréquence et sont le témoignage de la symétrie locale de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ dans son site, sans aucune interaction intermoléculaire (figure 54 et tableau 10).

Tous les spectres Raman de basses fréquences, zone des vibrations $\nu(\text{Mo-C})$, $\delta(\text{Mo-C-O})$ et $\delta(\text{C-Mo-C})$, sont identiques et caractéristiques avant tout de la molécule $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Les interactions zéolithe- $\text{Mo}(\text{CO})_6$ et $\text{Mo}(\text{CO})_6\text{-Mo}(\text{CO})_6$ s'effectuent essentiellement par l'intermédiaire des vibreurs CO.

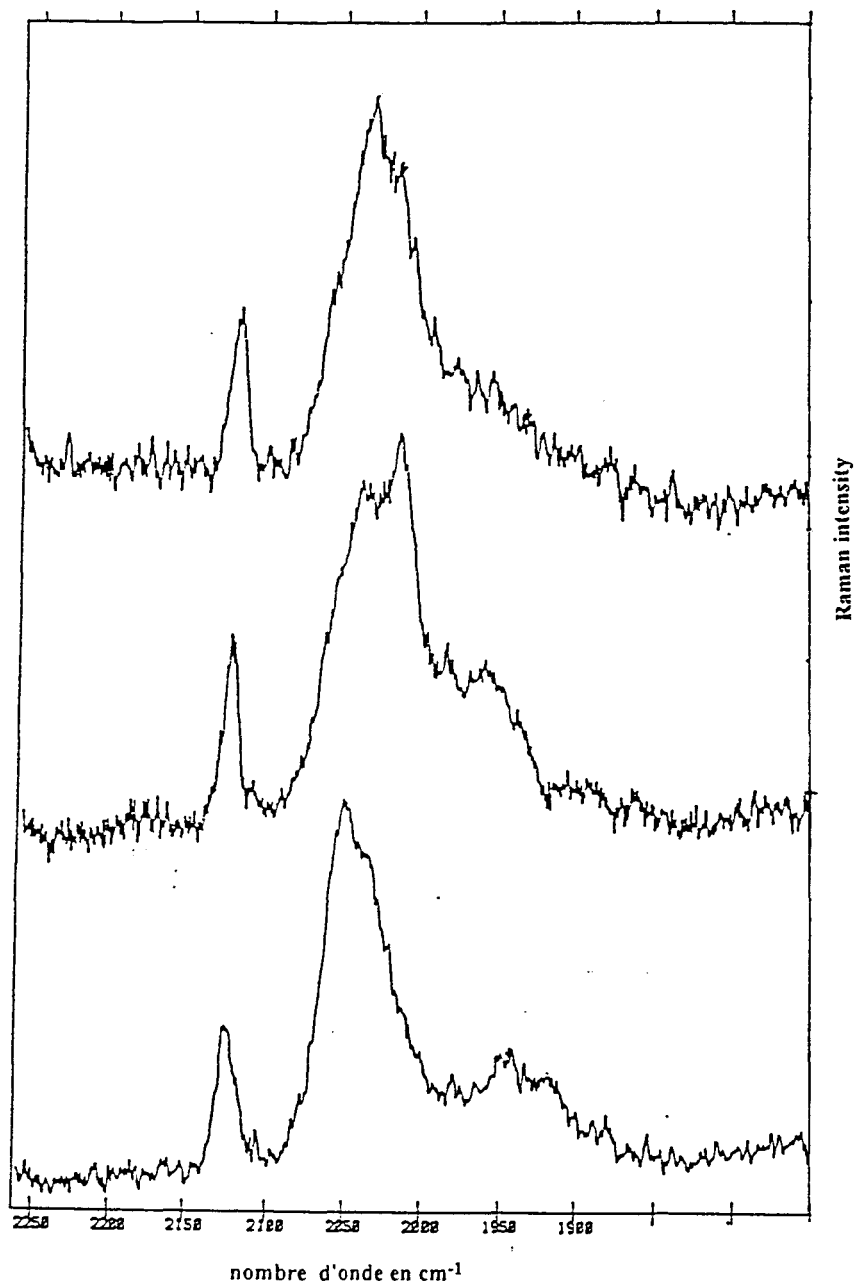


figure 53 : spectres Raman de Mo(CO)₆ adsorbé dans a)NaEMT, b)KEMT, c)CsEMT

zéolithe support	fréquence Raman en cm^{-1}	fréquence IR en cm^{-1}
NaEMT	2124.5	2126
KEMT	2120	2122
CsEMT	2117.5	2120

tableau 10 : fréquences des bandes obtenues sur les spectres IR et Raman de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé dans les zéolithes EMT échangées

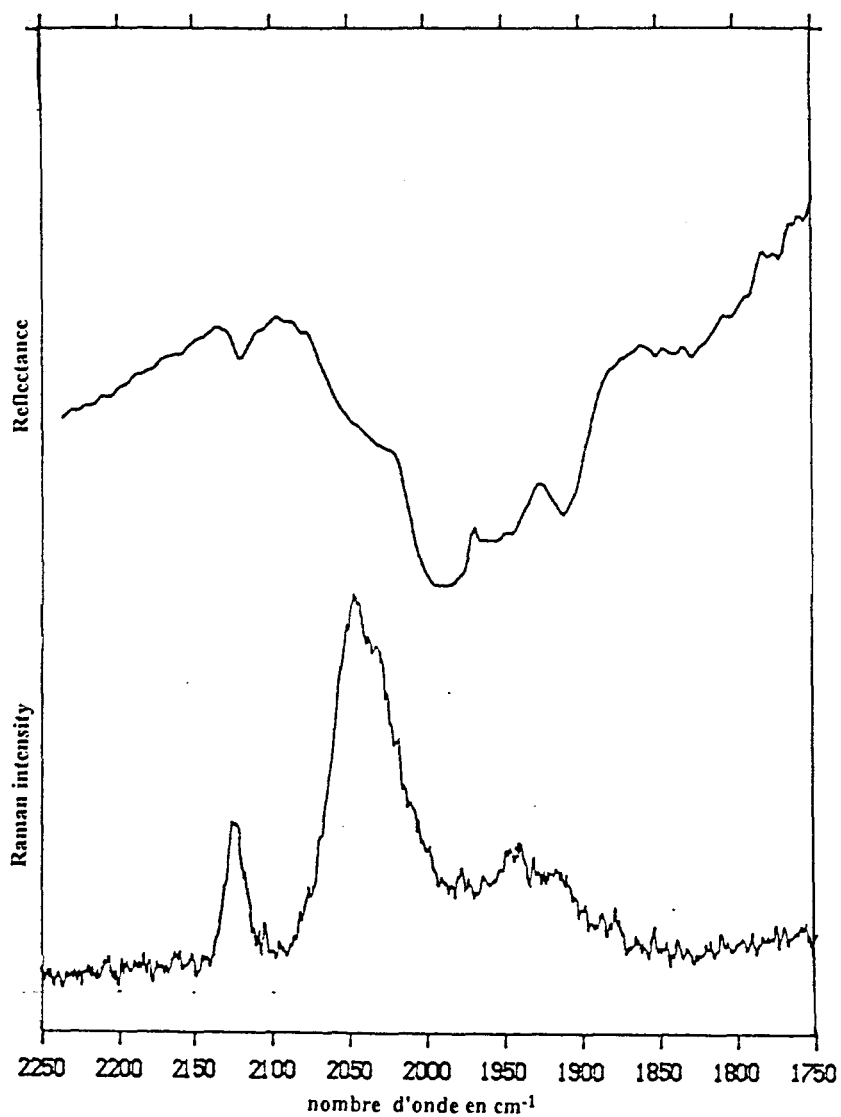


figure 54 : spectres IR et Raman de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé dans NaEMT

Conclusion :

A titre de conclusion, nous avons rassemblé les résultats présentés dans ce chapitre dans les tableaux suivants et ainsi comparé directement la simulation des sites d'adsorption et les interprétations issues des spectres.

adsorption à faible taux dans M'FAU	localisation de Mo(CO) ₆ d'après la simulation de l'adsorption	résultats infrarouge et Raman
M'=Li, Na	fenêtre	- spectres IR à 6 bandes - symétrie locale C ₁ - champ élevé
M'=K, Rb, Cs	centre de la supercage	- spectres IR à 2 bandes - symétrie locale C _{3v} - champ faible
adsorption à taux élevé dans M'FAU		
M'=Li, Na	voisinage de la fenêtre	- larges bandes IR - mouvements collectifs - couplages $\nu(\text{CO})$
M'=K, Rb, Cs	centre de la supercage	- symétrie locale C _{3v} - sans interactions

tableau 11 : comparaison des résultats de simulation et des résultats de spectroscopie pour la zéolithe FAU

adsorption à faible taux dans M''EMT	localisation de Mo(CO) ₆ d'après la simulation de l'adsorption	résultats infrarouge et Raman
M''=K, Na	grande supercage	- symétrie locale C ₁ - champ élevé
M''=Cs	fenêtre circulaire	- symétrie locale C ₁ - champ élevé
adsorption à taux élevé dans M'EMT		
M''=Na, K	supercage	- symétrie locale C ₁ - sans interactions
M''=Cs	fenêtre circulaire	- symétrie locale C ₁ - sans interactions

**tableau 12 : comparaison des résultats de simulation et des résultats de spectroscopie
pour la zéolithe EMT**

CONCLUSION

A partir des techniques infrarouge et Raman, que nous avons adaptées aux problèmes à résoudre dans cette thèse, nous avons apporté des réponses qui sont résumées ci-dessous:

Dans le chapitre III, nous avons exposé nos résultats concernant la zéolithe A déshydratée et dont le cation sodium a été échangé. Ces résultats, associés à ceux des calculs de dynamique moléculaire et de champs de forces, ont permis l'attribution du spectre Raman en basses fréquences de cette zéolithe et en particulier de caractériser un mode relatif à l'ouverture de la fenêtre de la cavité. Ainsi, le spectre Raman peut-il être un indicateur de la propriété de tamis moléculaire de la zéolithe A.

Cette même étude en fonction de la nature du cation a été effectuée sur la zéolithe Y (chapitre IV) et a permis de confirmer les résultats du chapitre III, à savoir la dépendance des mouvements du réseau et des cations.

L'influence du rapport Si/Al de la charpente sur le spectre Raman de moyennes et de basses fréquences a été démontrée. Une augmentation du rapport Si/Al de la charpente de la zéolithe provoque un élargissement sensible des bandes relatives aux vibrations du réseau, attribué au désordre Al-Si. La largeur des raies les plus caractéristiques peut être corrélée avec la teneur en aluminium des échantillons de rapport Si/Al élevé.

Les observables Raman peuvent être le fondement de futures simulations de spectres à partir de calculs de dynamique moléculaire. Les interprétations des vibrations des cations en termes de sites sont incompatibles avec les observables infrarouge et Raman. Les valeurs des champs de forces permettront de modéliser la diffusion de molécules à l'intérieur du réseau poreux en tenant compte de la flexibilité du réseau et des populations partielles des sites cationiques.

L'étude vibrationnelle par absorption infrarouge et diffusion Raman de la nouvelle zéolithe hexagonale EMT a été réalisée dans tous les domaines de fréquences. En particulier, le problème de la conformation du structurant organique dans les cavités de la zéolithe a été résolu. La différence de structure entre la phase cubique et la phase hexagonale, synthétisées avec le même hydrogel mais avec deux structurants différents, le 15-crown-5 et le 18-crown-6 respectivement, a été expliquée.

Dans la phase cubique, l'éther-couronne adopte une conformation plane et symétrique, alors que dans la phase hexagonale, il se replie autour du cation sodium. Ce phénomène laisse supposer que cette forme distordue du structurant provoque la cristallisation de la forme hexagonale.

Les sites d'adsorption de la molécule de $M(\text{CO})_6$ ont été caractérisés (chapitre VI) en fonction de la taille du cation extra-réseau des zéolithes Y et EMT.

La simulation de l'adsorption a permis d'expliquer les différences observées sur les spectres infrarouge suivant la taille du cation.

Dans la faujasite cubique, pour les petits cations, cette étude met en évidence une localisation des molécules dans les fenêtres des supercages, alors que pour les cations plus volumineux, la molécule se localise au centre de la supercage.

Dans ce dernier cas, aucun couplage vibrationnel intermoléculaire n'est mis en évidence alors que dans le cas des petits cations, un effet coopératif est observé entre les molécules $M(\text{CO})_6$, par l'intermédiaire des modes $\nu(\text{CO})$. Un comportement en adsorption bien différent est détecté dans le cas de la zéolithe EMT, où les molécules de $M(\text{CO})_6$ s'adsorbent exclusivement dans les grandes cavités, dans des sites bien définis, sans effet coopératif. Ces molécules hexacarbonyles sont des indicateurs efficaces de la valeur du champ électrostatique, des sites d'adsorption et des effets induits à l'intérieur du réseau poreux.

ANNEXES

Matériaux employés :

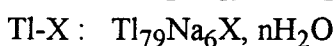
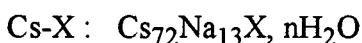
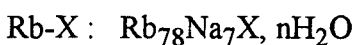
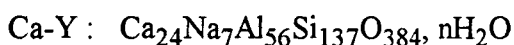
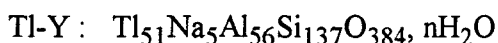
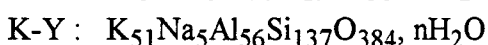
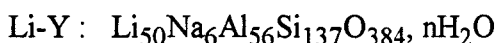
Les zéolithes désaluminées DY, obtenues par synthèse hydrothermale, nous ont été gracieusement fournies par MM. G. Descat et S. Tretjak, de la société de la Grande Paroisse. Les valeurs des rapports Si/Al ont été vérifiées par RMN du ^{29}Si . Les échantillons de zéolithes DY ont été agités dans une solution de NaCl et de soude. Après 24 heures, le solide a été récupéré par filtration après un lavage rapide, puis séché à 400K. Cette procédure a été renouvelée 3 fois.

L'échantillon cubique de rapport Si/Al égal à 3.8, de même que l'échantillon de zéolithe hexagonale, nous a été offert par M. Jean-Marie Manoli, Laboratoire de Réactivité et Structure, Université P. et M. Curie, Paris. Cet échantillon a été synthétisé directement, sans traitement de désaluminisation post-synthèse.

L'échantillon noté Na₅₆-Y provient de la société Union Carbide (LZY-52), l'échantillon Na₈₅-X a été acheté à la société Strem Chemicals Inc.

Les échantillons échangés ont été obtenus par agitation de 5 grammes de zéolithe dans une solution 1M du chlorure ou du nitrate de l'ion désiré (voir chapitre I).

Par analyse chimique et par RMN, la composition des mailles de ces échantillons a été déterminée :



Les métaux carbonyles $\text{M}(\text{CO})_6$ sont des produits Strem Chemicals, stockés sous Argon sec à l'abri de la lumière.

Bibliographie

- 1- J.V. Smith
Zeolites, 4, 309, 1984
- 2- E.M. Flanigen
Proc. of the 5th Int. Conf. on Zeolites, Naples, Heyden, London, 1980
- 3- R. von Ballmos
Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites, Butterworths, Surrey, 1985
- 4- V. Gramlich, W.M. Meier
Z. für Kristallo., Bd 133, S 134, 1971
- 5- W.M. Meier et D.H. Olson
Atlas of zeolite structure types, Butterworth Scientific Limited, 1987
- 6- G. Bergerhoff, W.H. Baur, W. Nowacki
N. Jb. Miner. Mh, 193, 1958
- 7- R.D. Shannon
Acta Crystallogr., Sect A, 1976, 32, 751
- 8- T. Hseu
Ph.D. Thesis, University of Washington, University microfilm N°73-13835, Ann Arbor, MI, 1972
- 9- F. Delprato, L. Delmotte, J.L. Guth, L. Huve
Zeolites, 1990, 10, 546
- 10 - W.H. Baur
Am. Miner., 49, 697, 1964
- 11 - D.W. Breck
Zeolites Molecular Sieves, J. Wiley Interscience, Londres, 1974
- 12 - P.B. Moore, J.V. Smith
Minerolog. Mag., 34, 1008, 1964
- 13- S.L. Burkett, M.E. Davis
Microporous Mater. ,1, 265, 1993
- 14- F. Delprato
Thèse, Université de Haute-Alsace, 1989
- 15- J.M. Newsam
Science, 1986, 231, 1093

- 16- H.G. Karge, H.K. Beyer
Zeolites chemistry and catalysis, **1991**, 43
- 17- P.K. Dutta, D.C. Shieh, M. Puri
J.Phys.Chem., **1987**, 91, 2332
- 18- P.K. Dutta, J.J. Twu
J.Phys.Chem., **1991**, 95, 2408
- 19- P.K. Dutta, B. Del Barco
J.Phys.Chem., **1988**, 92, 354
- 20- H. Boulet, C. Brémard, M. Le Maire
J.Raman Spectrosc., **1992**, 23, 421
- 21- P.K. Dutta, R.E. Zaykovski
Zeolites, **1988**, vol8, 179
- 22- W.P.J.H. Jacobs, J.H.M.C. van Wolput, R.A. van Santen
J.Chem.Soc.Faraday Trans, **1993**, 89(8)
- 23- A. Mandelis, F. Boroumand, H. Van den Bergh
Spectrochimica Acta, 17, 471, **1979**
- 24- C. Depecker
Thèse de Doctorat, Lille, **1988**
- 25- J. Farhenfort
Spectrochimica Acta, 17, 698, **1961**
- 26- N. Dupuy, M. Meurens, B. Sombret, P. Legrand, J.P. Huvenne
Applied Spectrosc., **1993**, vol 47, N°4
- 27- A. Boumiz, J. Cartigny, E. Cohen de Lara
J.Phys.Chem., **1992**, 96, 5419
- 28- G.L. Angell
J.Phys.Chem., **1973**, 77, 222
- 29- J.J. Pluth, J.V. Smith
J.Am.Chem.Soc., **1980**, 102, 4704
- 30- R.G. Bell, R.A. Jackson, C.R.A. Catlow
Zeolites, **1992**, vol 12, 870
- 31- J.C. Carru
Thèse d'état, Lille, **1986**
- 32- W.J. Mortier
Compilation of Extra-framework Sites in Zeolites, Butterworths, Surrey, **1982**

- 33- M.D. Baker, J. Godber, K. Helwig, G.A. Ozin
J.Phys.Chem., **1988**, 92, 6017
- 34- V.A. Maroni
Appl. Spectroscopy, vol 42, n°3, 487, **1988**
- 35- S.F.A. Kettle, L.J. Norrby
J.Chem.Education, 67, 12, 1022, **1990**
- 36- P.K. Dutta, B. Del Barco
J.Phys.Chem., **1985**, 89, 1861
- 37- K.S. Smirnov, M. Le Maire, C. Brémard, D. Bougeard
Chem.Phys., 179, **1994**
- 38- K.S. Smirnov et D. Bougeard
J. Raman Spectrosc., 24, **1993**, 255
- 39- K.S. Smirnov et D. Bougeard
J.Phys. Chem., 97, **1993**, 9434
- 40- K.S. Smirnov et D. Bougeard
Zeolites, (in press)
- 41- E.M. Flanigen, H. Khatami, H.A. Szymanski
Advan.Chem.Ser., 101, **1971**, 201
- 42- C. Brémard et M. Le Maire
J.Phys.Chem., **1993**, 97, 9695
- 43- B. Schrader, A. Hoffman, S. Keller
Spectrochim. Acta, **1991**, 47A, 1135
- 44- J.L. Lievens, W.L. Mortier, K-J. Chao
J.Phys.Chem.Solids, **1992**, 53, 1163
- 45- A.N. Fitch, H. Jobic, A. Renouprez
J.Phys.Chem., **1986**, 90, 1311
- 46- M. Czjzek, H. Jobic, A.N. Fitch, T.J. Vogt
J.Phys. Chem., **1992**, 96, 1535.
- 47- J.M. Bennett, J.B. Smith
Mater.Res.Bull., **1968**, 3, 633.
- 48- F. Smolders, J.J. Van Dun, W.J Mortier
J.Phys.Chem., **1991**, 95, 9908.
- 49- A. Miecznikowski, J. Hanuza

Zeolites, **1987**, 7, 249.

50- W.J. Mortier, F. Van den Bossche, J.B. Uytterhoeven
Zeolites, **1984**, 4, 41.

51- A.J.M. de Man, R.A. van Santen
Zeolites, **1992**, 12, 269.

52- C.P. Herrero, L. Utrera, R. Ramirez
Phys.Rev.B, **1992**, 46, 787.

53- W.M. Butler, C.L. Angell, W.M. Risen Jr
J.Phys.Chem., **1977**, 81, 2061.

54- G.A. Ozin, M.D. Baker, J. Godber, W.J. Shihua
J. Am.Chem.Soc., **1985**, 107, 1995.

55- J. Godber, G.A. Ozin
J.Phys.Chem., **1988**, 92, 2841.

56- G.A. Ozin, M.D. Baker, J.M. Parnis
Angew.Chem.Suppl., **1983**, 1075.

57- P. Tabourier, J.C. Carru, J.M. Wacrenier
J.Chem.Soc., Faraday Trans.1, **1983**, 79, 779.

58- D.M. Baker, G.A. Ozin, J. Godber
J. Catal. Rev. Sci. Eng., **1985**, 27, 591

59- G.R. Eulenberger, D.P. Schoemaker, J.G. Keil
J.Phys.Chem., **1967**, 71, 1812

60- C. Forano, R.C.T. Slade, E. Krog Andersen, I.G. Krog Andersen, F. Prince
J.Solid State Chem., **1989**, 82, 95

61- H. Jobic
Spectrochim. Acta, **1992**, 48A, 293

62- W.P.J.H. Jacobs, H. Jobic, J.H.M.C. van Wolput, R.A. van Santen
Zeolites, **1992**, 12, 315

63- H. Jobic
J. Catal., **1991**, 131, 289

64- G. Engelhardt, D. Michel
High Resolution solid state NMR of Silicates and Zeolites, Wiley, New York, **1987**

65- G. Schrimpf, M. Schlenkrich, J. Brickmann, P. Bopp
J.Phys.Chem., **1992**, 96, 7404

- 66-C. Cambillau, G. Bram, J. Corset et C. Rich
Can.J. Chem., vol60, 2554, 1982
- 67-M. Fouassier, J.C. Lassègues
J.Chim.Phys., vol75, 865, 1978
- 68-J.D. Dunitz et P. Seiler
Acta Crystallogr., 1974, sect B30, 2744
- 69-K. Ozutsumi, M. Natsuhara, H. Ohtaki
Bull.Chem.Soc.Jpn, 1989, 62, 2807
- 70-M. Dobler, J.D. Dunitz, P. Seiler
Acta Crystallogr., 1974, sect B30, 2741
- 71-J.L. Lievens, J.P. Verduijn, A-J. Bons et W.J. Mortier
Zeolites, 1992, 12, 698
- 72-C. Bearlocher
15th Congress of the IUCr, Bordeaux, France, p177, 1990
- 73-A.J.M. de Man
Thèse de l'Université de Eindhoven, 1992
- 74- A.J.M. de MAN, B.W.H. van Beest, M. Leslie, R.A.J. van Santen
J.Phys.Chem.,1990, 90, 1311
- 75- J. Ariai et S.R.P. Smith
J.Phys. C Solid State Phys., 14, 1981, 1193
- 76- M.J. Almoud, D.A. Rice, C.A. Yates
Chem. Ber., 24, 1130, 1988
- 77- S. Ozkar, G.A. Ozin, K. Moller, T. Bein
J. Am.Chem.Soc., 1990, 112, 9575
- 78- L.E. Brus et al
J. Mater. Res., 1989, 4, 704
- 79- S.P. Arnesen
Acta Chem. Scand., 20, 2711, 1966
- 80- S.K. Samvelyan, V.T. Aleksanyan, B.V. Lokshin
J. Mol. Spectrosc., 48, 47, 1973
- 81- B. Folkesson, R. Larsson
J. Electron Spectrosc. Relat.Phenom, 50, 267, 1990
- 82- L.H. Jones
Spectrochim. Acta, 19, 329, 1963

- 83- L.H. Jones
J. Phys. Chem., 36, 2375, 1962
- 84- R.L. Amster, R.B. Hannan, M.C. Tobin
Spectrochim. Acta, 19, 1489, 1963
- 85- J.M. Smith, L.H. Jones
J. Mol. Spectrosc., 20, 3, 648, 1966
- 86- L.H. Jones, R.S. Mac Dowel, M. Goldblatt
Inorg. Chem., 8, 2349, 1969
- 87- P. Demontis, S. Yashonath, M.L. Klein
J. Phys. Chem., 1989, 93, 5016
- 88- B. Smit, C.J.J. den Ouden
J. Phys. Chem., 1988, 92, 7169
- 89- N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, E. Teller
J. Chem. Phys., 21, 1087-92, 1953
- 90- L. Uytterhoeven, D. Dompas, W.J. Mortier
J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1992, 88(18)
- 91- L. Uytterhoeven, W.J. Mortier
J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1992, 88, 2747
- 92- E. Cohen de Lara, Y. Delaval
J. Chem. Soc. Faraday Trans II, 74, 790, 1978
- 93- G. Goudurier, P. Gallezot, H. Praliaud, M. Primet, B. Imelik
CR. Acad. Sc. Paris, série C, 282, 311, 1976
- 94- Y. You-Sing, R.F. Howe
J. Chem. Soc. Faraday Trans I, 82, 2887, 1986
- 95- H. Boulet, C. Brémard
J. Raman Spectrosc., 22, 125, 1991
- 96- H. Boulet-Desgrousilliers
Thèse, Lille, 1991
- 97- P. Hollins
Spectrochim. Acta, 1987, 12, 1539

