

N° d'ordre 2545

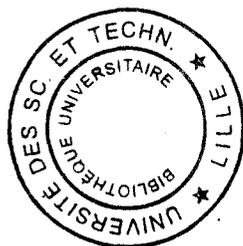
THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de
DOCTEUR

Mention : SPECTROCHIMIE, MOLECULES, SOLIDES, REACTIVITE



présentée par

Isabelle GENER

Ingénieur ENSCPB

**ADSORPTION ET PHOTOREACTIVITE DU BIPHENYLE
DANS LE VOLUME POREUX DE ZEOLITHES**

soutenue le 5 juillet 1999 devant la commission d'examen :

M. J. P. HUVENNE	Président
Mme. M. BOLTE	Rapporteur
M. J.C. MIALOCQ	Rapporteur
M. J. PATARIN	Examineur
M. M. FOURNIER	Examineur
M. J.P. SAWERYSYN	Examineur
M. C. BREMARD	Examineur
M. G. BUNTINX	Examineur

à mes parents,

à mon frère,

à mes grand-parents,

pour Yann

En témoignage de mon affection....

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR-CNRS, UMR 8516). Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur D. BOUGEARD, Directeur de Recherches au CNRS, pour m'avoir accueillie au sein du LASIR. Une partie de ce travail a été effectuée dans le cadre d'un programme de recherche du Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (CERLA).

Cette étude a été menée sous la codirection de Messieurs C. BREMARD et G. BUNTINX, Directeurs de Recherches au CNRS. Je tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir accordé leur confiance, pour leur disponibilité et pour m'avoir fait bénéficier de toutes leurs compétences.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur J. P. HUVENNE, Professeur à l'USTL au LASIR, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Je le remercie également pour son aide lors du traitement des données spectrales.

Je remercie Madame M. BOLTE, Directeur de Recherche au CNRS au Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire de Clermont-Ferrand, et Monsieur J. C. MIALOCQ, ingénieur CEA, d'avoir manifesté de l'intérêt pour ce travail en me faisant l'honneur de le juger.

Je suis reconnaissante à Messieurs J.P. SAWERYSYN, Professeur à l'USTL au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion, et M. FOURNIER, Professeur à l'USTL au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, pour avoir accepté d'examiner ce manuscrit.

Je remercie vivement Monsieur J. PATARIN, Directeur de Recherches au CNRS au Laboratoire de Matériaux Minéraux de Mulhouse, pour les zéolithes qu'il m'a fournies et pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Konstantin SMIRNOV pour sa gentillesse, sa disponibilité et pour tous ses conseils avisés en modélisation moléculaire.

Je tiens à remercier Monsieur Bernard SOMBRET pour son aide et sa gentillesse lors de l'utilisation du spectromètre FT-Raman.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Christa FITTSCHEN pour m'avoir gentiment cédé un certain nombre de photons UV.

Mes sincères remerciements vont également à Béatrice BAILLEUL pour m'avoir initiée à la pratique de la spectrométrie RPE et pour sa gentillesse.

Enfin, je ne pourrais oublier tout le personnel du LASIR, chercheurs, ingénieurs, techniciens ainsi que mes collègues thésards et DEA, qu'ils trouvent ici l'expression de toute mon amitié.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------	----------

CHAPITRE I : RESEAUX HOTES ET ADSORBAT

1. RESEAUX HOTES	5
1.1. LES ZEOLITHES A BASE DE BLOC SODALITE	6
1.1.1. Les faujasites	8
<i>a. Architecture du réseau</i>	8
<i>b. Composition Si/Al</i>	10
<i>c. Sites cationiques</i>	11
1.1.2. Les zéolithes A	15
1.2. LES ZEOLITHES MFI	16
<i>a. Architecture du réseau</i>	17
<i>b. Composition Si/Al</i>	18
<i>c. Sites cationiques</i>	18
1.3. CARACTERISTIQUES SPECTROSCOPIQUES DES ZEOLITHES ETUDIEES	19
1.3.1. Absorption UV-visible par réflexion diffuse	19
1.3.2. Diffusion Raman	20
1.3.3. Absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse	21
1.3.4. Diffusion Raman de résonance résolue dans le temps	22
2. BIPHENYLE	22
2.1. ETAT FONDAMENTAL BP(S ₀)	22
2.1.1. Structure et conformation	22
2.1.2. Propriétés vibrationnelles	24
2.1.3. Transitions électroniques	26
2.2. ETUDES DES PROPRIETES PHOTOPHYSIQUES DU BIPHENYLE	26
2.2.1. Photophysique et photochimie en solution	26
<i>a. L'état triplet BP(T₁)</i>	27
<i>b. Le radical cation BP⁺</i>	27
<i>c. Le radical anion BP⁻</i>	27
2.2.2. Photophysique et photochimie en milieu hétérogène	29
CONCLUSION	29
BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE I	31

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. PRODUITS UTILISES	35
1.1. ZEOLITHES	35

1.1.1. Faujasites	35
1.1.2. MFI	35
1.1.3. Échange cationique	36
1.2. MOLECULES ORGANIQUES	37
2. PREPARATION DES ECHANTILLONS	37
2.1. DESHYDRATATION ET CALCINATION DE LA ZEOLITHE	37
2.2. CHARGEMENT DE L'ADSORBAT	37
2.3. DIFFUSION ET ORGANISATION DES MOLECULES	38
2.4. COADSORPTION	39
2.5. STOCKAGE	39
3. TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES	39
3.1. CARACTERISATION DES ESPECES STABLES ET DES MOLECULES DANS LEUR ETAT FONDAMENTAL	39
3.1.1. Analyse chimique élémentaire	39
3.1.2. Absorption UV-visible par réflexion diffuse	40
<i>a. Principe de la réflexion diffuse</i>	40
<i>b. Dispositif expérimental</i>	41
3.1.3. Diffusion Raman	42
<i>a. Spectrométrie Raman à transformée de Fourier</i>	42
<i>b. Spectrométrie Raman multicanale</i>	42
3.1.3. Absorption infrarouge par réflexion diffuse	43
3.1.4. Résonance Paramagnétique Electronique	43
3.2. CARACTERISATION DES INTERMEDIAIRES A COURTE DUREE DE VIE	43
3.2.1. Absorption UV-visible transitoire nanoseconde par réflexion diffuse	45
<i>a. Dispositif expérimental</i>	45
<i>b. Traitement du signal analysé</i>	47
3.2.2. Spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps	48
<i>a. Dispositif expérimental</i>	51
<i>b. Obtention des spectres Raman de résonance résolue dans le temps des intermédiaires réactionnels</i>	53
3.2.4. Traitement des données spectrales	53
<i>a. Détermination de spectres de composés purs</i>	53
<i>b. Analyse des cinétiques des espèces transitoires</i>	60
CONCLUSION	62
BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE II	63
CHAPITRE III : TECHNIQUES DE MODELISATION MOLECULAIRE	
<hr/>	
1. SYSTEME	66
1.1. ZEOLITHES	66
1.1.1. Faujasites	66

<i>a. Réseau</i>	66
<i>b. Cations</i>	67
1.1.2. MFI	67
<i>a. Réseau</i>	67
<i>b. Cations</i>	68
2. CHAMP DE FORCES	68
2.1. ENERGIE POTENTIELLE INTRAMOLECULAIRE	69
2.2. L'ENERGIE POTENTIELLE INTERMOLECULAIRE	70
2.2.1. Interactions coulombiennes	71
2. 2. 3. Interactions de van der Waals	72
3. MODELISATION DE L'ADSORPTION PAR LA METHODE DE MONTE CARLO	74
3.1. ADSORPTION D'UNE MOLECULE DANS LA BOITE DE SIMULATION	75
3. 2. ADSORPTION A TAUX DE CHARGEMENT CONSTANT	75
3. 3. ADSORPTION A SATURATION ET COADSORPTION	76
3.4. ANALYSE DES RESULTATS	77
4. RELAXATION DU SYSTEME PAR MINIMALISATION D'ENERGIE	78
5. DYNAMIQUE MOLECULAIRE	79
5.1. EQUATIONS DE MOUVEMENT	79
5.2. TRAITEMENT DES DONNEES	80
5.2.1. Déplacement quadratique moyen : Evaluation de la diffusion	80
5.2.2. Distribution radiale des distances	81
5.2.3. Calcul des densités d'état	81
5.3. RECUIT DYNAMIQUE	82
5.5. PROCEDURE DE SIMULATION DE DYNAMIQUE	82
6. VALIDATION DU CHAMP DE FORCES	83
6.1. ZEOLITHES	83
6.2. ADSORPTION DU BENZENE	84
6.2.1. Faujasite Na ₅₆ FAU	84
6.2.2. Faujasite FAU	87
6.3. DIFFUSION DU BENZENE	88
CONCLUSION	88
BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE III	89
CHAPITRE IV : ADSORPTION METHODES ET MECANISMES	
<hr/>	
1. METHODES D'ADSORPTION	91
1.1. SUBLIMATION	91

1.2. IMPREGNATION	91
1.3. MELANGE DE SOLIDES	91
2. PROCESSUS D'ADSORPTION	92
2.1. MELANGES BIPHENYLE - KBr	93
2.2. MELANGES BIPHENYLE - ZEOLITHE A	93
2.3. MELANGES BIPHENYLE - ZSM - 5	94
2.3.1. ZSM - 5 non acide	94
2.3.2. ZSM - 5 acide	96
2.4. MELANGES BIPHENYLE - FAUJASITE	98
2.4.1. Faujasite non acide	98
2.4.2. Faujasite acide	99
2. COADSORPTION	100
CONCLUSION	100
BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE IV	101

CHAPITRE V : BIPHENYLE ADSORBE DANS LES ZEOLITHES MFI

1. CARACTERISATION DE L'ETAT FONDAMENTAL	103
1.1. MODELISATION DE L'ADSORPTION DU BIPHENYLE DANS LES ZEOLITHES M_n (SiO_2) _{96-n} (AlO_2) _n , n = 0, 4, M = Na ⁺ , Cs ⁺	103
1.1.1. Silicalite-1, (SiO_2) ₉₆	103
a. Adsorption à faible taux (0,5 BP/UC)	103
b. Adsorption à saturation (4 BP/UC)	105
1.1.2. $M_4ZSM - 5$, $M_4(SiO_2)_{92}(AlO_2)_4$ (M = Na ⁺ , Cs ⁺)	107
a. Adsorption à faible taux (0,5 BP/Na ₄ ZSM - 5)	107
b. Adsorption à faible taux (0,5 BP/Cs ₄ ZSM - 5)	108
1.1.3. Coadsorption biphenyle-gaz dans la silicalite-1	109
a. Coadsorption biphenyle-argon	109
b. Coadsorption biphenyle-oxygène moléculaire	110
1.2. SPECTROMETRIE RAMAN	110
1.2.1. Rapport Si/Al	110
1.2.2. Taux de chargement	112
1.2.3. Nature du cation extra réseau	113
1.3. ABSORPTION UV-VISIBLE PAR REFLEXION DIFFUSE	115
1.4.1. Rapport Si/Al	115
1.4.2. Nature du cation extra réseau	116
a. M = Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Tl ⁺	117
b. M = Zn ²⁺ , Cd ²⁺	118
2. PHOTOLYSE : CARACTERISATION DES ESPECES TRANSITOIRES	119
2.1. SILICALITE-1, (SiO_2) ₉₆	119
2.1.1. Absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse	119

2.1.2. Spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps	120
2.1.3. Cinétique des espèces transitoires	123
2.2. Na ₃ ZSM – 5, Na ₃ (AlO ₂) ₃ (SiO ₂) ₉₃	126
2.2.1. Absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse	126
2.2.2. Spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps	128
2.2.3. Cinétique des espèces transitoires	128
2.3. M _n ZSM – 5 (M = Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Tl ⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , n = 3, 6)	131
2.3.1. Na ₆ ZSM – 5, Na ₆ (AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₉₀	131
a. Absorption UV-visible par réflexion diffuse	131
b. Spectrométrie Raman de résonance	133
c. Spectrométrie RPE	135
d. Cinétique	135
2.3.2. M ₆ ZSM – 5 (M = Li ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺)	137
a. Absorption UV-visible par réflexion diffuse	138
b. Spectrométrie RPE	139
c. Cinétique	142
2.3.3. M _n ZSM – 5 (M = Tl ⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , n = 3, 6)	143
a. Tl ₆ ZSM - 5	143
b. M ₃ ZSM - 5 (M = Zn ²⁺ , Cd ²⁺)	145
CONCLUSION	148
BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE V	150

CHAPITRE VI : BIPHENYLE ADSORBE DANS LES FAUJASITES Y

1. CARACTERISATION DE L'ETAT FONDAMENTAL	153
1.1. SIMULATIONS DE MONTE CARLO ET MINIMALISATION D'ENERGIE	153
1.1.1. FAU, (SiO ₂) ₁₉₂	153
1.1.2. M _n FAU, M _n (SiO ₂) _{192-n} (AlO ₂) _n , (M = Na ⁺ , K ⁺ , Cs ⁺ , n = 56, 48)	155
a. Adsorption à faible taux (1 BP/Na ₅₆ FAU)	155
b. Adsorption à faible taux (1 BP/K ₅₆ FAU)	156
c. Adsorption à faible taux (1 BP/Cs ₄₈ FAU)	156
d. Adsorption à fort taux (8 BP/Na ₅₆ FAU)	157
e. Adsorption à saturation (24 BP/Na ₅₆ FAU)	158
1.1.3. Coadsorption biphenyle-gaz dans Na ₅₆ FAU	159
a. Coadsorption biphenyle-argon	160
b. Coadsorption biphenyle-dioxygène	160
1.2. DYNAMIQUE MOLECULAIRE	161
1.2.1. FAU, (SiO ₂) ₁₉₂	161
1.2.2. M _n FAU, M _n (SiO ₂) _{192-n} (AlO ₂) _n , (M = Na ⁺ , K ⁺ , Cs ⁺ , n = 56, 48)	163
a. Adsorption à faible taux (1 BP/UC)	163
b. Adsorption à faible taux (2 BP/Na ₅₆ FAU)	168
c. Adsorption à fort taux (8 BP/Na ₅₆ FAU)	169
1.3. SPECTROMETRIE RAMAN	171
1.3.1. M _n FAU, M _n (SiO ₂) _{192-n} (AlO ₂) _n , (M = Na ⁺ , K ⁺ , Cs ⁺ , n = 0, 56)	171

<i>a. Adsorption à faible taux (2 BP/Na_nFAU, n = 0, 56)</i>	171
<i>b. Adsorption à faible taux (2 BP/M₅₆FAU, M = K⁺, Cs⁺)</i>	173
1.3.2. Adsorption à différents taux (1-8 BP /Na ₅₆ FAU)	174
1.4. ABSORPTION UV-VISIBLE PAR REFLEXION DIFFUSE	175
1.4.1. M _n FAU, M _n (SiO ₂) _{192-n} (AlO ₂) _n , (M = Na ⁺ , K ⁺ , n = 0, 56)	175
1.4.2. Adsorption à différents taux (1-8 BP /Na ₅₆ FAU)	177
2. PHOTOLYSE : CARACTERISATION DES ESPECES TRANSITOIRES	178
2.1. FAU, (SiO ₂) ₁₉₂	178
2.1.1. Absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse	178
2.1.2. Spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps	179
2.2. M ₅₆ FAU, M ₅₆ (SiO ₂) ₁₃₆ (AlO ₂) ₅₆ (M = Na ⁺ , K ⁺ , Cs ⁺)	180
2.2.1. Adsorption à faibles taux (1-2 BP/UC)	180
<i>a. Absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse</i>	180
<i>b. Spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps</i>	183
<i>c. Cinétique du radical cation, BP^{•+} dans Na₅₆FAU</i>	186
2.2.2. Adsorption à forts taux (4-32 BP/ Na ₅₆ FAU)	187
<i>a. Absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse</i>	187
<i>b. Spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps</i>	191
<i>c. Cinétique des espèces transitoires</i>	193
CONCLUSION	196
BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE VI	198
CHAPITRE VII : BIPHENYLE ADSORBE DANS LES FAUJASITES X	
<hr/>	
1. CARACTERISATION DE L'ETAT FONDAMENTAL	201
1.1. SIMULATIONS DE MONTE CARLO ET MINIMALISATION D'ENERGIE	201
1.1.1. Na ₈₈ FAU, Na ₈₈ (SiO ₂) ₁₀₄ (AlO ₂) ₈₈	201
<i>a. Adsorption à faible taux (1 BP/Na₈₈FAU)</i>	201
<i>b. Adsorption à fort taux (8 BP/Na₈₈FAU)</i>	202
<i>c. Adsorption à saturation (18 BP/Na₈₈FAU)</i>	203
1.1.2. Coadsorption biphenyle-eau dans Na ₈₈ FAU	203
1.2. DYNAMIQUE MOLECULAIRE	204
1.2.1. Adsorption à faible taux (1 BP/Na ₈₈ FAU)	204
1.2.2. Adsorption à faible taux (2 BP/Na ₈₈ FAU)	207
1.2.3. Adsorption à fort taux (8 BP/Na ₈₈ FAU)	208
1.3. SPECTROMETRIE RAMAN	210
1.3.1. Adsorption à faible taux (2 BP/Na _n FAU, n = 85, 96)	210
1.3.2. Adsorption à différents taux (1-8 BP/Na ₈₅ FAU)	211
1.4. ABSORPTION UV-VISIBLE PAR REFLEXION DIFFUSE	212
2. PHOTOLYSE : CARACTERISATION DES ESPECES TRANSITOIRES	213
2.1. ABSORPTION UV-VISIBLE TRANSITOIRE PAR REFLEXION DIFFUSE	213

2.1.2. Adsorption à faible taux (2 BP/Na ₈₅ FAU)	214
2.1.3. Adsorption à fort taux (4 BP/Na ₈₅ FAU)	216
2.1.4. Adsorption à fort taux (8 BP/Na ₈₅ FAU)	218
2.2. SPECTROMETRIE RAMAN DE RESONANCE RESOLUE DANS LE TEMPS	221
2.3. CINETIQUE DES ESPECES TRANSITOIRES	222
CONCLUSION	227
BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE VII	229
CONCLUSION GENERALE	230

INTRODUCTION GENERALE

La compréhension des processus réactifs et en particulier photochimiques des molécules organiques est basée principalement sur des expérimentations en phase gaz et en phase liquide. Il existe une bibliographie importante de travaux théoriques et expérimentaux concernant des molécules de plus en plus complexes en solution. Par contre, la bibliographie concernant les processus réactifs dans les milieux biologiques et solides n'est pas aussi bien documentée. La raison principale est qu'il est difficile d'évaluer les effets d'environnement sur les réactions chimiques et photochimiques. La prise de conscience de l'intérêt des milieux naturels a conduit les chimistes à utiliser des milieux solides organisés pour étudier le comportement des molécules et leur réactivité. Parmi les milieux organisés les plus utilisés, citons les micelles, vésicules, microémulsions, membranes, protéines, les surfaces solides et les matériaux poreux, argiles et zéolithes.

Le travail effectué dans cette thèse concerne exclusivement les zéolithes qui sont des matériaux aluminosilicates poreux cristallisés qui offrent une gamme de tailles de cavités et pores de dimensions moléculaires (tamis moléculaire). L'étude de la photochimie des composés carbonylés dans ces milieux organisés cristallisés a débuté il y a une dizaine d'années. Elle s'est étendue aux oléfines et molécules polyaromatiques. Il découle de ces travaux que la chimie dans le confinement du volume poreux des zéolithes est compliquée par les transferts de protons et d'électrons auxquels participent la zéolithe elle-même. L'intérêt de la chimie dans les milieux organisés, outre la compréhension de phénomènes dans les milieux hétérogènes naturels (effets d'environnement et de confinement) est d'essayer d'orienter les réactions chimiques et photochimiques vers plus de réactivité et de sélectivité dans des milieux sans solvant par un choix judicieux du milieu solide.

Les solides poreux organisés tels que les zéolithes apparaissent donc comme un milieu privilégié pour ce type de réaction. En effet, elles offrent une grande surface spécifique interne susceptible d'adsorber un grand nombre de molécules organiques. La taille des pores et la forme du réseau permettent de contrôler les mouvements des molécules adsorbées. La composition et la topologie du réseau ainsi que la nature des cations extra réseau peuvent induire des propriétés de réactivité spécifique et une sélectivité propre à la zéolithe considérée. Ces propriétés en font des matériaux très utilisés industriellement dans les domaines de la pétrochimie, de la séparation et de la purification des gaz, et en tant qu'échangeurs d'ions... Il existe plus de cent variétés de zéolithes d'origines naturelle ou synthétique. Les zéolithes ZSM-5 (type MFI) et faujasites sont les zéolithes les plus utilisées dans les applications industrielles.

Les polychlorobiphényles (PCB) constituent une classe de molécules très utilisées comme pesticides. Leur dégradation dans l'environnement apparaît lente et pose des problèmes d'ordre écologique. Des quantités importantes de ces produits sont présentes dans les aérosols, les eaux continentales et marines et dans les sols et les sédiments. La molécule de biphényle et quelques analogues chlorés possèdent une photophysique et une photochimie déjà bien documentée en solution.

L'étude des modifications de réactivité photochimique des PCB par ad- et absorption sur des aérosols, dans les sols et sédiments, surtout quand ceux-ci sont épandus sur des terres a été notre motivation initiale. Toutefois, devant la multitude de paramètres à évaluer pour donner une explication correcte du phénomène global, nous nous sommes résolu à étudier simplement l'adsorption du biphényle dans deux types de zéolithes, les MFI et les faujasites, en fonction de la composition chimique des matériaux poreux (composition Si/Al), de la nature des cations compensateurs de charge et du taux d'adsorption. Les comportements photophysique et photochimique du biphényle dans ces mêmes matériaux ont ensuite été étudiés en fonction des mêmes paramètres de composition chimique et de la fluence du laser utilisé pour la photolyse. L'introduction de molécules supplémentaires, H₂O, O₂ et de cations métalliques dans le volume poreux a été entreprise afin d'évaluer leur influence sur les transferts d'énergie et d'électrons.

Le choix des types de zéolithes utilisées pour ce travail a été dicté tout d'abord par la taille de l'ouverture des pores permettant aux molécules de biphényle de pénétrer à l'intérieur du volume poreux. L'ouverture des pores des zéolithes MFI et leur structure à canaux sont juste adaptées à l'encombrement moléculaire du biphényle. Par contre, la taille plus importante des cavités des faujasites permet *a priori* le confinement de plusieurs molécules dans une même cavité. Le choix des matériaux poreux a été aussi effectué sur la base de la grande diversité de composition Si/Al du réseau et sur l'éventail très large des cations extra réseau disponibles par échange cationique.

L'étude de l'influence des métaux Fe(III), Ga(III)..., introduits dans le réseau à la place de Al(III) avait été prévue et un programme de synthèse a été initié au Laboratoire des Matériaux Minéraux de Mulhouse. Néanmoins, ces études n'ont pu jusqu'à présent être mises en œuvre suite à un renouvellement complet des installations de spectrométries résolues dans le temps. D'autre part, le proton est un des cations extra réseau le plus utilisé par son acidité de Brønsted. Des expérimentations importantes ont été menées avec les zéolithes ZSM – 5 et faujasites acides. Des résultats préliminaires ont été obtenus. Cependant, ils ne sont pas inclus

dans ce mémoire car ils nécessiteraient des compléments d'expérimentation en particulier au niveau de la photolyse pour être aussi complet que les études sur les zéolithes non acides.

Le premier chapitre est consacré à la description des caractéristiques structurales et spectroscopiques des zéolithes utilisées. Il contient également la présentation des propriétés conformationnelles du biphenyle ainsi que celle de ses comportements photochimique et photophysique en solution. Un état des connaissances dans les milieux hétérogènes est également donné.

Les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation de l'état fondamental et des intermédiaires à courte durée de vie sont exposées dans le chapitre II. Des méthodes d'analyse numérique ont été utilisées pour exploiter rationnellement les résultats spectrométriques.

Les méthodes de modélisation moléculaire structurale et dynamique avec les bases méthodologiques nécessaires sont présentées dans le chapitre III.

Tous les résultats concernant les processus d'adsorption conduisant au biphenyle piégé dans le volume poreux des zéolithes sont rassemblés dans le chapitre IV.

Le chapitre V est consacré aux résultats spectroscopiques et de modélisation du biphenyle dans l'état fondamental et des états transitoires après photolyse laser dans le volume poreux des zéolithes de type MFI.

Le chapitre VI est consacré aux résultats issus d'investigations du même type sur le biphenyle dans les zéolithes faujasites de type Y.

Le chapitre VII est l'analogue du précédent pour les zéolithes faujasites de type X.

Dans la conclusion sont rassemblés les principaux résultats mettant en valeur les modifications de réactivité photochimique du biphenyle dans les matériaux poreux par rapport à celles observées en solution.

CHAPITRE I

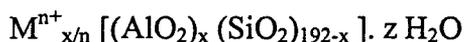
RESEAU HOTE ET ADSORBAT

1. RESEAUX HOTES

Connues des géologues depuis plus de deux cents ans, les zéolithes ont trouvé au cours des trente dernières années un vaste champ d'applications dans l'industrie. En 1756, le minéralogiste Cronstadt découvre des solides qui bouillonnent sous la flamme d'un chalumeau. Il les baptise *zéolithes*, du grec zéo, bouillir et lithos, pierre. Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés. Leur structure originale est constituée de canaux et de cavités interconnectés. Elle leur confère des propriétés de tamis moléculaires.

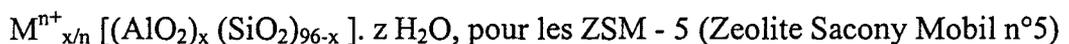
Après évacuation de l'eau de constitution, les zéolithes possèdent un volume poreux accessible à un grand nombre de molécules. Cette propriété remarquable a ouvert la voie à de nombreux champs d'applications. Les zéolithes sont utilisées pour le séchage des fluides et la dépollution des gaz industriels. La structure de ces solides, ajourée de canaux et de cavités, est à l'origine de leur extraordinaire potentiel dans l'adsorption sélective et la séparation des gaz. Bien des exploitations industrielles mettant à contribution les zéolithes se sont développées notamment pour le tamisage moléculaire, la séparation de mélanges gazeux, l'élimination des composés soufrés du pétrole et la séparation de l'air en ses différents constituants. De plus, la présence de cations extra réseau interchangeables entraîne une large utilisation des zéolithes dans les procédés d'adoucissement des eaux. L'échange des cations alcalins ou alcalino-terreux par des protons offre enfin de nombreuses applications en catalyse hétérogène. Citons par exemple le craquage catalytique du pétrole ou la séparation d'hydrocarbures aromatiques. Il existe différents types de zéolithes : trente cinq zéolithes naturelles et plus d'une centaine de zéolithes de synthèse. Chaque type de zéolithe se caractérise par l'architecture et la taille de son réseau. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à deux types de zéolithe dont la porosité est bien adaptée à la molécule étudiée :

- Les faujasites, FAU :



Ce sont des zéolithes à larges pores pouvant être obtenues dans un large éventail de compositions en faisant varier le rapport Si/Al.

- Les MFI (Mobil Five) :



Ce sont des zéolithes à canaux dans lesquels la mobilité des molécules organiques est plus réduite.

[] : Réseau silico-aluminate caractérisé par le rapport Si/Al

M^{n+} : Cation de charge n (en général, $n = 1, 2$)

z : nombre de molécules d'eau zéolithique

Ces deux types de zéolithe sont les plus utilisés dans l'industrie.

1.1. LES ZEOLITHES A BASE DE BLOC SODALITE

La structure microporeuse des zéolithes résulte de l'enchaînement tridimensionnel de tétraèdres TO_4 où T correspond soit à un atome d'aluminium, soit à un atome de silicium. Chaque tétraèdre met en commun un sommet occupé par un atome d'oxygène avec un tétraèdre adjacent. Cet assemblage donne naissance à un réseau de canaux et de cavités interconnectés qui caractérise la zéolithe. Les zéolithes présentent une distribution de tailles de pores très étroite. Des atomes d'aluminium en coordinence tétraédrique résulte un excédent de charges négatives au sein du réseau. Cet excédent est compensé par la présence de cations extra réseau, alcalins ou alcalino-terreux.

Il est admis que les atomes de silicium et d'aluminium sont distribués de façon aléatoire en respectant la loi de Loewenstein [1] qui interdit les séquences de type Al-O-Al.

L'assemblage de 24 tétraèdres TO_4 ($T = Si, Al$) forme un cubo-octaèdre. Il est composé de 6 faces carrées et 8 faces hexagonales (figure 1). Ce cubo-octaèdre est une cavité de symétrie cubique appelée bloc sodalite.

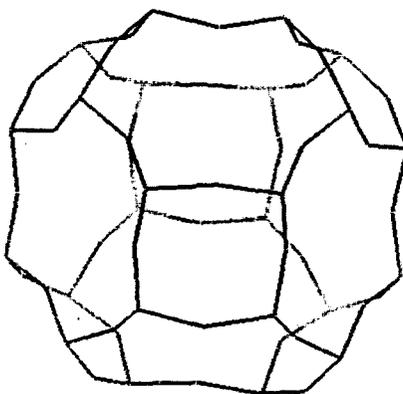


Figure 1 : Le bloc sodalite

Le bloc sodalite est à la base de plusieurs familles de zéolithes (figure 2) :

- La sodalite : assemblage cubique simple de blocs sodalite.
- La zéolithe A : assemblage cubique simple de blocs sodalite reliés entre eux par des cavités carrées
- L'EMT : assemblage hexagonal de blocs sodalite reliés entre eux par des cavités prismatiques
- La faujasite, FAU : assemblage tétraédrique de blocs sodalite reliés entre eux par des cavités prismatiques

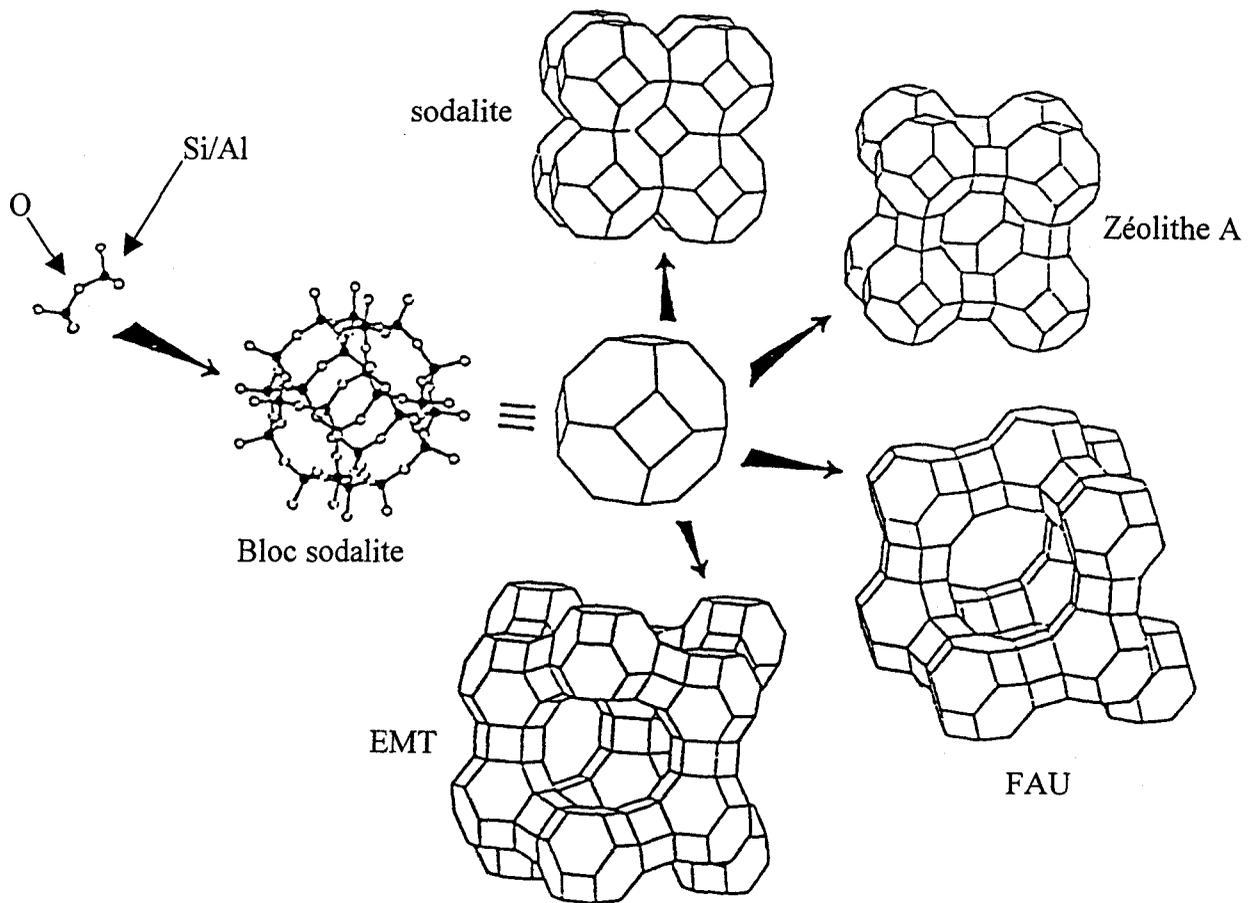


Figure 2 : Zéolithes constituées à partir du bloc sodalite

1.1.1. Les faujasites

a. Architecture du réseau

La faujasite appartient au groupe d'espace $Fd3m$ (O_h^7). La maille élémentaire comporte 192 tétraèdres. Elle est constituée de 8 blocs sodalite arrangés dans un réseau cubique à faces centrées de paramètre de maille $a \sim 25 \text{ \AA}$. Chaque bloc est connecté tétraédriquement à chacun de ses voisins par des doubles anneaux hexagonaux D6R (Double 6-Ring) aussi appelés prismes hexagonaux (figure 3). Les faujasites peuvent aussi être décrites comme un empilement de plans structuraux contenant les cubo-octaèdres selon la séquence ABCABC.

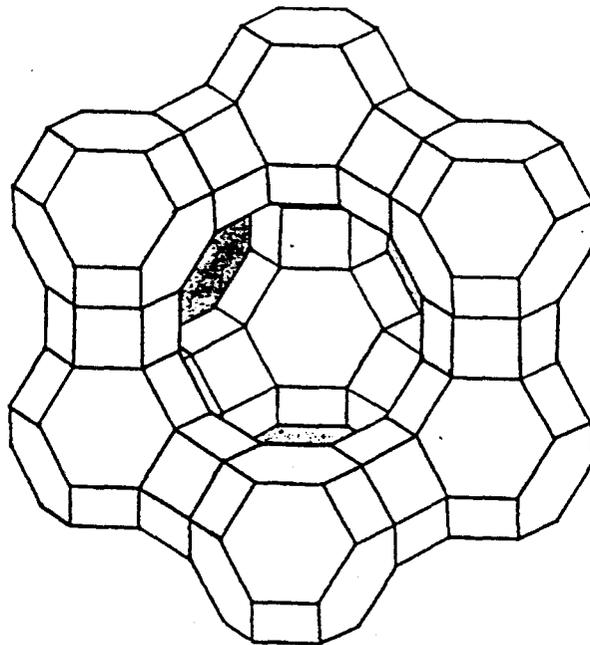


Figure 3 : Représentation de la structure FAU selon un axe C_3

Il existe dans la faujasite trois types de cavité :

- Les cavités sodalites ou cavités β (figure 4) :
Au nombre de 8 par maille, leur diamètre interne est d'environ 7 \AA . Elles sont accessibles soit par des fenêtres carrées, soit par des fenêtres hexagonales. De petites molécules telles que l'eau ou l'ammoniac peuvent y pénétrer.
- Les cavités prismatiques ou cavités γ (figure 5) :
Elles sont au nombre de 16 par maille.

- Les supercages ou cavités α (figure 6) :

Ce sont des polyèdres à 26 faces de diamètre interne d'environ 12 Å. Une supercage communique avec 4 supercages voisines par des fenêtres circulaires délimitées par un cycle à 12 tétraèdres TO_4 . Leur diamètre est compris entre 7 et 9 Å selon la nature et le nombre de cations extra réseau.

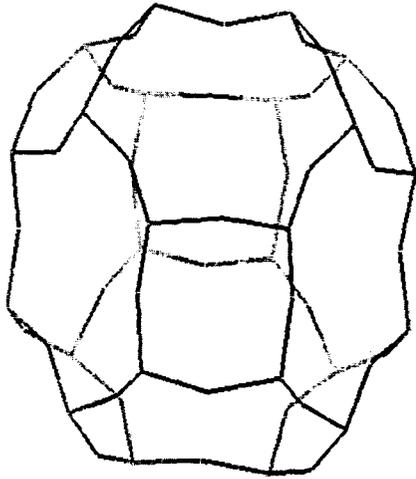


Figure 4 : Cavité sodalite

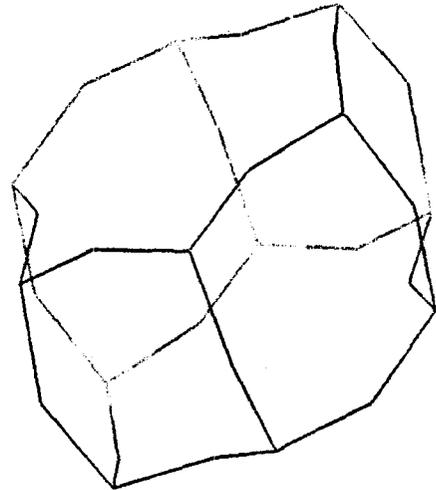


Figure 5 : Cavité prismatique

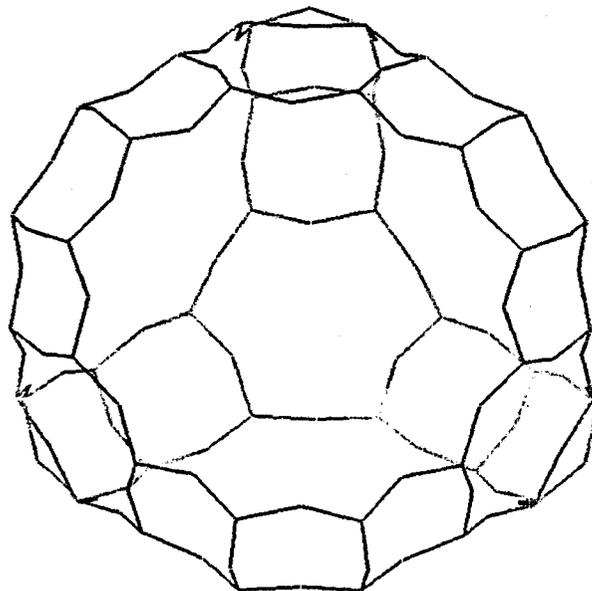


Figure 6 : Supercage faujasite

Toutes ces cavités confèrent à la zéolithe une grande porosité qui représente 50% du volume total (figure 7).

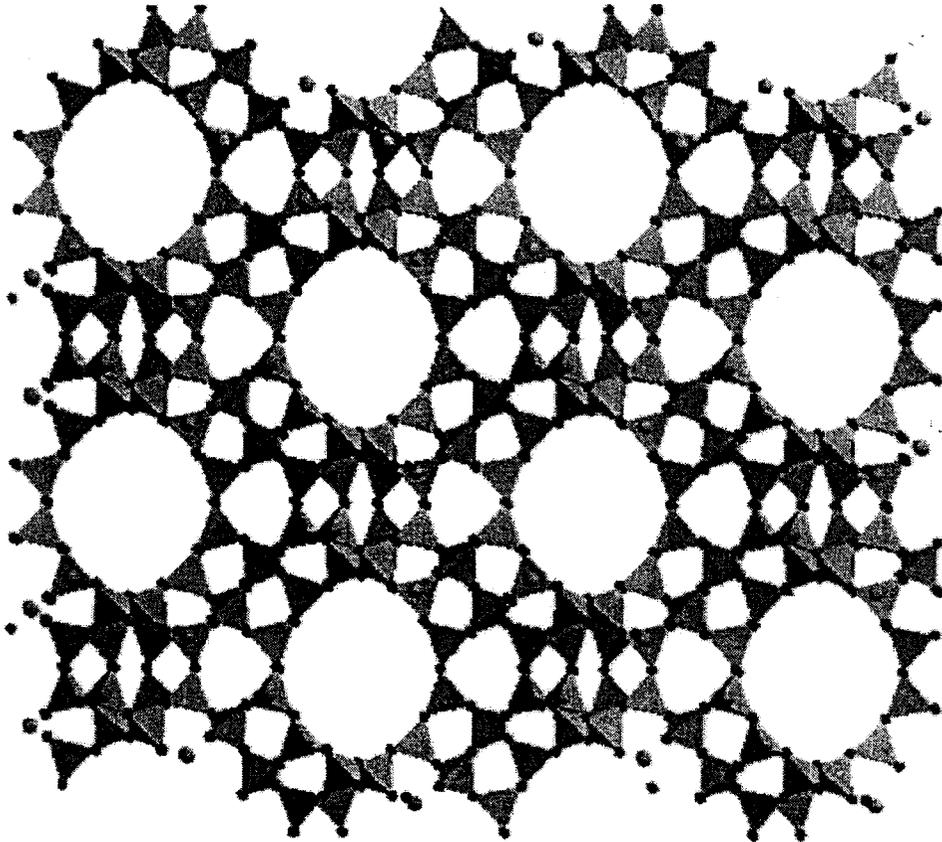


Figure 7 : Représentation de la porosité du réseau FAU [2] selon la direction [001]

b. Composition Si/Al

La faujasite existe en quantités infimes à l'état naturel. Des méthodes de synthèses inorganiques ont donc été mises en œuvre afin de synthétiser des faujasites de composition qui présente un intérêt industriel.

La synthèse par voie hydrothermale purement minérale ne permet pas d'aller au-delà d'un rapport Si/Al supérieur à trois. Dans ces conditions, l'hydrogel de départ est constitué des composés suivants : Na_2O , SiO_2 , Al_2O_3 , H_2O . La valeur du rapport Si/Al de la zéolithe obtenue dépend de la proportion de chacun des constituants du mélange de base, même de ceux qui ne semblent pas participer à la réaction de synthèse. Classiquement, on distingue deux grands types de faujasite selon la composition Si/Al :

- les faujasites X, dont le rapport Si/Al est compris entre 1 et 1.5 [3],
- les faujasites Y, dont le rapport Si/Al est compris entre 1.5 et 3 [4].

Pour des rapports Si/Al supérieurs à trois, la voie hydrothermale classique est inopérante. Une technique récente utilisant un agent structurant organique, l'éther couronne 15-crown-5 permet d'obtenir directement une faujasite de rapport Si/Al égal à 4 [5]. L'obtention de rapports plus élevés fait intervenir des procédés de désalumination post synthèse. Les zéolithes FAU obtenues par désalumination sont notées Y* ou DY.

Les caractéristiques structurales des zéolithes FAU varient avec la composition Si/Al et sont présentées dans le tableau 1 :

ZEOLITHES	Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å)	Rapport Si/Al	Références
FAU	Fd3m	24,703	-	[2]
Na ₅₆ FAU	Fd3m	24,850	2,610	[6]
Na ₈₈ FAU	Fd3m	25,099	1,182	[7]

Tableau 1 : Paramètres structuraux de quelques zéolithes faujasites

c. Sites cationiques

A l'issue de la synthèse hydrothermale, les cations extra réseau sont des cations sodium. Ces cations ont la possibilité d'être échangés très facilement selon une technique d'échange classique [8]. Cette propriété est à la base de nombreuses applications industrielles. L'échange peut être total ou partiel et est réversible. Les zéolithes échangées contiennent généralement les cations suivants : Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Tl⁺, NH₄⁺, H⁺, Ca²⁺, Mg²⁺. L'échange cationique Na⁺-NH₄⁺ permet d'obtenir la zéolithe (NH₄)_nFAU qui donne la forme protonée H_nFAU par décomposition thermique.

De nombreuses études de diffraction des rayons X [7, 9-10] et des neutrons [5] ont permis de déterminer la position des cations au sein du réseau poreux. Les positions mises en évidence par les différentes techniques représentent des positions moyennes. En effet, les cations ont une certaine mobilité au sein de la zéolithe et leur distribution dépend d'un grand nombre de facteurs. Une modification du degré d'hydratation, de la température, la présence de molécules adsorbées, les échanges cationiques sont autant de facteurs perturbant la distribution des cations dans la zéolithe. Nous nous placerons pour la suite de notre étude dans des conditions où l'eau des cavités a été complètement évacuée.

A l'exception du site III, localisé au niveau des fenêtres de la supercage (figure 8), les sites cationiques se trouvent sur les axes cristallographiques ternaires de la faujasite :

- Le site I se trouve au centre du prisme hexagonal (16 positions par maille).
- Le site II se trouve dans la supercage centré sur la fenêtre hexagonale du bloc sodalite (32 positions par maille).
- Les sites I' et II' se situent dans la cavité sodalite. Ils occupent les positions symétriques respectivement des sites I et II par rapport aux faces hexagonales du bloc sodalite.

La figure 8 représente la position des différents sites cationiques dans la zéolithe.

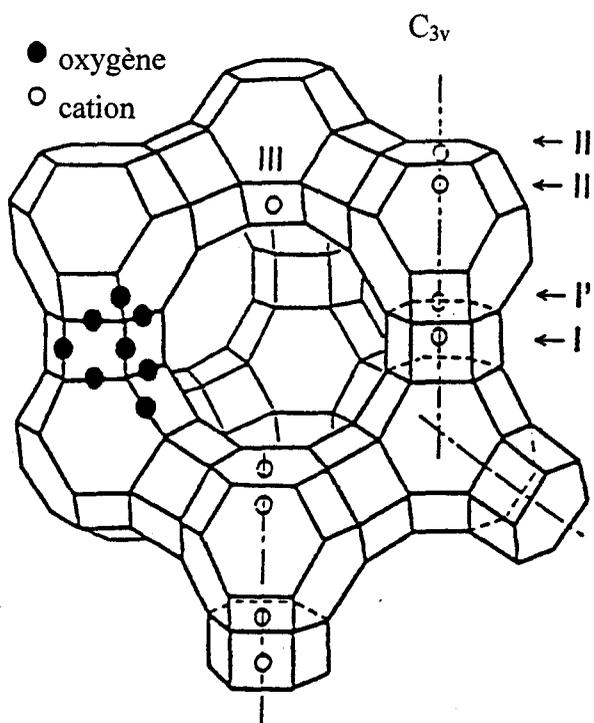


Figure 8 : Représentation des sites cationiques dans la faujasite.

Le taux d'occupation de chaque site dépend du nombre de cations extra réseau donc du rapport Si/Al (tableau 2) et du type de cation.

	Si/Al	Site I (16)	Site I' (32)	Site II (32)	Site III (96)	Références
Na ₅₆ FAU	2,43	7,1 44%	18,6 58%	32,2 100%	-	[6]
K ₅₆ FAU	2,43	5,4 34%	18,1 57%	26,8 84%	-	[10]
Na ₈₈ FAU	1,18	2,9 18%	29,1 91%	31 97%	29,8 31%	[7]

Tableau 2 : Rapports Si/Al de quelques zéolithes et des sites I, I', II, III.

Les cations jouent un rôle prépondérant lors des phénomènes d'adsorption et dans les propriétés de sélectivité des zéolithes. Le proton est un réactif particulièrement important en catalyse acide. La forme protonée des zéolithes faujasites de type Y présente un grand intérêt en catalyse acide hétérogène. Les groupements hydroxyles formés par les protons liés aux atomes d'oxygène du réseau sont responsables de l'acidité de Brønsted des zéolithes faujasites. Deux types de groupements hydroxyles sont dénombrés en fonction de leur localisation et de leur accessibilité aux molécules adsorbées [11-13] :

- Les groupements hydroxyles relatifs aux atomes d'oxygène de type O₁ (et O₄) pointant vers l'intérieur de la supercavité (et de la cavité prismatique).
- Les groupements hydroxyles relatifs aux atomes d'oxygène de type O₂ (et O₃) pointant vers l'intérieur de la cavité sodalite.

Les différents types d'atomes d'oxygène sont représentés sur la figure 9 ci-dessous :

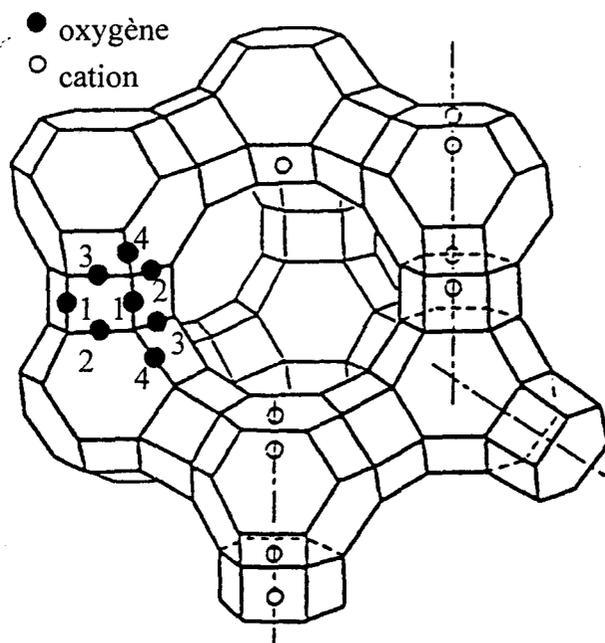


Figure 9 : Localisation des différents types d'atomes d'oxygène

L'affinité relative du proton pour les différents types d'atomes d'oxygène obéit à la séquence $O_1 > O_3 > O_2$ en fonction d'échanges progressifs proton/cation [13-14]. La diffraction des neutrons permet de localiser précisément les protons des faujasites acides [13-15]. Le tableau 3 représente les taux d'occupation des différents sites par les protons et les cations sodium pour la zéolithe $Na_3H_{53}Al_{56}Si_{136}O_{384}$ ($Si/Al = 2,43$).

	Site O_1	Site O_2	Site O_3	Site O_4	Site I
H^+	30%	10%	15%	0%	-
Na^+	-	-	-	-	19%

Tableau 3 : Localisation des groupements hydroxyles

Les distances O-H caractéristiques sont 0,83 Å, 1,02 Å, et 0,98Å pour les distances O_1-H , O_2-H et O_3-H respectivement. On dénombre en moyenne 3 à 4 protons par supercage. Ces protons sont directement accessibles aux molécules organiques adsorbées dans la supercage et sont considérés comme les sites de Brønsted les plus acides [16].

1.1.2. Les zéolithes A.

La structure de la zéolithe A appartient au groupe d'espace $Fm\bar{3}c$ (O_h^6) [17]. Elle est constituée d'un assemblage cubique simple de blocs sodalite reliés entre eux par des cavités prismatiques (figure 10).

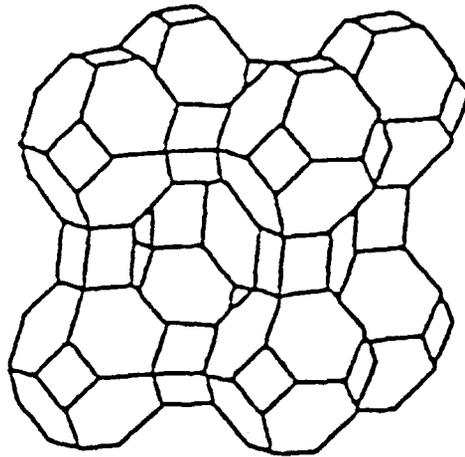


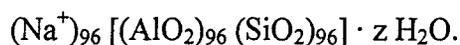
Figure 10 : Arrangement cubique des blocs sodalite dans la zéolithe $Na_{96}A$.

La maille délimite ainsi deux types de cavités :

- Les cavités β ou cages sodalites
- Une cavité α ou supercage

Située au centre de la maille, la supercage a un diamètre interne de 11,4 Å. Chaque supercage communique avec six cavités α voisines par l'intermédiaire de fenêtres dont le diamètre dépend de la nature du cation extra réseau. Il varie généralement entre 3 et 5 Å. La zéolithe A se classe donc parmi les zéolithes à petits pores limitant ainsi l'accès pour les molécules de taille trop importante.

Il n'existe pas d'équivalent naturel de la zéolithe A. L'issue de la synthèse fait apparaître la forme sodique de composition élémentaire :



Au cours de l'étude, la zéolithe A est utilisée comme matrice dispersive compte tenu de son inertie chimique, de ses propriétés de diffusion de la lumière et de la taille réduite des pores qui empêche la pénétration des molécules organiques étudiées.

1.2. LES ZEOLITHES MFI

Les zéolithes ZSM – 5 appartiennent à la famille des zéolithes MFI. Ce sont des zéolithes de synthèse mises au point par la société Mobil. Elles sont très utilisées dans la conversion du méthanol en essence [18-19].

a. Architecture du réseau

La maille cristallographique élémentaire des zéolithes ZSM – 5 peut être orthorhombique [20] ou monoclinique [21]. Elles possèdent une transition de phase autour de 340 K. En dessous de cette température, la maille élémentaire est monoclinique de symétrie $P2_1/n \cdot 1 \cdot 1$, au-dessus elle est orthorhombique de symétrie $Pnma$ [21]. Les paramètres de maille varient légèrement en fonction de la nature de la maille élémentaire, monoclinique ou orthorhombique. Sur le tableau 4, sont reportées les caractéristiques structurales de ces deux types de maille.

Zéolithes	maille	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)	Rapport Si/Al	Références
HZSM – 5	monoclinique	$P2_1/n.1.1.$	a = 20,107 b = 19,879 c = 13,369 $\alpha = 90,67$	299	[21]
HZSM – 5	orthorhombique	$Pnma$	a = 20,078 b = 19,894 c = 13,372	299	[20]

Tableau 4 : Caractéristiques structurales de la zéolithe ZSM – 5

D'une manière générale, la maille élémentaire peut être décrite de la manière suivante : 12 tétraèdres TO_4 ($T = Si, Al$) forment une unité élémentaire comportant 2 fenêtres pentagonales en vis-à-vis reliées entre elles par un plan carré (figure 11a). La juxtaposition des unités élémentaires aboutit à la formation d'une chaîne parallèlement à la direction [001] [22] (figure 11b). Les chaînes sont connectées entre elles de telle sorte que deux chaînes consécutives soient images l'une de l'autre par rapport à un miroir.

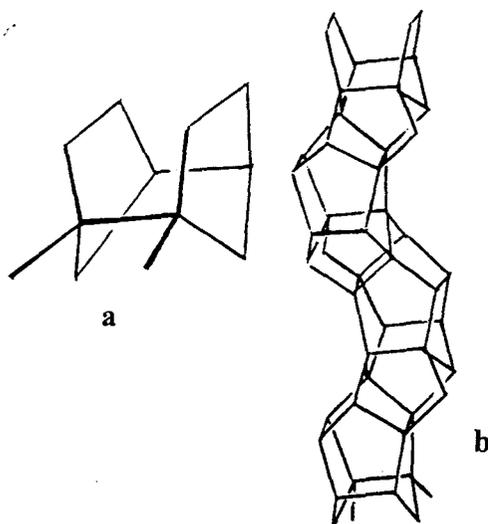


Figure 11 : Unité élémentaire (a) et chaîne parallèle à la direction $[001]$ (b) dans la zéolithe ZSM-5

De telles connections donnent ainsi naissance à une structure tridimensionnelle formée de canaux elliptiques dans le cas de la ZSM-5 (figure 12). Ces canaux, constitués d'une suite d'anneaux composés de 10 atomes d'oxygène sont de deux sortes :

- Le canal droit : Il est parallèle à la direction $[010]$. Ses dimensions sont $5,4 \times 5,5 \text{ \AA}$ avec un rayon de van der Waals de $1,35 \text{ \AA}$ pour l'atome d'oxygène.
- Le canal sinusoïdal : Il est perpendiculaire au canal droit et s'étend parallèlement à l'axe $[100]$. Ses dimensions sont $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$.

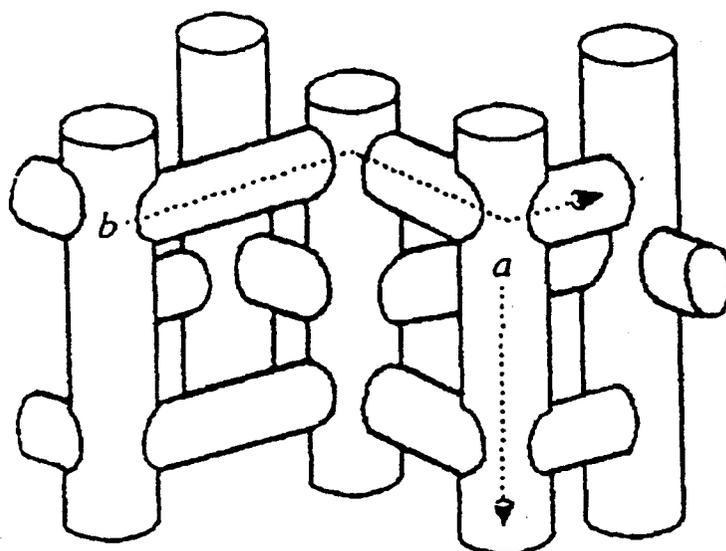


Figure 12 : Représentation schématique du volume poreux de la ZSM-5

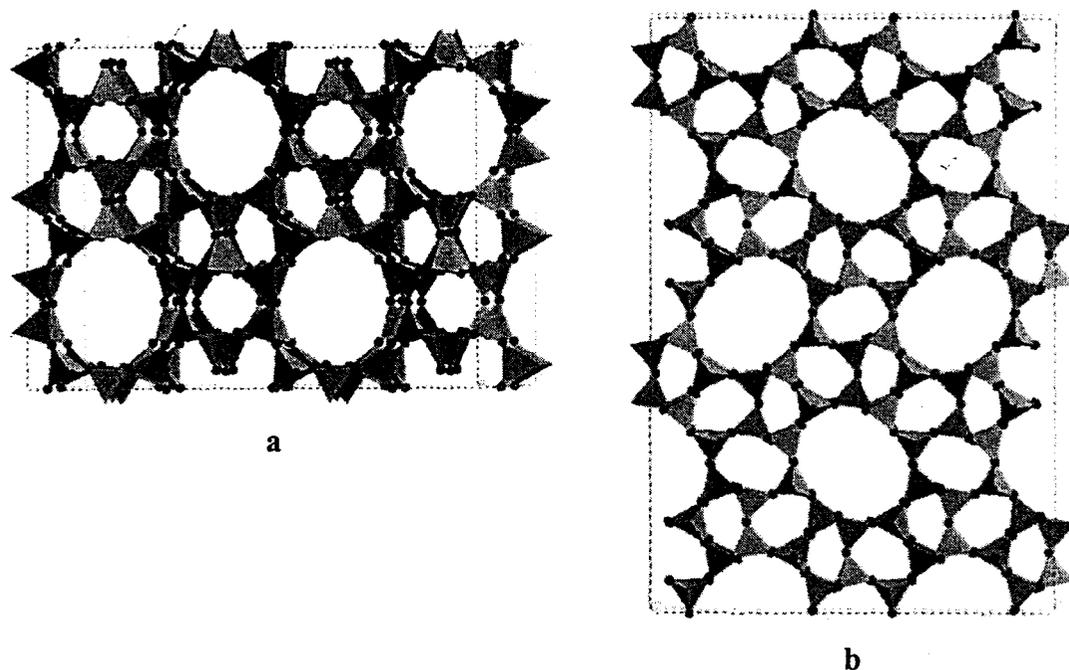


Figure 13 : Représentation de la porosité de réseau selon les directions $[100]$ (a) et $[010]$ (b)

La figure 13 représente la porosité du réseau selon la direction $[100]$ des canaux sinusoïdaux (figure 13a) et la direction $[010]$ des canaux droits (figure 13b).

b. Composition Si/Al

La structure ZSM – 5 est stable dans un domaine de composition Si/Al compris entre 1000 et 30. La synthèse par voie hydrothermale utilisant un agent structurant organique ou template, l'ion tétrapropylammonium, permet d'obtenir une structure purement silicique, la silicalite-1. La synthèse en milieu fluoré permet d'obtenir une zéolithe bien cristallisée dans le domaine de composition Si/Al compris entre 1000 et 30 [23]. Des compositions Si/Al inférieures à 30 peuvent être obtenues mais avec le risque de présence d'aluminium extra réseau [24].

c. Sites cationiques

A l'issue de la synthèse hydrothermale et après destruction des agents structurants organiques par calcination, les cations extra réseau sont des cations sodium ou des protons. Ceux-ci

peuvent être échangés selon une technique classique détaillée au chapitre II. Les zéolithes échangées peuvent contenir les cations suivants : Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , Cd^{2+} , Zn^{2+} ...

Alors que l'architecture du réseau est bien connue pour les zéolithes MFI, la localisation et le taux d'occupation des sites cationiques s'avèrent beaucoup plus difficiles à déterminer par radiocristallographie. La position des cations au sein du réseau fait l'objet de nombreuses investigations aux conclusions controversées.

Liu et al. [25] ont mis en évidence deux types de cations nickel dans la zéolithe échangée NiZSM – 5, l'un à l'intersection des deux types de canaux, l'autre à l'intérieur même du canal droit. Huddersman et Rees [26] ont observé trois types de sites pour la zéolithe échangée TiZSM – 5 : un à l'intérieur du canal droit et deux à l'intersection des canaux droit et sinusoïdal. Mentzen et ses collaborateurs [27] ont démontré la présence d'un ou deux sites cationiques selon la nature du cation compensateur.

Une étude récente par RMN du solide menée par Ohgushi et al. [28] est en accord avec un bon nombre d'études antérieures [29-31]. Cette étude, basée sur des échanges ioniques Na^+ -tétraméthylammonium (TMA) et Na^+ benzyltriméthylammonium (BTMA) dans une zéolithe NaZSM – 5 ($\text{Si}/\text{Al} = 23$), a révélé l'existence de deux types de sites cationiques, un dans le canal droit, un autre dans le canal sinusoïdal. Dans le canal sinusoïdal, leur nombre a pu être estimé à 0,4 par unité cellulaire [28].

1.3. CARACTERISTIQUES SPECTROSCOPIQUES DES ZEOLITHES ETUDIEES

Au cours de ce travail, nous avons été amenés à caractériser à l'aide de plusieurs techniques spectroscopiques des molécules à l'état fondamental et à l'état excité adsorbées dans différentes zéolithes. Afin de pouvoir interpréter correctement les résultats, il est indispensable de connaître la contribution spectrale de la zéolithe hôte dans des conditions expérimentales analogues.

1.3.1 Absorption UV-visible par réflexion diffuse

Il n'existe pas d'étude bibliographique précise relative à l'absorption électronique des zéolithes faujasites ou MFI. Nous avons réalisé pour toutes les zéolithes calcinées et

déshydratées utilisées les spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse selon la technique décrite dans la partie expérimentale (Chapitre II).

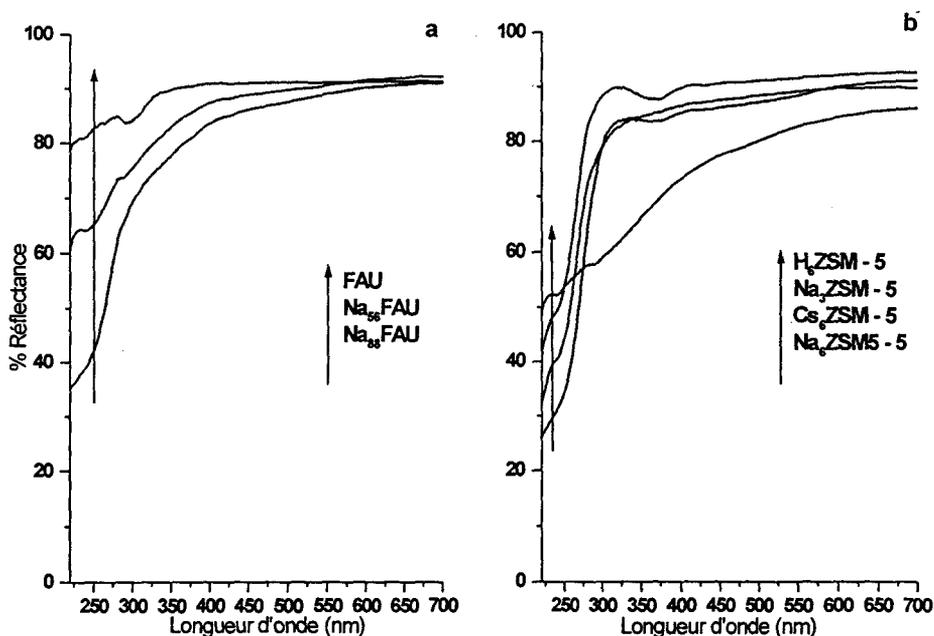


Figure 14 : Spectres d'absorption électronique de zéolithes faujasites (a) et MFI (b)

Compte tenu de la référence utilisée (Spectralon), les faujasites aluminées présentent une large bande d'absorption dans le domaine de l'ultraviolet. Il en est de même pour les zéolithes MFI. L'intensité de la bande d'absorption ainsi que sa position dépendent non seulement du type de zéolithe, du rapport Si/Al mais aussi de la nature du cation extra réseau. Dans les faujasites (figure 14a), la bande d'adsorption s'intensifie quand le rapport Si/Al augmente. Dans les zéolithes MFI, la zéolithe H₆ZSM -5 présente une bande d'absorption moins marquée que son homologue au sodium.

Par conséquent, les spectres d'absorption électronique UV-visible de la molécule adsorbée dans les différentes zéolithes seront réalisés en prenant comme référence la zéolithe calcinée et déshydratée de même nature afin d'obtenir uniquement la contribution à l'absorption UV-visible de la molécule adsorbée.

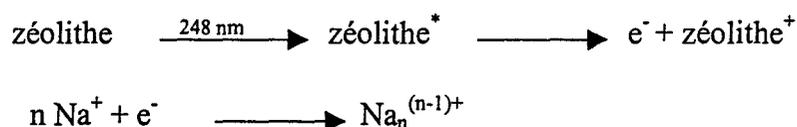
1.3.2. Diffusion Raman

Les premiers spectres Raman significatifs de zéolithes déshydratées ont été publiés en 1992 [32]. En effet, des émissions de fluorescences parasites intenses masquent souvent la diffusion

Raman. Ces luminescences ne sont pas intrinsèques aux zéolithes mais proviennent généralement d'impuretés organiques présentes à l'état de trace dans le volume poreux. Des calcinations poussées et des manipulations en atmosphère parfaitement propre permettent de s'affranchir de ces luminescences. L'intensité des émissions parasites dépend beaucoup de la longueur d'onde d'excitation. Ces émissions sont généralement faibles pour des excitations dans le proche infrarouge (1064 nm) et dans l'ultraviolet (370 nm). Les spectres Raman des zéolithes FAU et MFI sont très peu intenses et présentent des sections efficaces en diffusion Raman bien inférieures à celles des molécules organiques susceptibles de s'adsorber dans le volume poreux. Cette particularité fait de la diffusion Raman une technique particulièrement bien adaptée à l'étude structurale de molécules organiques adsorbées dans le volume poreux de zéolithes.

1.3.3. Absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse

Des espèces instables peuvent être formées par radiolyse des zéolithes FAU et ZSM – 5 [33]. Ces espèces sont également formées par photolyse laser. En effet, dans les faujasites aluminées, l'ionisation de la matrice zéolithique est observée pour des irradiations à 193 nm (6,4 eV) [34-35]. Dans le cas de la photolyse à 248 nm, une forte fluence laser est nécessaire pour former des clusters $\text{Na}_n^{(n-1)+}$ ($n = 2, 3, 4$) à courte durée de vie dans les zéolithes Na_{85}FAU et NaA [36] selon le mécanisme suivant :



Ces clusters possèdent une large bande d'absorption électronique dont le maximum se déplace de 550 nm à plus de 750 nm selon la valeur de n .

Dans nos conditions de photolyse à 248 nm ($4\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$) des zéolithes déshydratées, aucun spectre transitoire n'est obtenu. Seul un fond continu dont l'intensité n'excède pas 0,2% est observé.

1.3.4 Diffusion Raman de résonance résolue dans le temps

Comme il a été dit dans le paragraphe 1.3.2, la diffusion Raman des zéolithes est de faible intensité et est peu susceptible d'interférer avec le spectre Raman des molécules organiques adsorbées surtout si celui-ci est obtenu dans des conditions de résonance. Toutefois, la faible concentration des espèces transitoires peut laisser apparaître principalement les spectres Raman du contenant en silice fondue et, dans une moindre mesure, celui de la zéolithe. Un spectre Raman de la zéolithe Na_{56}FAU déshydratée et contenue dans une cuve de silice a été enregistré dans des conditions identiques à celles des spectres Raman transitoires. Le spectre obtenu est caractéristique de la cellule de silice fondue [37] (figure 15).

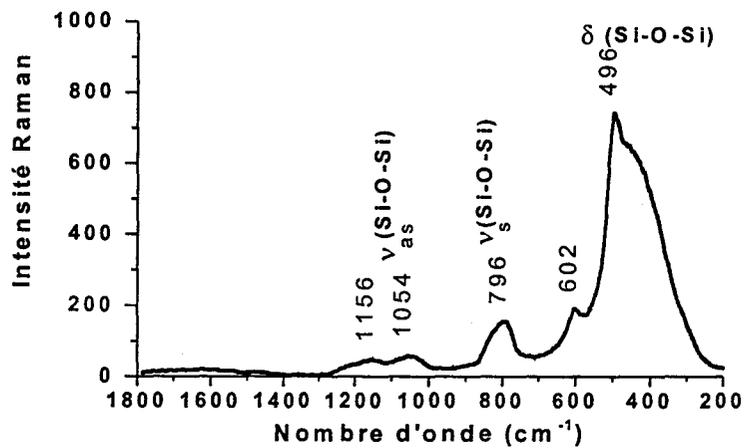


Figure 15 : Spectre Raman (370 nm, 21 mJ.cm⁻²) d'un échantillon de zéolithe Na_{56}FAU contenu dans une cellule de silice fondue

2. BIPHENYLE

2.1. ETAT FONDAMENTAL BP(S₀)

2.1.1. Structure et conformation



L'étude structurale et spectroscopique du biphenyle a fait l'objet de nombreux travaux et est bien argumentée. La molécule isolée est caractérisée du point de vue structural par un angle

dièdre θ défini par les plans des deux cycles aromatiques. Il est bien connu que cet angle dépend de l'état physique. A l'état gazeux, la diffraction des électrons a mis en évidence une conformation décalée ($\theta = 42^\circ$) [38-39]. En solution, un angle dièdre un peu plus faible ($\theta = 20-35^\circ$) a été estimé par spectroscopie d'absorption électronique [40] et par spectroscopie vibrationnelle [41-42]. La conformation du biphenyle à l'équilibre résulte donc d'un compromis entre les deux facteurs antagonistes. D'une part, une conjugaison des électrons π entre les deux noyaux benzéniques tendrait à imposer une configuration plane par un caractère partiel de double liaison pour la liaison intercycle. D'autre part, la répulsion stérique des atomes d'hydrogène en ortho de la liaison centrale contraint la molécule de biphenyle vers une conformation décalée. Dans le cas de la molécule isolée, la répulsion stérique des atomes d'hydrogène en ortho fait adopter à la molécule isolée une conformation gauche. C'est le cas pour la molécule à l'état gazeux ainsi qu'en solution. Ainsi, la conformation d'équilibre et l'estimation de la barrière énergétique de rotation ont fait l'objet de différentes études théoriques, *ab initio* [43-45], semi-empiriques [46-49] et de mécanique moléculaire [50-52]. Même si l'évaluation de l'angle dièdre d'équilibre varie d'une méthode à l'autre, toutes concluent à une conformation décalée correspondant au minimum d'énergie mais avec une barrière de rotation relativement faible. De multiples études de diffraction des rayons X concluent à une conformation plane de la molécule de biphenyle à l'état microcristallin à température ambiante [53-54] et à basse température (110 K) [55]. Cependant, cette planéité de la molécule de biphenyle représente en fait un état instable. A l'état solide, la coplanéité des deux cycles aromatiques n'est pas le résultat de la conjugaison des électrons π [53]. En effet, la longueur de la liaison C-C centrale a été estimée à 1,507 Å [54] alors que la longueur entre les deux carbones hybridés sp^2 est nettement inférieure (1,477 Å). La planéité de la molécule à l'état solide est essentiellement due aux interactions intermoléculaires de type van der Waals liées à la cohésion des molécules dans la maille cristalline. Il est à noter que lorsque la température est abaissée, le cristal subit une transition de phase conduisant à une conformation gauche ($\theta = 10^\circ$) mise en évidence par diffraction des neutrons [56].

2.1.2. Propriétés vibrationnelles

La molécule de biphenyle présente $(3N-6) = 60$ modes normaux de vibration internes. Dans l'hypothèse d'une molécule plane de symétrie D_{2h} , ils sont dénombrés selon leur type de symétrie par :

$$11A_g(R)+10B_{1g}(R)+6B_{2g}(R)+3B_{3g}(R)+4A_u+6B_{1u}(IR)+10B_{2u}(IR)+10B_{3u}(IR)$$

Les 30 modes «gerade » sont actifs en diffusion Raman et parmi les 30 modes «ungerade », seuls 26 sont actifs en absorption infrarouge. Dans l'hypothèse d'une conformation gauche, la perte du centre de symétrie abaisse la symétrie moléculaire qui devient D_2 . Le dénombrement s'écrit alors :

$$15A(R)+16B_1(R, IR)+16B_2(R, IR)+13B_3(R, IR)$$

Les modes totalement symétriques (ceux qui ne modifient pas la symétrie à l'équilibre) présentent généralement les raies les plus intenses en diffusion Raman.

Le biphenyle cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace $P2_1/a$ avec deux molécules planes par maille élémentaire ($Z = 2$) situées dans des sites de symétrie C_i . La table de corrélation des $(3N-6)Z$ modes de vibration internes dans l'état solide est représentée sur la figure 16.

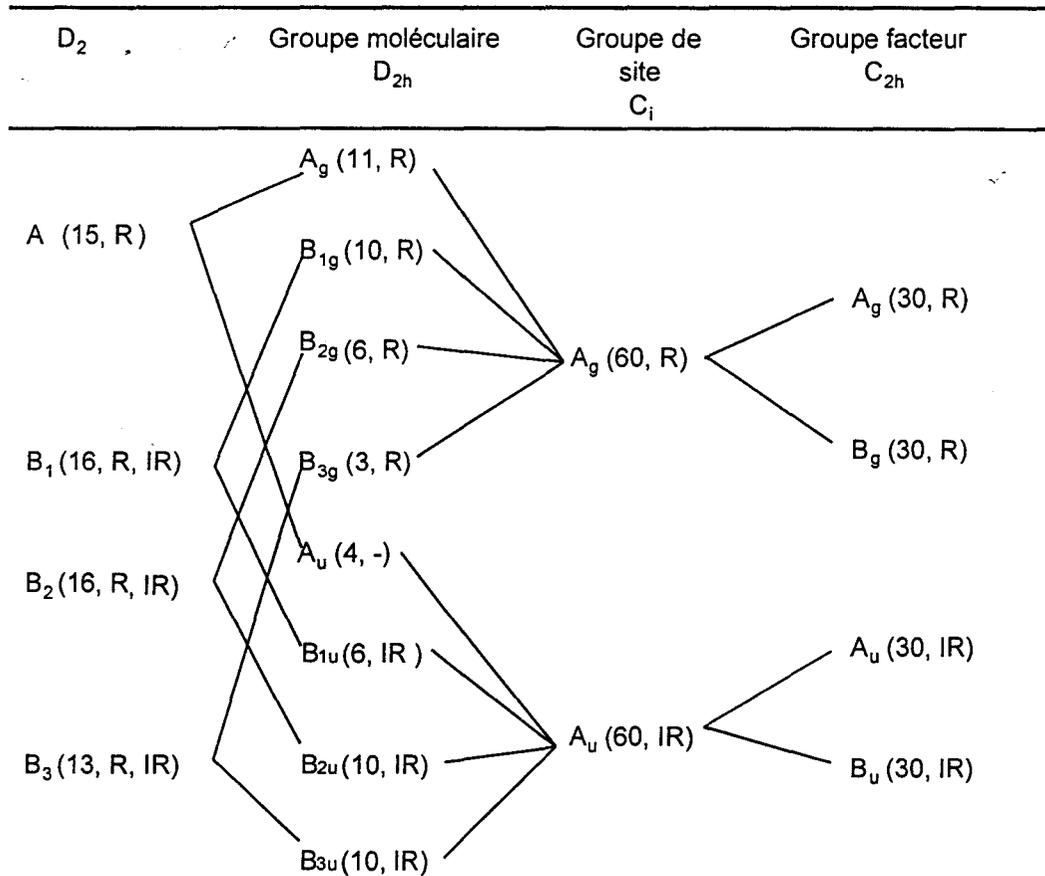


Figure 16 : Table de corrélation et règles de sélection

R : modes actifs en diffusion Raman, *IR* : modes actifs en absorption infrarouge

De nombreuses études ont été menées pour attribuer les raies Raman aux modes normaux de vibration. Zerbi et Sandroni [57] ont analysé les coordonnées normales de vibration dans le plan de la molécule plane de symétrie (D_{2h}) et de ses dérivés deutériés. Cependant, l'attribution complète des modes de vibration actifs en Raman a été réalisée par Bree et al. [58] en se basant sur des mesures en diffusion Raman polarisé sur monocristal et sur les rapports de dépolarisation en solution. R. M. Barrett et D. Steele [59] ont effectué des calculs théoriques de déplacements de bande dus au passage de l'état cristallin (D_{2h}) à la solution (D_2).

2.1.3. Transitions électroniques

En solution, le biphenyle présente une bande d'absorption $S_3 \leftarrow S_0$ intense dans l'ultraviolet centrée sur 250 nm [60-61]. Cette transition représentée sur la figure 17 est de type $\pi-\pi^*$ [62].

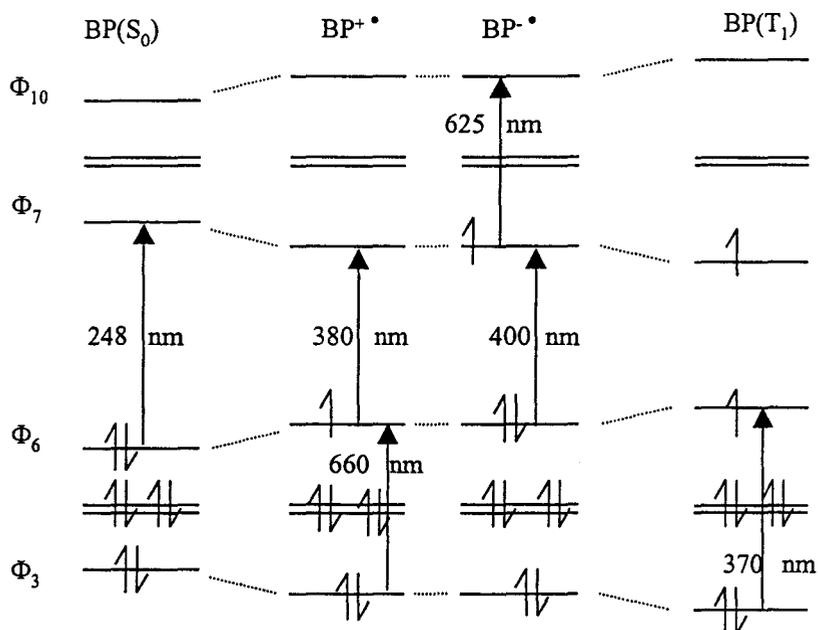


Figure 17 : Diagramme des orbitales moléculaires du biphenyle à l'état fondamental $BP(S_0)$, du radical cation $BP^{+\bullet}$, du radical anion $BP^{-\bullet}$ et de l'état triplet $BP(T_1)$

2.2. ETUDES DES PROPRIETES PHOTOPHYSIQUES DU BIPHENYLE

2.2.1. Photophysique et photochimie en solution

Les comportements photophysique et photochimique du biphenyle en solution ont fait l'objet de nombreuses études. Les principaux résultats proposés dans la littérature sont obtenus soit par des techniques spectroscopiques résolues dans le temps comme l'absorption électronique transitoire et la diffusion Raman de résonance sur des échelles de temps allant de la pico- à la microseconde, soit par RPE à basse température.

La photoexcitation du biphenyle à 248 ou 266 nm entraîne la transition $S_3 \leftarrow S_0$ [60]. L'état S_3 relaxe rapidement vers le premier état singulet S_1 de longue durée de vie, 16 ns dans l'hexane à température ambiante [63]. Cet état a été récemment caractérisé en solution à l'échelle nanoseconde [60, 64] et picoseconde [65] mais n'entre pas dans le cadre de cette étude. La formation et la nature des espèces transitoires créées par excitation laser sont

fonction du milieu et des conditions d'excitation. Les principales espèces identifiées sont outre l'état S_1 , le premier état triplet BP (T_1), les radicaux anion $BP^{\bullet-}$ et cation $BP^{\bullet+}$.

a. L'état triplet BP (T_1)

La photoexcitation du biphényle dans un solvant apolaire aboutit à la formation exclusive du premier état triplet BP (T_1). D'après des calculs d'orbitales moléculaires, l'état triplet BP (T_1) résulte principalement de l'excitation $\pi-\pi^*$ $\Phi_7(\text{LUMO}) \leftarrow \Phi_6(\text{HOMO})$ [66] (figure 17). Cet état est créé *via* l'absorption $S_3 \leftarrow S_0$ consécutivement à la conversion intersystème $S_1 \rightarrow T_1$. Il est caractérisé par une forte absorption $T_n \leftarrow T_1$ dans l'ultraviolet dont le maximum se situe à 370 nm [67]. Sa durée de vie est fonction de la nature du solvant. Elle varie de 3,9 μs dans le butanol à 80 K [68], à 130 μs dans l'hexane à 300 K [69].

La géométrie de BP (T_1) a fait l'objet de nombreuses investigations. Les études théoriques [70-72] comme les études expérimentales de RPE [73], d'absorption $T_n \leftarrow T_1$ [67], d'absorption $T_1 \leftarrow S_0$ [74] proposent de façon unanime une structure plane pour BP(T_1). Des études vibrationnelles par diffusion Raman anti-Stokes cohérente de résonance [75] et diffusion Raman de résonance résolue dans le temps [65-66, 77] ont également mis en évidence une structure plane de symétrie D_{2h} à distorsion quinoïdale.

b. Le radical cation du biphényle $BP^{\bullet+}$

La photoexcitation du biphényle dans un solvant polaire tel que l'acétonitrile conduit à la formation conjointe du premier état triplet BP (T_1) et du radical cation $BP^{\bullet+}$. Le peuplement du premier état triplet BP (T_1) *via* l'état S_1 et la photoionisation sont deux processus indépendants [60]. Le mode de formation du radical cation selon un processus mono- ou biphotonique demeure sujet à discussion [60, 66]. Le choix du processus biphotonique est justifié par le fait qu'un photon ultraviolet (266 nm) ne transporte pas un quantum énergétique suffisant pour ioniser la molécule de biphényle qui possède un potentiel d'ionisation de 8,34 eV en phase gaz. L'idée d'un processus monophotonique se base sur l'abaissement du potentiel d'ionisation du biphényle sous l'effet d'un solvant polaire.

Le spectre d'absorption électronique de $BP^{\bullet+}$ est composé de deux contributions principales, l'une dans l'ultraviolet, l'autre dans le visible [77]. Si on considère le diagramme des orbitales

moléculaires (figure 17), l'absorption centrée sur 380 nm est associée à la transition $\Phi_7 \leftarrow \Phi_6$, tandis que l'absorption centrée sur 660 nm correspond à la transition $\Phi_6 \leftarrow \Phi_3$.

La géométrie du radical cation $BP^{+\bullet}$ a été étudiée par spectroscopie Raman de résonance résolue dans le temps [60, 66, 78]. Ces études ont mis en évidence une augmentation importante du caractère double de la liaison intercycle par rapport à l'état fondamental BP (S_0). $BP^{+\bullet}$ possède un caractère quinoïdal moins marqué que dans le cas de BP (T_1) [66]. En solution, $BP^{+\bullet}$ posséderait selon certaines études une structure légèrement décalée [78]. Une récente étude théorique *ab initio* [79] a permis de modéliser le spectre vibrationnel de $BP^{+\bullet}$ et d'évaluer sa géométrie. Elle a abouti à une structure quinoïdale décalée avec un angle dièdre de $19,5^\circ$ pour $BP^{+\bullet}$. Des calculs *ab initio* réalisés au laboratoire ont également suggéré une structure décalée pour $BP^{+\bullet}$ [80].

c. Le radical anion $BP^{\bullet-}$

Le radical anion du biphenyle $BP^{\bullet-}$ peut être généré chimiquement par la réduction du biphenyle par le sodium métallique en solution dans le tétrahydrofurane [81]. Par ailleurs, la photoexcitation du biphenyle dans un alcool aboutit à la formation simultanée de $BP^{+\bullet}$ et, dans une moindre proportion, de $BP^{\bullet-}$ [78, 82]. Le radical cation et le radical anion ne constituent donc pas une paire d'ions en solution et possèdent des comportements cinétiques indépendants [83]. Le spectre électronique de $BP^{\bullet-}$ est composé d'une bande dans l'ultraviolet centrée sur 400 nm et d'une bande dans le visible centrée à 625 nm [81]. Le diagramme des orbitales moléculaires (figure 17) permet d'expliquer la ressemblance entre les spectres d'absorption électronique de $BP^{+\bullet}$ et de $BP^{\bullet-}$.

La structure de $BP^{\bullet-}$ a été étudiée par spectroscopie Raman de résonance [78, 83]. Comme dans le cas de $BP^{+\bullet}$, la liaison intercycle possède un caractère double plus important que pour la molécule BP(S_0) en solution. Une structure plane a été proposée pour $BP^{\bullet-}$ [78, 81]. De récents calculs *ab initio* ont abouti à une structure quinoïdale de symétrie D_2 avec un angle dièdre de $5,8^\circ$ [79].

2.2.2. Photophysique et photochimie en milieu hétérogène

En milieu hétérogène, la littérature concernant le comportement photophysique du biphenyle est beaucoup moins abondante.

Le premier état triplet BP (T_1) a été mis en évidence dans le cas du biphenyle adsorbé sur alumine [84]. Son spectre électronique ressemble fortement à celui du biphenyle en solution. Il présente une large bande d'absorption dans l'ultraviolet centrée sur 370 nm.

La photoexcitation laser dans le domaine de l'ultraviolet du biphenyle adsorbé dans le volume poreux de zéolithes faujasites déshydratées aboutit à la formation conjointe de BP (T_1), $BP^{+\bullet}$ et parfois même de $BP^{\bullet-}$ [85-86]. Ces différentes espèces ont été identifiées grâce à leurs spectres électroniques comparables à ceux obtenus en solution. Cependant, les spectres électroniques ne permettent pas d'identifier formellement et d'établir la conformation des différentes espèces. Des études RPE ont aussi mis en évidence le radical cation du biphenyle formé par irradiation γ du biphenyle adsorbé sur gel de silice [87] ou par irradiation X du biphenyle adsorbé sur divers supports solides (HZSM – 5, gel de silice, matrice $CFCl_3$) [88]. Cette dernière étude a montré que le radical cation $BP^{+\bullet}$ possède une structure quasi plane avec un angle dièdre inférieur à 10° .

CONCLUSION

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés de très grande porosité susceptibles d'accueillir un grand nombre de molécules organiques. Leur structure est déterminée très précisément par diffraction des rayons X et des neutrons. Stables photochimiquement, elles apparaissent donc comme un milieu réactionnel original et privilégié pour l'étude des propriétés photophysiques et photochimiques de molécules organiques adsorbées telles que le biphenyle.

Les zéolithes FAU et MFI permettent au biphenyle et à d'autres réactifs d'accéder au volume poreux. La topologie de leur réseau permet d'adapter la taille des pores et la nature des atomes pour tenter de contrôler la mobilité et la réactivité des molécules adsorbées. La composition du réseau (rapport Si/Al), la taille et la nature des cations extra réseau facilement échangeables induisent une sélectivité propre à la zéolithe considérée.

De plus, les caractéristiques spectroscopiques des zéolithes utilisées sont compatibles avec les techniques expérimentales utilisées pour l'étude des molécules organiques adsorbées et des espèces transitoires formées par photolyse laser. Les caractéristiques spectroscopiques du biphenyle à l'état fondamental sont parfaitement connues en solution, en phase gaz et à l'état solide microcristallin. Les comportements photophysique et photochimique de la molécule en solution sont bien argumentés. Tout ceci constitue donc une solide base de départ pour étudier le comportement du biphenyle adsorbé dans le volume poreux des différentes zéolithes ainsi que les espèces transitoires issues de la photoexcitation.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- [1] Loewenstein W., *Am. Mineral.*, 1954, 39, 92
- [2] J. A. Hriljac, M. M. Eddy, A. K. Cheetham, J. A. Donohue, G. J. Ray, *J. Solid State Chem.*, 1993, 106, 66
- [3] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, 1976, 32A, 751
- [4] T. Hseu, Ph. D. Thesis, University of Washington, University microfilm n°73-13835, Ann Arbor, MI, 1972
- [5] F. Delprato, L. Delmotte, J. L. Guth, L. Huve, *Zeolites*, 1990, 10, 546
- [6] A. N. Fitch, H. Jobic, A. Renouprez, *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 1311
- [7] D. H. Olson, *Zeolites*, 1995, 15, 439
- [8] H. G. Karge, H. K. Beyer, *Zeolites Chemistry and Catalysis*, 1991, 43
- [9] W. J. Mortier, E. Van den Bossche, J. B. Uytterhoeven, *Zeolites*, 1984, 4, 41
- [10] G. R. Eulenberger, D. P. Shoemaker, J. G. Keil, *J. Phys. Chem.*, 1967, 71, 6, 1812.
- [11] J. W. Ward, *J. Catal.*, 1969, 9, 225
- [12] P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1973, 69, 359
- [13] V. Bosacek, S. Beran, Z. Jirak, *J. Phys. Chem.*, 1981, 85, 3856
- [14] M. Czjzek, H. Jobic, A. N. Fitch, T. Vogt, *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 1535
- [15] D. N. Olson, E. Dempsey, *J. Catal.*, 1967, 13, 221
- [16] W. J. Mortier, R. A. Schoonheydt, *Prog. Solid state Chem.*, 1986, 16, 86
- [17] V. Gramlich, W.M. Meier, *Z. für Krist.*, 1971, 133, 134
- [18] R. J. Argaeur, G. R. Landolt, *US Patent 3*, 1972, 702, 866
- [19] C. D. Chang, A. J. Silvestri, *J. Catal.*, 1977, 47, 249
- [20] H. van Koningsveld, *Acta Crystallogr.*, 1990, B46, 731
- [21] H. van Koningsveld, J. C. Jansen, H. van Bekkum, *Zeolites*, 1990, 10, 235
- [22] G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, W. M. Meier, *Nature (London)*, 1978, 272, 437
- [23] C. Brémard, J. Laureyns, J. Patarin, *J. Raman Spectrosc.*, 1996, 27, 439
- [24] P. L. Llewellyn, Y. Guillet, J. Patarin, A. C. Faust, *Microporous Mat.*, 1993, 1, 247
- [25] Z. Liu, W. Zhang, Q. Yu, G. Lu, W. Li, S. Wang, Y. Zhang, B. Lin, *Proc. 7th Int. Zeolite Conf.*, 1986, 415
- [26] K. D. Huddersman, L.V.C. Rees, *Zeolites*, 1991, 11, 376

- [27] B. F. Mentzen, M. Sacerdote-Peronnet, J. Bouix, C. R. Acad. Sci. (Paris), 1992, 315 (II), 1073
- [28] T. Ohgushi, T. Niwa, H. Araki, S. Ichino, Microporous Mat., 1997, 8, 231
- [29] T. Ohgushi, S. Kataoka, J. Colloid Int. Sci., 1992, 148, 148
- [30] G. Debras, A. Gourgue, J. B. Nagy, G. De Clippeleir, Zeolites, 1986, 6, 161
- [31] P. Chu, F.G. Dwyer, Zeolites, 1988, 8, 243
- [32] H. Boulet, C. Brémard, M. Lemaire, J. Raman Spectrosc., 1992, 23, 421
- [33] D. W. Werst, E. E. Tartakovsky, E. A. Picos, A. D. Trifunac, J. Phys. Chem., 1994, 98, 10249 et références citées
- [34] X. Liu, K. K. Iu, J. K. Thomas, Chem. Phys. Lett., 1994, 224, 31
- [35] X. Liu, J. K. Thomas, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1995, 91, 759
- [36] S. Takatani, H. Fukumura, H. Masuhara, S. Hashimoto, J. Phys. Chem. B, 1997, 101, 3365
- [37] M. Montagna, G. Vilianni, E. Duval, J. Raman Spectrosc., 1996, 27, 707
- [38] O. Bastiansen, Acta Chem. Scand., 1949, 3, 408
- [39] A. Alemennigen, O. Bastiansen, L. Fernholt, B. N. Cyvin, S. J. Cyvin, S. Samda, J. Mol. Struct., 1985, 128, 59
- [40] H. Suzuki, Electronic Absorption Spectra and Geometry of organic molecules (Academic NY 1968)
- [41] R. M. Barnett, D. Steele, J. Mol. Struct., 1972, 11, 105
- [42] E. D. Schimtt, B. Brosa, J. Chem. Phys., 1972, 12, 56
- [43] J. Almof, Chem. Phys., 1974, 6, 135
- [44] J. D. Mac Kinney, K. E. Gottschalk, L. Pedersen, J. Mol. Struct. Theochem, 1983, 104, 445
- [45] G. Häfelinger, C. Regelman, J. Comput. Chem., 1985, 6, 368 ; 1979, 55, 265
- [46] B. Tinland, Theorit. Chim. Acta, 1968, 11, 452
- [47] O. Gropen, H. M. Seip, Chem. Phys. Lett., 1971, 11, 445
- [48] A. Tajiri, S. Takagaki, M. Hatano, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1973, 46, 1067
- [49] J. Janssen, W. Lüttke, J. Mol. Struct., 1979, 55, 265
- [50] G. L. Casalone, C. Mariani, A. Mugnoli, M. Simonetta, Mol. Phys., 1968, 15, 339
- [51] N. L. Allinger, J. T. Sprague, J. Am. Chem. Soc., 1973, 95, 3893
- [52] R. Stolevik, O. Thingstad, J. Mol. Struct., 1984, 106, 333
- [53] A. Hargreaves, S. Hasan Rizvi, Acta Crystallogr., 1962, 15, 365
- [54] J. Trotter, Acta Crystallogr., 1961, 141, 135

- [55] G. P. Charbonneau, Y. Delugard, *Acta Crystallogr.*, 1976, 32 B, 1420
- [56] H. Cailleau, J. L. Baudour, C. M. E. Zeyen, *Acta Crystallogr.*, 1979, 35 B, 426
- [57] G. Zerbi, S. Sandroni, *Spectrochim. Acta*, 1968, 24A, 483 ; 1970, 26A, 1951
- [58] A. Bree, C. Y. Pang, L. Rabeneck, *Spectrochim. Acta*, 1971, 27A, 1293
- [59] R. M. Barrett, D. Steele, *J. Mol. Struct.* 1972, 11, 105
- [60] C. Kato, H. Hamaguchi, M. Tasumi, *Chem. Phys. Lett.*, 1985, 120, 183
- [61] A. Wenzel, *J. Phys. Chem.*, 1953, 21, 403
- [62] J. H. Murrell, *The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules*, Wiley, New York, 1963
- [63] I. S. Berlman, *J. Phys. Chem.*, 1970, 74, 3085
- [64] L. Bussotti, O. Poizat, G. Buntinx, résultats non publiés
- [65] H. Hamaguchi, « *Vibrational Spectra and Structure* », édité par J. E. Durig, Elsevier, Amsterdam, 1987, 16, 227
- [66] G. Buntinx, O. Poizat, 1989, *J. Phys. Chem.*, 1989, 91, 4, 2153
- [67] E. J. Land, *Proc. Roy. London*, 1968, Ser. A305, 457
- [68] I. A. Ramsay, I. H. Munro, *The triplet state*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, England, 1967, 415
- [69] W. Heinzelmann, H. Labhart, *Chem. Phys. Lett.*, 1969, 4, 20
- [70] G. N. Lewis, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, 66, 2100
- [71] M. K. Orloff, J. S. Brinens, *J. Chem. Phys.* 1967, 47, 3999
- [72] F. Negri, M. Z. Zgierski, *J. Chem. Phys.*, 1992, 97, 10, 7124
- [73] C. A. Hutchison, M. D. Kemple, *J. Chem. Phys.*, 1981, 74, 192
- [74] P. J. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 2820
- [75] S. Matsunuma, J. Yamaguchi, C. Hirose, S. Maeda, *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 1777
- [76] G. Buntinx, A. Benbouazza, O. Poizat, V. Guichard, *Chem. Phys. Lett.*, 1988, 153, 279
- [77] S. Arai, H. Ueda, K. F. Firestone, L. M. Dorfman, *J. Chem. Phys.*, 1969, 50, 1072
- [78] Y. Sasaki, H. Hamaguchi, *Spectrochim. Acta*, 1994, Vol. A, 8, 1475
- [79] K. Furuya, H. Torii, Y. Furukawa, M. Tasumi, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1998, 424, 225
- [80] V. De Waele, résultats non publiés
- [81] C. Takahashi, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.*, 1974, 24, 4, 584
- [82] Y. Sasaki, H. Hamaguchi, *J. Chem. Phys.*, 1999, 110, 18, 9179
- [83] C. Kato, H. Hamaguchi, *Fifteenth International Conference on Raman Spectroscopy*, 11-16 août, 1996, Pittsburgh, USA, Vol.2, 11

[84] R. W. Kessler, F. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1*, 1981, 71, 309

[85] S. Hachimoto, T. Mutoh, H. Fukumara, H. Masuhara, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 1996, 92 (19), 3653

[86] G. Ginestet, Thèse Lille, 1997

[87] P. O. Kinell, A. Lund, A. Shimizu, *J. Phys. Chem.* 1969, 73, 12, 4175

[88] R. Erickson, A. Lund, M. Lindgren, *Chem. Phys.*, 1995, 199, 89

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. PRODUITS UTILISES

1.1. ZEOLITHES

1.1.1. Faujasites

La zéolithe FAU, purement silicique $(\text{SiO}_2)_{192}$, de rapport Si/Al = 1000 provient de la société Degussa Wessalith Day par l'intermédiaire de M J. P. Lelieur. La valeur du rapport Si/Al a été confirmée par RMN ^{29}Si .

La zéolithe Na_{56}FAU , $\text{Na}_{56}(\text{SiO}_2)_{136}(\text{AlO}_2)_{56}$, est commercialisée sous la dénomination LZ52 par Strem Chemicals Inc. Les zéolithes Na_{85}FAU , $\text{Na}_{85}(\text{SiO}_2)_{107}(\text{AlO}_2)_{85}$, et NaA, $\text{Na}_{96}(\text{SiO}_2)_{96}(\text{AlO}_2)_{96}$, nous ont gracieusement été fournies par le laboratoire de recherche de la société CECA.

La zéolithe protonée est obtenue par décomposition thermique de la forme $(\text{NH}_4)_{56}\text{FAU}$, $(\text{NH}_4)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}(\text{AlO}_2)_{56}$. Elle est commercialisée par Strem Chemicals Inc. sous la dénomination LINDE LZ Y62.

1.1.2. MFI

Les zéolithes de type MFI, silicalite-1, Al-ZSM – 5 (Si/Al = 32) et Fe-ZSM – 5 (Si/Fe = 35) ont été synthétisées et caractérisées au laboratoire des Matériaux Minéraux de Mulhouse ESA-CNRS 7016. Elles nous ont été offertes par M J. Patarin. Ces produits ont été synthétisés en milieu fluoré en utilisant le bromure de tétrapropylammonium comme agent structurant [1-2]. La pureté et la cristallinité des produits ont été vérifiées par diffraction des rayons X. L'absence de d'aluminium extra réseau a été confirmée par RMN ^{27}Al . Parmi toutes ces zéolithes, seule la silicalite-1 brute de synthèse a été utilisée.

Les zéolithes Al-ZSM – 5 sous la forme sodée ou hydrogénée de composition $\text{M}_n(\text{SiO}_2)_{96-n}(\text{AlO}_2)_n$, $n = 3, 6$ et $\text{M} = \text{Na}^+, \text{H}^+$, sont des zéolithes commercialisées par Alsipenta Zeolithe GmbH (Schwandorf, Germany). La cristallinité du matériau a été contrôlée par diffraction des rayons X. La RMN ^{27}Al a mis en évidence la présence d'aluminium extra réseau hexacoordiné sur les échantillons non déshydratés de zéolithes $\text{Na}_6\text{ZSM} – 5$ et $\text{H}_6\text{ZSM} – 5$ (figure 1).

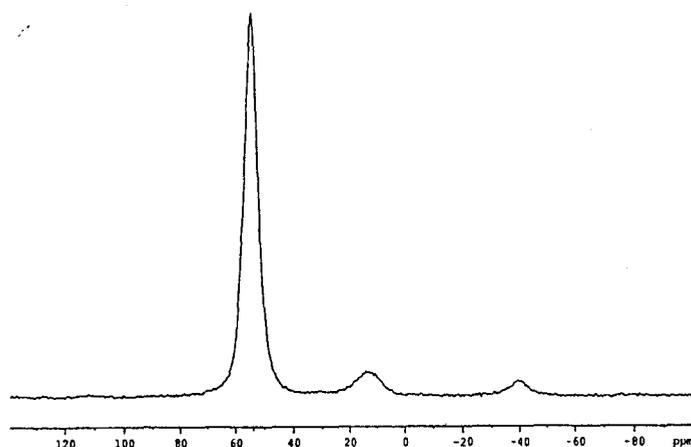


Figure 1 : Spectre RMN ^{27}Al de la zéolithe $\text{Na}_6\text{ZSM} - 5$

1.1.3. Echange cationique

Les échanges cationiques sont réalisés à partir des zéolites Na_{56}FAU et $\text{Na}_6\text{ZSM} - 5$. Ils s'effectuent en solution aqueuse à partir d'un sel soluble du cation à échanger.

Environ 5g de zéolithe sont placés dans une solution à 1M du sel du cation à échanger (KCl, CsCl,...). Dans le cas d'échange avec les ions de métaux de transition (Zn^{2+} , Cd^{2+}) et les ions Tl^+ , nous avons préféré le nitrate au chlorure pour des raisons de solubilité dans l'eau. La solution obtenue est agitée 24 heures au moins à 40°C . La zéolithe est ensuite séparée par filtration, lavée à l'eau déminéralisée afin d'éliminer le chlorure ou le nitrate en excès. L'échantillon est alors séché à l'étuve (50°C) pendant 12 heures puis déshydraté dans un four à 250°C durant 3 à 5 heures. L'eau résiduelle est donc éliminée progressivement libérant les pores et facilitant ainsi la diffusion et l'organisation des cations. La procédure complète est renouvelée deux fois au moins avec chaque fois une solution fraîche de chlorure. L'analyse élémentaire révèle que l'échange ainsi réalisé peut être considéré comme total. Les compositions chimiques par maille élémentaire sont $\text{M}_{56}(\text{SiO}_2)_{136}(\text{AlO}_2)_{56}$, $\text{M} = \text{K}^+$, Cs^+ et $\text{M}_n(\text{SiO}_2)_{96-n}(\text{AlO}_2)_n$, $n = 3, 6$, $\text{M} = \text{Cd}^{2+}$, Zn^{2+} , Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ .

1.2 MOLECULES ORGANIQUES

Les molécules organiques, biphenyle, acétonitrile, n-hexane... sont des produits Merck – Schuchardt. Le composé biphenyle a été purifié par sublimation sous vide puis conservé à l'abri de l'humidité et de la lumière. Le séchage des solvants est effectué sur tamis moléculaire sous atmosphère d'argon.

2. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Elle comporte trois étapes successives :

- Déshydratation et calcination de la zéolithe
- Chargement de l'adsorbat
- Organisation et stockage de l'échantillon

2.1. DESHYDRATATION ET CALCINATION DE LA ZEOLITHE

Les zéolithes sont des solides poreux naturellement gorgés d'eau [3]. La déshydratation est donc une étape nécessaire avant toute utilisation de la zéolithe comme matériau poreux.

Dans un premier temps, une masse calculée de zéolithe brute est prélevée afin d'obtenir après déshydratation 1g de zéolithe sèche. La zéolithe brute est introduite dans un réacteur en silice placée dans un four. La température du four est élevée progressivement de 50°C toutes les 30 minutes pour atteindre 500°C après quelques heures.

La calcination sous oxygène permet d'éliminer les impuretés organiques résiduelles. L'échantillon est maintenu pendant 15 heures à 500°C sous un faible courant d'oxygène ultra pur. Le produit est ensuite longuement dégazé et placé sous atmosphère inerte d'argon.

2.2. CHARGEMENT DE L'ADSORBAT

La méthode habituelle de chargement d'adsorbats solides dans des matériaux poreux consiste à exposer le matériau placé dans le compartiment supérieur du réacteur (figure 2) à la tension

de vapeur de l'adsorbat placé dans le compartiment inférieur sous vide réduit ou sous courant de gaz vecteur (hélium) [4]. Toutefois, la faible tension de vapeur du biphenyle à des températures modérées (15-50°) rend l'utilisation de cette technique fastidieuse. En éliminant la méthode d'imprégnation pour différentes raisons exposées dans la suite du travail, nous avons introduit directement sous argon des quantités calculées de biphenyle dans le compartiment supérieur contenant déjà la zéolithe déshydratée et calcinée (figure 2). Le mélange mécanique des deux solides est réalisé par une agitation énergique.

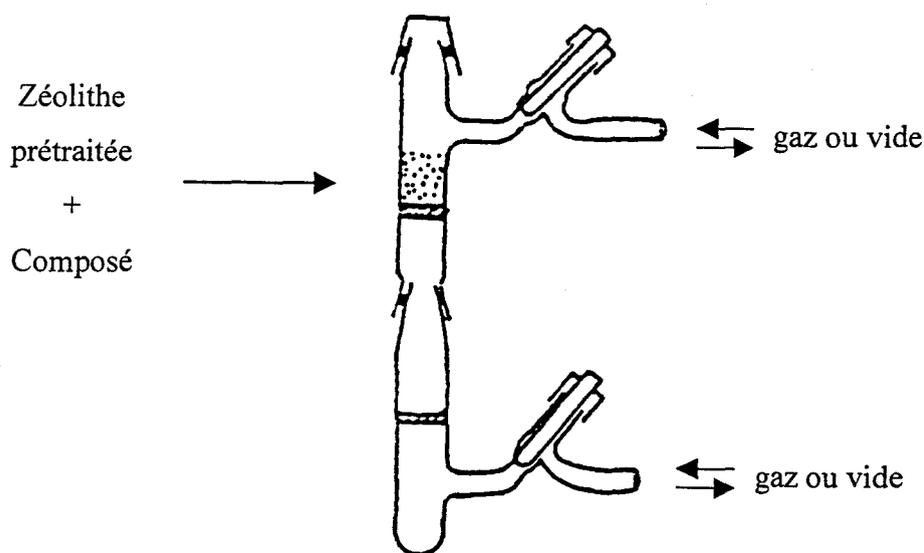


Figure 2: Schéma du réacteur

2.3. DIFFUSION ET ORGANISATION DES MOLECULES

Le réacteur est ensuite connecté à une rampe hélium – vide. De brèves mises successives sous vide et sous flux d'hélium permettent l'agitation et l'homogénéisation de l'échantillon sans ouverture. La pénétration et la diffusion des molécules organiques au sein du réseau sont de plus facilitées thermiquement (50°C). L'analyse des changements des propriétés spectroscopiques du milieu permet de contrôler l'adsorption. Après cinq jours, l'échantillon est transféré sous argon dans la cellule de mesure.

Cette technique nécessite l'utilisation de produits très purs et peut laisser des traces résiduelles de biphenyle solide aux forts taux d'adsorption. Cependant, en pratique, le taux de chargement se situe toujours en deçà du taux à saturation estimé par la modélisation.

2.4. COADSORPTION

Dans le cas d'un coadsorbat solide, celui-ci est introduit en même temps que l'adsorbat dans le sublimateur. Dans le cas d'un coadsorbat liquide, son introduction se fait après organisation du système zéolithe / adsorbat.

2.5. STOCKAGE

L'échantillon est transféré sous argon du réacteur dans une cellule en silice "suprasil" puis stocké à l'abri de la lumière à 25°C. La cellule de mesure diffère selon les différentes méthodes d'investigation : FT-Raman, UV-visible par réflexion diffuse, absorption transitoire par réflexion diffuse, diffusion Raman de résonance résolue dans le temps, RPE. Pour la réflexion diffuse infrarouge (DRIFTS), l'échantillon est introduit dans une cellule Harrick équipée de fenêtres en CaF₂ et pouvant fonctionner sous atmosphère inerte.

3. TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES

Après une période d'organisation d'un mois, les échantillons peuvent être analysés par les différentes techniques spectroscopiques. Compte tenu des contraintes d'échantillonnage (nécessité de travailler en atmosphère inerte et dans des conditions anhydres strictes), les échantillons sont analysés dans leur cuve de stockage sans aucune préparation préalable sauf pour la réflexion diffuse IRTF.

3.1. CARACTERISATION DES ESPECES STABLES ET DES MOLECULES DANS LEUR ETAT FONDAMENTAL

3.1.1. Analyse chimique élémentaire

Les analyses des éléments Si, Al, Na, K, Cs ont été effectuées sur les zéolithes commerciales et échangées par le service central d'analyse du CNRS. Dans le cas des zéolithes chargées par

le biphényle, seuls certains échantillons parmi les plus chargés (8, 16 BP/UC) ont été analysés. La teneur en carbone par rapport aux éléments de la zéolithe (Al, Si, Na) est en accord raisonnable avec les masses de biphényle et de zéolithe introduites.

3.1.2. Absorption UV-visible par réflexion diffuse

La spectroscopie d'absorption électronique UV-visible donne accès aux transitions électroniques de type $S_n \leftarrow S_0$ des espèces présentes dans le milieu.

Compte tenu de la nature pulvérulente de l'échantillon, les spectres d'absorption électronique UV-visible sont réalisés par réflexion diffuse.

a. Principe de la réflexion diffuse

La réflexion résulte de deux contributions (figure 3) :

- La réflexion spéculaire (R_s) :

Elle provient de la réflexion directe de la lumière sur la surface des grains. Réflexion de type miroir, elle obéit aux lois classiques de l'optique géométrique.

- La réflexion diffuse (R_d) :

Le rayonnement pénètre à l'intérieur des grains où il subit plusieurs réflexions avant d'émerger en surface. La lumière est alors diffusée dans toutes les directions d'un demi-espace selon la loi de Lambert.

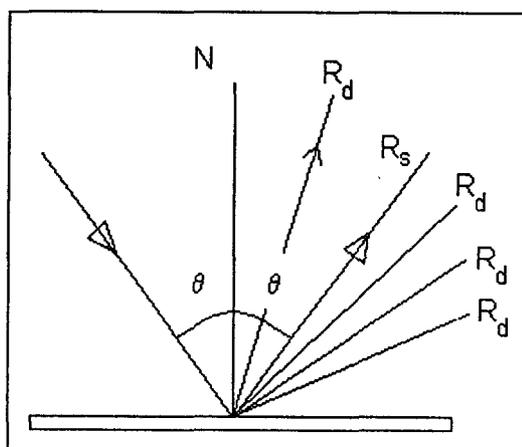


Figure 3 : Schéma des processus de réflexion totale et de réflexion diffuse

Dans le cas d'échantillons très pulvérulents comme les zéolithes dont la taille des grains n'excède pas 2 μm , la réflexion spéculaire est négligeable devant le phénomène de réflexion diffuse.

Différents modèles théoriques ont été développés. Parmi ceux-ci, le modèle phénoménologique de Kubelka – Munk est le plus simple et le plus largement appliqué [5]. La réflectance R est reliée au coefficient d'absorption K et au coefficient de diffusion S par :

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

F est appelée fonction de Kubelka – Munk.

De manière analogue à la loi de Beer-Lambert, la fonction de Kubelka – Munk permet d'exprimer l'intensité spectrale en fonction de la concentration de l'espèce absorbante. Cette relation de proportionnalité est valable dans les hypothèses suivantes :

- milieu homogène et isotrope
- le coefficient S est constant sur tout le domaine spectral
- la réflexion spéculaire n'intervient pas dans le spectre
- le milieu est de profondeur semi-infinie depuis l'interface gaz/solide

Les conditions expérimentales permettent de satisfaire à l'ensemble de ces hypothèses :

- le composé est dilué dans une matrice hautement diffusante, en l'occurrence la zéolithe.
- l'échantillon est homogène à l'échelle macroscopique (taille des particules $\sim 2 \mu\text{m}$)
- le dispositif expérimental est tel que seule la contribution diffuse est analysée
- d'après la littérature [6], une épaisseur de quelques mm est considérée comme un milieu semi-infini.

b. Dispositif expérimental

Les spectres d'absorption électronique ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre à double faisceau Varian Cary 1 muni d'une sphère d'intégration recouverte de sulfate de baryum adaptée à l'analyse en réflexion diffuse. La correction de ligne de base est effectuée à l'aide de

deux blancs organiques. Le domaine spectral étudié s'étend de 200 à 750 nm avec une résolution de 1 nm. L'échantillon est analysé directement dans sa cuve de stockage puisque la zéolithe constitue en elle-même une matrice diffusante.

La zéolithe de même nature que celle contenant l'espèce adsorbée à analyser est déshydratée, calcinée et placée dans une cuve identique en référence. Le spectre d'absorption est réalisé en mode réflectance puis converti en unités Kubelka – Munk conformément à la relation (1).

3.1.3. Diffusion Raman

La spectroscopie vibrationnelle est une technique qui nous permet de caractériser un système moléculaire d'un point de vue structural. La spectrométrie Raman permet d'utiliser les échantillons directement dans leur cuve de stockage.

a. Spectrométrie Raman à transformée de Fourier

Les spectres Raman à transformée de Fourier sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre Brucker de type FT-IR IFS 88 muni d'un accessoire Raman FRA 106 utilisant une excitatrice à 1064 nm (laser Nd : YAG). La puissance utilisée est de 200 mW pour les échantillons solides et de 400 mW pour les liquides. L'enregistrement des spectres est réalisé sur le domaine spectral 4000 -150 cm^{-1} . Le rapport signal sur bruit est acceptable pour un grand nombre d'accumulations, généralement 400.

L'avantage essentiel de cette méthode réside dans l'emploi d'une longueur d'onde dans le proche infrarouge permettant d'exciter la diffusion Raman hors des transitions électroniques et aussi de ne pas exciter les luminescences parasites.

b. Spectrométrie Raman multicanale

Pour certains échantillons, nous avons observé après photolyse laser la formation d'espèces colorées stables. L'absorption UV – visible a montré que ces espèces absorbent dans le domaine visible. Nous avons donc tenté de les caractériser par spectrométrie Raman de résonance. Le spectromètre est alors couplé à un microscope optique. Le faisceau laser peut

ainsi être focalisé sur une très petite zone de l'échantillon. Trois raies laser excitatrices ont été utilisées : 488 nm, 514,5 nm (argon) et 632,8 nm (hélium-néon).

Le détecteur, un CCD, permet d'enregistrer les spectres avec une faible puissance laser (1 mW) qui évite de dégrader l'échantillon.

3.1.4. Absorption infrarouge par réflexion diffuse

Les spectres infrarouge par réflexion diffuse (DRIFTS) sont enregistrés dans le domaine 4000-1000 cm^{-1} (résolution 2 cm^{-1}) avec un spectromètre Bruker du type IFS 113V équipé du logiciel d'acquisition et de traitement OPUS.147. L'appareil est muni d'une source MIR global et d'un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide. L'accessoire de réflexion diffuse et la cellule d'analyse équipée de fenêtres en CaF_2 sont commercialisés par Harrick Corporation sous les références respectives DRA-2CO et HVC-PR3. Le spectre de l'espèce adsorbée est obtenu en unités de réflectance à partir des spectres de l'échantillon et de la zéolithe déshydratée et calcinée enregistrés en simple faisceau dans les mêmes conditions d'acquisition. Le signal détecté est très faible, 250 accumulations sont nécessaires pour obtenir des spectres avec un rapport signal/bruit satisfaisant.

3.1.5. Résonance Paramagnétique Electronique

Nous avons utilisé la RPE pour caractériser les espèces radicalaires stabilisées par le réseau zéolithique. Les spectres RPE ont été réalisés sur un spectromètre Varian E109 en bande X (9,5 GHz). Les spectres sont réalisés à 77 K ou à température ambiante. Le radical 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (DDPH) de facteur $g = 2,0027$ a été utilisé comme référence interne.

3.2. CARACTERISATION DES INTERMEDIAIRES A COURTE DUREE DE VIE

L'étude des états excités et intermédiaires réactionnels impliqués dans une réaction photochimique requiert de coupler temporellement le processus de création de ces espèces et la technique permettant de les observer (généralement une technique spectroscopique).

L'utilisation de sources laser pulsées s'avère dans ce cas d'un grand intérêt. En effet, dans le cas de processus photochimiques, la génération des espèces instables résulte généralement de l'absorption d'une impulsion laser de longueur d'onde appropriée. La caractérisation des espèces peut quant à elle faire appel à différentes techniques résolues dans le temps :

- Techniques magnétiques (RMN, RPE, CINDP, ENDOR,...). Certaines de ces techniques comme la RPE ne sont applicables qu'aux espèces radicalaires ou aux états triplets.
- Techniques électriques (conductimétrie). Tout processus de transfert d'électron pour produire des radicaux anions ou cations va augmenter la conductivité de la solution. La détection transitoire de la conductivité pourra donc être utilisée pour caractériser ces ions après photolyse.
- Techniques optiques (absorption UV-Visible, infrarouge, émission de fluorescence, diffusion Raman de résonance,...).

Parmi toutes ces techniques, ce sont les méthodes optiques qui ont été le plus largement utilisées pour la caractérisation d'espèces à courte durée de vie. En effet, outre le fait qu'elles peuvent apporter des informations qualitatives et quantitatives sur ces espèces, leur développement est largement lié au fait qu'elles peuvent se coupler très facilement à la technique de génération, elle-même basée sur l'utilisation de méthodes optiques (absorption). Nous avons choisi, pour mener à bien cette étude, deux techniques spectroscopiques complémentaires, l'absorption UV-visible transitoire et la diffusion Raman de résonance résolue dans le temps. La première conduit avant tout à des informations sur l'évolution cinétique des intermédiaires réactionnels et permet ainsi d'établir des hypothèses quant aux mécanismes réactionnels. Cependant, la nature et la structure de ces intermédiaires réactionnels ne peuvent être obtenues directement en phase condensée à partir des spectres électroniques et les mécanismes proposés sont généralement hypothétiques. Dans de nombreux cas, la compréhension réelle des mécanismes nécessite donc une caractérisation plus précise des intermédiaires réactionnels. C'est à ce niveau que la spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps est complémentaire de la spectroscopie d'absorption UV-visible et peut apporter des informations structurales extrêmement précieuses et indispensables à la compréhension de la réactivité. Cette méthode, bien que d'utilisation restreinte, offre l'avantage de présenter une meilleure identification des intermédiaires

réactionnels ainsi qu'une sensibilité élevée aux modifications de structure et de configuration électronique des espèces instables au cours de la réaction.

Ces deux techniques utilisées au laboratoire depuis une douzaine d'années pour des espèces transitoires en solution ont été spécialement adaptées aux milieux solides pulvérulents.

3.2.1. Technique d'absorption UV-visible transitoire nanoseconde par réflexion diffuse

Ce n'est que depuis une quinzaine d'années que l'absorption transitoire jusque là réservée aux solutions a élargi son champ d'investigation à l'étude des solides pulvérulents. C'est Wilkinson qui proposa le premier en 1981 un montage d'absorption transitoire pour ce type d'échantillons [7]. Cette technique a rapidement été étendue à divers matériaux : solides microcristallins tels la benzophénone [8] et le benzyle [9], semi-conducteurs et verres dopés [10], molécules adsorbées sur des oxydes métalliques [11].

a. Dispositif expérimental

Le principe de l'absorption transitoire nanoseconde appliquée à des échantillons pulvérulents est identique à celui utilisé pour les solutions exceptions faites de la manière dont est collectée la lumière (réflexion diffuse au lieu de transmission) et de l'unité de mesure utilisée (réflectance au lieu d'absorbance). Il est basé sur la mesure en temps réel des variations de réflectance après perturbation de l'échantillon par une impulsion laser. Dans ce cas, la résolution temporelle dépend essentiellement du type de détecteur utilisé et de la chaîne de détection qui lui est associée ainsi que du niveau de signal perçu par le détecteur. Le dispositif expérimental utilisé dans notre étude est représenté sur la figure 4.

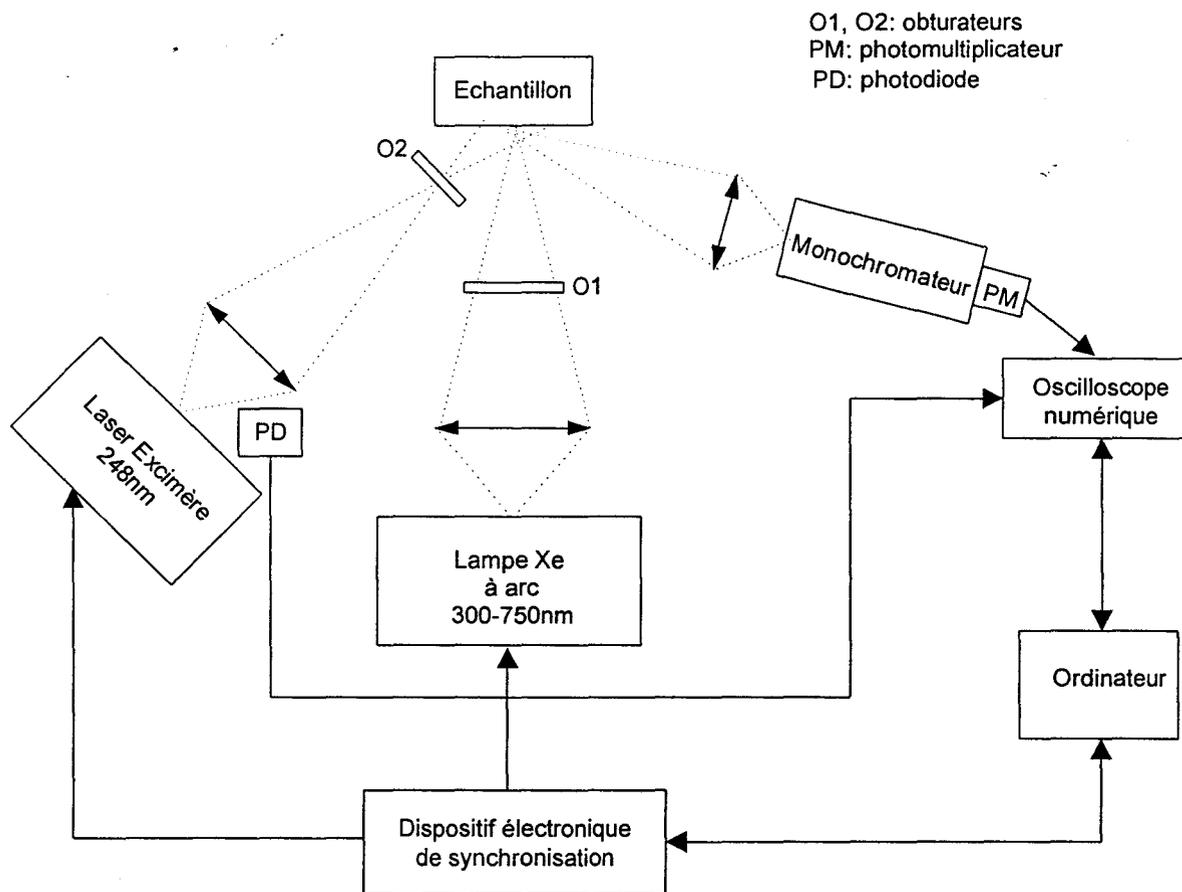


Figure 4 : Montage expérimental de l'absorption transitoire par réflexion diffuse

Ce dispositif expérimental utilise un laser excimère (Questek 2420) dont la longueur d'onde d'émission dans le domaine de l'ultraviolet peut être choisie selon la nature du mélange gazeux utilisé : 248 nm (KrF), 351 nm (XeF) en fonction de la molécule étudiée. Le faisceau laser fait un angle d'environ 20° avec la normale à l'échantillon.

La mesure de l'absorption est réalisée grâce à une lampe à arc xénon de 150 W (Osram XBO 150). Elle est alimentée par une alimentation continue IREM E₂ - X_{20p} couplée à un module de surtension Applied Photophysics (modèle 410) qui permet d'augmenter d'un facteur 50 à 100 la brillance de la lampe pendant 1,5 ms environ. Cette surbrillance n'est pas constante tout au long des 1,5 ms. Elle présente un plateau d'environ 400 μ s, durée pendant laquelle les mesures sont effectuées. Cette valeur de 400 μ s représente la durée maximale d'analyse possible sur cette installation. La surbrillance permet d'augmenter notablement la sensibilité du dispositif expérimental. La lumière blanche issue de cette lampe est focalisée perpendiculairement à la surface de l'échantillon. La focalisation et le positionnement des deux faisceaux sont tels que la surface sondée par cette lumière blanche est inférieure à la zone perturbée par le faisceau laser. La lumière blanche est diffusée en avant de l'échantillon

mais seulement une faible proportion est collectée à 67° environ par rapport à la normale de l'échantillon. Elle est ensuite focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur ($f = 200$ mm, réseau : 1200 traits/mm, résolution : 4,6 nm, Applied Photophysics) afin d'y être dispersée.

Le rayonnement monochromatique issu du spectromètre (Modèle M300) est détecté au moyen d'un photomultiplicateur (Hamamatsu, R446). Le signal électrique issu du photomultiplicateur est envoyé sur l'une des voies d'un oscilloscope numérique (Tektronix, TDS 540) à travers une charge de 560 Ω , valeur qui représente un bon compromis entre sensibilité et résolution temporelle. L'acquisition du signal est synchronisée sur le laser au moyen d'une photodiode rapide reliée au déclenchement de l'oscilloscope. Cet oscilloscope échantillonne en temps réel la variation d'intensité de la lumière blanche diffusée. Les données sont ensuite transférées dans un micro-ordinateur pour y être accumulées et traitées par un logiciel développé au laboratoire.

Un dispositif électronique de synchronisation réalisé au laboratoire commandé par un microordinateur permet de synchroniser l'ensemble des éléments actifs de cette expérience (laser, surbrillance de la lampe, obturateur). La fréquence des tirs est réglée à 0,3 Hz de manière à s'assurer de la désexcitation complète des molécules entre deux perturbations successives.

b. Traitement du signal analysé

Nous avons adopté l'approche de Wilkinson qui a démontré à partir de données comparées obtenues par phosphorescence et par absorption transitoire par réflexion diffuse [5] que le pourcentage d'absorbance $[1-R^\lambda(t)/R_0^\lambda(t)]$ mesuré en réflexion diffuse est directement proportionnel à la concentration d'espèces transitoires absorbantes. Le signal enregistré représente l'intensité de réflexion diffuse en fonction du temps pour une longueur d'onde donnée. Ce signal est converti en pourcentage d'absorbance

$$\% \text{ absorbance} = \frac{R_0^\lambda(t) - R^\lambda(t)}{R_0^\lambda(t)} = \frac{\Delta R^\lambda(t)}{R_0^\lambda}$$

$R_0^\lambda(t)$ et $R^\lambda(t)$ sont les réflectances à la longueur d'onde λ respectivement en présence et en absence de faisceau de pompe.

Les variations d'absorption de l'échantillon en fonction du temps sont dérivées des signaux successivement enregistrés avec et sans impulsion laser. Les spectres d'absorption électronique résolus dans le temps sont obtenus *a posteriori* par reconstruction à partir des cinétiques enregistrées à différentes longueurs d'onde (figure 5).

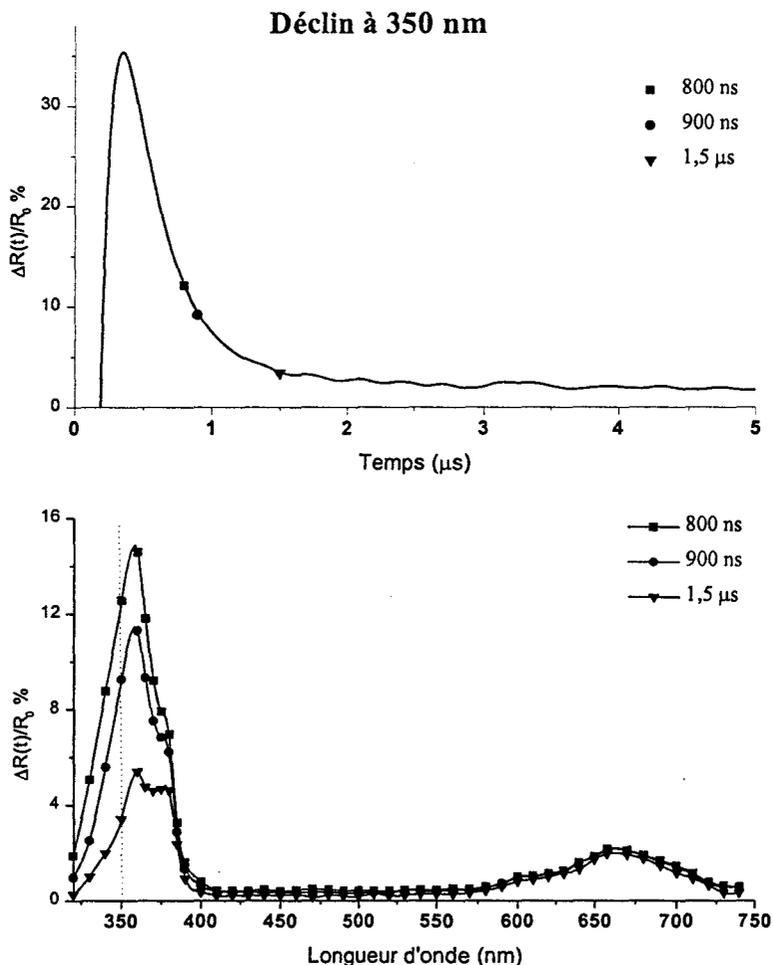


Figure 5 : Reconstruction du spectre d'absorption électronique à t donné

3.2.2. Spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps

Cette technique spectroscopique repose sur l'utilisation d'une méthode "pompe-sonde" ou "perturbation-sonde". Cette méthode consiste à porter hors d'équilibre le système chimique à analyser par une perturbation extérieure brève à un instant $t = 0$ (impulsion de pompe), à sonder l'état de ce système à un instant $t + \Delta t$ (sonde de courte durée) et à recommencer l'expérience pour différents Δt afin de décrire l'évolution temporelle de celui-ci. Le principe

de cette méthode appliquée à l'analyse par spectrométrie Raman d'intermédiaires réactionnels photochimiques est présenté sur la figure 6.

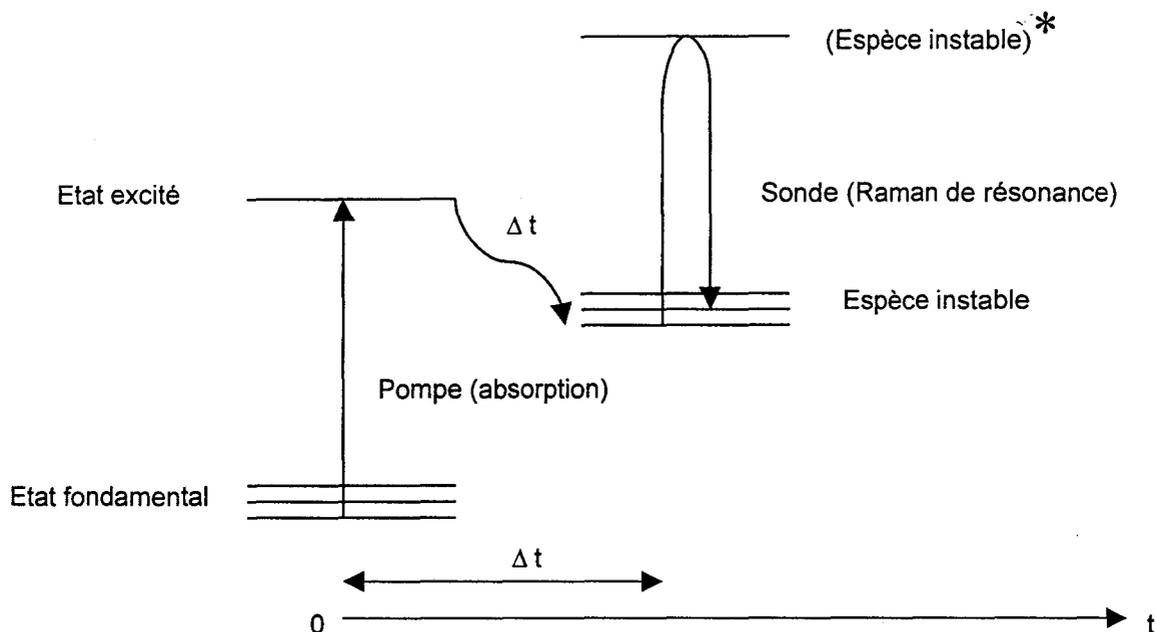


Figure 6 : Principe de la méthode pompe – sonde appliquée à la spectroscopie Raman de résonance résolue dans le temps

Dans ce cas, la première impulsion laser accordée sur une transition électronique de l'état fondamental de la molécule étudiée est utilisée pour porter une fraction de celle-ci dans un état excité et ainsi déclencher la réaction. Une seconde impulsion laser, décalée d'un retard Δt par rapport à la première excite le spectre Raman en résonance avec une transition électronique de l'espèce instable de manière à bénéficier d'un effet d'exaltation du signal Raman nécessaire pour la détection de faibles concentrations de molécules instables.

Ce principe très général est indépendant de l'échelle de temps considérée. La résolution temporelle de l'expérience est limitée par la durée des impulsions de pompe et de sonde et par la précision avec laquelle elles sont couplées temporellement. Au cours de notre étude, les spectres Raman de résonance résolus dans le temps sont réalisés entre 50 nanosecondes et plusieurs centaines de microsecondes.

Un choix convenable du retard entre l'impulsion de pompe et l'impulsion de sonde ainsi qu'une synchronisation de l'ouverture du détecteur sur l'impulsion de sonde, accroît fortement la sensibilité de la technique (figure 7). En effet, en ne rendant le détecteur actif que

pendant la durée de l'impulsion de sonde, on s'affranchit des luminescences parasites (fluorescence et phosphorescence) induites par la pompe.

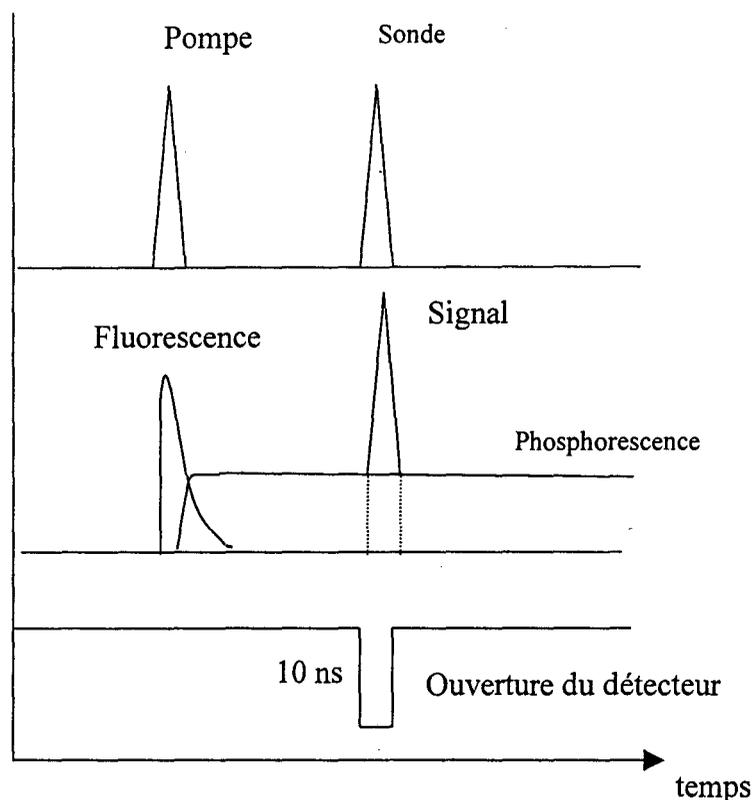


Figure 7 : principe de réjection de la lumière parasite

Avantages et inconvénients de la technique :

L'exploitation des données fournies par la spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps conduit à des informations complémentaires de celles obtenues par absorption électronique transitoire notamment :

- une identification spectrale plus spécifique pour des espèces présentant des spectres d'absorption électronique peu différenciés,
- une caractérisation structurale précise, éventuellement quantifiable par des calculs de chimie quantique permettant de suivre l'évolution structurale des intermédiaires réactionnels au cours de la réaction,
- une caractérisation dynamique de relaxation vibrationnelle aux temps courts susceptible de fournir des données microscopiques sur les interactions de la molécule avec son environnement. Cet aspect n'a pas été exploité pour cette étude.

Cependant, la faible intensité des signaux Raman conduit à :

- l'utilisation de conditions d'excitation plus énergétiques (faisceaux focalisés sur l'échantillon) qui peuvent favoriser les processus biphotoniques (ionisation, photodissociation). D'autre part, la plus grande concentration d'espèces transitoires a tendance à favoriser les processus bimoléculaires (annihilation triplet-triplet par exemple) et à modifier les données cinétiques par rapport à celles obtenues par la technique d'absorption transitoire.
- une difficulté pour observer ces signaux en présence de fluorescence qui peut dans certains cas masquer totalement les signaux Raman.

a. Dispositif expérimental

Les spectres Raman de résonance résolus dans le temps ont été enregistrés à l'aide d'un dispositif expérimental existant au laboratoire. Ce dispositif originellement conçu pour des échantillons en solution a dû être adapté pour des échantillons solides pulvérulents. Il est représenté sur la figure 8.

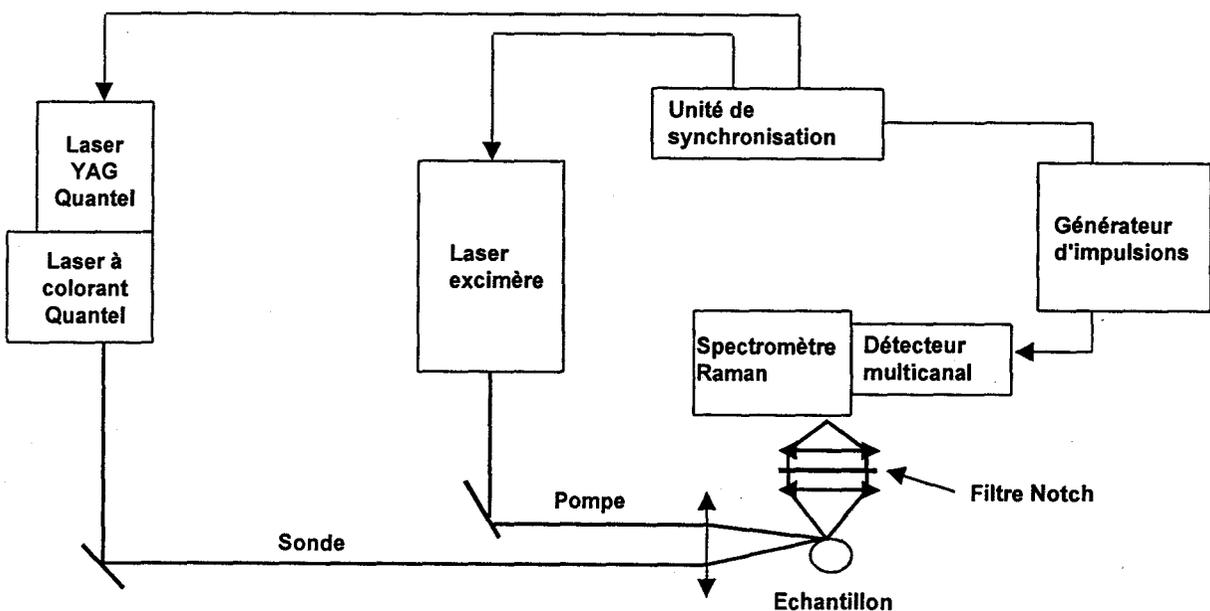
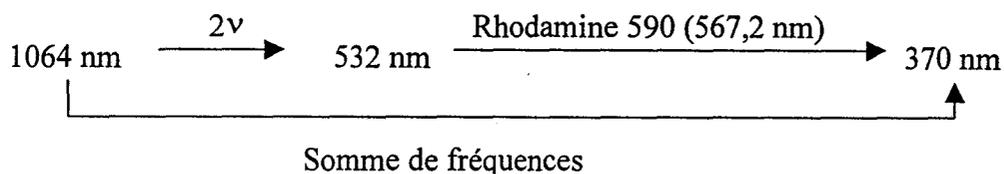


Figure 8 : Montage de spectrométrie Raman résolue dans le temps

Ce montage est basé sur l'utilisation de deux lasers nanoseconde, un laser à colorant (QUANTEL TLD50) pompé par un laser Nd:YAG (QUANTEL YG581C) et un laser à excimère (QUESTEK modèle 2024). L'ensemble du dispositif est synchronisé par une horloge

externe réalisée au laboratoire. Celle-ci génère les différents signaux électroniques nécessaires à l'émission synchrone des deux sources lasers. Un dispositif électronique non représenté sur le schéma mesure en permanence l'écart temporel entre les excitations de pompe et de sonde et corrige les dérives lentes dues au laser excimère. Ceci permet de maintenir l'incertitude sur l'émission des deux lasers (jitter) constante dans le temps et égale à 4 ns pour des durées d'impulsion de 7-8 ns pour le laser à colorant et ~ 20 ns pour le laser excimère. Le retard entre la pompe et la sonde peut être réglé entre 0 et 10 ns par pas de 10 ns. Le taux de répétition est de 10 Hz. Ce dispositif est couplé à un spectromètre Raman à haut taux de transmission (un seul étage de dispersion). Celui-ci est optimisé pour fonctionner dans le proche ultraviolet. Il est précédé dans le cas de l'étude d'échantillons pulvérulents d'un filtre coupe bande (filtre Notch) qui permet de réduire considérablement le niveau de lumière parasite entrant dans le spectromètre. Cette solution a été préférée à l'utilisation d'un prémonochromateur afin de privilégier la luminosité et par conséquent d'atteindre le meilleur rapport Signal/Bruit possible. Un détecteur optique multicanal commercial (Dilor) à barrette de photodiodes intensifiées est couplé au spectrographe. Il fonctionne en régime d'obturation, c'est-à-dire qu'il n'est rendu actif que pendant l'impulsion de sonde par l'utilisation d'un créneau de tension (15 ns, -200 V) appliqué à l'étage d'entrée du tube intensificateur qui fonctionne alors comme interrupteur optique rapide. Cette technique d'obturation permet d'améliorer considérablement le rapport Signal/Bruit en réjectant une grande partie de la fluorescence induite par l'impulsion de pompe. L'ouverture du détecteur est elle aussi commandée par l'horloge externe.

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé une impulsion de pompe à 248 nm (mélange gazeux KrF pour le laser excimère) et une impulsion de sonde à 370 nm. Cette dernière est obtenue par somme de l'impulsion fondamentale du laser YAG (1064 nm) et de l'impulsion de sortie du laser à colorant (567,2 nm) selon le schéma suivant :



Le spectromètre de 400 mm de focale est équipé d'un réseau gravé de 1800 Trait/mm blazé à 330 nm conduisant à une dispersion linéaire réciproque de l'ordre de $100 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ à 370 nm.

b. Obtention des spectres Raman de résonance résolus dans le temps des intermédiaires réactionnels

Les spectres Raman ont été enregistrés successivement avec les impulsions de pompe et de sonde puis avec l'impulsion de sonde seule. Dans le premier cas, le spectre Raman est la somme des signaux provenant d'une part des intermédiaires réactionnels et d'autre part de la molécule à l'état fondamental ainsi que des faibles signaux relatifs à la cellule suprasil. Dans le second cas, le spectre Raman n'est représentatif que des deux derniers signaux décrits précédemment. Les spectres des intermédiaires réactionnels sont obtenus par soustraction de ces deux enregistrements après normalisation. Les spectres ont été généralement moyennés sur 3000 à 4000 impulsions laser afin d'améliorer le rapport Signal/Bruit. Les échantillons sont contenus dans une cuve de silice fondue cylindrique en rotation autour d'un axe vertical afin de renouveler en permanence le volume sondé. Le recouvrement des faisceaux de pompe et de sonde est réalisé de telle sorte que la zone sondée ait une surface inférieure à la zone excitée par le laser de pompe. La collection de la lumière diffusée est réalisée à 90° par rapport aux excitations lasers.

3.2.4. Traitement des données spectrales

a. Détermination de spectres de composés purs

Les données spectrales issues des spectres d'absorption électronique résultent très souvent de mélanges de plusieurs composants. L'extraction des spectres des produits purs à partir des spectres de mélanges [12] devient alors un problème majeur, particulièrement quand on ne possède pas de référence. C'est pour résoudre ce genre de problème que la technique "interactive self-modeling mixture analysis" ou SIMPLISMA a été développée [13].

Largement utilisée au laboratoire pour l'exploitation des spectres IRTF, SIMPLISMA a permis de résoudre de nombreux problèmes. L'utilisation de SIMPLISMA permet d'extraire par exemple les spectres d'intermédiaires réactionnels formés lors d'une réaction chimique dont la cinétique est étudiée par absorption infrarouge et UV-visible ou toute autre spectroscopie. De même, à partir des données spectrométriques [14], il est possible d'extraire des spectres de composés purs en dessous de la résolution théorique de l'appareil considéré.

Principe de SIMPLISMA

Afin de mieux comprendre le fonctionnement de SIMPLISMA, on peut suivre l'acheminement de l'analyse sur un exemple simple, les mélanges de deux composés purs A et B dont les spectres sont représentés en figures 9a et 9b.

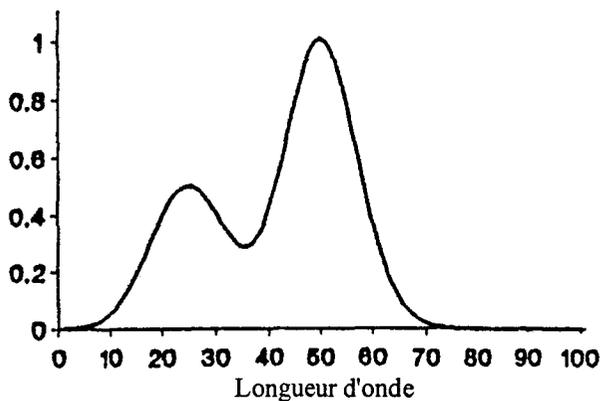


Figure 9a : Spectre du composé A pur

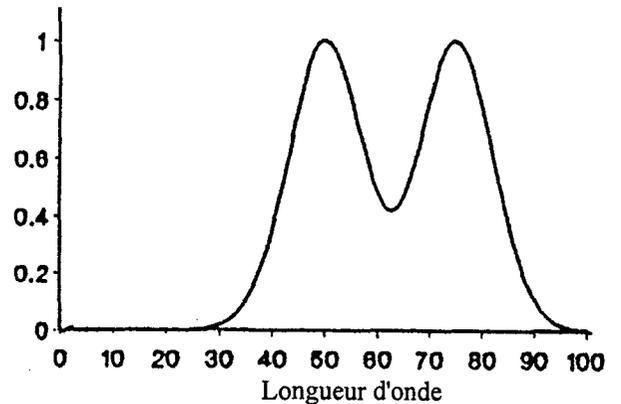


Figure 9b : Spectre du composé B pur

Considérons deux mélanges M1 et M2 de composés A et B. Le mélange M1 contient 75% de A et 25% de B. Son spectre est représenté sur la figure 10a. Le mélange M2 contient 25% de A et 75% de B. Son spectre est représenté sur la figure 10b.

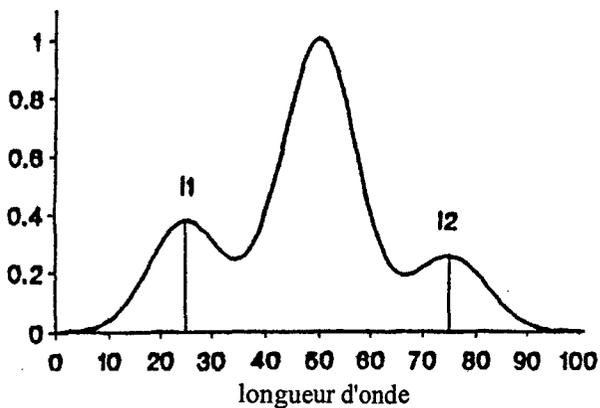


Figure 10a : Spectre du mélange M1

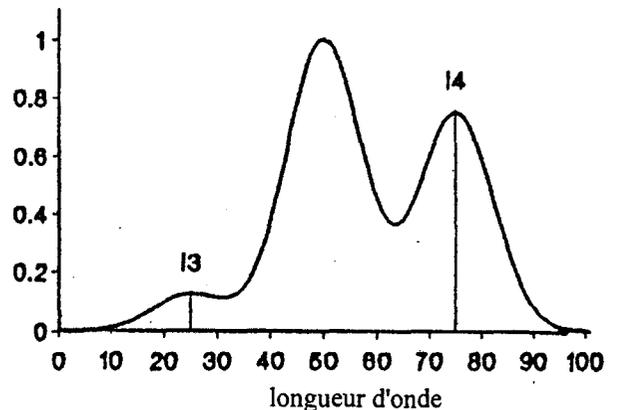


Figure 10b : Spectre du mélange M2

Le but de l'analyse de SIMPLISMA est de retrouver les spectres des composés purs A et B (figures 9a et 9b) ainsi que leurs contributions dans chaque mélange à partir des spectres de mélanges (figures 10a et 10b).

Concept de la variable pure

La résolution du problème nécessite l'introduction du concept de variable pure. Une variable pure, une longueur d'onde absorption électronique, un nombre d'onde en Raman ou en infrarouge, est une variable dont l'intensité est uniquement due à la contribution d'un seul composé du mélange. Sur la figure 10a, le segment noté I1 est une variable pure pour le composé A car il absorbe à cette longueur d'onde alors que B n'absorbe pas. De la même manière, le segment noté I2 sur la figure 10a est une variable pure pour le composé B. Ces deux mêmes variables sont représentées par les segments I3 et I4 sur la figure 10b.

La connaissance de toutes les variables pures permet d'extraire les spectres des composés purs à l'aide du système d'équations suivant :

$$I1 \cdot A + I2 \cdot B = M1 \quad (1)$$

$$I3 \cdot A + I4 \cdot B = M2 \quad (2)$$

Dans l'équation (1), I1 représente l'intensité de la variable pure du composé A et I2, l'intensité de la variable pure du composé B. La somme des contributions I1 du composé A et I2 du composé B aboutissent au spectre de mélange M1. Un raisonnement analogue peut être fait pour l'équation (2).

Ainsi, la résolution de ce système de deux équations à deux inconnues où I1, I2, I3, I4, M1 et M2 sont connues permet d'obtenir les spectres A et B des composés purs.

Remarque : Le problème ainsi posé est largement simplifié. En réalité A, B, M1 et M2 ne sont pas des scalaires mais des vecteurs. De plus, le nombre de spectres de mélanges est toujours bien plus important que le nombre de composés purs à extraire. Une analyse par une régression des moindres carrés est donc nécessaire.

Détermination des variables pures

La matrice de données est représentée par \mathcal{D} . Sa taille est $s \times v$, où s est le nombre de spectres et v , le nombre de longueurs d'onde (variables).

Une bonne estimation des variations des spectres de mélanges est donnée par le calcul du spectre de déviation standard. La moyenne μ et la déviation standard σ sont données par les expressions suivantes :

$$\mu_j = \frac{1}{s} \sum_{i=1}^s d_{ij} \quad (3) \quad \text{et} \quad \sigma_j = \sqrt{\frac{1}{s} \sum_{i=1}^s (d_{ij} - \mu_j)^2} \quad (4)$$

Dans ces équations, d_{ij} représente un élément de la matrice \mathcal{D} des données spectrales contenant s spectres de mélanges et v longueurs d'onde (pour l'exemple considéré $s = 2$ et $v = 100$).

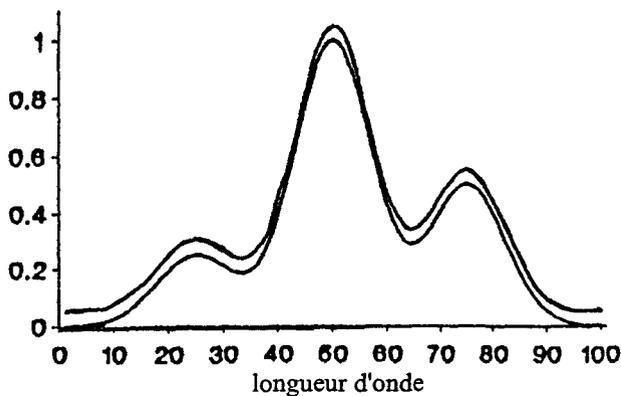


Figure 11a : Spectre moyen

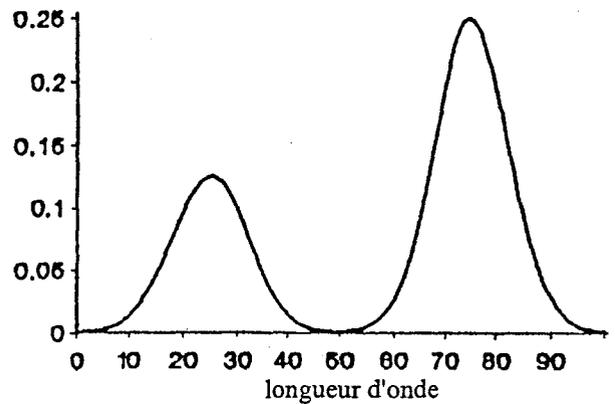


Figure 11b : Spectre de déviation standard

Les figures 11a et 11b représentent le spectre de la moyenne (figure 11a) et de la déviation standard (figure 11b) pour les mélanges M1 et M2.

Sur le spectre de déviation standard (figure 11b), le pic commun aux deux composés A. et B a disparu. Le spectre de déviation standard semble donc bien représenter la pureté des variables recherchées. Des puretés identiques pour les variables 25 et 75 sont donc attendues or ce n'est pas le cas. La pureté de la variable 75 est plus importante que celle de la variable 25 (figure 11b). Ceci s'explique par le fait que l'intensité de la variable 75 est supérieure à celle de la variable 25 sur les spectres des composés purs (figures 9a et 9b). Cet effet sur les intensités peut être corrigé en divisant le spectre de déviation standard par le spectre de la moyenne. On obtient le spectre de pureté représenté sur la figure 12a.

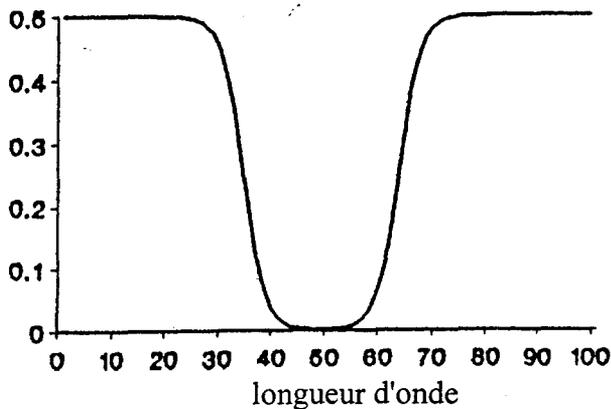


Figure 12a : Spectre de pureté

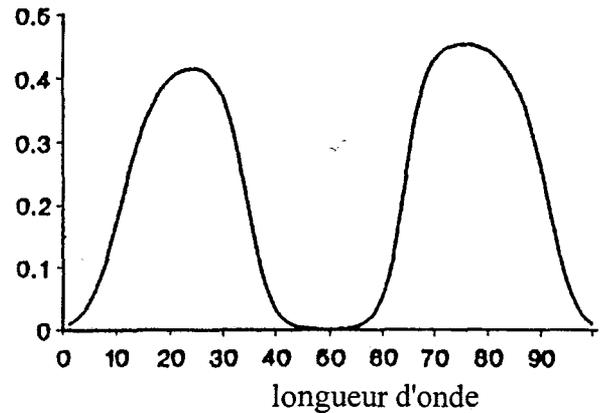


Figure 12b : Spectre de pureté corrigée

Ce spectre rend bien compte de la pureté des variables et confère des intensités égales pour les deux variables pures 25 et 75. De plus, les variables inférieures à 25 et supérieures à 75 sont aussi considérées comme pures, ce qui est facilement vérifiable à l'aide des spectres des composés purs (figures 9a et 9b). Néanmoins, d'un point de vue spectroscopique, il est préférable de choisir la variable pure 25 qui possède une intensité maximale plutôt que la variable 1 dont l'amplitude est comparable au bruit. Pour un choix optimal, il est donc nécessaire de donner aux variables de faibles intensités les contributions les plus faibles dans le spectre de pureté. Cette pondération est effectuée en ajoutant un offset α sur le spectre de la moyenne. Le spectre de pureté alors obtenu est représenté sur la figure 12b. On observe alors une diminution de l'importance des variables de faible intensité. La pureté s'écrit donc :

$$P_{1j} = \frac{\sigma_j}{\mu_j + \alpha} \quad (5)$$

Dans cette équation, P_{1j} représente le premier spectre de pureté.

La première variable pure sélectionnée sera celle qui possède la plus grande valeur de P_{1j} . En général, les plateaux observés sur la figure 12a ne sont jamais observés pour les données réelles parce qu'il existe souvent un offset naturel dû à la variation de la ligne de base. Après la détermination de cette variable pure, une fonction mathématique basée sur les déterminants permet de soustraire la contribution de la première variable pure et d'obtenir ainsi le nouveau spectre de pureté.

La prochaine variable pure est celle qui est la plus indépendante de la première [15]. Cette indépendance peut être évaluée par un calcul de déterminant. Ce calcul nécessite plusieurs étapes.

La corrélation autour de la matrice d'origine doit être calculée. La matrice de dispersion \mathcal{C} a été choisie car elle donne à toutes les variables une contribution égale dans les calculs. Si ce n'était pas le cas, le déterminant serait non seulement proportionnel à l'indépendance des variables mais aussi à leur norme. Pour calculer la matrice \mathcal{C} , on utilise la norme λ_j de la variable j définie par :

$$\lambda_j = \sqrt{\frac{1}{s} \sum_{i=1}^s d_{ij}^2} \quad (6)$$

La relation entre la norme λ_j , la moyenne μ_j et la déviation standard σ_j est la suivante :

$$\lambda_j^2 = \mu_j^2 + \sigma_j^2 \quad (7)$$

Pour calculer \mathcal{C} , la matrice de données doit d'abord être divisée par la norme de la variable j :

$$d(\lambda)_{ij} = d_{ij}/\lambda_j \quad (8)$$

De plus, un problème subsiste encore pour les variables de faible intensité. On utilise alors l'offset α pour donner à ces variables une faible contribution. L'équation 8 s'écrit alors :

$$d(\lambda)_{ij} = \frac{d_{ij}}{\sqrt{\mu_j^2 + (\sigma_j + \alpha)^2}} \quad (9)$$

La matrice \mathcal{C} est égale à :

$$\mathcal{C} = \frac{1}{s} \mathcal{X}(\lambda) \times \mathcal{X}(\lambda)^t \quad (10)$$

Lors de l'étape suivante, le déterminant est calculé pour la variable j :

$$W_{2j} = \begin{vmatrix} C_{jj} & C_{p_1j} \\ C_{jp_1} & C_{p_1p_1} \end{vmatrix} \quad (11)$$

L'indice p_1 représente l'indice de la première variable pure dans la matrice \mathcal{C} . Ces valeurs de déterminant sont utilisées pour déterminer la variable pure suivante. Le spectre du déterminant est utilisé comme fonction poids pour le spectre de pureté. Ainsi, les éléments du second spectre de pureté s'écrivent :

$$P_{2j} = \frac{\sigma_j}{\mu_j + \alpha} \times W_{2j} \quad (12)$$

Le spectre résultant est appelé second spectre de pureté. D'où l'expression générale pour le spectre de pureté :

$$P_{ij} = \frac{\sigma_j}{\mu_j + \alpha} \times W_{ij} \quad (13)$$

L'équation générale du spectre de déviation standard s'écrit donc :

$$S_{ij} = \sigma_j w_{ij} \quad (14)$$

$$\text{Avec } w_{ij} = \frac{\lambda_j^2}{\mu_j^2 + (\sigma_j + \alpha)^2} \quad (15)$$

Détermination du nombre de composants

Dès que l'ensemble de l'information a été extrait des spectres, le spectre de pureté représente un spectre de bruit. Il est donc nécessaire d'évaluer le moment où l'extraction des variables pures se termine. Afin de savoir si le nombre de variables pures est correct, on utilise la fonction :

$$R_{is} = 100 \frac{\sum_{j=1}^v S_{ij}}{\sum_{j=1}^v S_{1j}} \quad (16)$$

Cette fonction aura une valeur maximale de 100 quand aucune des variables pures ne sera déterminée. Le rapport des valeurs successives pour cette fonction facilite ce procédé.

$$R_{ir} = \frac{R_{is}}{R_{(i+1)s}} \quad (17)$$

Après avoir extrait le nombre correct de variables pures, la valeur de R_{is} s'approche de zéro donc R_{ir} sera relativement élevée.

Détermination des spectres des composés purs

Le logiciel SIMPLISMA nous a permis de retrouver les spectres d'absorption des espèces pures issues des mécanismes de la photolyse à partir d'un ensemble de spectres d'absorption UV-visible. En pratique, nous disposons d'un ensemble de spectres d'absorption enregistrés à différents temps après l'impulsion laser. Généralement, vingt spectres au minimum sont utilisés pour déterminer les spectres des composés purs à partir des données initiales. Le programme retrouve non seulement le nombre de composants dans le mélange, le spectre caractéristique de chaque composant mais aussi leur proportion relative et leur évolution au cours du temps.

Les spectres caractéristiques des espèces pures ainsi que leur cinétique sont représentés sur des graphes. Les unités figurant sur les axes des ordonnées sont propres au logiciel.

b. Analyse des cinétiques des espèces transitoires

En milieu homogène, les cinétiques des espèces transitoires formées obéissent très souvent à des processus d'ordre I ou II. Les expressions mathématiques relatives à ces deux types de cinétiques sont bien connues [16]

En milieu hétérogène (réactions à la surface d'électrode, de semi - conducteurs, d'aluminosilicate ou dans les pores des zéolithes), l'anisotropie du milieu conduit à des phénomènes beaucoup plus complexes. Les réactions n'obéissent pas toujours à de simples cinétiques de 1^{er} ou 2^{ème} ordre.

Depuis quelques années, le modèle de cinétique dispersive [17-18] permet de fournir de solides bases à la compréhension des problèmes complexes de cinétique concernant les systèmes solides. La nature hétérogène des sites d'adsorption a été traitée par Albery et ses collaborateurs [18]. Dans le modèle d'Albery, l'hétérogénéité du système est prise en compte par une distribution gaussienne. Etant donné que la constante de vitesse est issue de l'énergie libre du système, on considère une distribution gaussienne de l'énergie libre du système ΔG^\ddagger autour d'une valeur moyenne $\overline{\Delta G^\ddagger}$:

$$\overline{\Delta G^\ddagger} = \Delta G^\ddagger - \gamma \times R T \quad (1)$$

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

$$\ln k = \ln \bar{k} + \gamma x \quad (2)$$

Le déclin cinétique résulte de la somme de toutes les contributions de chaque état microscopique. L'intégration sur une distribution gaussienne en $\exp(-x^2)$ conduit à l'équation suivante :

$$\frac{I(t)}{I_0(t)} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2) \cdot \exp(-\bar{k}t \cdot \exp(\gamma x)) \cdot dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2) \cdot dx} \quad (3)$$

avec $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2) \cdot dx = \sqrt{\pi}$.

Si $\gamma = 0$ (pas de dispersion), l'équation se réduit à une cinétique de premier ordre :

$$\frac{I(t)}{I_0(t)} = \exp(-\bar{k} \cdot t) \quad (4)$$

L'équation (3) est résolue à l'aide des règles de Simpson [19].

Un deuxième type de formalisme est utilisé pour décrire le comportement non exponentiel des cinétiques dans de nombreux milieux organisés [20-23]. Ce formalisme contient le même nombre de paramètres que le modèle d'Albery et est représenté par l'équation (5) ci-dessous :

$$\frac{I(t)}{I_0(t)} = \exp(-k' \cdot t^f) \quad (5)$$

L'équation (5) est empirique mais basée sur un comportement fractal dans lequel la constante de vitesse dépend du temps.

Dans la relation $f = d_s/2$, d_s est la dimension fractale spectrale du domaine de réaction.

k' est liée à la constante de vitesse dépendante du temps :

$$k(t) = f \cdot k' \cdot t^{f-1} \quad (6)$$

Les cinétiques de recombinaison de paires d'ions radicalaires sur la silice [22] sont reproduites de manière satisfaisante par ce modèle.

La littérature fait état d'une autre approche empirique pour décrire la recombinaison de paires d'ions en milieu hétérogène dont la formulation est représentée par l'équation (7) [24] :

$$\frac{C_0}{C} = 1 + k_d \cdot t^{1/2} \quad (7)$$

C et C_0 représentent la concentration de la paire respectivement aux temps t et $t = 0$. Pour les temps longs, cette relation tend vers la loi asymptotique [25] :

$$C \propto t^{1/2} \quad (8)$$

valable pour une paire de réactifs participant à un déplacement tridimensionnel aléatoire. Cette équation a été utilisée pour décrire les décroissances d'ions radicalaires adsorbés sur la cellulose [24] ou sur des supports d'alumine ou de silice [26]. Afin de reproduire le déclin expérimental, nous avons utilisé la forme générale suivante :

$$\frac{R_0}{\Delta R_t} = 1 + k_d \cdot t^n \quad (9)$$

Les modèles d'Albery et fractal permettent généralement de reproduire la plupart des déclins expérimentaux obtenus. Cependant, l'interprétation physique diffère selon le modèle considéré. En effet, dans le modèle fractal, la contribution des processus de diffusion est prise en compte ce qui n'est pas le cas dans le formalisme d'Albery [27].

En pratique, l'ajustement des données est beaucoup plus délicate du fait d'une part de la présence de signaux de fluorescence à temps courts et d'autre part du fait que la cinétique n'est généralement pas terminée au bout de 400 μ s, temps maximal d'observation de notre expérience d'absorption transitoire.

CONCLUSION

Des méthodes spectroscopiques adaptées aux solides pulvérulents et aux conditions *in situ*, réflexions diffuses UV-visible et infrarouge, diffusion Raman et RPE sont utilisées pour déterminer la nature chimique et la conformation des molécules adsorbées dans le volume poreux.

Les états et espèces transitoires intrazéolithiques sont produits par photolyse laser à 248 nm et caractérisés par absorption transitoire UV-visible et diffusion Raman de résonance résolue dans le temps. Les spectres Raman transitoires permettent d'identifier et de déterminer la conformation des espèces transitoires formées par photolyse. L'analyse multivariable des données spectroscopiques par le logiciel SIMPLISMA permet de déterminer les spectres des produits purs à partir des spectres de mélanges. L'analyse spectrale et cinétique permet de proposer des mécanismes de formation et de désexcitation des différentes espèces à courte durée de vie observées. Dans le cas d'espèces transitoires à durées de vie suffisamment longues, la spectrométrie RPE permet une caractérisation supplémentaire des espèces créées par photolyse.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- [1] J. L. Guth, H. Kessler, R. Rey, in Proceeding of the 7th International Zeolites conference édité par Y. Murakami, A. Lilima, J. W. Ward, Kodanska/Elsevier, Tokyo, 1986, 121
- [2] C. Brémard, J. Laureyns, J. Patarin, J. Raman Spectrosc., 1996, 27, 439
- [3] J. M. Bennet, J. B. Smith, Mater - Res. Bull., 1968, 3, 633
- [4] H. Boulet des Grousilliers, Thèse de doctorat, Lille, 1991
- [5] P. Kubelka, F. Munk, Z. tech. Phys., 1931, 12, 593
- [6] F. Boroumand, J. E. Moser, H. van den Bergh, Applied Crystallogr., 1992, 46, 12, 1874
- [7] R. W. Kessler, F. Wilkinson, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1981, 77, 309
- [8] F. Wilkinson, C. J. Willsher, Chem. Phys. Lett., 1984, 104, 272
- [9] F. Wilkinson, C. J. Willsher, Appl. Spectrosc., 1984, 38, 897
- [10] R. W. Kessler, D. Oelkrug, F. Wilkinson, Appl. Spectrosc., 1982, 36, 673
- [11] N. J. Turro, I. R. Gould, M. B. Zimmt, C. C. Cheng, Chem. Phys. Lett., 1985, 119, 484
- [12] W. Windig, Mixture analysis of spectral data by multivariate methods, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1988, 4, 201
- [13] W. Windig, L. Lippert, M. J. Robbins, K. R. Kresinske, J. P. Twist, Interactive self modeling multivariate analysis, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1990, 9, 7
- [14] J. Guilment, S. Markel, W. Windig, Applied Spectrosc., 1994, 48, 3
- [15] W. Windig, J. Guilment, Anal. Chem., 1991, 63, 1425
- [16] D. Oelkrug, W. Honnen, F. Wilkinson, C. J. Willsher, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 1987, 83(11), 2081
- [17] K. F. Scott, J. Chem. Soc. Trans. 1, 1980, 76, 2065
- [18] W. J. Albery, P. N. Bartlett, C. P. Wilde, J. R. Darwent, J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 1854
- [19] M. Abramowitz, I. A. Stegun, « Handbook of Mathematical functions », Dover : New York, 1965, 886
- [20] A. Blumen, J. Klafter, G. Zumofen, In fractals in physics ; Elsevier : Amsterdam, 1986, 399
- [21] J. Prasad, R. Kopelman, J. Chem. Phys., 1987, 91, 265
- [22] D. Pines, D. Huppert, J. Chem. Phys., 1988, 89, 2, 1177
- [23] J. K. Thomas, Chem. Rev., 1993, 93, 301

[24] P. P. Levin, L. F. Vieira Ferreira, S. M. B. Costa, *Langmuir*, 1993, 9, 1001

[25] R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78, 5486

[26] D. Oelkrug, S. Reich, F. Wilkinson, P. Leicester, *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 269

[27] P. P. Levin, L. F. Vieira Ferreira, S. M. B. Costa, I. V. Kastalnikov, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, 193, 461

CHAPITRE III

TECHNIQUES DE MODELISATION MOLECULAIRE

La littérature scientifique fait état de détermination des structures des zéolithes anhydres étudiées ou tout au moins de composition proche par diffraction des rayons X ou des neutrons. Toutefois, les positions précises des atomes Si et Al ne sont pas distinguées. De plus, il existe toujours une certaine indétermination sur les populations des cations dans leurs sites. La radiocristallographie et la diffraction des neutrons ont permis également de déterminer les sites d'adsorption du benzène dans quelques zéolithes considérées dans ce travail. La diffusion et les énergies d'adsorption du benzène dans les zéolithes ont été évaluées soit par des mesures expérimentales, soit par modélisation.

A notre connaissance, un seul travail fait état de la localisation du biphenyle dans une zéolithe ZSM – 5 à fort taux d'adsorption.

Ne possédant que très peu d'informations structurales, thermodynamiques et sur la diffusion, nous avons utilisé la modélisation moléculaire. La taille des systèmes envisagés impose le recours aux méthodes de la mécanique classique pour prédire correctement certaines propriétés structurales et dynamiques.

Dans un premier temps, cet outil nous a permis de :

- localiser les molécules adsorbées au sein du réseau
- déterminer la conformation d'équilibre de la molécule dans le réseau
- d'évaluer l'enthalpie d'adsorption.

Dans un deuxième temps, des simulations de dynamique moléculaire nous ont permis de :

- évaluer la capacité des molécules à diffuser dans le réseau
- avoir accès aux mouvements (translations, rotations, vibrations) des molécules dans les cavités
- simuler les spectres de densité d'état représentatifs de ces mouvements.

Toutes les simulations ont été effectuées à l'aide du logiciel Cerius² version 3.8 développé par Molecular Simulation Incorporation. Ce logiciel est implanté sur une station de travail Silicon Graphics. Il permet le choix de nombreuses options parmi lesquelles la possibilité d'utiliser un champ de forces développé par ailleurs.

Les diverses simulations ont été effectuées en fonction du type de zéolithe, du rapport Si/Al, de la nature du cation extra réseau et du taux de chargement.

Après avoir décrit le système et le champ de forces utilisés, nous présenterons les diverses méthodes utilisées lors de la modélisation pour :

- l'adsorption des molécules
- l'obtention des configurations d'énergie minimum
- l'étude dynamique

1. SYSTEME

1.1. ZEOLITHES

1.1.1. Faujasites

a. Réseau

Les données cristallographiques permettant de modéliser la maille faujasite sont issues de travaux de diffraction des rayons X et de diffraction des neutrons. Les caractéristiques des différentes zéolithes utilisées sont regroupées dans le tableau 1.

Zéolithes	Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å)	Rapport Si/Al	Références
FAU	Fd3m	24,703	-	[1]
Na ₅₆ FAU	Fd3m	24,850	2,610	[2]
K ₅₆ FAU	Fd3m	24,800	2,610	[3]
Cs ₄₈ FAU	F23	25,018	3	[4]
Na ₈₈ FAU	Fd3m	25,099	1,182	[5]

Tableau 1 : Paramètres des mailles faujasites

Les données cristallographiques ne distinguent pas les atomes de silicium des atomes d'aluminium. Les auteurs s'accordent à dire que les atomes d'aluminium sont distribués de façon aléatoire dans le réseau en respectant la loi de Loewenstein [6].

La boîte de simulation sera constituée d'une maille cristallographique de faujasite.

b. Cations

Le désordre des cations ne peut être modélisé que dans la boîte de simulation. L'occupation partielle des sites I et I' ne peut être modélisée du fait de leur mutuelle exclusion. Nous avons préféré porter toute l'occupation sur le site I ou I'. Le tableau 2 récapitule la composition (Si/Al) et l'occupation des sites cationiques des zéolithes modélisés.

(Maille) _{mod}	(Si/Al) _{mod}	I(16)	I'(16)	II(32)	III(96)	Références
FAU	-	0	0	0	0	-
Na ₅₆ FAU	2,43	-	24	32	-	[2]
K ₅₆ FAU	2,43	-	24	32	-	[3]
Cs ₄₈ FAU	3	16	-	32	-	[4]
Na ₈₈ FAU	1,18	0	32	32	24	[5]

Tableau 2 : Répartition des cations dans la maille modélisée

Ne disposant pas des données structurales pour la zéolithe Na₈₅FAU utilisée dans ce travail, nous l'avons modélisée par une structure proche (Na₈₈FAU) étudiée par Olson et al. [5].

1.1.2. MFI

a. Réseau

Parmi les structures des zéolithes MFI déterminées par radiocristallographie, nous avons choisi pour la modélisation la maille orthorhombique de la ZSM – 5 déshydratée. Les caractéristiques des zéolithes utilisées sont regroupées dans le tableau 3.

Zéolithes	Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å)	Rapport Si/Al	Références
Silicalite-1	Pnma	a :19,948 b :19,980 c :13,370	-	[7]
Na ₄ ZSM – 5	Pnma	a :19,948 b :19,980 c :13,370	23	[7-9]

Tableau 3 : Paramètres des mailles MFI modélisées

b. Cations

Comme mentionné dans le chapitre I, la localisation des sites cationiques dans les zéolithes ZSM – 5 est controversée [8]. Afin de modéliser la maille de ZSM – 5, nous avons utilisé les données cristallographiques issues d'une étude de diffraction des rayons X menée sur la zéolithe ZSM – 5 échangée par des ions Cs⁺ de rapport Si/Al=26 [9]. Cette étude localise les cations dans le canal droit au voisinage des fenêtres carrées comportant 4 atomes d'oxygène. Elle situe les quatre atomes d'aluminium à proximité des cations dans ces fenêtres carrées. La maille modèle de rapport Si/Al = 26 comporte donc 4 cations sodium.

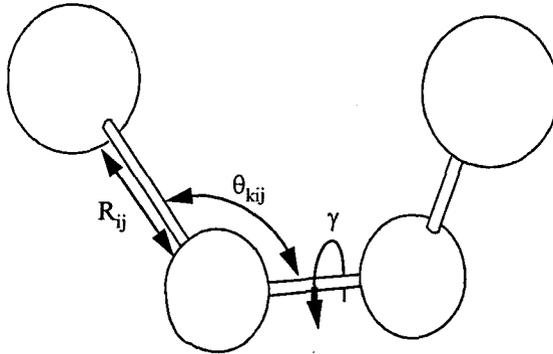
2. CHAMP DE FORCES

En mécanique classique, une molécule est considérée comme une série d'atomes maintenus entre eux par des forces élastiques. L'ensemble des forces constitue le champ de forces où chacune des contraintes est décrite par une fonction potentielle déterminée à partir de variables structurales telles que la longueur de liaison, l'angle de liaison, l'angle dièdre de torsion ainsi que les énergies non liantes. Depuis ces cinq dernières années, on trouve une littérature abondante quant aux expressions des différents paramètres constituant le champ de forces. Notre choix s'est fixé pour le réseau aluminosilicate sur un champ de forces développé au laboratoire sur la base de calculs *ab initio* [10-12] et validé par de nombreux résultats expérimentaux [13]. Pour les cations, nous avons adapté le champ de forces développé pour d'autres zéolithes. Pour la molécule de biphenyle, le champ de forces Dreiding II a été utilisé [14].

L'énergie d'un système moléculaire est la somme de deux termes principaux :

- l'énergie potentielle intramoléculaire ou énergie liante (E_{liante}) correspondant aux forces covalentes régissant la flexibilité du réseau ou de la molécule. Elle est déterminée à partir de variables structurales tels la longueur de liaison, l'angle de liaison, l'angle dièdre de torsion...
- l'énergie potentielle intermoléculaire ou énergie non liante ($E_{\text{non liante}}$) décrivant les interactions des atomes avec leur environnement.

2.1. ENERGIE POTENTIELLE INTRAMOLECULAIRE



$$E_{\text{liante}} = E_{\text{liaison}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{termes croisés}}$$

L'énergie intramoléculaire est composée de quatre termes :

- E_{liaison} est l'énergie de liaison correspondant à l'élongation de la liaison entre deux atomes.

$$E_{\text{liaison}} = \frac{1}{2} K_r (R_{ij} - R_{0ij})^2$$

R_{0ij} : distance d'équilibre entre les atomes i et j

K_r : constante de force.

- E_{angle} est l'énergie angulaire décrivant la déformation des angles de liaison.

$$E_{\text{angle}} = \frac{1}{2} K_{\theta} (\theta_{kij} - \theta_{0kij})^2$$

θ_{0kij} : angle d'équilibre.

K_{θ} : constante de force.

- E_{torsion} est l'énergie de torsion résultant de la déformation des angles dièdres autour d'une liaison.

$$E_{\text{torsion}} = K_{\gamma} (1 + \cos(n\phi - \gamma_0))$$

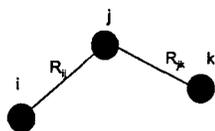
γ_0 : angle dièdre d'équilibre.

K_{γ} : constante de force.

$n\phi$: terme de périodicité du potentiel

- E termes croisés représente la combinaison de deux déformations (liaison ou angle) faisant intervenir un atome ou une liaison commune.

Liaison/liaison :

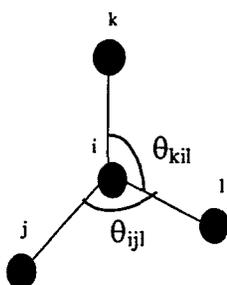


$$E_{ll} = K_{ll} (R_{ij} - R_{0ij}) (R_{jk} - R_{0jk})$$

R_{0ij} et R_{0jk} : distances d'équilibre.

K_{ll} : constante de force

Angle/angle



$$E_{aa} = K_{aa} (\theta_{jil} - \theta_{0jil}) (\theta_{kil} - \theta_{0kil})$$

θ_{0jil} et θ_{0kil} : angles d'équilibre

K_{aa} : constante de force

Le calcul de ces quatre termes est basé sur l'approximation de paire atome - atome. Chaque terme est décrit par une expression analytique dont les différents paramètres (distances et angles d'équilibre, constantes de force) sont issus de l'expérience (analyse cristallographique, spectre de vibration...) ou d'études théoriques antérieures.

Pour le réseau zéolithique, les différents paramètres proviennent des références [11-12].

Pour le biphenyle, nous avons utilisé le champ de forces Dreiding II développé par L. Mayo, D. Olafson et Goddard III [14]. Ce champ de forces a été développé afin de simuler la structure et la dynamique d'un grand nombre de molécules organiques, biologiques et de certains groupements inorganiques. Dans ce champ de forces, les atomes sont définis sur la base de considérations d'hybridation contenues dans la notation des atomes types.

2.2. ENERGIE POTENTIELLE INTERMOLECULAIRE

L'énergie potentielle intermoléculaire est composée de deux types d'interactions :

- les interactions électrostatiques dites de Coulomb résultant de l'interaction des charges partielles des atomes.

- les interactions dites de van der Waals représentées classiquement par un potentiel attraction - répulsion 12-6 de Lennard-Jones.

$$E_{\text{non liante}} = E_{\text{elec}} + E_{\text{vdW}}$$

2.2.1. Interactions coulombiennes

Elles sont représentées par un potentiel de Coulomb de la forme :

$$E_{\text{elec}} = \sum_{i,j \neq i} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

q_i et q_j : charges partielles des atomes i et j .

r_{ij} : distance entre les atomes i et j .

Les charges atomiques partielles utilisées pour les zéolithes sont regroupées dans le tableau 4.

	Si	O	Al	M ⁺	Références
FAU	1,6	-0,8	-	-	[4]
Na ₅₆ FAU	1,41 à 1,48	-0,73 à -0,93	1,23	1	[4]
K ₅₆ FAU					
Cs ₄₈ FAU					
Na ₈₈ FAU	1,27	-0,82 à -0,89	1,13	1	[4]
Silicalite-I	1,48	-0,74	-	-	[15]

Tableau 4 : Charges atomiques partielles

Une charge +1 est systématiquement attribuée aux cations extra réseau. Généralement, des valeurs différentes sont attribuées aux atomes d'oxygène (O₁ à O₄) non équivalents d'un point de vue cristallographique. Dans les zéolithes faujasites, on remarque que la charge portée par l'atome d'oxygène va dans le sens d'une basicité croissante quand la teneur en aluminium augmente.

Pour les molécules organiques, les charges ponctuelles peuvent s'exprimer en population de Mulliken à l'issue de calculs de chimie quantique. Cependant, lors de l'adsorption dans la zéolithe, la répartition des charges est susceptible d'être modifiée sous l'interaction du milieu zéolithique. Nous avons donc retenu la méthode nommée « Charge Equilibration »

(Qeq_charged 1.0) développée par Rappé et Goddard III [16]. Cette méthode est basée sur des grandeurs expérimentales : géométrie de la molécule, potentiel d'ionisation, affinité électronique et rayon atomique.

Il n'est pas tenu compte explicitement des phénomènes de polarisation qui représentent environ 10% de l'énergie totale. Toutefois, la pondération des valeurs des charges atomiques localisées rend compte implicitement du phénomène.

2. 2. 3. Interactions de van der Waals

Classiquement modélisées par un potentiel 12-6 de Lennard-Jones, elles sont représentées par un terme attractif (ou dispersif) à longue distance et par un terme répulsif à courte distance. Nous avons utilisé deux expressions équivalentes pour modéliser les interactions de van der Waals en fonction des paramètres disponibles dans la littérature.

En ce qui concerne le réseau zéolithique, les interactions entre les différents atomes du réseau sont ignorées. En effet, les atomes Si et Al sont écrantés par les oxygènes [17]. Seules sont prises en compte les interactions cation/O et cation/cation. Afin de les modéliser, nous avons choisi de les représenter :

- Soit par un potentiel 12-6 de Lennard-Jones :

$$E_{vdw\ ij} = \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{A_{ij}}{r_{ij}^6}$$

r_{ij} : distance interatomique

B_{ij} : terme répulsif

A_{ij} : terme dispersif

Les paramètres d'interactions sont calculés à partir des valeurs homonucléaires reportées dans le tableau 5 à partir des règles de combinaison géométrique usuelle :

$$A_{ij} = \sqrt{A_{ii} \cdot A_{jj}} \quad \text{et} \quad B_{ij} = \sqrt{B_{ii} \cdot B_{jj}}$$

- Soit par la somme de deux termes :
 - un terme de dispersion

$$E_{dij} = \frac{A_{ij}}{r_{ij}^6}$$

A_{ij} représente la constante de dispersion des atomes i et j et est obtenu à partir de la formule de Kirwood-Muller.

$$A_{ij} = 6mc^2 \frac{\alpha_i \alpha_j}{\chi_i + \chi_j}$$

m : masse de l'électron

c : vitesse de la lumière

α_i, α_j : polarisabilité

χ_i, χ_j : susceptibilité magnétique

- un terme de répulsion

$$E_{rij} = B_{ij} \exp(-r_{ij}/\rho_{ij})$$

B_{ij} : constante de répulsion

ρ_{ij} : constante dépendant des atomes i et j

Les paramètres utilisés sont regroupés dans le tableau 6.

Les interactions zéolithe/adsorbat et adsorbat/adsorbat sont représentées par un potentiel 12-6 de Lennard-Jones.

Les paramètres utilisés sont regroupés dans le tableau 5.

	B_{ij} kcal.mol ⁻¹ .Å ¹²	A_{ij} kcal.mol ⁻¹ .Å ⁶	Références
K	329535	215	[18]
Cs	1198320	464	[18]
O_2	276526	346	[14]
Ar4+4	2343588	1494	[14]
C_R	1107034	648	[14]
H_	17198	32	[14]

Tableau 5 : Constantes homonucléaires de Lennard-Jones

Ions	α_i $10^{24}/\text{cm}^3$	χ_i $10^{30}/\text{cm}^3$	Références
Na^+	0.19	-6.95	[19]
O^{2-}	3.89	-20.92	[19]
Interactions répulsives	B_{ij} 10^{-12}erg	ρ_{ij} Å	
$\text{Na}^+-\text{O}^{2-}$	26353.0	0.1589	[19]
Na^+-Na^+	19889.1	0.1689	[19]

Tableau 6 : Paramètres de calcul de la formule de Kirwood-Muller et constantes répulsives

3. MODELISATION DE L'ADSORPTION PAR LA METHODE MONTE CARLO

Les différents paramètres intervenant dans l'expression de l'énergie potentielle du système ont été décrits précédemment dans le champ de forces.

La boîte de simulation est constituée d'une maille pour les faujasites et de deux pour les MFI. La condition de périodicité est employée avec une période dépendant de la nature de la zéolithe utilisée :

- période égale au paramètre, a , de la maille, $a \times a \times a$, pour les zéolithes faujasites
- période égale au paramètre, c , de la maille, $a \times b \times c$, pour les zéolithes MFI.

Les interactions électrostatiques à longue distance sont évaluées par la méthode de sommation d'Ewald [20] décrite par Karasawa et Goddard III [21]. Un rayon de coupure de 12 Å est utilisé pour les faujasites et de 9 Å pour les MFI.

Les interactions de van der Waals sont gérées par une fonction de Spline de borne inférieure 15 Å et de borne supérieure 30 Å.

3.1. ADSORPTION D'UNE MOLECULE DANS LA BOITE DE SIMULATION

Une seule molécule est introduite dans la boîte de simulation. L'énergie totale du système se réduit à l'énergie d'interaction molécule – zéolithe notée E_{MZ} .

Lors de la simulation de Monte Carlo, la molécule est introduite rigide dans un réseau fixe. Dans ce cas, les termes intramoléculaires ne figurent pas dans l'expression de l'énergie. Celle-ci se réduit aux interactions non liées molécules – zéolithe :

$$E_{\text{totale}} = E_{MZ} = E_{\text{van der Waals}} + E_{\text{électrostatique}}$$

Cette simulation est réalisée dans l'ensemble canonique (NVT, N=1). Elle consiste à introduire de façon aléatoire une molécule dans la boîte de simulation. Chaque étape du calcul est constituée d'un déplacement aléatoire du centre de masse de la molécule suivi d'une rotation aléatoire de l'ensemble de la molécule. Chaque nouvelle configuration ainsi générée est acceptée ou rejetée selon l'algorithme de Metropolis [22] avec la probabilité P telle que :

$$P = \text{Min} \left[1, \exp \left(- \frac{\Delta E}{k \cdot T} \right) \right]$$

ΔE : Ecart énergétique entre deux configurations consécutives

k : constante de Boltzmann

T : Température de la simulation, T = 300 K

Le calcul est répété de manière à obtenir une distribution de configurations égale au facteur de Boltzmann. D'une manière générale des séquences de 2 millions de configurations sont nécessaires pour avoir une bonne convergence.

3. 2. ADSORPTION DE PLUSIEURS MOLECULES DANS LA BOITE DE SIMULATION

Dans ce type de simulation, on choisit d'introduire un nombre fini de molécules dans la boîte de simulation. Les molécules ne sont alors plus isolées mais en interaction les unes avec les autres ainsi qu'avec le réseau de la zéolithe. Une nouvelle contribution à l'énergie totale est

donc introduite sous la forme d'énergie d'interaction intermoléculaire notée, E_{MM} . L'énergie totale se met donc sous la forme suivante :

$$E_{\text{totale}} = E_{MZ} + E_{MM}$$

E_{MZ} et E_{MM} sont la somme de l'énergie d'interaction de van der Waals et de l'énergie électrostatique respectivement pour les interactions zéolithe/molécule et molécule/molécule.

De même que dans le cas précédent, le calcul est réalisé dans l'ensemble canonique (NVT, $N > 1$). Les étapes de progression du calcul sont identiques à celles décrites précédemment.

3. 3. ADSORPTION A SATURATION ET COADSORPTION

Ce type de simulation est réalisé à pression constante. Le nombre de particules dans le système varie, le potentiel chimique de chaque espèce reste cependant fixe. Le programme permet d'exprimer le potentiel chimique en terme de pression partielle (fugacité) pour chaque espèce adsorbée.

Dans ce type de simulation, l'équilibre est atteint quand la température (T_{int}) et le potentiel (μ_{int}) des espèces adsorbées dans le volume poreux sont égaux à la température (T_{ext}) et au potentiel (μ_{ext}) des espèces à l'extérieur du volume.

Etant donné que plusieurs molécules sont introduites dans la boîte de simulation, l'énergie totale du système s'écrit :

$$E_{\text{totale}} = E_{MZ} + E_{MM}$$

Le calcul est réalisé dans l'ensemble grand canonique (PVT, $P = 110$ kPa, $T = 300$ K). Les configurations sont générées sur la base de quatre possibilités : translation, rotation, création, destruction. La configuration ainsi générée est acceptée ou rejetée selon un critère de probabilité lié au type de mouvement :

- Translation – rotation

Cette probabilité est la même que celle utilisée pour les simulations à taux de chargement constant.

$$P = \text{Min} \left[1, \exp\left(-\frac{\Delta E}{k \cdot T}\right) \right]$$

- Création :

Une molécule est choisie au hasard et est placée de manière aléatoire dans la boîte de simulation. La nouvelle configuration ainsi obtenue est acceptée avec la probabilité suivante :

$$P = \text{Min} \left[1, \exp\left(-\frac{\Delta E}{k \cdot T}\right) - \ln \frac{(N_i + 1) \cdot k \cdot T}{f_i \cdot V} \right]$$

- Destruction :

Une molécule choisie au hasard est enlevée de la boîte de simulation. La nouvelle configuration ainsi obtenue est acceptée avec la probabilité suivante :

$$P = \text{Min} \left[1, \exp\left(-\frac{\Delta E}{k \cdot T}\right) + \ln \frac{N_i \cdot k \cdot T}{f_i \cdot V} \right]$$

ΔE : Ecart énergétique entre deux configurations consécutives

k : constante de Boltzmann

T : Température de la simulation, $T = 300$ K

N_i : nombre de molécules i

f_i : fugacité de l'espèce i en phase gazeuse

V : volume de la boîte de simulation

Des séquences de 2 à 5 millions de pas sont nécessaires pour assurer une bonne convergence du système vers l'état d'équilibre.

3.4. ANALYSE DES RESULTATS

A l'issue du calcul de Monte Carlo, plusieurs résultats sont à notre disposition. Leur exploitation permet d'interpréter et d'analyser plus en détails le phénomène d'adsorption.

La simulation fournit une représentation tridimensionnelle de chaque adsorbat au sein du volume poreux. L'orientation des molécules adsorbées, les distances caractéristiques adsorbat/zéolithe peuvent donc être évaluées.

Une analyse plus quantitative peut ensuite être effectuée sur l'ensemble ou une partie du domaine des configurations. Elle nous permet de déterminer les distributions spatiale et énergétique des sites d'adsorption. La distribution spatiale fournit la position des centres de

masse de chaque adsorbat au sein du réseau pour un domaine de configuration donné. La distribution énergétique est représentée par un histogramme des configurations. Ces deux distributions permettent de définir la nature de l'adsorption (présence ou non de sites localisés), le nombre de ces sites ainsi que leur stabilité relative.

Le programme permet aussi d'évaluer l'énergie d'adsorption. La valeur calculée dépend beaucoup du champ utilisé. Dans l'absolu, ce n'est pas une valeur significative. Cependant, la comparaison d'énergies d'adsorption de différents systèmes adsorbat/zéolithe pour des conditions de simulation identiques apporte une information intéressante quant à la stabilité relative des systèmes. Les simulations de l'adsorption à saturation du volume poreux (ensemble PVT) nous permettent d'estimer le taux de chargement maximum supporté par la maille élémentaire. En effet, ce taux est déterminé par l'asymptote à l'isotherme d'adsorption.

4. RELAXATION DU SYSTEME PAR MINIMALISATION DE L'ENERGIE

Le calcul de Monte Carlo donne une bonne représentation des sites d'adsorption. Il contraint cependant le système à une certaine rigidité. Or les contraintes stériques et électrostatiques imposées par la surface interne du réseau influent sur la conformation des molécules adsorbées et sur la géométrie du réseau zéolithique qui est flexible. La configuration issue du calcul de Monte Carlo ne correspond donc pas à la configuration d'énergie minimale. Une étape de relaxation sans contrainte (molécules et réseau flexibles) est donc nécessaire pour l'atteindre. Cette étape consiste en la minimalisation de l'énergie d'interaction $E_{MZ} + E_{MM}$ à laquelle s'ajoutent les contributions de l'énergie potentielle intramoléculaire associée à la conformation des molécules E_M et à la zéolithe, E_Z .

Lors des procédures de minimalisation ou de recuit simulé, les interactions électrostatiques à longue distance et les interactions de van der Waals sont gérées par une fonction de Spline de borne inférieure 15 Å et de borne supérieure 30 Å.

L'algorithme de recherche du minimum d'énergie utilisé est le gradient RMS (Root Mean Square). En pratique, on impose une valeur limite au RMS de l'ordre de 10^{-3} kcal.mol⁻¹ comme critère de convergence.

5. DYNAMIQUE MOLECULAIRE

La dynamique moléculaire permet d'établir la trajectoire d'un système constitué de N particules. La trajectoire représente l'évolution au cours du temps des positions et des vitesses des particules composant le système. Un calcul de dynamique moléculaire est basé sur la résolution des équations de mouvement du système. Le système est représenté par une boîte de simulation contenant N atomes en interaction dont l'énergie potentielle totale est notée E à une température T donnée et pour un volume V constant.

5.1. EQUATIONS DE MOUVEMENT

La trajectoire est calculée à partir de l'intégration des équations de mouvement de Newton pour chaque atome i.

$$\vec{F}_i(t) = m_i \cdot \vec{a}_i(t) \quad (1)$$

$\vec{F}_i(t)$: force exercée sur l'atome i à l'instant t

m_i : masse de l'atome i

$\vec{a}_i(t)$: accélération de l'atome i à l'instant t

La force exercée sur l'atome i peut s'exprimer comme la dérivée de l'énergie potentielle par rapport à sa position, si bien qu'à l'instant t :

$$-\frac{\partial E}{\partial \vec{r}_i} = m_i \cdot \frac{\partial^2 \vec{r}_i(t)}{\partial t^2} = m_i \cdot \vec{a}_i(t) \quad (2)$$

La résolution de l'équation (2) nécessite la connaissance des positions et des vitesses à l'instant $t = 0$.

La position des atomes à $t = 0$ est obtenue par minimalisation de l'énergie totale.

Les vitesses initiales sont déterminées aléatoirement de façon à générer une distribution de Maxwell – Boltzmann à la température T considérée.

$$f(v) = \left(\frac{m}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot T} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{m \cdot v^2}{2 \cdot k \cdot T} \right) \cdot 4 \cdot \pi \cdot v^2 \cdot dv$$

$f(v)$ exprime la probabilité qu'une molécule de masse m ait une vitesse v à la température T donnée.

L'algorithme de Verlet et ses variantes sont les méthodes les plus largement utilisées pour résoudre les équations de mouvement (2). Dans le logiciel Cerius² 3.8, c'est l'algorithme "Leapfrog Verlet integrator" qui est employé.

5.2. TRAITEMENT DES DONNEES

Les résultats d'un calcul de dynamique moléculaire sont stockés dans un fichier trajectoire. L'analyse de ce fichier donne accès à un grand nombre d'informations. Il est possible de suivre l'évolution de nombreuses grandeurs en fonction du temps telles que la température, l'énergie potentielle totale et ses composantes, l'énergie cinétique, les distances interatomiques, les variations d'angles... De plus, l'évaluation du déplacement quadratique moyen, les représentations de fonctions radiales de distributions de distances et les spectres de densités d'état sont autant d'informations utiles à la compréhension des mouvements des molécules au sein du réseau zéolithique.

5.2.1. Déplacement quadratique moyen : Evaluation de la diffusion

La connaissance de la position des atomes au cours du temps permet de suivre les déplacements des molécules et / ou des cations au sein du réseau. La diffusion est évaluée par l'intermédiaire du calcul du déplacement quadratique moyen (DQM) des atomes de la molécule :

$$DQM(t) = \left\langle |r_j(t) - r_j(0)|^2 \right\rangle$$

$r_j(t)$ est la position de l'atome j à l'instant t .

Le déplacement quadratique moyen rend compte d'une diffusion translationnelle des molécules dans le réseau. La constante de diffusion D est obtenue à l'aide de la relation d'Einstein :

$$D = \frac{1}{6 \cdot T \cdot N} \cdot \langle |r_j(t) - r_j(0)|^2 \rangle$$

T : durée pendant laquelle est calculée la diffusion

N : nombre d'atomes considérés

5.2.2. Distribution radiale des distances

Connaissant la position de chaque atome dans la boîte de simulation, il est possible d'évaluer les distances r entre deux atomes ou deux groupes d'atomes A et B. On peut donc dénombrer toutes les paires A-B situées à la distance r . Les populations des diverses tranches sont ensuite ramenées à un volume constant et au nombre total d'atomes pour définir une fonction de répartition radiale. Ces distributions permettent de déterminer les distances des plus proches voisins. Typiquement, le calcul des distributions radiales se limite à des distances n'excédant pas la moitié de la taille de la boîte de simulation. Pour des distances plus grandes, ces distributions deviennent complexes et difficiles à analyser compte tenu des populations qui sont beaucoup plus importantes.

5.2.3. Calcul des densités d'état

Les spectres de densité d'état contiennent toutes les informations relatives aux mouvements des molécules (translation, rotation ou vibration). Leur calcul passe dans un premier temps par la détermination de la fonction d'autocorrélation des vitesses de tous les atomes se définissant comme suit :

$$C_w(t) = \langle v_i(t) \cdot v_i(0) \rangle$$

Cette fonction permet de rendre compte des fluctuations périodiques des vitesses des atomes au cours de la simulation. Le spectre de mouvement ou de densité d'état est obtenu par transformée de Fourier rapide de la fonction C_w . La partie basse fréquence du spectre correspond aux mouvements de translation et de rotation des molécules adsorbées. La transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation des vitesses du centre de masse des molécules permet d'obtenir uniquement le spectre relatif aux mouvements de translation. Quant aux informations sur les mouvements de rotation, elles peuvent être extraites par

soustraction des deux spectres précédents. Malheureusement, le programme implanté dans Cerius² ne permet pas de calculer les positions et les vitesses du centre de masse. Les mouvements de vibration des molécules adsorbées se situent à des fréquences plus hautes et sont visibles dans le spectre de densité d'état.

La comparaison des fréquences de vibration aux fréquences expérimentales issues des spectres Raman, infrarouge et de diffusion inélastique des neutrons est une certaine façon de valider le champ de forces.

5.3. RECUIT DYNAMIQUE

Afin de s'affranchir de tout minimum local, nous avons utilisé la simulation d'un recuit, c'est-à-dire une perturbation de la température par paliers successifs d'une température initiale à une température finale puis retour à la température initiale, ce cycle est répété un certain nombre de fois. On procède à chaque palier à une étape plus ou moins longue de dynamique. A la fin de chaque cycle, l'énergie totale de système est minimalisée. Ainsi, l'algorithme de recuit dynamique permet d'obtenir un système dans sa configuration d'énergie la plus basse sans risquer de bloquer ce dernier dans une configuration qui correspondrait à un minimum local.

5.4. PROCEDURE DE SIMULATION DE DYNAMIQUE

Les calculs de dynamique sont effectués dans l'ensemble NVE (microcanonique) à partir d'un système d'énergie minimale. Les interactions non liées à longues distances et les interactions électrostatiques sont gérées par une fonction de Spline [15 - 30 Å].

Les vitesses initiales des atomes du système sont distribuées aléatoirement selon une répartition de Maxwell – Boltzmann de manière à ce que l'énergie cinétique corresponde à la température de 300 K désirée.

Dans le cas de l'étude de la diffusion des molécules au sein du réseau, nous avons effectué des simulations pendant une durée allant de 500 à 1000 ps. Le réseau zéolithique est considéré comme fixe lors de la simulation. Seuls les cations et les différents adsorbats sont mobiles. Le pas de simulation est de 2 fs et la fréquence de sauvegarde, tous les 10 pas. Pour la simulation des spectres de densité d'état, nous avons effectué des simulations de 250 ps. Les atomes de la

zéolithe et du biphenyle sont mobiles. Le pas de simulation est de 0,5 fs et la fréquence de sauvegarde tous les 10 pas. Une période de 50 ps est nécessaire à la stabilisation en température du système. Au-delà de cette période, les informations stockées sur le disque dur sont considérées comme représentatives de l'évolution du système dans l'ensemble NVE.

6. VALIDATION DU CHAMP DE FORCES

Afin de valider le champ de force, nous avons effectué plusieurs types de calculs et simulé certains observables disponibles dans la littérature : structures, spectres de vibrations, données thermodynamiques. Dans un premier temps, nous avons simulé les dynamiques de réseau pour la faujasite Na₅₆FAU et pour la silicalite-1. Dans un deuxième temps, nous avons simulé l'adsorption du benzène dans les faujasites.

6.1. LES ZEOLITHES

A partir des champs de forces intramoléculaire [11-12] et intermoléculaire [19] introduits dans le logiciel Cerius², les calculs de dynamique moléculaire et de minimalisation d'énergie reproduisent très correctement les structures et les positions des cations.

Les spectres infrarouges calculés pour la silicalite et la zéolithe Na₅₆FAU sont représentés sur la figure 3. Cette figure indique une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux. En effet, les vibrations d'élongation Si-O-Si antisymétriques ($\sim 1200\text{ cm}^{-1}$) et symétriques ($\sim 800\text{ cm}^{-1}$) ainsi que les déformations angulaires ($\sim 400\text{ cm}^{-1}$) sont bien reproduites par le calcul.

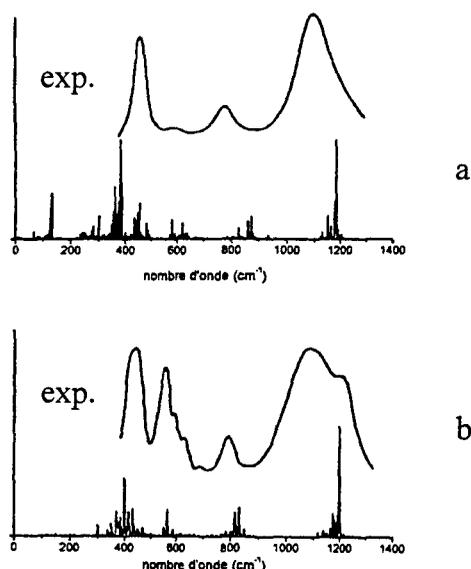


Figure 3 : Spectres infrarouges calculés : (a) Faujasite desaluminée, (b) silicalite-1

6.2. ADSORPTION DU BENZENE

L'adsorption du benzène dans les zéolithes faujasites a fait l'objet de nombreuses études expérimentales comme par exemple de diffraction des neutrons [2] qui a permis de mettre en évidence les sites d'adsorption du benzène.

6.2.1. Faujasite Na_{56}FAU

La diffraction des neutrons à 4 K a révélé l'existence de deux sites préférentiels d'adsorption. Le premier se situe dans la supercage au niveau des cations de type II : le cycle benzénique se présente face au cation de type II. Le second se trouve dans la fenêtre de communication entre deux supercages. L'expérience montre que pour les faibles taux de chargement, le benzène peuple préférentiellement les sites cationiques. L'occupation des fenêtres a lieu pour des taux de chargement plus élevés (>3 molécules par supercage) [23].

L'adsorption du benzène a été modélisée à 300 K par la méthode de Monte Carlo. La configuration obtenue a été ensuite minimalisée. La modélisation à dilution infinie reproduit de manière satisfaisante les résultats expérimentaux. Le cycle benzénique est localisé dans la supercage et s'oriente face à un cation de type II, perpendiculairement à l'axe C_3 (figure 4).

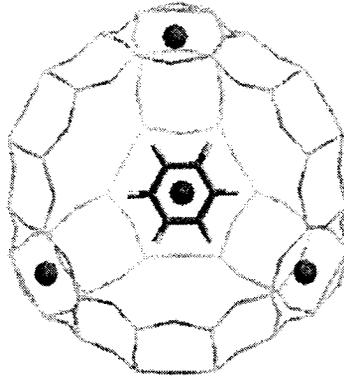


Figure 4: Benzène dans le site cationique (1 B/UC)

Nous avons évalué à 2,89 Å la distance entre le centre de masse et le cation. Cette distance est très proche de la distance expérimentale 2,7 Å déterminée par diffraction des neutrons [2].

Benzène / Réseau	neutrons[2]	modélisation
C-----O _z	3,59	3,49
C-----Na _{II}	3,04	3,19
H-----O _z	3,43	3,39

Tableau 8 : Distances (Å) caractéristiques zéolithe/adsorbat

Le tableau 8 compare les distances caractéristiques benzène / réseau ou benzène / cation obtenues par modélisation moléculaire à celles issues de la diffraction des neutrons à 4 K [2].

On note un bon accord de la modélisation avec l'expérience.

Lors de l'adsorption à saturation, les molécules de benzène occupent simultanément les sites cationiques et les sites localisés dans les fenêtres de communication entre deux supercages (figure 5).

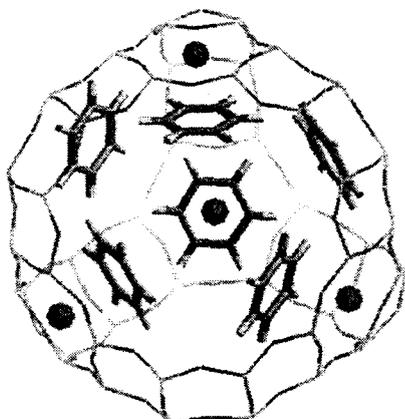


Figure 5 : Benzène adsorbé à saturation

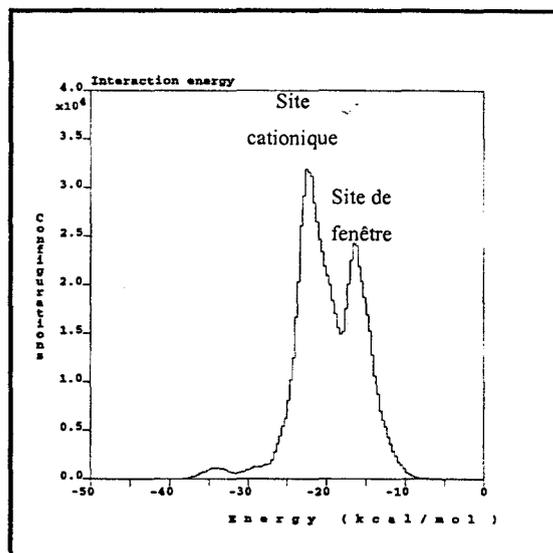


Figure 6 : Histogramme de l'énergie d'interaction

Dans les sites cationiques, la molécule de benzène est stabilisée *via* l'interaction des électrons π du cycle avec le cation de type II. Pour les sites situés dans la fenêtre, celle-ci est réalisée par les forces de van der Waals. Comme l'indique la figure 6, le site cationique est beaucoup plus stable que le site de fenêtre.

La saturation correspond à un taux de chargement d'environ 41 molécules par maille cristallographique, soient 5 molécules par supercage. Ce taux de chargement reproduit de manière satisfaisante le taux expérimental de 4,9 – 5,2 molécules par supercage déterminé par RMN ¹²⁹Xe [24]. Les molécules de benzène s'associent en clusters tétraédriques (figure 5). Ce phénomène a été observé par diffraction des neutrons. La phase organisée persiste à température ambiante [25].

La détermination de la chaleur d'adsorption du benzène est aussi un paramètre qui nous permet de contrôler la cohérence du champ de force. La chaleur d'adsorption est définie de la manière suivante [26] :

$$Q_{\text{ads}} = - \Delta U_{\text{ads}} + RT$$

Avec $\Delta U_{\text{ads}} = E_{\text{MZ}} + E_{\text{MM}}$

Lors de la simulation de Monte Carlo à dilution infinie à 300 K, nous avons estimé cette valeur à 17 ± 1 kcal.mol⁻¹. Cette valeur est comparable à la valeur calculée 18,6 kcal.mol⁻¹ estimée par Demontis et al. pour une faujasite Y (Si/Al = 3) [27] et aux valeurs expérimentales de Dzhigit et al. [28] conduisant aux valeurs de $20,0 \pm 0,2$ kcal.mol⁻¹ pour une faujasite X (Si/Al = 1,18) et de $19,0 \pm 0,2$ kcal.mol⁻¹ pour une faujasite Y (Si/Al = 2,37) à 323 K.

6.2.2. Faujasite FAU

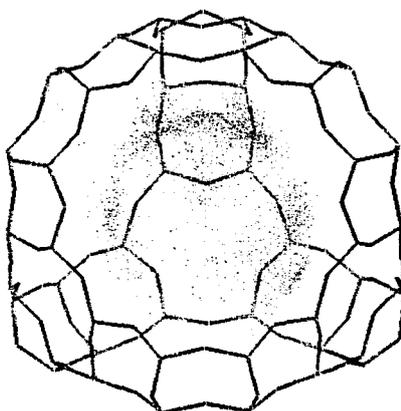


Figure 7 : Distribution des centres de masses dans une supercage FAU

L'adsorption du benzène dans la zéolithe FAU se caractérise par l'absence de sites d'adsorption définis (figure 7).

Ceci révèle l'existence d'un potentiel relativement homogène dans le volume intracavité. Cette remarque est en accord avec les résultats issus de la diffraction des neutrons à 4 K [1] qui ne permet pas de localiser le biphenyle adsorbé dans le volume poreux de la zéolithe FAU. De plus, une étude de RMN ²H a mis en évidence une mobilité du benzène accrue dans la zéolithe FAU par rapport à son homologue aluminée et l'absence de sites d'adsorption préférentiels [29]. La faiblesse du champ électrostatique intracavité due à l'absence de cations extra réseau permet d'expliquer ce phénomène. En effet, la molécule de benzène est beaucoup moins stabilisée dans la zéolithe FAU que dans son homologue aluminée. Le calcul de l'énergie d'interaction E_{MZ} à faible taux (1 B/UC) à 300 K dans les deux zéolithes montre que l'adsorption du benzène au voisinage du cation de type II stabilise le système. En effet, l'énergie d'interaction est de -15 ± 1 kcal.mol⁻¹ dans FAU contre -18 ± 2 kcal.mol⁻¹ dans Na₅₆FAU.

6.3. DIFFUSION DU BENZENE

Dans une dernière étape, nous avons effectué une simulation de dynamique moléculaire afin d'estimer la diffusion du benzène au sein du réseau zéolithique. Les coefficients de diffusion mesurés expérimentalement à 298 K varient de $1.10^{-11} \text{m}^2.\text{s}^{-1}$ (RMN à champ pulsé) [30] à $3.10^{-13} \text{m}^2.\text{s}^{-1}$ [31].

Nous avons simulé la diffusion d'une molécule de benzène dans une maille rigide de zéolithe Na_{56}FAU . Les cations demeurent mobiles lors de la simulation. Afin d'évaluer au mieux la mobilité du benzène, nous avons effectué une simulation de 1 ns à 300 K. Pendant cette durée, aucun changement de supercavité n'a été observé. Une simulation de dynamique similaire menée sur le benzène par Klein et al. [26] sur 1500 ps a abouti à la même observation. Le benzène évolue dans la supercage entre les sites cationiques et les sites de fenêtre. Ce comportement bimodal est en accord avec de précédentes études expérimentales [29, 32] et théoriques [33-35].

Le coefficient de diffusion à 300 K est estimé à $2.10^{-11} \text{m}^2.\text{s}^{-1}$. Cette valeur est comparable aux valeurs mesurées expérimentalement.

CONCLUSION

La simulation des propriétés vibrationnelles en particulier de la diffusion inélastique des neutrons permet de valider le champ de forces. En résumé, les caractéristiques structurales des zéolithes et du benzène ainsi que les énergie d'adsorption et les propriétés vibrationnelles sont reproduites correctement avec les outils de modélisation utilisés pour prédire les sites d'adsorption et la conformation du biphényle dans le volume poreux des zéolithes faujasites et MFI.

L'étude des sites d'adsorption et de la diffusion des espèces transitoires du biphényle, état triplet, radicaux cation et anion n'a pas été entreprise. Toutefois, il est vraisemblable que les sites d'adsorption soient proches de ceux du biphényle dans l'état fondamental avec des perturbations d'ordre conformationnel et électrostatique. La diffusion des espèces transitoires devrait être en relation avec la diffusion du biphényle dans la zéolithe considérée.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- [1] J. A. Hriljac, M. M. Eddy, A. K. Cheetham, J. A. Donohue, G. J. Ray, *J. Solid State Chem.*, 1993, 106, 66
- [2] A. N. Fitch, H. Jobic, A. Renouprez, *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 1311
- [3] G. R. Eulenberger, D. P. Shoemaker, J. G. Keil, *J. Phys. Chem.*, 1967, 71, 6, 1812
- [4] L. Uytterhoeven, D. Dompas, W. J. Mortier, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, 88(18), 2753
- [5] D. H. Olson, *Zeolites*, 1995, 15, 439
- [6] W. Loewenstein, *Am. Mineral*, 1954, 39, 92
- [7] H. van Koningsveld, *Acta Crystallogr.*, 1990, 46B, 731
- [8] J. Lin, K. Chao, Y. Wang, *Zeolites*, 1991, 11, 376
- [9] T. Ohgushi, T. Niwa, H. Araki, S. Ichino, *Microporous Mat.*, 1997, 8, 231
- [10] J. R. Hill, J. Sauer, *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 9536
- [11] V. A. Ermoshin, K. S. Smirnov, D. Bougeard, *Chem. Phys.*, 1996, 209, 41
- [12] V. A. Ermoshin, K. S. Smirnov, D. Bougeard, *Chem. Phys.*, 1996, 202, 53
- [13] V. A. Ermoshin, K. S. Smirnov, D. Bougeard, *J. Mol. Struct.*, 1997, 410-411, 371
- [14] S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, 8897
- [15] J. C. White, A. C. Hess, *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 8703
- [16] A. K. Rappé, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 3358
- [17] S. Yashonath, P. Santikary, *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 13778
- [18] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10024
- [19] A. Boumiz, J. Cartigny, E. Cohen de Lara, *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 5419
- [20] P. P. Ewald, *Ann. d. Physik*, 1921, 64, 253
- [21] N. Karasawa, W.A. Goddard III, *J. Phys. Chem.*, 1989, 93, 7320
- [22] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.*, 1953, 21, 1087
- [23] A. Mallmann, D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.*, 1989, 93, 5636
- [24] J. F. Wu, T. L. Chan, L. J. Ma, M. W. Lin, S. B. Liu, *Zeolites*, 1992, 12, 86
- [25] H. Jobic, A. J. Renouprez, A. N. Fitch, H. Lauter, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1987, 83, 3199
- [26] H. Klein, H. Fuess, G. Schrimpf, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 11101

- [27] P. Demontis, S. Yashonath, M. L. Klein, *J. Phys. Chem.*, 1989, 93, 5016
- [28] O. Dzhigit, A. V. Kiselev, T. A. Rachmanova, *Zeolites*, 1984, 4, 389
- [29] L. M. Bull, N. J. Henson, A. K. Cheetham, J. M. Newsam, S. J. Heyes, *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 11776
- [30] A. Germanus, J. Käger, H. Pfeifer, N. N. Samulevic, S. P. Zdanov, *Zeolites*, 1985, 5, 91
- [31] L. Forni, C. F. Viscardi, C. J. Oliva, *J. Catal.*, 1986, 97, 469
- [32] J. A. Sousa Gonçalves, R. L. Portsmouth, P. Alexander, L. F. Gladden, *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 3317
- [33] S. M. Auerbach, N. J. Henson, A. K. Cheetham, H. I. Metiu, *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 10600
- [34] S. M. Auerbach, *J. Chem. Phys.*, 1997, 106, 18, 7810
- [35] G. Schrimpf, M. Schlenkrich, J. Brickmann, P. Bopp, *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 7404

CHAPITRE IV

ADSORPTION : METHODES ET MECANISMES

1. METHODES D'ADSORPTION

1.1. SUBLIMATION

La méthode de sublimation s'applique pour les composés à forte tension de vapeur. La zéolithe déshydratée et les molécules d'adsorbat sont placées dans les deux compartiments d'un réacteur séparés par un verre fritté. L'ensemble est porté à une température raisonnable $\sim 80^\circ$ et les molécules d'adsorbat en phase gazeuse s'adsorbent sur la surface externe des cristallites puis pénètrent dans le volume poreux de la zéolithe.

1.2. IMPREGNATION

D'une façon générale pour les composés à faible tension de vapeur, la méthode d'imprégnation à partir d'une solution est une alternative souvent utilisée. La zéolithe déshydratée est mise en contact avec la solution. Les molécules de solvant remplissent le volume poreux entraînant les molécules de soluté vers les sites d'adsorption. Un inconvénient majeur à cette méthode est l'impossibilité d'éliminer l'intégralité des molécules de solvant. Pour l'objectif que nous nous sommes fixé, à savoir l'étude du comportement photochimique et photophysique du biphenyle dans le volume poreux de zéolithes, toutes les molécules, même spectatrices ont un rôle parfois déterminant.

1.3 MELANGE DE SOLIDES

Le biphenyle possède une tension de vapeur trop faible pour envisager une adsorption par sublimation en utilisant le montage à deux compartiments (Chapitre II, §2.2.). Aussi, avons nous préféré la méthode par mélange direct des solides sous gaz inertes argon ou hélium. La zéolithe est déshydratée et calcinée selon le protocole décrit dans le chapitre II. Une fois refroidie à température ambiante sous argon, plusieurs échanges vide – argon sont réalisés afin d'éliminer toute trace d'oxygène. Ensuite, sont ajoutées des quantités pesées de biphenyle sec sous argon. Le mélange est secoué énergiquement puis laissé à température ambiante ou sous chauffage modéré ($\sim 60^\circ$) jusqu'à l'équilibre.

2. PROCESSUS D'ADSORPTION

L'obtention de matériaux poreux à partir des zéolithes brutes de synthèse résulte de l'élimination par calcination de l'eau du volume poreux et éventuellement des molécules structurantes. Toutes les précautions expérimentales ont été prises pour éviter toute perte de cristallinité et toute occlusion des pores par des impuretés extra réseau.

De nombreux travaux, ont été consacrés à la démonstration de l'intégrité de la nature poreuse des matériaux utilisés, faujasites et MFI. Ces travaux utilisaient les mêmes procédures de préparation que celles utilisées dans ce travail [1-3]. Il est relativement facile de démontrer l'insertion de molécules (benzène, alcanes) dans le volume poreux de zéolithes par des techniques utilisant l'adsorption de gaz pour sonder le volume poreux inoccupé. De nombreux exemples de déterminations structurales de molécules, benzène [4], paraxylène [5], naphthalène [6]..., adsorbées au sein du volume poreux des zéolithes faujasite et MFI sont disponibles dans la bibliographie. Il existe même une étude radiocristallographique de l'adsorption à fort taux de chargement du biphényle dans le volume poreux de la zéolithe ZSM - 5 [6]. Nous n'avons pas mis en œuvre de mesure de surface spécifique et de volume poreux par adsorption de gaz dans le cadre de ce travail.

La spectrométrie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse et la spectrométrie FT-Raman permettent de suivre l'évolution des échantillons après le mélange jusqu'à l'état d'équilibre. En effet, le spectre Raman du solide polycristallin est relativement différent du spectre de la molécule adsorbée dans les zéolithes. Il permet donc de caractériser cette évolution et de s'assurer de l'absence de toute trace de biphényle à l'état microcristallin. La spectrométrie UV-visible apparaît plus sensible aux interactions intermoléculaires et apporte une information sur la distribution des molécules de biphényle au sein du volume poreux.

Les zéolithes utilisées possèdent une texture relativement homogène. Elles sont constituées de cristallites dont la taille est de l'ordre du micromètre. Ces cristallites forment des agrégats de l'ordre de 3 à 4 μm . La surface spécifique externe des cristallites est estimée à $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à partir de critères géométriques.

Afin de discuter d'une éventuelle adsorption sur la surface externe des cristallites, deux mélanges de biphényle avec des solides microcristallins ont été effectués et testés. Ces mélanges se composent de biphényle mélangé avec une poudre microcristalline de KBr ($\sim 20 \mu\text{m}$) et avec une poudre microcristalline de zéolithe Na A anhydre ($\sim 2 \mu\text{m}$) de composition $\text{Na}_{96}(\text{SiO}_2)_{96}(\text{AlO}_2)_{96}$. Le bromure de potassium n'est pas réputé pour ses

propriétés d'adsorption et la zéolithe A a un système de pore trop étroit pour laisser diffuser le biphenyle dans le volume poreux.

2.1. MELANGES BIPHENYLE-KBr

Des mélanges de poudres de KBr séchées et de biphenyle polycristallin ont été transférés sous Ar dans une cellule d'analyse. L'évolution de ces mélanges a été suivie au cours du temps par spectrométrie FT-Raman et absorption UV-visible par réflexion diffuse. Les spectres sont toujours caractéristiques du biphenyle massif polycristallin et n'évoluent pas au cours du temps quelles que soient les proportions du mélange.

2.2. MELANGES BIPHENYLE-ZEOLITHE A

Le biphenyle est mélangé sous argon à la zéolithe A préalablement calcinée et déshydratée dans les proportions de 2 molécules de biphenyle pour 1 maille de zéolithe NaA (2 BP/UC). Les pores de la zéolithe A sont trop étroits pour laisser le biphenyle pénétrer à l'intérieur du volume poreux (Chapitre I, § 1.1.2). La molécule ne peut donc que s'adsorber sur la surface externe. La proportion de biphenyle de 2 BP/UC est suffisamment faible pour ne pas saturer la surface externe des cristallites de zéolithe A. Après trente jours, le spectre Raman du biphenyle n'est plus caractéristique du solide polycristallin mais plutôt d'une molécule "adsorbée" sur la surface externe avec une conformation proche de la molécule en solution (figure 1).

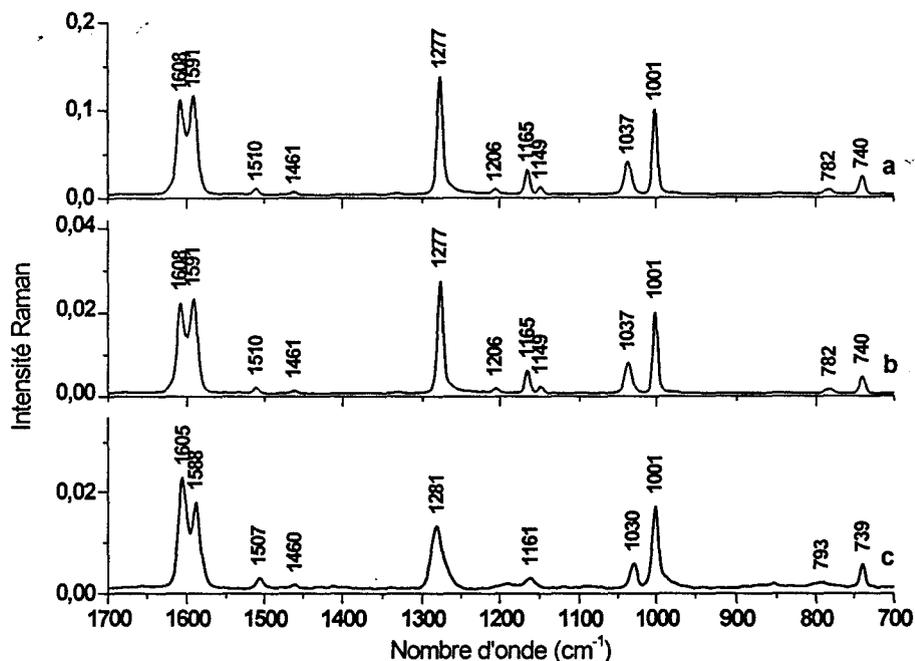


Figure 1 : Spectres Raman du biphényle polycristallin (a), juste mélangé à la zéolithe A (b), mélangé à la zéolithe A à l'équilibre (c)

Dans ce cas, il faut donc admettre une adsorption en surface externe comme dans le cas de l'alumine et de silicoaluminates non zéolithiques [7]. Toutefois, ce phénomène reste limité aux faibles taux de biphényle. Cette adsorption de surface externe est éliminée par une mise sous vide dynamique pendant une heure. La même expérience avec une proportion de 16 BP/UC conduit à des spectres caractéristiques du biphényle polycristallin.

2.3. MELANGES BIPHENYLE-ZEOLITHE ZSM – 5

2.3.1. ZSM – 5 non acides

La taille des pores des zéolithes MFI est suffisamment large pour permettre la pénétration du biphényle à l'intérieur du volume poreux. Nous avons suivi l'évolution au cours du temps des spectres FT-Raman d'un mélange réalisé dans Cs₆ZSM – 5 (1 BP/UC). Les spectres Raman enregistrés 7 et 30 jours après mélange sont représentés sur la figure 2.

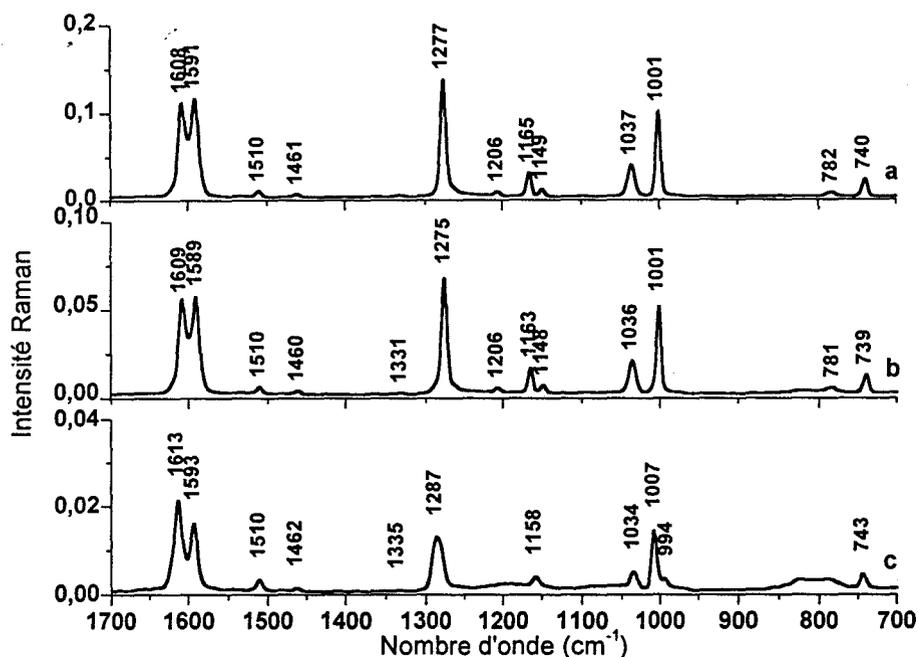


Figure 2 : Spectres Raman du biphenyle à l'état solide microcristallin (a) et adsorbé dans la zéolithe Cs₆ZSM-5 7 jours (b) et 1 mois (c) après la mise en contact.

Une semaine après la mise en contact, le spectre de l'échantillon correspond encore au solide microcristallin. Le biphenyle ne s'est pas adsorbé de manière significative. Un mois est nécessaire pour voir évoluer le spectre de l'échantillon vers le spectre de la molécule adsorbée. Par rapport au spectre du biphenyle microcristallin (conformation plane), le spectre de la molécule adsorbée présente les caractéristiques de la molécule en solution (conformation décalée) :

- Le massif représentatif des modes 8a (1608 cm⁻¹) et 8b (1591 cm⁻¹) est déplacé vers des fréquences plus élevées respectivement 1613 cm⁻¹ et 1593 cm⁻¹. De plus, on note un basculement des intensités relatives de ces modes du solide microcristallin à la molécule adsorbée.
- Le mode 13 (1277 cm⁻¹) caractéristique de la vibration de la liaison intercycle se déplace vers une fréquence plus élevée analogue à celle de la molécule en solution.
- Le massif observé aux environs de 1165 cm⁻¹ disparaît au profit d'une bande unique centrée sur 1158 cm⁻¹. Par contre la bande relative au mode 12 (1001 cm⁻¹) se déplace de 6 cm⁻¹ et se dédouble dans le cas du biphenyle adsorbé.

La diffusion Raman permet donc de suivre l'évolution progressive du spectre Raman du biphenyle à l'état polycristallin vers le biphenyle à l'état de molécule isolée sans qu'il soit

possible de discriminer l'adsorption sur la surface externe de l'adsorption à l'intérieur du volume poreux. Toutefois, la mise sous vide dynamique de l'échantillon pendant une heure n'altère pas les spectres Raman obtenus 60 jours après la mise en contact.

2.3.2. ZSM – 5 acides

La mise en contact d'une zéolithe déshydratée acide avec du biphenyle provoque immédiatement l'apparition d'une coloration bleue. La figure 3 représente l'évolution temporelle des spectres d'absorption électronique obtenus par réflexion diffuse pour le biphenyle adsorbé dans la zéolithe $H_6ZSM - 5$ (1 BP/UC).

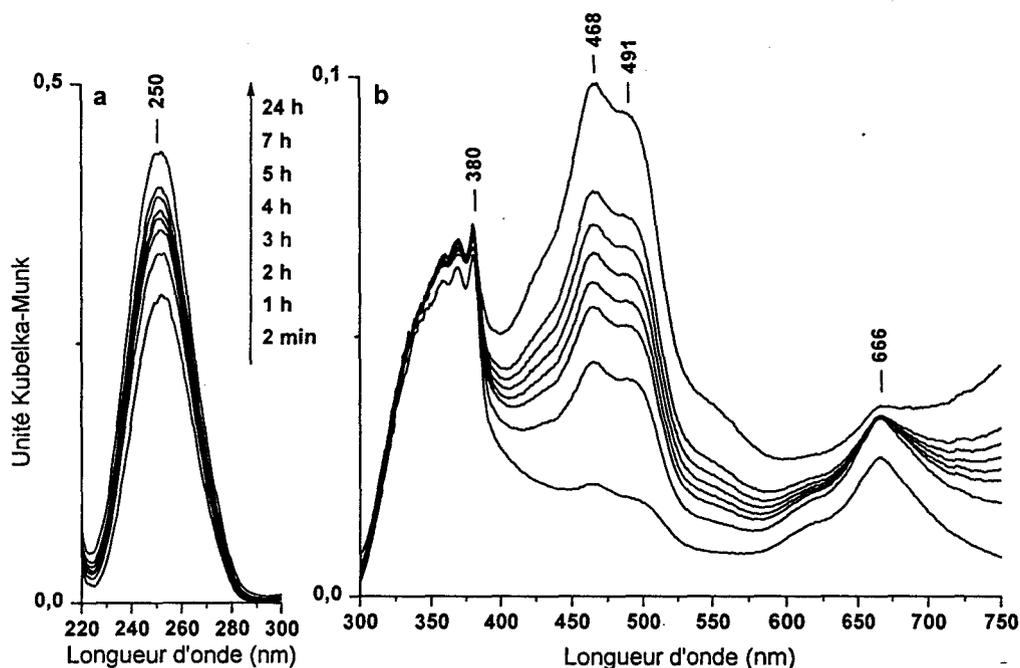


Figure 3 : Evolution temporelle sur 24 h du spectre d'absorption électronique lors de l'adsorption d'une molécule de biphenyle par maille unitaire dans la zéolithe $H_6ZSM - 5$, zones spectrales 220-300 nm (a) et 300-750 nm (b)

Le spectre d'absorption électronique est composé de plusieurs contributions. La bande centrée sur 250 nm (figure 3a) est analogue à celle observée dans le cas du biphenyle adsorbé dans la zéolithe $Cs_6ZSM - 5$ et est caractéristique de la molécule de biphenyle adsorbée. La seconde zone spectrale représentée sur la figure 3b met en évidence une transformation chimique lors de l'adsorption. La spectrométrie RPE a permis de confirmer la présence d'espèces transitoires correspondant à la coloration bleue. Une période d'un mois est nécessaire pour

observer l'allure définitive du spectre d'absorption électronique du composé final qui prend une couleur rose. La figure 4 représente le spectre d'absorption électronique obtenu par réflexion diffuse pour le biphenyle adsorbé dans la zéolithe H_6ZSM-5 (1 BP/UC) un mois après la mise en contact.

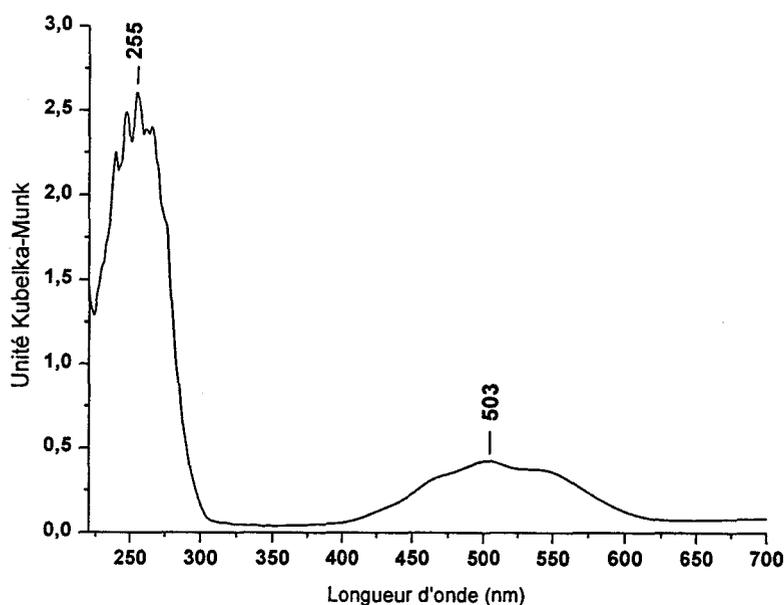


Figure 4 : Spectre d'absorption électronique dans la zéolithe H_6ZSM-5 (1 BP/UC) 1 mois après la mise en contact

Un mois après la mise en contact, aucun signal RPE n'est mis en évidence.

Le spectre FT-Raman obtenu un mois après la mise en contact n'a pas de similitude avec celui d'une molécule de biphenyle (figure 5). Il indique une transformation chimique que nous n'avons pas complètement identifier pour le moment.

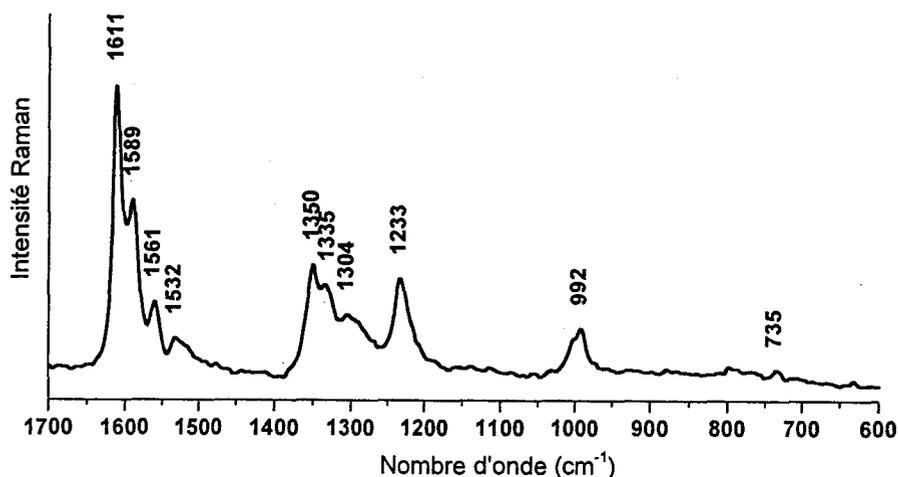


Figure 5 : Spectre FT-Raman (1064 nm) réalisé dans la zéolithe H_6ZSM-5 (1 BP/UC)

2.4. MELANGES BIPHENYLE-FAUJASITE

2.4.1. Faujasites non acides

La spectrométrie d'absorption UV-visible apparaît plus sensible aux associations BP-BP que la spectrométrie Raman qui est essentiellement caractéristique de la molécule isolée.

Sous atmosphère d'argon, ont été mélangées dans une cellule de quartz une masse de biphényle finement broyé et une masse de Na_{56}FAU déshydratée et calcinée. La cellule est ensuite placée dans le spectromètre UV-visible afin de suivre l'évolution de l'absorption de l'échantillon au cours du temps. Les spectres obtenus sur une durée de 7 heures sont représentés sur la figure 6.

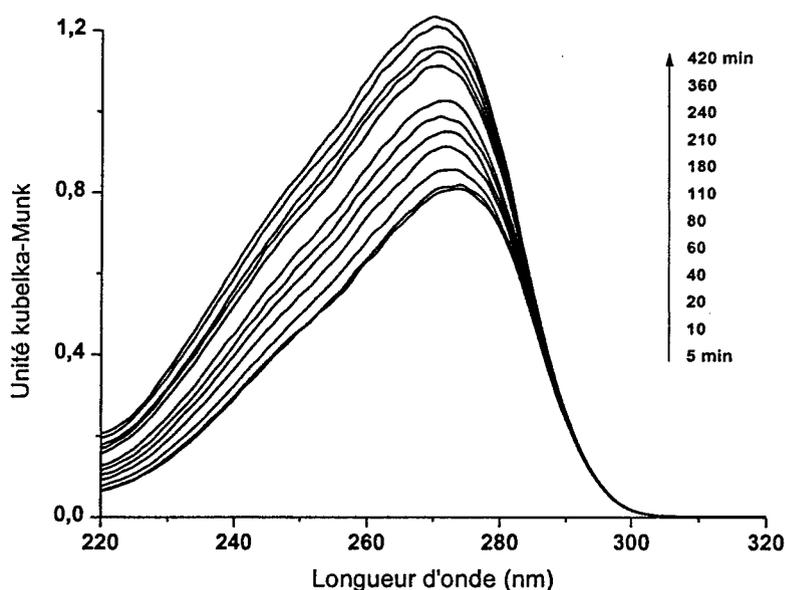


Figure 6 : Evolution temporelle du spectre d'absorption électronique lors de l'adsorption de 8 molécules de biphényle par maille unitaire Na_{56}FAU

L'intensité de la bande d'absorption augmente au cours du temps et son maximum se déplace vers les courtes longueurs d'onde. Il est vraisemblable que cette évolution caractérise l'adsorption des molécules. Elles s'adsorbent dans un premier temps en surface des cristallites puis pénètrent lentement à l'intérieur du volume poreux et s'organisent progressivement dans des sites préférentiels d'adsorption situés dans les canaux ou les supercages. Ces phénomènes sont lents et perturbent les spectres d'absorption UV-visible sensibles aux interactions molécule/molécule et molécule/environnement. Une étude par RMN ^{129}Xe [8] menée sur l'adsorption du benzène dans la zéolithe Na_{56}FAU rapporte que la pénétration du benzène

dans le volume poreux est lente à température ambiante. Par contre, l'état d'équilibre peut être atteint plus rapidement par chauffage.

Sur la figure 7 est représentée l'évolution de la bande d'absorption sur une période d'un mois pour deux taux de chargement (2 et 8 BP/UC) dans la faujasite Na_{56}FAU .

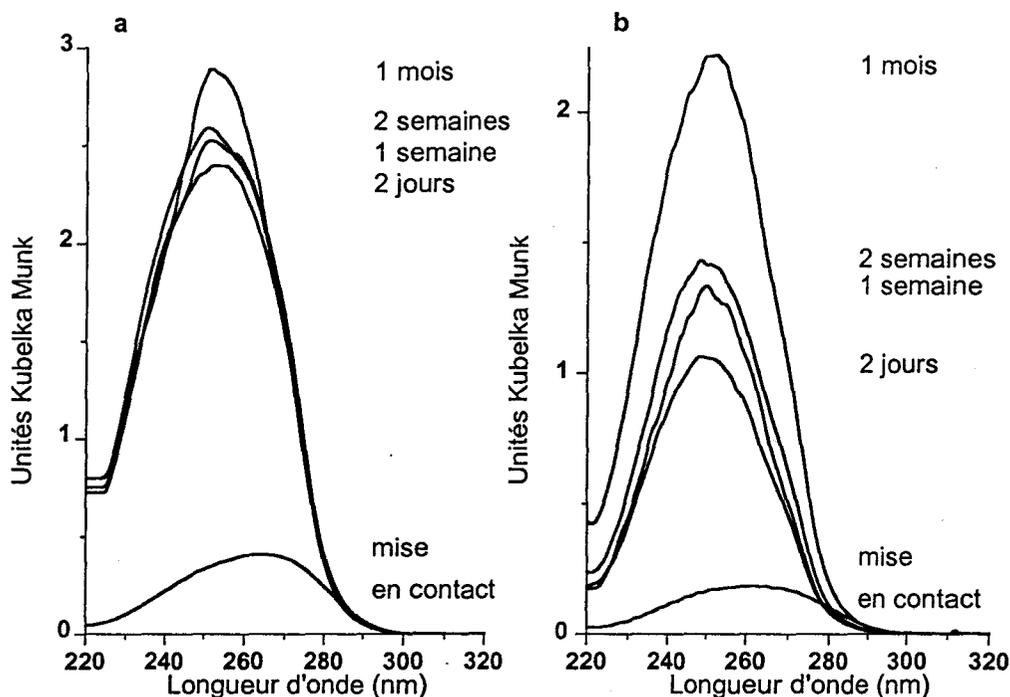


Figure 7 : Evolution temporelle du spectre d'absorption électronique lors de l'adsorption de 8 (a) et 2 (b) BP/UC dans Na_{56}FAU

Au-delà d'un mois, le spectre d'absorption électronique de l'échantillon n'évolue plus. L'organisation des molécules au sein du volume poreux peut être considérée comme achevée. L'adsorption à la surface des grains de zéolithe est exclue. En effet un vide dynamique pendant une heure ne modifie pas les spectres. De plus, nous nous plaçons toujours à des taux de chargement bien inférieurs au taux théorique de saturation. L'énergie d'interaction calculée pour des molécules analogues [9] est toujours très favorable à leur pénétration au sein du volume poreux disponible.

2.4.2. Faujasites acides

Un phénomène chimique analogue à celui observé dans le cas des zéolithes de type ZSM – 5 a été détecté. Nous n'avons pas cherché à pousser plus loin nos investigations pour le moment.

3. COADSORPTION

La coadsorption de gaz (oxygène moléculaire) s'effectue en deux temps. L'échantillon équilibré sous argon est mis sous vide dynamique avant l'introduction du dioxygène à la pression de 110 kPa. Ensuite, de brefs échanges vide – oxygène sont réalisés afin d'éliminer toute trace d'argon. La mise sous vide perturbe l'organisation des molécules de biphenyle adsorbées dans le volume poreux. Une période d'un mois est alors nécessaire pour la réorganisation des molécules dans le volume poreux. La coadsorption de dioxygène ne modifie pas les spectres FT-Raman et d'absorption électronique UV-visible.

La coadsorption d'eau est réalisée à partir d'eau déminéralisée et d'un échantillon organisé. L'eau est dans un premier temps dégazée en faisant barboter pendant deux heures un flux d'argon. Une quantité d'eau précise est ensuite introduite sous argon à l'aide d'une microseringue directement dans la cellule de silice contenant l'échantillon. Plusieurs échanges vide – argon sont ensuite réalisés pour homogénéiser le système. L'échantillon est ensuite stocké sous argon à l'étuve pendant un mois pour assurer une bonne organisation des molécules d'eau dans le volume poreux.

CONCLUSION

D'une manière générale, la diffusion et l'organisation des molécules dans le volume poreux sont des phénomènes lents quel que soit le type de zéolithe faujasite ou MFI considéré. L'adsorption dans le volume poreux interne est toujours privilégiée par rapport à l'adsorption sur la surface externe des cristallites. Les échantillons utilisés dans la suite du travail pour les caractérisations spectroscopiques continues et transitoires sont tous à l'équilibre et concernent exclusivement les zéolithes faujasites et MFI non acides.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- [1] C. Brémard, *Coordination Chem. Rev.*, 1998, 178, 1647
- [2] C. Brémard, G. Ginestet, M. Le Maire, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 50, 12724
- [3] C. Brémard, G. Ginestet, J. Laureyns, M. Le Maire, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 36, 9274
- [4] A. N. Fitch, H. Jobic, A. Renouprez, *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 1311
- [5] H. Klein, C. Kirschock, H. Fuess, *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 12345
- [6] B. F. Mentzen, M. Sacerdote-Peronnet, J. F. Berar, F. Lefebvre, *Zeolites*, 1993, 13, 485
- [7] Y. Mao, J. K. Thomas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, 88, 3079
- [8] J. F. Wu, T. L. Chen, L. J. Ma, M. Lin, S. Liu, *Zeolites*, 1992, 12, 86
- [9] G. Ginestet, Thèse, Lille, 1997

CHAPITRE V

BIPHENYLE ADSORBE DANS LES ZEOLITHES MFI

1. CARACTERISATION DE L'ETAT FONDAMENTAL

1.1. MODELISATION DE L'ADSORPTION DU BIPHENYLE DANS LES ZEOLITHES $M_n(\text{AlO}_2)_n(\text{SiO}_2)_{96-n}$, $n = 0, 4$ et $M = \text{Na}^+, \text{Cs}^+$

La modélisation des sites, des énergies d'adsorption et de la diffusion du biphényle est effectuée par des simulations de type Monte Carlo, minimisation d'énergie et de dynamique moléculaire. Les détails des modèles et des calculs sont donnés dans le chapitre III. Certaines hypothèses simplificatrices afin de raccourcir les temps de calcul peuvent être discutées. En effet, l'encombrement moléculaire du biphényle (BP) est voisin de la taille des pores des MFI et il est vraisemblable que des taux d'absorption élevés peuvent entraîner une déformation du réseau hôte. Les résultats sont discutés par rapport à des résultats publiés de diffraction des rayons X.

1.1.1. Silicalite-1, $(\text{SiO}_2)_{96}$

a. Adsorption à faible taux (0,5 BP/UC)

Dans la silicalite-1, l'adsorption à faible taux de chargement est simulée par l'introduction d'une molécule de biphényle dans la boîte de simulation constituée de deux Unités Cellulaires (0,5 BP/UC).

Après relaxation de tous les paramètres structuraux du système, les contraintes dues à l'adsorption sont trop faibles pour induire un changement de phase du réseau hôte. Une étude radiocristallographique de nos échantillons montre que les diffractogrammes de poudre de la zéolithe déshydratée et de la zéolithe chargée à faible taux sont analogues.

Le biphényle adsorbé est localisé dans un site d'adsorption unique situé dans le canal droit (figure 1). Dans ce site, l'énergie d'interaction biphényle-zéolithe ($E_{\text{BP/Z}}$) est estimée à $(-33 \pm 1) \text{ kcal.mol}^{-1}$ et possède une distribution étroite caractéristique de la forte localisation de la molécule dans son site d'adsorption.

La molécule possède une conformation décalée (angle dièdre $\theta \sim 50^\circ$) et la plus courte distance entre un atome d'oxygène du réseau (O_z) et un atome d'hydrogène du biphényle (H_{BP}) est estimée à $(2,4 \pm 0,2) \text{ \AA}$.

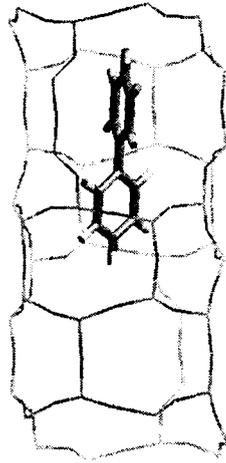


Figure 1 : Localisation et conformation du biphényle dans la silicalite-1 (0,5 BP/UC)

La molécule de biphényle est positionnée parallèlement à la direction [010] du canal droit et un de ses cycles se trouve à l'intersection de ce dernier avec le canal sinusoïdal. Li et al. [1] ont montré que le benzène s'adsorbe préférentiellement à l'intersection des deux types de canaux avec une probabilité de 0,873. Cependant, ce site d'adsorption correspond à un minimum d'énergie local du réseau zéolithique. Le minimum global se trouve dans les canaux droits. Li et al. expliquent ce résultat par le fait que l'entropie de la molécule est beaucoup plus grande dans les canaux droits où le confinement est le plus important. Ainsi, le biphényle positionne un de ses cycles aromatiques dans le site d'adsorption correspondant au benzène tandis que l'autre s'engage dans le canal droit où est situé le deuxième puits de potentiel. Une étude de diffraction des rayons X menée sur le naphthalène [2] rapporte qu'à faible taux de chargement la molécule s'adsorbe à l'intersection des canaux droit et sinusoïdal parallèlement à la direction [010] du canal droit.

Le calcul du déplacement quadratique moyen (DQM) représenté sur la figure 2 constitue une bonne estimation de la diffusion de la molécule de biphényle au sein du réseau poreux. La simulation de dynamique a été effectuée sur une nanoseconde pour un réseau fixe.

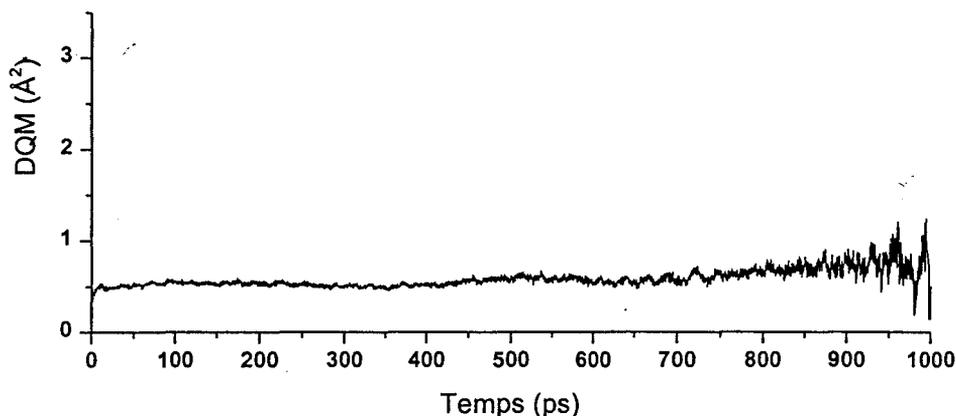


Figure 2 : Déplacement quadratique moyen à 300 K du biphényle dans 2 mailles unitaires de silicalite-1

A 300 K, la mobilité de la molécule de biphényle est restreinte à son site d'adsorption. Aucun déplacement significatif de son centre de masse n'est observé. La diffusion de la molécule de biphényle dans le réseau de la silicalite-1 semble donc être un phénomène extrêmement lent.

b. Adsorption à saturation (4 BP/UC)

La saturation du volume poreux est obtenue pour quatre molécules par maille unitaire. L'histogramme de l'énergie totale d'interaction $E_{BP/Z} + E_{BP/BP}$ ($E_{BP/BP}$, énergie d'interaction biphényle-biphényle, Chapitre III § 3.2.) fait apparaître deux sites préférentiels d'adsorption (figure 3).

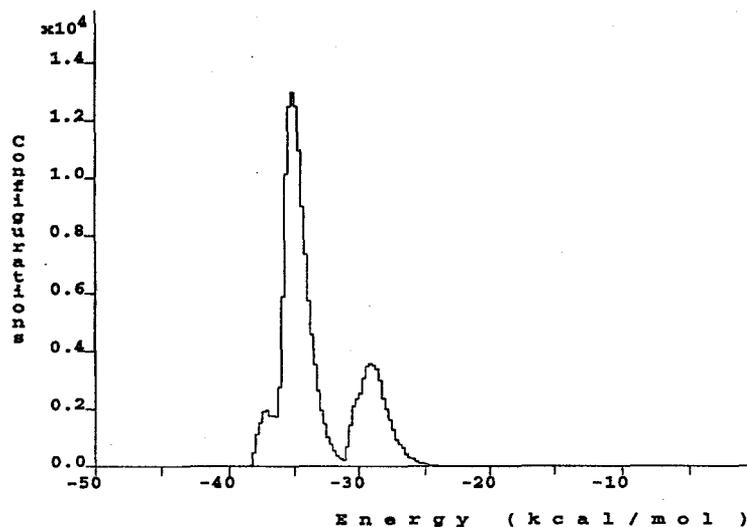


Figure 3 : Histogramme des énergies totales d'interaction pour l'adsorption à saturation du biphényle dans la silicalite-1

Le site le plus stable ($E_{BP/Z} + E_{BP/BP} \sim -35 \text{ kcal.mol}^{-1}$) est identique à celui décrit dans le cas de l'adsorption à faible taux de chargement (figure 4). Dans le second site, la molécule, toujours localisée à l'intersection des deux types de canaux, s'engage dans la direction du canal sinusoïdal (figure 4). Le terme $E_{BP/BP}$ de l'énergie d'interaction intermoléculaire est faible du fait de l'éloignement relatif des molécules de biphényle. Ainsi, l'énergie d'interaction totale $E_{BP/Z} + E_{BP/BP}$ caractérisant le biphényle adsorbé à saturation du volume poreux de la silicalite-1 est proche de l'énergie d'interaction $E_{BP/Z}$ dans le cas de l'adsorption à faible taux de chargement. Dans la maille à saturation, les molécules de biphényle se trouvent à une distance de $(2,8 \pm 0,2) \text{ \AA}$, l'espace restreint dans les canaux ne favorise pas le rapprochement des molécules de biphényle. Dans ces sites, la molécule adopte une conformation décalée (figure 4).

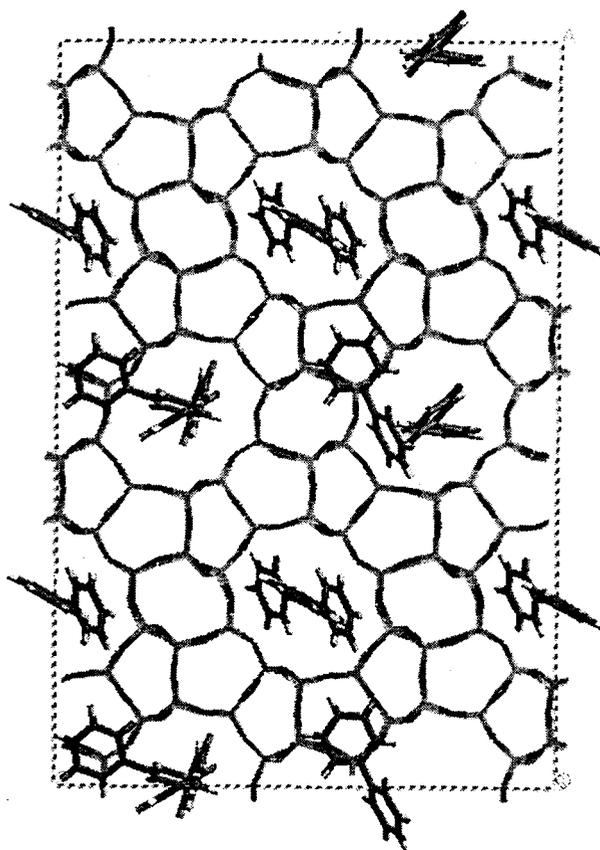


Figure 4 : Adsorption à saturation du biphényle dans la silicalite-1

La relaxation de tous les paramètres structuraux indique une certaine contrainte de l'adsorption à fort taux de chargement sur la structure du réseau hôte. Les études radiocristallographiques des zéolithes ZSM-5 comportant dans leur volume poreux des molécules de taille équivalente à celle des pores indiquent des déformations du réseau

zéolithique quand le taux de chargement augmente [2]. La localisation du biphényle est en bon accord avec les résultats de diffraction de rayons X [2].

D'après les simulations de dynamique moléculaire, les molécules de biphényle confinées à fort taux de chargement dans les canaux de la silicalite-1 ont une mobilité réduite à l'échelle de la nanoseconde.

1.1.2. $M_4ZSM - 5$, $M_4(SiO_2)_{92}(AlO_2)_4$ ($M = Na^+, Cs^+$)

a. Adsorption à faible taux (0,5 BP/ $Na_4ZSM - 5$)

L'adsorption du biphényle à faible taux (0,5 BP/ UC) dans la zéolithe $Na_4ZSM - 5$ est caractérisée par un puits de potentiel marqué au voisinage des cations Na^+ extra réseau (figure 5). Après relaxation sans contrainte du système, le biphényle adopte une conformation décalée (angle dièdre $\theta \sim 50^\circ$). L'adsorption du biphényle n'affecte pas les positions initiales des cations Na^+ extra réseau.

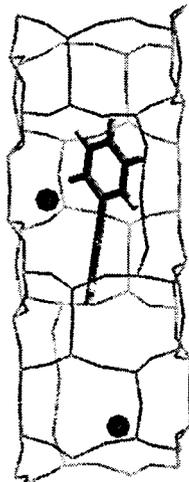


Figure 5 : Localisation et conformation du biphényle dans $Na_4ZSM - 5$ (0,5 BP/UC)

Située dans l'axe du canal droit, au niveau de l'intersection avec le canal sinusoïdal, la molécule de biphényle s'adsorbe en positionnant un de ses cycles aromatiques face au cation Na^+ . La plus courte distance entre le cation et le cycle aromatique est estimée à $(3,3 \pm 0,2)$ Å. L'énergie d'interaction $E_{BP/Z}$ calculée est de (-41 ± 1) kcal.mol⁻¹ contre (-33 ± 1) kcal.mol⁻¹ pour le biphényle adsorbé dans la silicalite-1. Cette diminution rend compte d'une

stabilisation de la molécule par interactions des électrons π du cycle aromatique avec le cation Na^+ .

Les calculs de dynamique moléculaire pour le biphényle adsorbé dans la zéolithe $\text{Na}_4\text{ZSM} - 5$ font apparaître un comportement analogue à celui observé dans la silicalite-1. Le déplacement quadratique moyen demeure très faible sur une nanoseconde.

b. Adsorption à faible taux (0,5 BP/ $\text{Cs}_4\text{ZSM} - 5$)

L'adsorption du biphényle à faible taux dans la zéolithe $\text{Cs}_4\text{ZSM} - 5$ est caractérisée par un site d'adsorption unique analogue à celui décrit précédemment (figure 6). Après relaxation sans contrainte du système, le biphényle possède toujours une conformation décalée (angle dièdre $\theta \sim 50^\circ$).

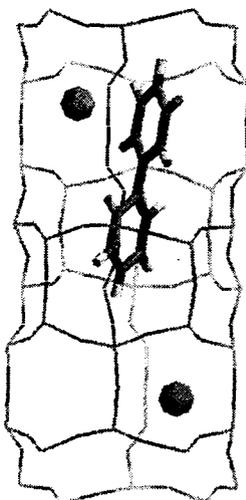


Figure 6 : Localisation et conformation du biphényle dans $\text{Cs}_4\text{ZSM} - 5$ (0,5 BP/UC)

La distance entre le cycle benzénique et le cation césium est estimée à $(3,4 \pm 0,2)$ Å. La molécule de biphényle montre une mobilité très réduite dans son site d'adsorption sur la durée d'une nanoseconde.

1.1.3. Coadsorption biphényle-gaz dans la silicalite-1

Jusqu'à présent, les diverses simulations ont été envisagées pour des molécules de biphényle seules. Or les échantillons sont stockés sous atmosphère d'argon. De plus, les comportements photophysique et photochimique des échantillons sont susceptibles d'être modifiés en présence de oxygène moléculaire. Afin de mieux comprendre comment les gaz interagissent avec les molécules de biphényle adsorbées dans le volume poreux, la coadsorption du biphényle avec l'argon ou l'oxygène moléculaire a été simulée par la méthode de Monte Carlo à une pression de 110 kPa, proche de la pression atmosphérique. La boîte de simulation est constituée de deux mailles de silicalite-1 et contient une molécule de biphényle. L'énergie totale du système est ensuite minimalisée.

a. Coadsorption biphényle-argon

La coadsorption d'argon dans les canaux de la silicalite-1 simulée à pression constante montre que les molécules d'argon sont susceptibles d'occuper tout le volume poreux. Cependant, la densité de probabilité est plus grande dans les canaux droits (figure 7).

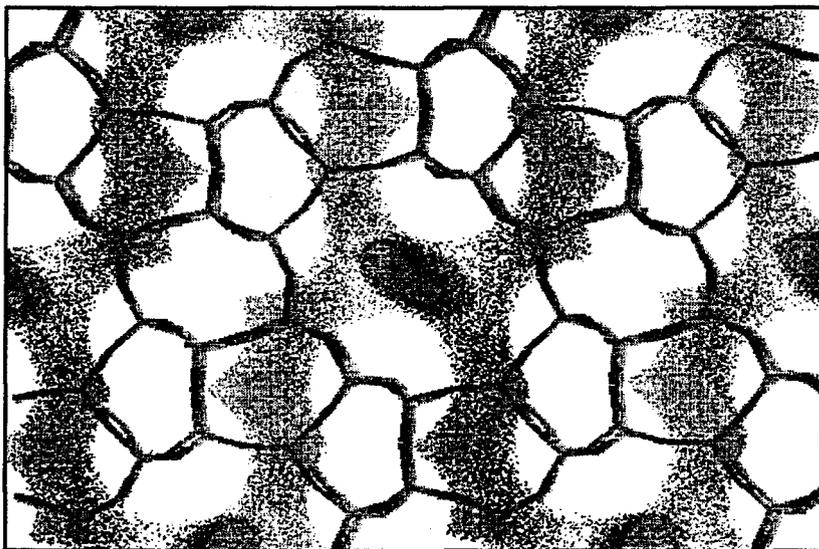


Figure 7 : Positions les plus probables lors de l'adsorption de l'argon dans la silicalite-1

L'énergie totale d'interaction $E_{Ar/Z} + E_{Ar/Ar}$ ($E_{Ar/Z}$, énergie d'interaction argon-zéolithe et $E_{Ar/Ar}$, énergie d'interaction argon-argon) est estimée à $(-3,8 \pm 0,5)$ kcal.mol⁻¹. Elle est beaucoup plus élevée que la valeur obtenue pour l'adsorption à saturation du volume poreux du biphényle

dans la silicalite-1 (-33 kcal.mol⁻¹). De plus, la présence d'argon dans les canaux de la silicalite-1 n'a pas d'influence marquée sur le site d'adsorption de la molécule de biphényle.

b. Coadsorption biphényle-oxygène moléculaire

Dans le cas de la simulation de la coadsorption biphényle-oxygène moléculaire dans le volume poreux de la silicalite-1, l'énergie totale d'interaction calculée $E_{O_2/Z} + E_{O_2/O_2}$ ($E_{O_2/Z}$, énergie d'interaction O₂-zéolithe et E_{O_2/O_2} , énergie d'interaction O₂-O₂) est encore plus élevée que dans le cas de l'argon. Ce résultat indique que la zéolithe ne fixe que très peu la molécule d'oxygène (<1 O₂/UC) dont la probabilité de présence est plus grande dans les canaux droits. De même que dans le cas de l'argon, la coadsorption d'oxygène moléculaire n'a pas d'influence notable sur le site d'adsorption du biphényle.

1.2. SPECTROMETRIE RAMAN

1.2.1. Rapport Si/Al

Dans un premier temps, nous avons évalué l'influence du rapport Si/Al sur le spectre Raman de la molécule adsorbée (1 BP/UC) dans diverses MFI $Na_n(AlO_2)_n(SiO_2)_{96-n}$ ($n = 0, 3, 6$). Les spectres Raman réalisés dans la silicalite-1, la Na₃ZSM - 5 et la Na₆ZSM - 5 ont été comparés avec ceux de la molécule à l'état microcristallin et en solution dans le cyclohexane. Ces spectres ont été normalisés par rapport à la raie correspondant au mode 8a située aux environs de 1608 cm⁻¹. Les zones spectrales les plus significatives relatives aux modes de vibration 8a, 8b et 13 sont représentées sur la figure 8. L'ensemble des fréquences de vibration avec leur attribution est reporté dans le tableau 1. Les modes normaux de la molécule sont identifiés selon la notation de Wilson utilisée pour le benzène et adaptée par Varsanyi aux cycles aromatiques monosubstitués [3].

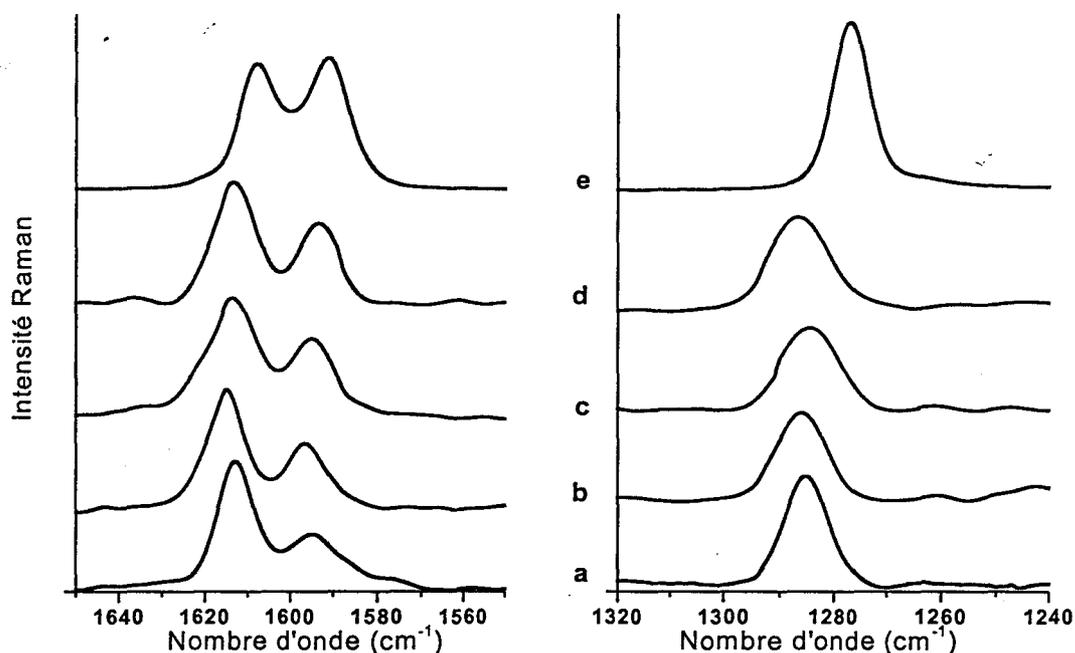


Figure 8 : Spectres FT-Raman (1064 nm) dans les régions spectrales $1650-1550 \text{ cm}^{-1}$ et $1320-1240 \text{ cm}^{-1}$. Biphényle en solution dans le cyclohexane (a), adsorbé dans la silicalite-1 (b), dans $\text{Na}_3\text{ZSM} - 5$ (c), dans $\text{Na}_6\text{ZSM} - 5$ (d) (1 BP/UC), à l'état solide microcristallin (e)

Solide	$\text{Na}_6\text{ZSM-5}$ Si/Al=13	$\text{Na}_3\text{ZSM-5}$ Si/Al=27	Silicalite-1 Si/Al=1000	Solution	attribution [4-5]
1608	1613	1613	1615	1613	8a
1591	1594	1595	1594	1594	8b
1511	1510	1512	1509	1507	19a
1461	1462	1462		1457	19b
1277	1287	1285	1286	1285	13
1206				1185	9a
1165/1148	1156	1157	1158	1158	9b
1037	1034	1037	1034	1032	18a
1001	1007	1009	1007	1004	12
		993	992	968	
782					
740	743	744	744	742	1
611	614	614		613	6b

Tableau 1 : fréquences (cm^{-1}) et attributions des raies Raman les plus intenses du biphényle

L'analogie des spectres Raman obtenus dans les différentes zéolithes MFI avec le spectre de la molécule en solution permet de proposer pour le biphényle adsorbé une conformation décalée de symétrie D_2 . Les interactions molécule/zéolithe sont faibles et ne modifient que très légèrement le spectre de vibration de la molécule adsorbée. On note cependant un élargissement de la bande relative à l'élongation intercycle ν_{C-C} (mode 13) quand on passe de la silicalite-1 à la ZSM – 5 aluminée. L'analyse du tableau de fréquences ne montre pas de variation significative des caractéristiques vibrationnelles du biphényle quand le champ électrostatique des canaux varie de par la présence des cations extra réseau.

1.2.2. Taux de chargement

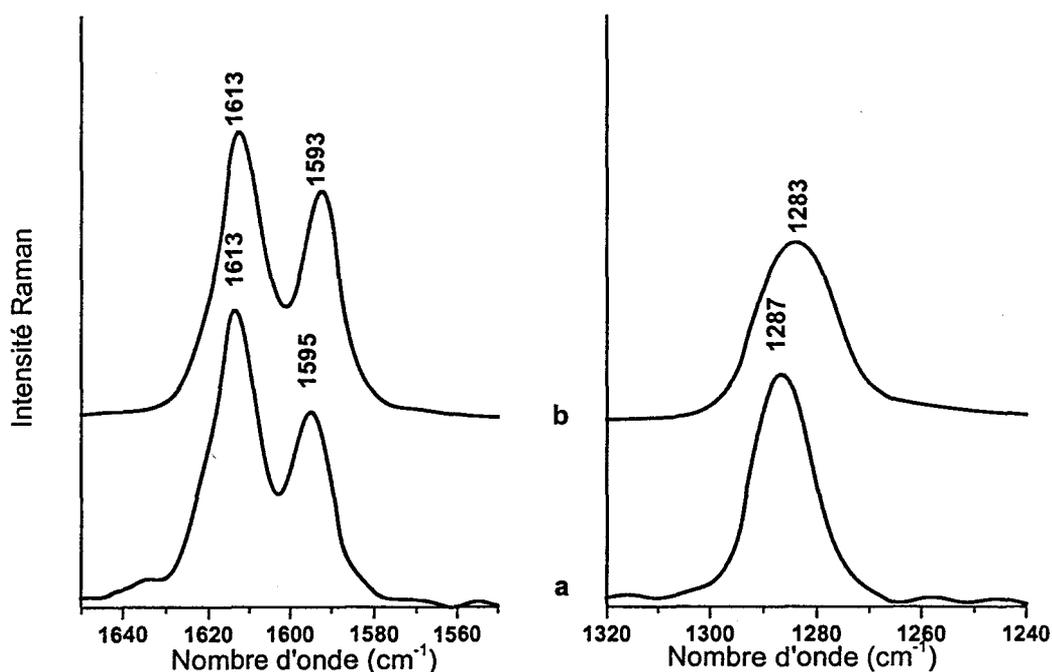


Figure 9 : Spectres FT-Raman du biphényle adsorbé dans $Na_6ZSM - 5$ dans les régions spectrales $1650-1550\text{ cm}^{-1}$ et $1320-1240\text{ cm}^{-1}$ aux taux d'adsorption de 1 (a) et 3 (b) molécules par maille unitaire

La figure 9 représente l'évolution des spectres Raman du biphényle adsorbé dans la zéolithe $Na_6ZSM - 5$ en fonction du taux de chargement. Les spectres ont été normalisés sur la raie du mode 8a (1613 cm^{-1}). Quand le taux de chargement augmente, l'intensité de la raie relative au mode 8b augmente tandis que la raie correspondant à l'élongation intercycle s'élargit et se déplace de 4 cm^{-1} vers les basses fréquences. Elle est de surcroît moins intense que dans le cas des faibles taux de chargement. Cet élargissement peut indiquer que la molécule de biphényle

se trouve confinée dans des sites d'adsorption non équivalents pour lesquels les caractéristiques vibrationnelles de la molécule varient d'un site à l'autre.

1.2.3. Nature du cation extra réseau

Cette étude a été réalisée dans les zéolithes ZSM – 5 $M_n(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{90}$ ($M = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ et $n = 3, 6$). Les zéolithes $M_n\text{ZSM} - 5$ sont échangées selon la méthode décrite dans la partie expérimentale (Chapitre II, §1.1.3.). Le taux de chargement est d'une molécule par maille unitaire (1 BP/UC).

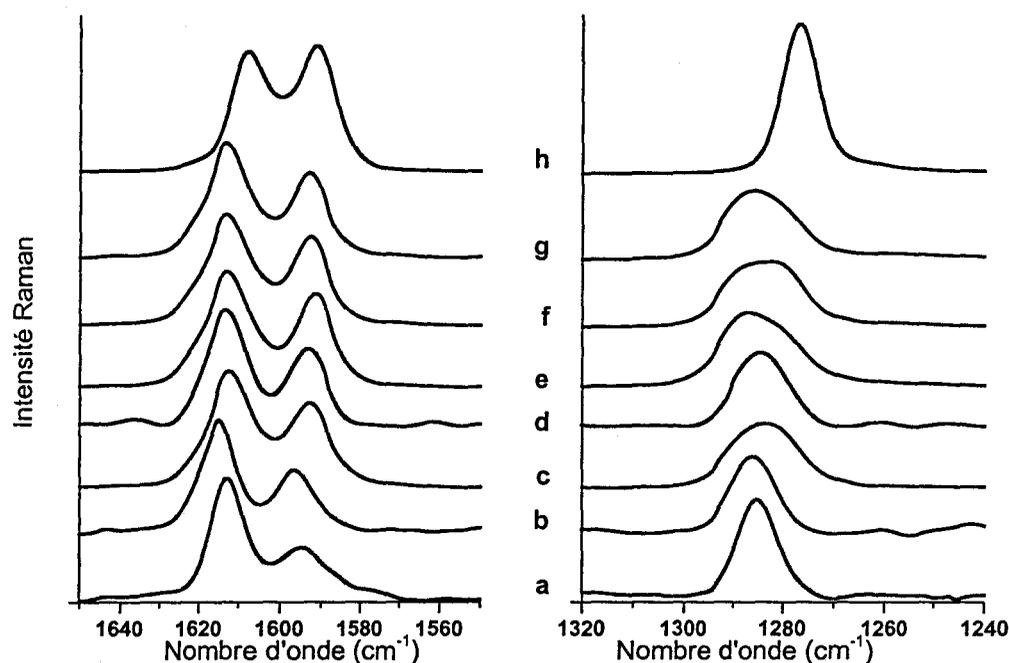


Figure 10 : Spectres FT-Raman dans les régions spectrales $1650-1550 \text{ cm}^{-1}$ et $1320-1240 \text{ cm}^{-1}$ du biphényle en solution dans le cyclohexane(a), adsorbé dans la silicalite-1 (b), $\text{Li}_6\text{ZSM5}$ (c), $\text{Na}_6\text{ZSM5}$ (d), $\text{K}_6\text{ZSM5}$ (e), $\text{Rb}_6\text{ZSM5}$ (f), $\text{Cs}_6\text{ZSM5}$ (g) (1 BP/UC) et à l'état solide microcristallin (h)

La nature du cation extra réseau entraîne des modifications plus ou moins importantes des caractéristiques vibrationnelles de la molécule de biphényle adsorbée dans la zéolithe $M_6\text{ZSM} - 5$.

Nous avons tout d'abord échangé la zéolithe $M_6\text{ZSM} - 5$ par des ions alcalins ($M = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$). Les spectres Raman sont toujours caractéristiques de la molécule en conformation décalée (figure 10). Quelle que soit la nature du cation extra réseau, un

élargissement de la raie caractéristique de l'élongation intercycle (mode 13) est observé. La décomposition des différents spectres Raman montre que la raie large relative au mode 13 est la somme de deux contributions dans le cas des zéolithes $M_6ZSM - 5$ ($M = K^+, Rb^+, Cs^+$) centrées sur 1288 et 1280 cm^{-1} . Cette observation met en évidence l'existence de plusieurs sites d'adsorption non équivalents dans ces zéolithes. Les interactions zéolithe/molécule diffèrent selon l'environnement de la molécule de biphényle confinée et modifient par conséquent ses propriétés vibrationnelles.

Dans un deuxième temps, la zéolithe $M_6ZSM - 5$ a été échangée par des ions de métaux de transition et par l'ion Tl^+ . Nous avons donc réalisé l'adsorption d'une molécule de biphényle par maille unitaire dans les zéolithes $M_nZSM - 5$ ($M = Tl^+, Zn^{2+}, Cd^{2+}$ et $n = 3, 6$). Les spectres FT-Raman ont été normalisés sur la raie située vers 1613 cm^{-1} (mode 8a) (figure 11).

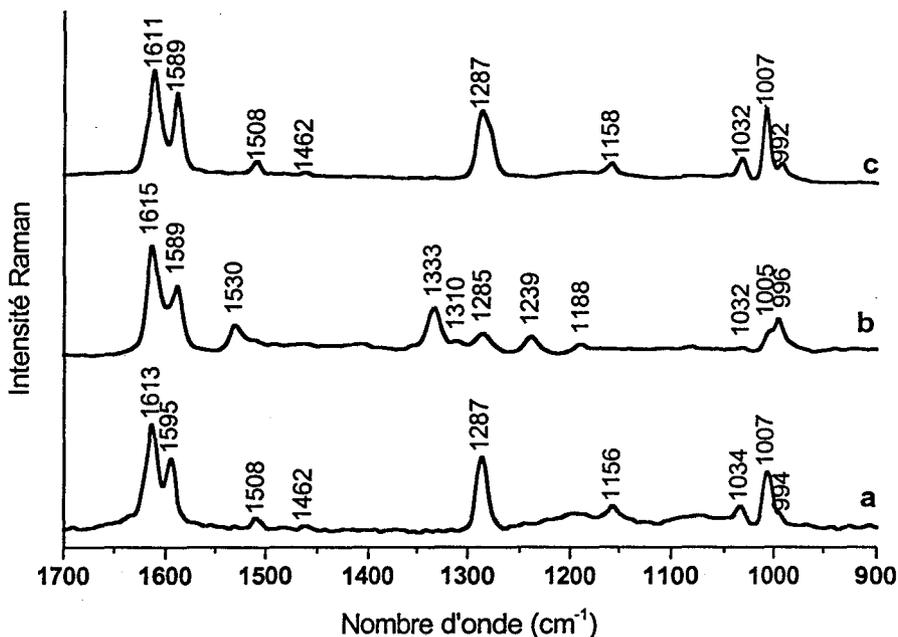


Figure 11 : Spectres FT-Raman du biphényle adsorbé dans les zéolithes $Na_6ZSM - 5$ (a), $Cd_3ZSM - 5$ (b), $Tl_6ZSM - 5$ (c) (IBP/UC)

Comme le montre la figure 11, les spectres Raman du biphényle se trouvent nettement modifiés comparativement aux résultats obtenus dans les zéolithes $ZSM - 5$ échangées par des cations alcalins. Le spectre Raman réalisé dans la zéolithe $Zn_3ZSM - 5$ (non représenté ici) est analogue à celui effectué dans la zéolithe $Cd_3ZSM - 5$. Dans le cas de la zéolithe $Tl_6ZSM - 5$, sont observés un épaulement de la bande relative à l'élongation de la liaison intercycle ainsi qu'une diminution du rapport d'intensités entre les modes 8a et 8b accompagnée d'un déplacement en fréquence de $-6 cm^{-1}$ du mode 8b. Dans le cas des cations

Cd^{2+} et Zn^{2+} , il est constaté une forte perturbation des spectres dans la zone spectrale 1350-1150 cm^{-1} . Ces observations mettent en évidence de fortes interactions zéolithe/molécule induites par les charges des cations Cd^{2+} ou Zn^{2+} qui perturbent beaucoup les propriétés de diffusion Raman du biphényle adsorbé.

1.3. ABSORPTION UV-VISIBLE PAR REFLEXION DIFFUSE

Le spectre d'absorption électronique du biphényle en solution est constitué d'une bande d'absorption intense centrée vers 250 nm. Cette bande correspond à la transition $S_3 \leftarrow S_0$ [6] de type $\pi-\pi^*$ (Chapitre I, § 2.3.1., figure 17 : Diagramme des orbitales moléculaires du biphényle). Les spectres d'absorption électronique du biphényle adsorbé dans les zéolithes ZSM – 5 sont obtenus par réflexion diffuse en plaçant en référence la zéolithe déshydratée puis convertis en unités Kubelka-Munk (Chapitre II, § 3.1.1.).

1.3.1. Rapport Si/Al

La figure 12 représente les spectres d'absorption électronique du biphényle adsorbé (1 BP/UC) dans diverses MFI $\text{Na}_n(\text{AlO}_2)_n(\text{SiO}_2)_{96-n}$ ($n = 0, 3, 6$). Le taux de chargement est faible afin de minimiser les interactions intermoléculaires. Ces spectres ont été comparés à ceux du biphényle en solution dans le cyclohexane et à l'état microcristallin.

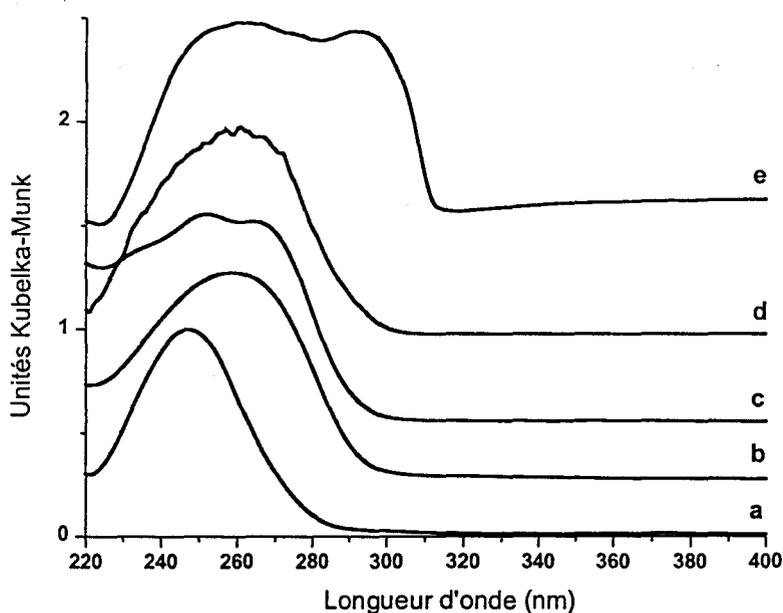


Figure 12 : Spectres d'absorption électronique du biphényle en solution dans le cyclohexane (a), adsorbé dans la silicalite-1 (b), $Na_3ZSM - 5$ (c), $Na_6ZSM - 5$ (d) (1 BP/UC) et à l'état solide microcristallin (e)

Les spectres obtenus dans les différentes zéolithes présentent une certaine analogie avec celui du biphényle en solution dans le cyclohexane. La valeur du rapport Si/Al ne semble pas influencer de manière significative la position du maximum d'absorption centré sur 260 nm. Cependant, la forme de la bande d'absorption varie d'une zéolithe à l'autre mettant en évidence l'existence d'interactions spécifiques zéolithe/biphényle.

1.3.2. Nature du cation extra réseau

La modélisation, dans le cas des zéolithes ZSM – 5 contenant des cations extra réseau sodium ou césium, a mis en évidence la présence d'un site d'adsorption préférentiel situé au niveau du cation. Or, les cations extra réseau modifient de manière importante le champ électrostatique du volume poreux [7]. Afin d'étudier l'influence du cation extra réseau, les spectres d'absorption électronique du biphényle adsorbé dans les zéolithes MFI $M_n(AlO_2)_6(SiO_2)_{90}$ ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, Zn^{2+}, Cd^{2+}$ et $n = 3, 6$) ont été enregistrés. Le taux de chargement est d'une molécule par maille unitaire (1 BP/UC).

a. $M^+ = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+$

La figure 13 et le tableau 2 mettent en évidence un déplacement vers le rouge du maximum d'absorption quand la taille du cation extra réseau augmente. Un comportement similaire a été observé dans le cas du benzène adsorbé dans différentes faujasites X et Y [8]. L'interprétation d'un tel phénomène fait intervenir le couplage des électrons π du benzène avec les cations extra réseau. Cette interprétation est valable dans le cas du biphényle adsorbé dans le volume poreux des zéolithes $M_6ZSM - 5$, puisque la modélisation moléculaire a mis en évidence la proximité des cations avec un cycle aromatique.

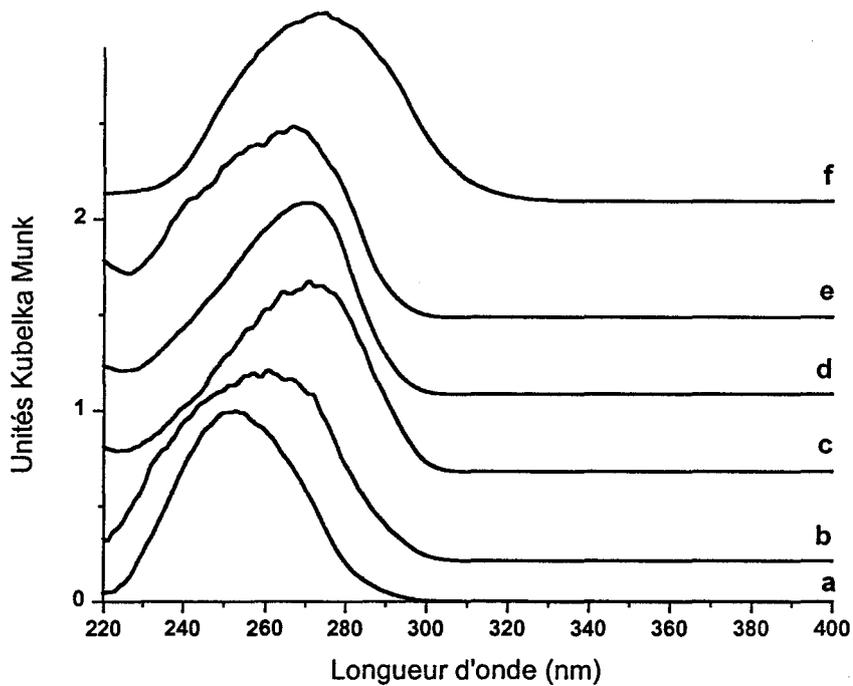


Figure 13 : Spectres d'absorption électronique du biphényle adsorbé dans les zéolithes $M_6ZSM - 5$ (1 BP/UC), $M = Li^+$ (a), Na^+ (b), K^+ (c), Rb^+ (d), Cs^+ (e), Tl^+ (f)

M^+	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Tl^+
λ_{max}	255 nm	261 nm	271 nm	271 nm	267 nm	275 nm

Tableau 2 : Maxima d'absorption pour le biphényle adsorbé dans les zéolithes $M_6ZSM - 5$ (1 BP/UC)

b. $M^{2+} = Zn^{2+}, Cd^{2+}$

Les spectres d'absorption électronique du biphényle adsorbé (1 BP/UC) dans les zéolithes $M_3ZSM - 5$ échangées par des cations de métaux de transitions sont représentés sur la figure 14.

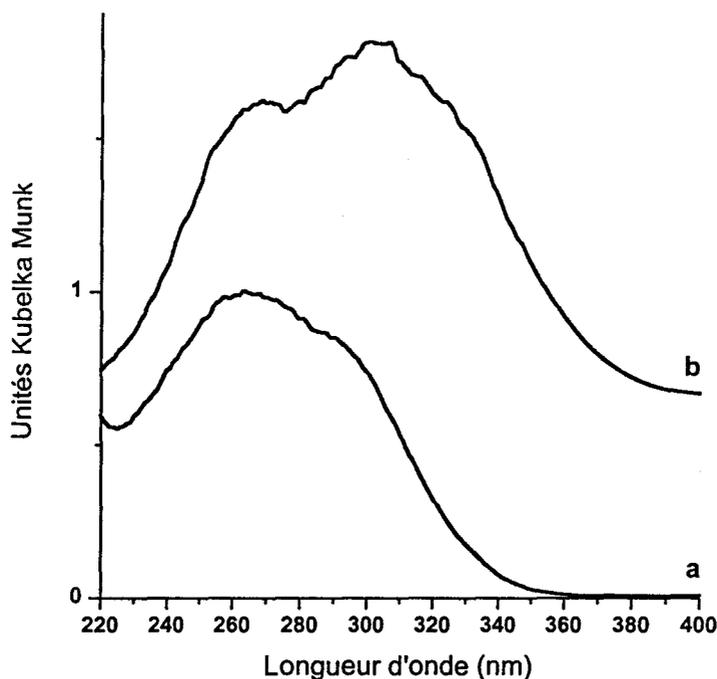


Figure 14 : Spectres d'absorption électronique du biphényle adsorbé dans les zéolithes $M_3ZSM - 5$ (1 BP/UC), $M = Zn^{2+}$ (a), Cd^{2+} (b)

Comparativement aux spectres d'absorption électronique du biphényle adsorbé dans les $M_6ZSM - 5$ échangées par des cations alcalins, les spectres d'absorption électronique du biphényle adsorbé dans les $M_3ZSM - 5$ échangées par des cations de métaux de transition présentent une bande d'absorption dans l'ultraviolet beaucoup plus large avec un seuil de transition vers 300 nm. La compréhension de ces importantes modifications nécessiterait une étude plus approfondie qui ne s'inscrit pas dans le cadre de ce travail.

D'une manière générale, le biphényle adsorbé dans les différentes zéolithes étudiées présente toujours une absorption située vers 250 nm. Une longueur d'onde de 248 nm délivrée par un laser excimère a été utilisée pour exciter le biphényle adsorbé dans les différentes zéolithes.

2. EXCITATION : CARACTERISATION DES ESPECES TRANSITOIRES

Les comportements photophysique et photochimique du biphényle dans les zéolithes MFI $M_n(\text{AlO}_2)_n(\text{SiO}_2)_{96-n}$ dépendent du nombre d'atomes d'aluminium (n) et de la nature des cations extra réseau M . Aussi dans cette partie l'excitation à 248 nm du biphényle sera-t-elle envisagée successivement dans les zéolithes MFI de rapport Si/Al décroissant et en fonction de la nature du cation compensateur de charges. Les effets de la fluence laser et de l'oxygène moléculaire seront également discutés.

2.1. SILICALITE-1, $(\text{SiO}_2)_{96}$

2.1.1 Absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse

La technique d'absorption transitoire par réflexion diffuse permet de mesurer la réflectance à une longueur d'onde en fonction du temps. Les spectres d'absorption transitoire de la figure 15 enregistrés à différents temps après l'impulsion laser découlent de ces déclin (Chapitre II, §3.2.1.). Ils sont représentatifs du biphényle adsorbé dans la silicalite-1 (1 BP/UC).

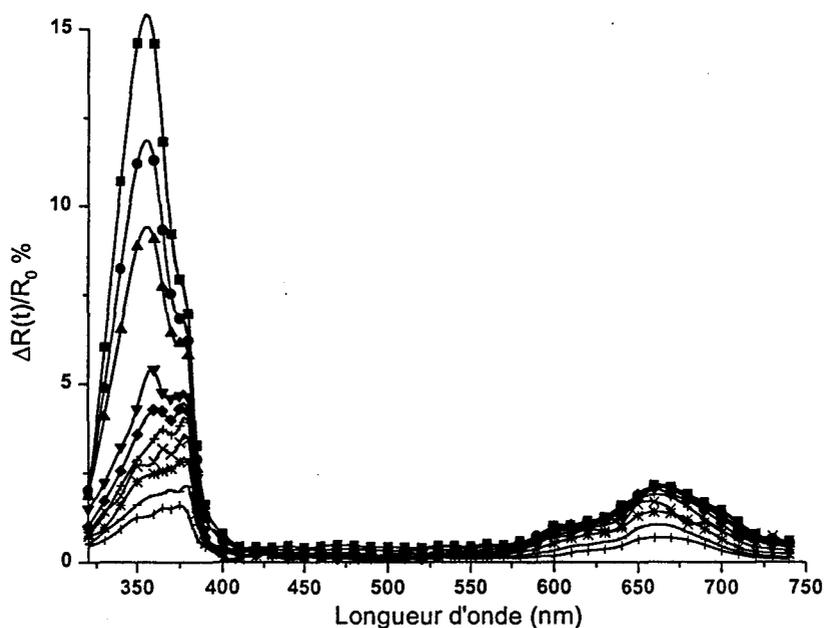


Figure 15 : Spectres d'absorption transitoire du biphényle adsorbé dans la silicalite-1 (1 BP/UC) enregistrés 800 ns (■), 900 ns (●), 1 μ s (▲), 1,5 μ s (▼), 2 μ s (◆), 3 μ s (+), 5 μ s (×), 10 μ s (*), 30 μ s (-), 90 μ s (I) après excitation laser (248 nm, 4 mJ.cm^{-2})

L'analyse multivariante par le logiciel SIMPLISMA met en évidence la présence de deux espèces absorbantes. Les spectres relatifs aux variables pures extraites par le logiciel sont représentés sur la figure 16.

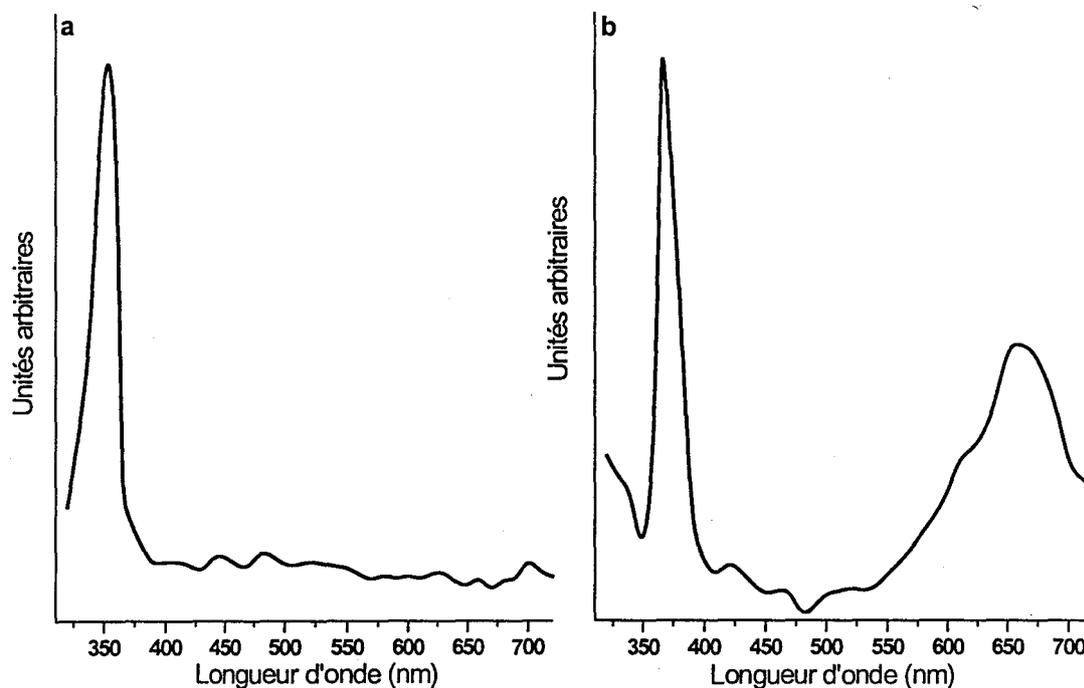


Figure 16 : Spectres des espèces pures extraites par le logiciel SIMPLISMA, BP (T_1) (a), $BP^{+\bullet}$ (b) dans la silicalite-1 (1 BP/UC)

Conformément aux spectres d'absorption électronique transitoire réalisés en solution [9], ceux-ci sont attribués au premier état triplet, BP (T_1), ($\lambda_{\max} = 355$ nm) (figure 16a) et au radical cation, $BP^{+\bullet}$, ($\lambda_{\max} = 375$ nm, 660 nm) (figure 16b). Le radical anion et l'électron piégé n'ont pas été détectés dans les domaines de fluence (1-4 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$) et de longueur d'onde explorés. 800 ns après excitation laser, l'analyse multivariante montre que la proportion de BP (T_1) est importante et que $BP^{+\bullet}$ n'est pas l'espèce majoritaire même à forte fluence. Toutefois, la faible durée de vie de BP (T_1) dans le milieu laisse apparaître après quelques microsecondes les bandes caractéristiques de $BP^{+\bullet}$ (figure 15).

2.1.2. Spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps

La diffusion Raman des espèces transitoires est excitée à 370 nm en résonance avec les bandes d'absorption électronique dans l'ultraviolet des deux espèces identifiées par

absorption UV-visible transitoire. La figure 18 représente les spectres Raman transitoires enregistrés 50 et 500 ns après excitation laser à 248 nm.

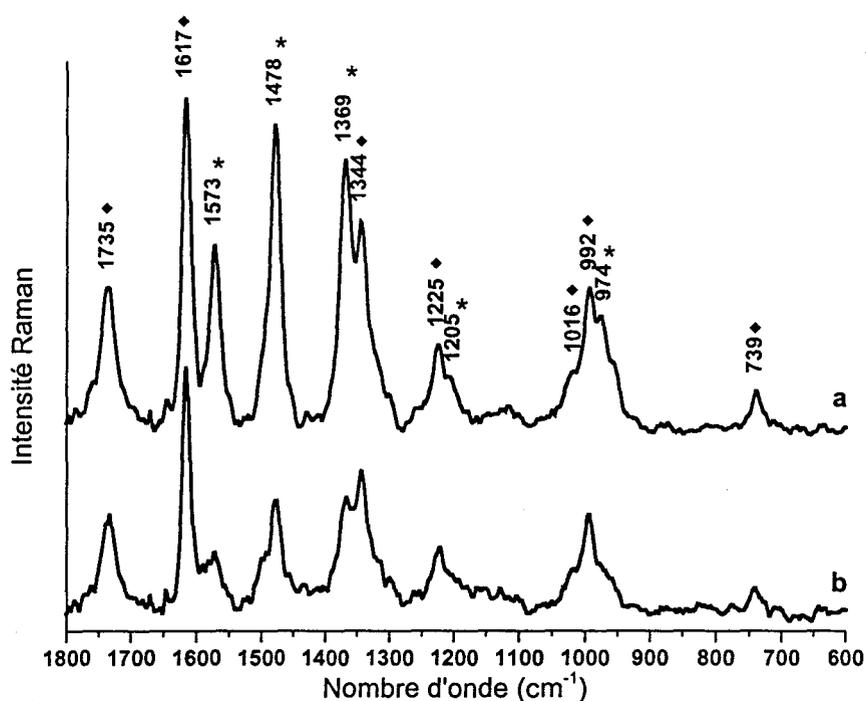


Figure 17 : Spectres Raman transitoires du biphényle adsorbé dans la silicalite-1 (1 BP/UC) enregistrés 50 ns (a) et 500 ns (b) après excitation laser. Pompe (248 nm, 4 mJ.cm⁻²), sonde (370 nm, 21 mJ.cm⁻²).
Raies Raman de BP (T₁) (*) et de BP⁺* (♦)

Par analogie avec les spectres Raman transitoires obtenus en solution, les spectres Raman transitoires réalisés dans la silicalite-1 sont attribués aux espèces BP⁺ et BP (T₁).

L'excitation du biphényle en solution dans le n-hexane conduit à la formation exclusive de BP (T₁) (figure 18b) [9]. L'excitation du biphényle en solution dans l'acétonitrile conduit majoritairement à la formation de BP⁺ (figure 18a) [9]. Les fréquences des raies Raman de BP (T₁) et de BP⁺ en solution et dans la silicalite-1 ainsi que leurs attributions respectives sont reportées dans le tableau 3.

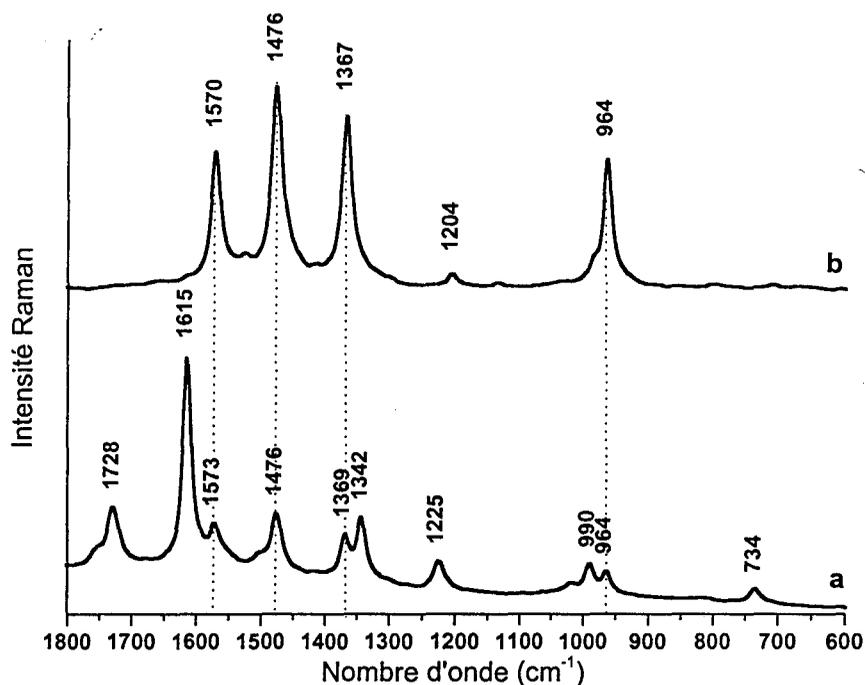


Figure 18 : Spectres Raman transitoires du biphényle en solution dans l'acétonitrile (a) et dans le cyclohexane (b) enregistrés 50 ns après excitation laser. Pompe (248 nm, 100 mJ.cm⁻²), sonde (370 nm, 150 mJ.cm⁻²)

BP (S ₀) Silicalite-1	BP (T ₁) Silicalite-1	BP ⁺⁺ Silicalite-1	BP (T ₁) n-Hexane	BP ⁺⁺ Acétonitrile	attribution [9]
		1735		1728	v ₁ +v ₁₂
1615	1573	1617	1570	1615	8a
1594					8b
1509	1478		1476		19a
1286	1369	1344	1367	1342	13
	1205	1225	1204	1225	9a
1158					9b
1034	974	1016	964	1016	18a
1007		992	(985)	990	12
744		739		734	1

Tableau 3 : Fréquences (cm⁻¹) et attributions des spectres Raman du biphényle adsorbé dans la silicalite-1 (1 BP/UC) (BP (S₀), BP (T₁), BP⁺⁺) et en solution (BP (T₁), BP⁺⁺)

Comme observé par absorption électronique transitoire, le signal Raman de BP (T_1) diminue très vite. A 500 ns, le spectre Raman transitoire (figure 17b) devient analogue à celui obtenu pour le biphényle en solution dans l'acétonitrile (figure 18a). L'analyse des intensités relatives des raies Raman du biphényle adsorbé et en solution ainsi que l'analyse des fréquences suggèrent que les conformations de BP (T_1) et de BP^{+*} dans la silicalite-1 sont proches de celles rencontrées en solution (Chapitre I, § 2.3.1.). BP(T_1) et BP^{+*} adsorbés possèdent donc une structure quasi plane présentant une distorsion quinoïdale marquée [9-13].

2.1.3. Cinétiques des espèces transitoires

Sur les figures 19a et 19b sont représentés les déclin expérimentaux enregistrés respectivement à 340 et 660 nm sur lesquels est superposée l'évolution temporelle des variables pures extraites.

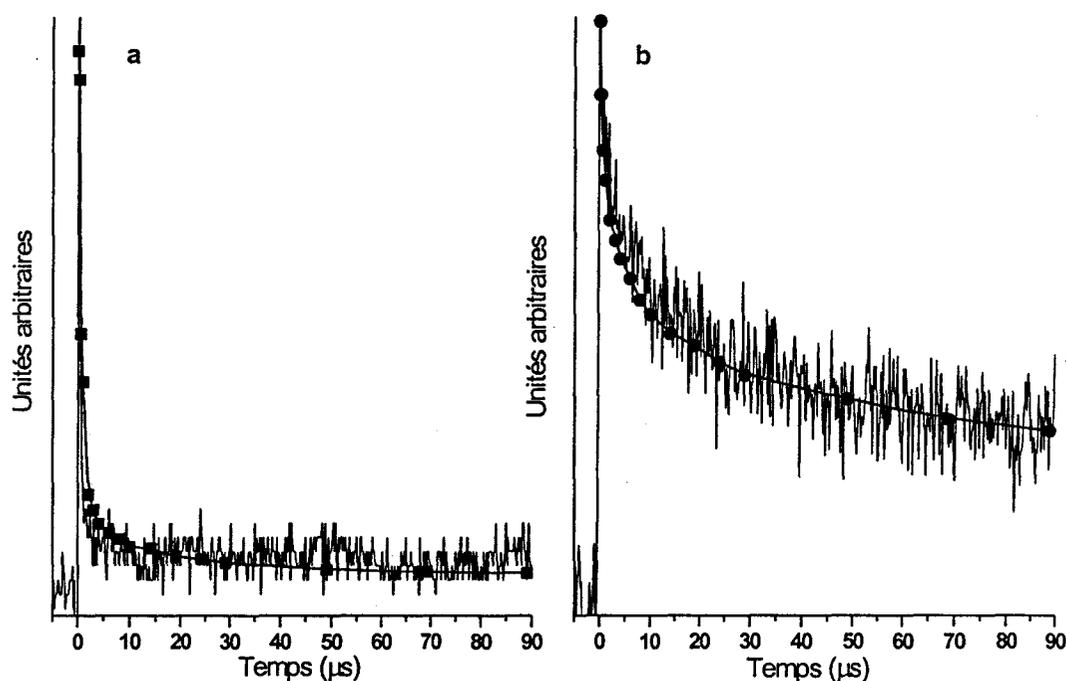


Figure 19 : Cinétiques expérimentales enregistrées à 340 nm (a), 660 nm (b) et évolution temporelle des variables pures BP (T_1) (■), BP^{+*} (●)

L'accord entre les deux types de cinétique est satisfaisant ce qui montre que l'absorption à 340 nm est bien caractéristique de BP (T_1) et celle à 660 nm de BP^{+*} .

Dans l'ultraviolet, l'analyse cinétique des déclin expérimentaux pour des temps inférieurs à 800 ns est impossible à cause d'une forte émission de fluorescence correspondant à la désactivation de l'état S_1 saturant le détecteur.

La cinétique de BP (T_1) est très rapide et sa contribution à la bande d'absorption dans l'ultraviolet devient négligeable au-delà de 10 μ s. La désactivation de BP (T_1) peut s'effectuer soit par annihilation triplet-triplet soit par un transfert d'énergie au réseau zéolithique ou aux molécules d'argon. L'annihilation triplet-triplet est un processus du second ordre en solution et nécessite que les deux partenaires soient à proximité. Or un faible taux de chargement (1 BP/UC) et une migration lente des espèces dans les canaux ne favorisent pas les possibilités de rapprochement des molécules de biphényle. La désactivation de BP (T_1) par transfert d'énergie au réseau zéolithique ou aux molécules d'argon semble donc être le processus le plus probable. Un tel processus peut être décrit par une cinétique de pseudo-premier ordre. Or ce formalisme utilisé en milieu homogène ne reproduit pas correctement la cinétique de BP (T_1). Il existe différents modèles, fractal [14, 16], dispersif [15-16]...(Chapitre II, § 3.2.4.) pour simuler les cinétiques des espèces transitoires en milieu hétérogène. Le modèle de cinétique dispersive développé par Albery et al. [15] qui utilise une distribution gaussienne des valeurs des constantes de vitesse reproduit correctement le déclin expérimental enregistré à 340 nm ($k = 1,1 \cdot 10^6$ et $\gamma = 0,6$) (figure 20).

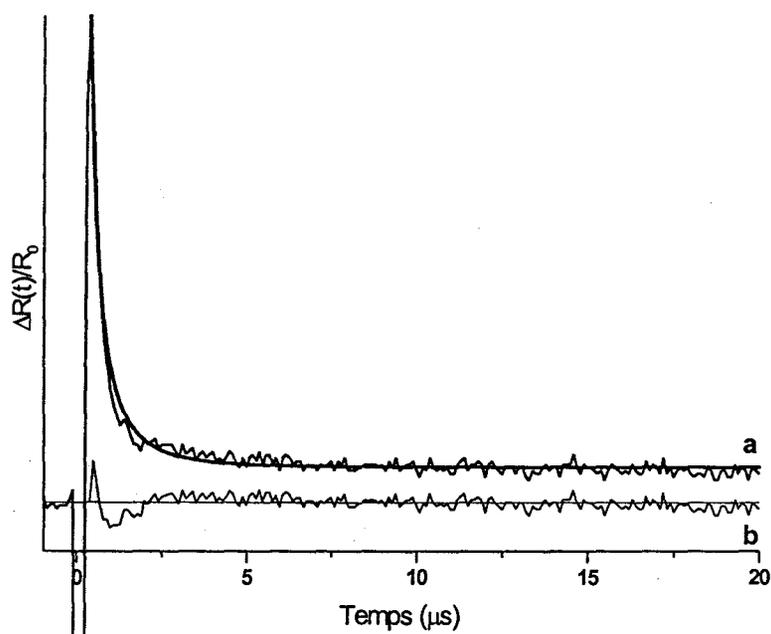


Figure 20 : Cinétiques enregistrée à 340 nm et paramétrée à l'aide du modèle d'Albery (-) relatives à la décroissance de BP (T_1) (a), différence entre les deux courbes (b)

La durée de vie ($\tau = 1/k$) apparente de BP (T_1) est estimée à 800 ns. La durée de vie de $BP^{+\bullet}$ apparaît plus longue. La recombinaison des charges peut être envisagée selon deux processus qui peuvent être simultanés :

- une recombinaison directe $BP^{+\bullet}$ - électron
- une recombinaison par l'intermédiaire de la zéolithe.

Les expressions des cinétiques d'ordre I ou II établies à partir des mécanismes de réaction en milieu homogène ne permettent pas de reproduire de manière satisfaisante les déclin expérimentaux [17-18]. Le modèle d'Albery [15] de cinétique en milieu hétérogène apparaît le mieux adapté à la description de la disparition de $BP^{+\bullet}$. Sur la figure 21 sont superposés le déclin expérimental enregistré à 660 nm et la courbe calculée par le modèle d'Albery.

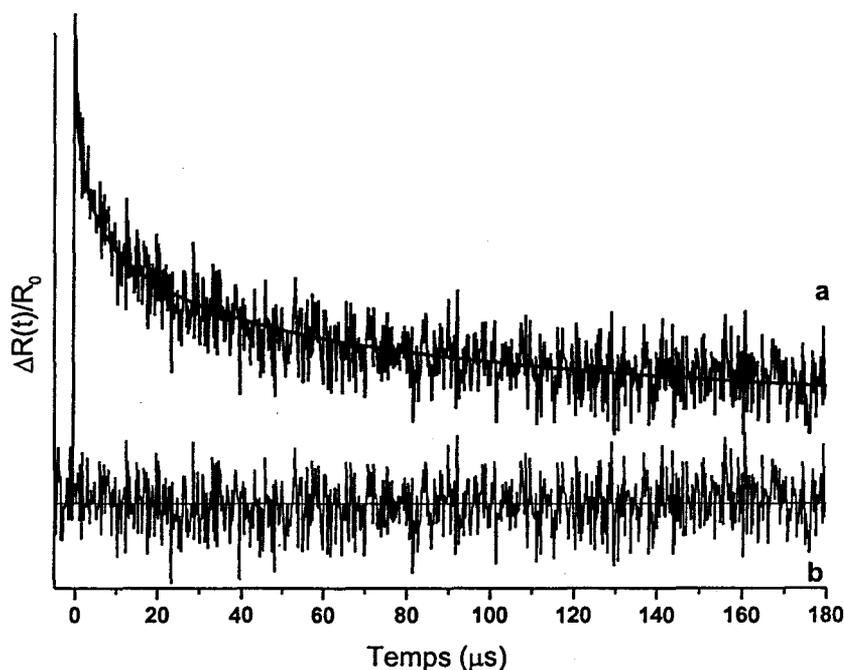
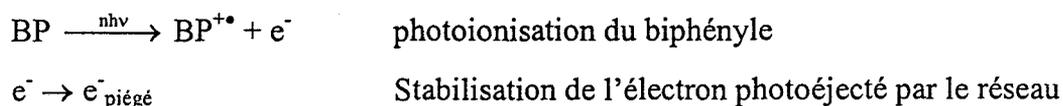
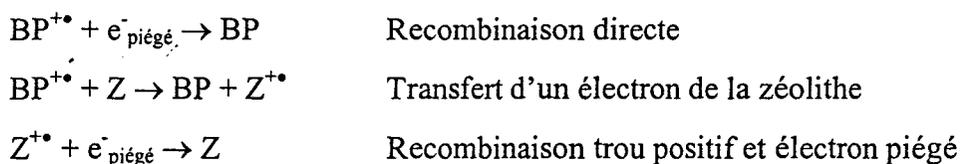


Figure 21 : Cinétiques enregistrée à 660 nm et paramétrée à l'aide du modèle d'Albery (-) relatives à la décroissance de $BP^{+\bullet}$ seul (a), différence entre les deux courbes (b)

Une bonne adéquation entre les deux courbes est obtenue pour $k = 4.10^3 \text{ s}^{-1}$ et $\gamma = 4,8$.

L'électron ne possédant pas de signature spectrale, il nous est impossible d'évaluer sa cinétique de disparition. Néanmoins, le mécanisme de recombinaison de charges suivant peut être proposé :





Le mécanisme de recombinaison directe $BP^{+\bullet} - e^-_{\text{piégé}}$ ne peut être vérifié du fait du manque de signature spectrale de l'électron piégé. Quant au second mécanisme qui suppose un rôle donneur d'électrons du réseau zéolithique, il a déjà été proposé récemment par Scaiano et al. [19] pour expliquer la disparition d'espèces transitoires. Finalement, le trou positif se recombine avec l'électron pour donner une zéolithe neutre.

2.2. $Na_3ZSM - 5, Na_3(SiO_2)_{93}(AlO_2)_3$

2.2.1. Absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse

Les spectres d'absorption transitoire déduits des cinétiques enregistrées à différentes longueurs d'onde après excitation laser de la zéolithe $Na_3ZSM - 5$ ($Si/Al = 28$) contenant 1 BP/UC sont représentés sur la figure 22.

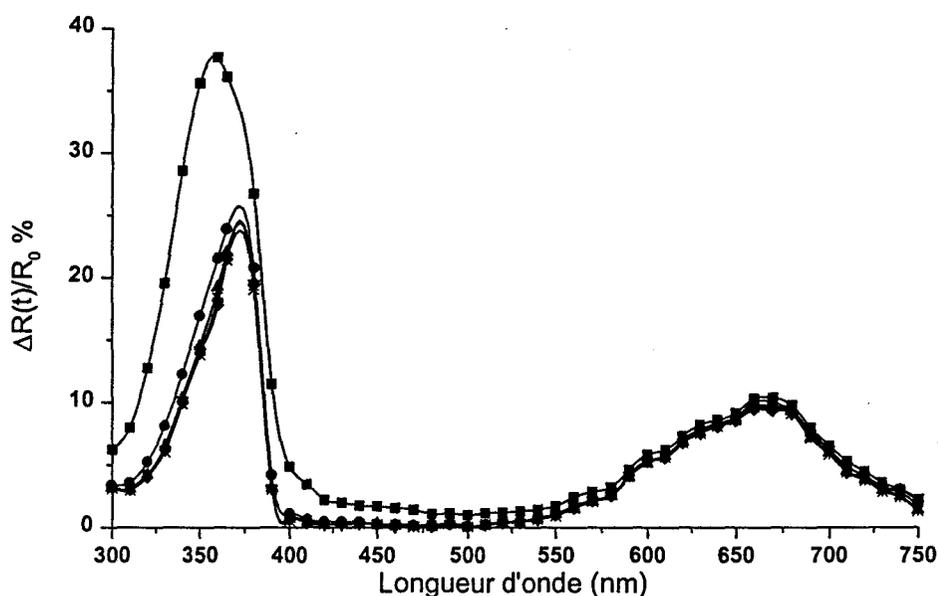


Figure 22 : Spectres d'absorption transitoire du biphényle adsorbé dans $Na_3ZSM - 5$ (1 BP/UC) enregistrés 1,5 μs (■), 5 μs (●), 10 μs (▲), 30 μs (▼), 90 μs (◆), 130 μs (*) après l'impulsion laser (248 nm, $4mJ.cm^{-2}$)

L'analyse multivariable par le logiciel SIMPLISMA met en évidence la présence de deux espèces absorbantes. Les spectres extraits sont respectivement attribués à BP (T_1) et à BP^{+} . Ils sont analogues à ceux obtenus dans le cas de la silicalite-1. Cependant, une absorption résiduelle de faible intensité située entre 450 et 550 nm est perceptible et peut être attribuée à l'électron piégé par le réseau zéolithique. En effet, les électrons piégés sur la silice possèdent une large bande d'absorption dans le domaine 440- 690 nm [20]. L'électron piégé sous forme d'agrégats $Na_n^{(n-1)+}$ est exclu compte tenu de la faible quantité des cations extra réseau. De plus, les agrégats $Na_n^{(n-1)+}$ possèdent une bande d'absorption caractéristique de la valeur de n qui n'est pas observée ici [21].

La figure 23 montre l'évolution des spectres d'absorption transitoire du biphényle adsorbé dans la zéolithe $Na_3ZSM - 5$ (1 BP/UC) en fonction de la fluence du laser de pompe.

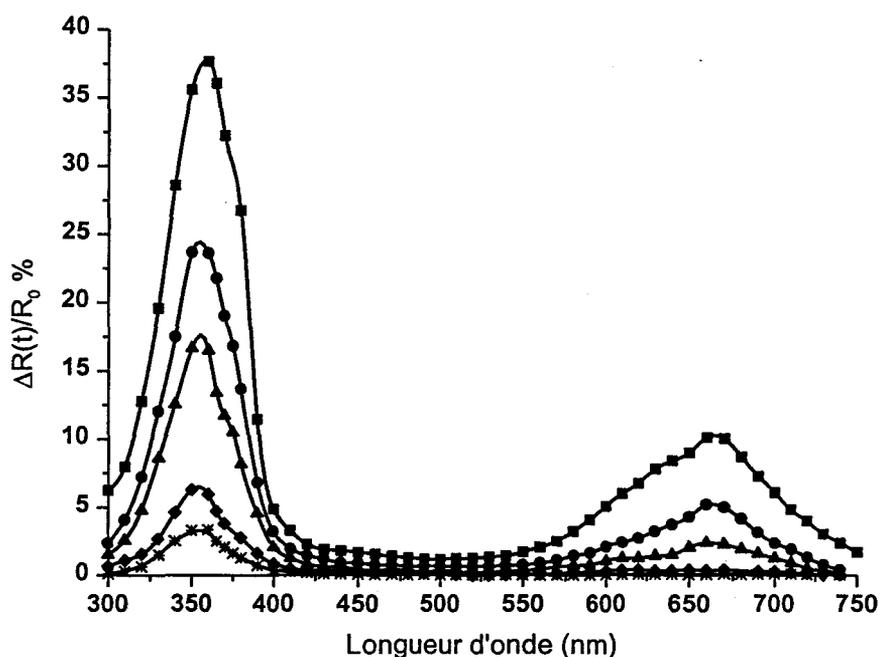


Figure 23 : Spectres d'absorption transitoire du biphényle adsorbé dans $Na_3ZSM - 5$ (1 BP/UC) enregistrés 1,5 μs après excitation laser de fluences 4 (\blacksquare), 2 (\bullet), 0,8 (\blacktriangle), 0,4 (\blacklozenge), 0,2 (\ast) $mJ.cm^{-2}$

Le spectre de BP (T_1) seul est obtenu pour des fluences laser inférieures à 0,4 $mJ.cm^{-2}$. Cette valeur est largement inférieure à celle nécessaire à la photoionisation du biphényle en solution dans l'acétonitrile (100 $mJ.cm^{-2}$).

2.2.2. Spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps

La figure 24 représente le spectre Raman transitoire enregistré 50ns après l'impulsion laser (248 nm) pour le biphényle adsorbé dans Na₃ZSM – 5.

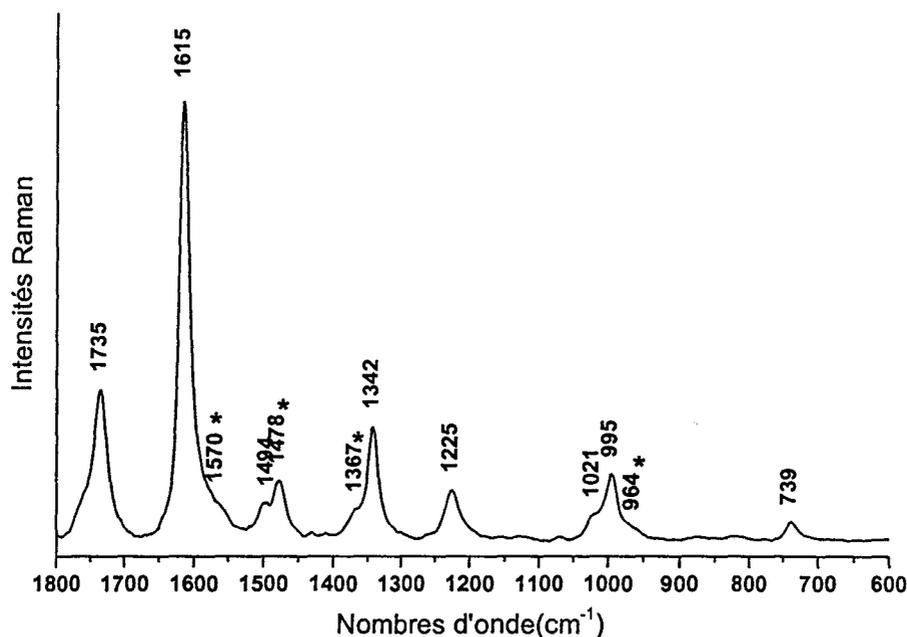


Figure 24 : Spectre Raman transitoire de BP^{**} dans Na₃ZSM – 5 (1 BP/UC) enregistré 50 ns après excitation laser. Pompe (248 nm, 4 mJ.cm⁻²), sonde (370 nm, 21 mJ.cm⁻²).

* Raies Raman de BP (T₁)

Le spectre Raman transitoire enregistré à 50 ns dans la zéolithe Na₃ZSM – 5 (figure 24) ressemble à celui du biphényle en solution dans l'acétonitrile (figure 19a). La concordance des fréquences et des intensités relatives de BP (T₁) et de BP^{**} dans les deux milieux implique des conformations analogues. Le signal Raman de BP (T₁) est beaucoup plus faible que dans le cas du biphényle adsorbé dans la silicalite-1. En effet, un milieu peu polaire comme le n-hexane ou la silicalite-1 n'est pas favorable à la formation de BP^{**} alors que celle-ci est favorisée par un milieu plus polaire comme l'acétonitrile ou la zéolithe Na₃ZSM – 5.

2.2.3. Cinétique des espèces transitoires

Sur les figures 25a et 25b sont représentés les déclin expérimentaux enregistrés respectivement à 340 nm et 660 nm sur lesquels est superposée l'évolution des variables pures extraites par SIMPLISMA. L'accord entre les deux types de décroissance est satisfaisant

indiquant que les déclinés à 340 et 660 nm sont bien représentatifs de chacune des deux espèces, BP (T_1) et BP $^{+}$.

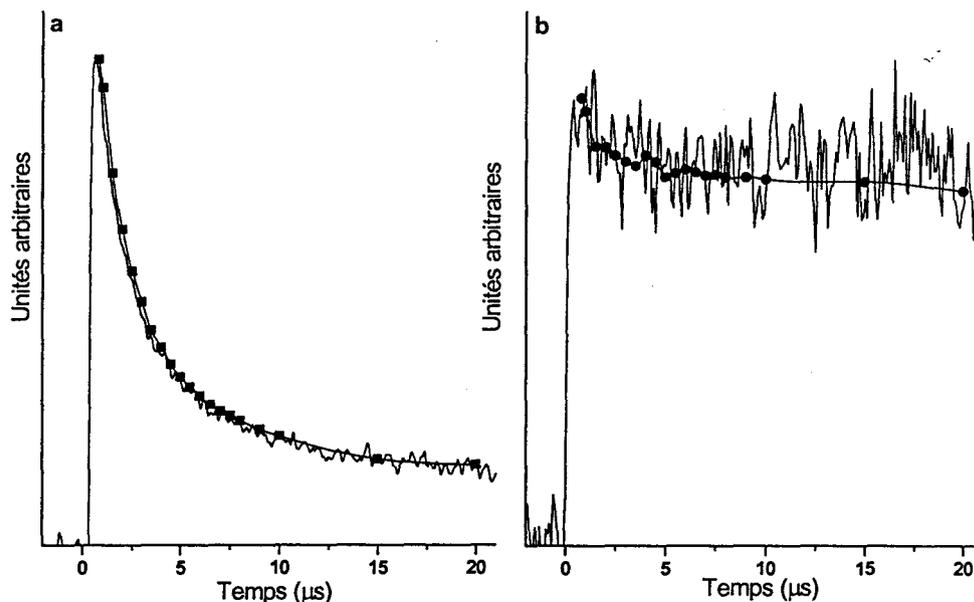


Figure 25 : Cinétiques expérimentales enregistrées à 340 nm (a), 660 nm (b) et évolution temporelle des variables pures BP (T_1) (■) et BP $^{+}$ (●)

Comme dans le cas de la silicalite-1, une émission de fluorescence gêne l'analyse des déclinés expérimentaux à temps courts dans l'ultraviolet. D'une manière générale, la diminution du rapport Si/Al entraîne une stabilisation des espèces transitoires BP (T_1) et BP $^{+}$. La cinétique extraite pour BP (T_1) est reproduite de manière satisfaisante par le formalisme d'Albery ($k = 4.10^5 \text{ s}^{-1}$ et $\gamma = 1$) (figure 26).

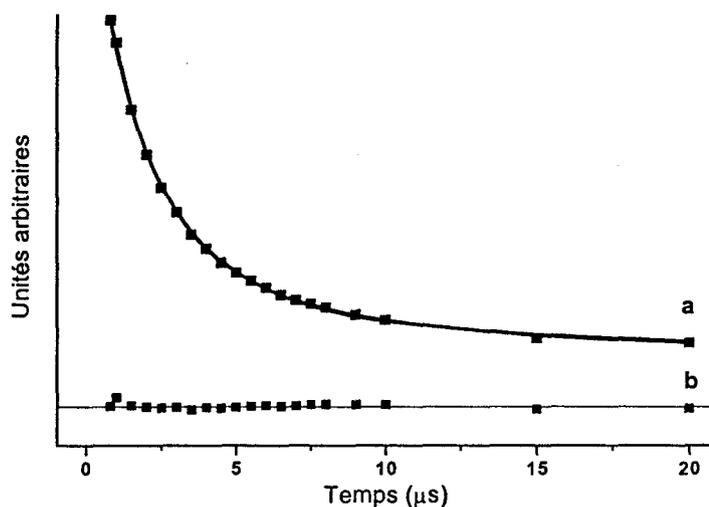


Figure 26 : Cinétique extraite (■) et paramétrée à l'aide du modèle d'Albery (-) représentant la décroissance de BP (T_1) (a) et différence entre les deux courbes (b)

La cinétique de $BP^{+•}$ est trop lente pour pouvoir être reproduite valablement dans le domaine de temps étudié (conditions expérimentales, Chapitre II, §3.2.1.). Toutefois, des spectres Raman transitoires de $BP^{+•}$ dans la zéolithe $Na_3ZSM - 5$ ont pu être obtenus sur une échelle de temps allant jusqu'à la milliseconde.

L'absorption résiduelle détectée dans le domaine 400-580 nm peut être attribuée à l'électron piégé par le réseau zéolithique [22]. Toutefois, la signature spectrale de l'électron n'apparaît pas parfaitement définie. Le déclin enregistré à 460 nm est représenté sur la figure 27. Il peut être paramétré par le modèle d'Albery [15].

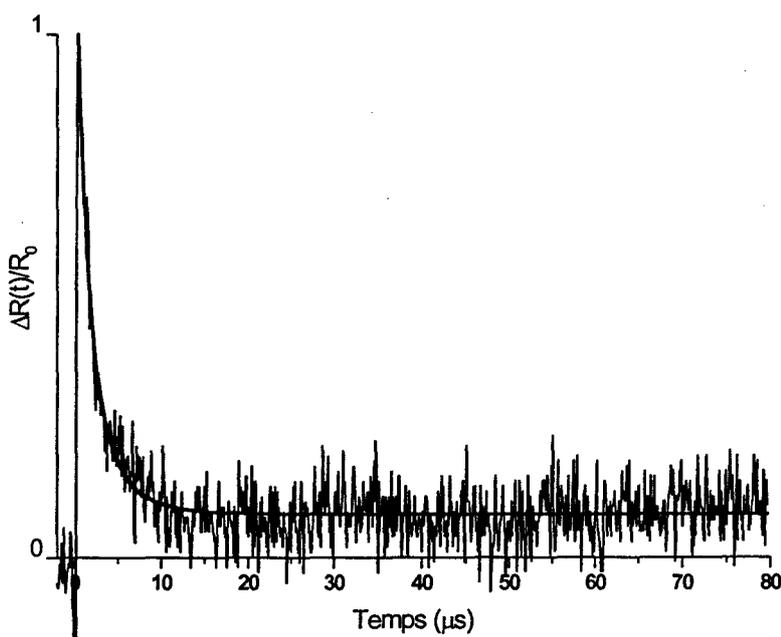


Figure 27 : Déclin expérimental (-) et paramétré à l'aide du modèle d'Albery (-) attribué à la décroissance de l'électron piégé à 460 nm

Une bonne adéquation entre la courbe calculée et le déclin expérimental est obtenue pour les valeurs $k = 6.10^5 \text{ s}^{-1}$ et $\gamma = 0,88$. La cinétique de l'électron piégé apparaît beaucoup plus rapide que celle de $BP^{+•}$ dans la zéolithe $Na_3ZSM - 5$. L'électron et $BP^{+•}$ sont donc stabilisés différemment et évoluent indépendamment.

L'introduction d'oxygène n'apporte pas de modifications notables sur les comportements spectroscopiques de $BP(T_1)$ et de $BP^{+•}$. Des observations analogues ont été effectuées sur des états triplet formés dans la silicalite-1 [23]. De plus, le dioxygène ne constitue pas un site de capture supplémentaire pour l'électron photoéjecté puisque la réaction $e^- + O_2 \rightarrow O_2^-$ n'est pas observée.

2.3. M_n ZSM – 5 ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, Zn^{2+}, Cd^{2+}, n = 3, 6$)

2.3.1. Na_6 ZSM – 5, $Na_6(AlO_2)_6(SiO_2)_{90}$

L'excitation à 248 nm du biphényle adsorbé dans la zéolithe Na_6 ZSM – 5 conduit à une coloration verte de l'échantillon. La persistance de la couleur peut s'étendre à plusieurs heures. Cette coloration n'apparaît pas après excitation de la zéolithe déshydratée seule. Les techniques de spectrométrie en temps courts ne sont donc plus nécessaires à l'étude des produits formés après excitation laser. L'évolution des espèces dans un domaine de temps allant de quelques minutes à plusieurs heures voire plusieurs jours est alors étudiée par des méthodes classiques d'absorption UV-visible par réflexion diffuse et de RPE.

a. Absorption UV-visible par réflexion diffuse

La figure 28 représente l'évolution au cours du temps des spectres d'absorption électronique UV-visible réalisés après excitation ($248\text{ nm}, 30\text{ mJ.cm}^{-1}$) du biphényle adsorbé dans la zéolithe Na_6 ZSM – 5.

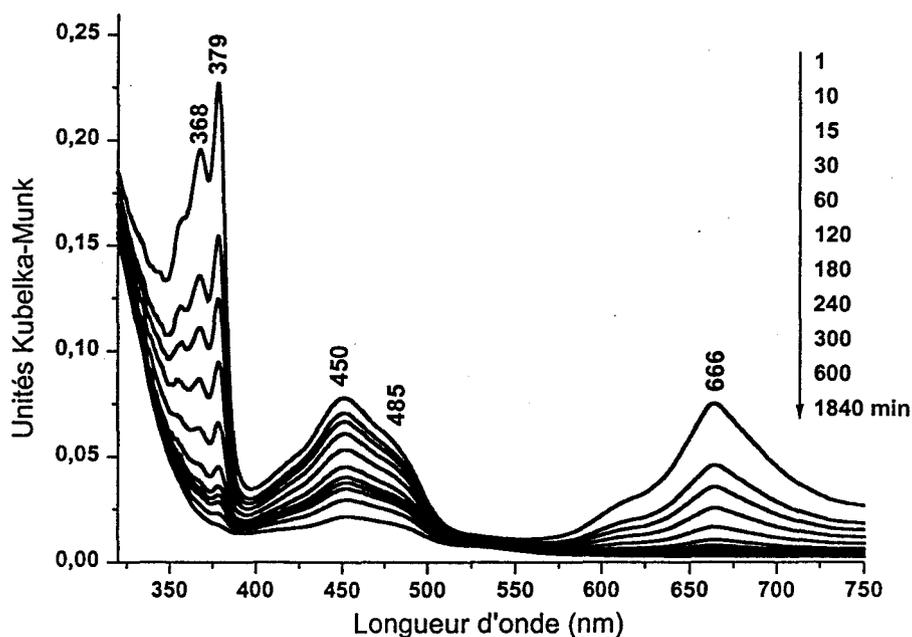


Figure 28 : Evolution du spectre d'absorption électronique après excitation ($248\text{ nm}, 30\text{ mJ.cm}^{-2}$) du biphényle adsorbé dans Na_6 ZSM – 5 (1 BP/UC) sur l'échelle de temps 1 - 1840 min

Les spectres d'absorption électronique sont enregistrés par la méthode de réflexion diffuse à l'aide d'un spectromètre à double faisceau muni d'une sphère d'intégration (Chapitre II, § 3.1.1.). La résolution des spectres d'absorption électronique est meilleure dans ce cas qu'en absorption transitoire. L'échantillon est illuminé dans sa cuve de stockage en silice fondue pendant quelques secondes par un laser excimère (248 nm, 30 mJ.cm⁻²). La cuve est ensuite transférée rapidement dans le spectromètre UV-visible. La zéolithe déshydratée et calcinée de même nature que celle contenant l'échantillon à analyser est placée en référence. Le spectre d'absorption électronique est réalisé en mode réflectance puis converti en unités Kubelka-Munk. Les spectres sont enregistrés sur le domaine spectral 200-750 nm avec une résolution de 1 nm. Les cinétiques des espèces formées à une longueur d'onde donnée sont déterminées en reportant la valeur de l'intensité de l'absorption en unités Kubelka-Munk à la longueur d'onde considérée en fonction du temps.

L'analyse des cinétiques sur l'ensemble du domaine spectral ainsi que l'analyse multivariable effectuée à l'aide du logiciel SIMPLISMA ont permis de mettre en évidence deux espèces absorbantes. Les spectres des variables pures extraites sont représentés sur la figure 29.

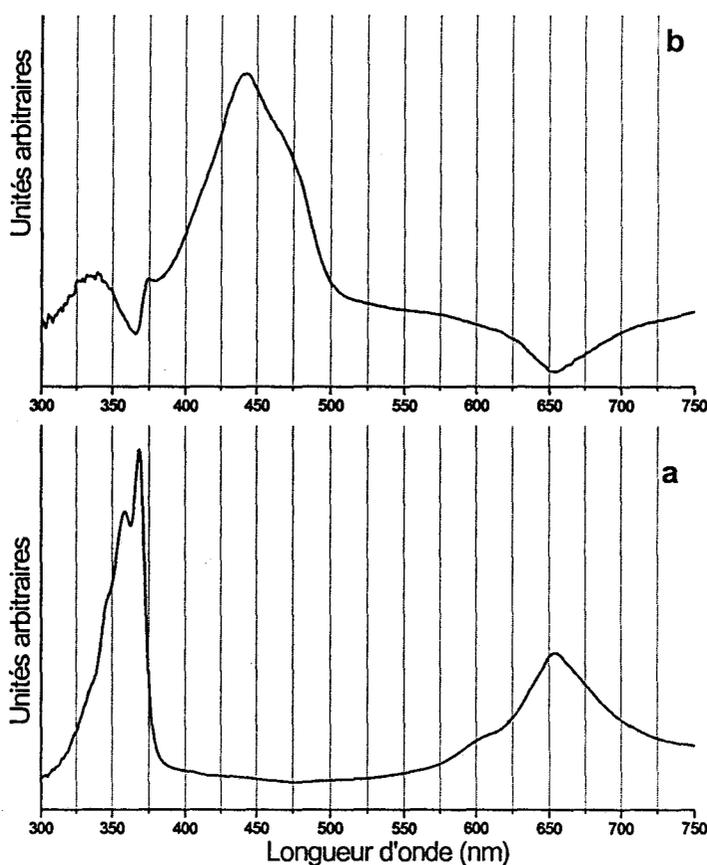


Figure 29 : Spectres des espèces pures BP^{+•} (a) et électron piégé (b) extraits par le logiciel SIMPLISMA

Par comparaison aux spectres d'absorption transitoire réalisés dans la silicalite-1 et dans la zéolithe $\text{Na}_3\text{ZSM} - 5$, le spectre de la figure 29a est attribué à $\text{BP}^{+\bullet}$ tandis que le spectre de la figure 29b est quant à lui attribué à l'électron piégé par la zéolithe [22].

b. Spectrométrie Raman de résonance

La figure 30 présente le spectre Raman de résonance excité à 370 nm et enregistré 2 min après excitation à 248 nm. Il est attribué à $\text{BP}^{+\bullet}$ par analogie aux spectres Raman transitoires de $\text{BP}^{+\bullet}$ en solution dans l'acétonitrile [9] ou dans les zéolithes MFI étudiées précédemment.

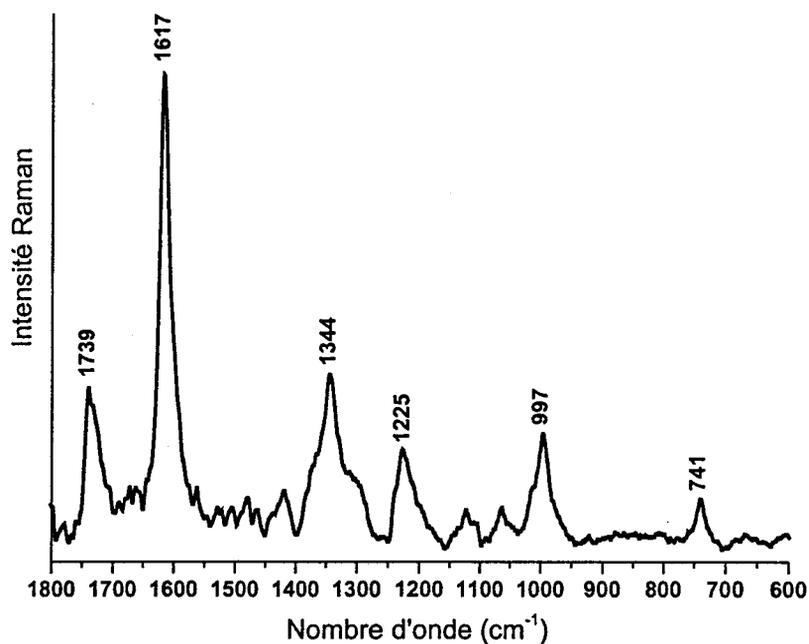


Figure 30 : Spectre Raman de résonance (370 nm, 21 mJ.cm^{-2}) de $\text{BP}^{+\bullet}$ adsorbé dans la $\text{Na}_6\text{ZSM} - 5$ après excitation laser (248 nm, 4 mJ.cm^{-2})

Le rapport signal sur bruit du spectre Raman de résonance est faible compte tenu d'un fond de fluorescence intense. Toutefois, les principales raies caractéristiques des modes de vibration de $\text{BP}^{+\bullet}$ sont bien distinguées. La faible intensité des spectres Raman ne permet pas de suivre avec précision l'évolution temporelle des espèces formées.

c. Spectrométrie RPE

La spectrométrie RPE est une technique bien adaptée à l'étude des espèces radicalaires relativement stables. Les spectres RPE ont été réalisés à basse température (77 K) pour différents temps après illumination. Les échantillons sont ramenés à température ambiante entre deux prises de spectres. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure 31. Aucun signal RPE n'est visible avant excitation laser.

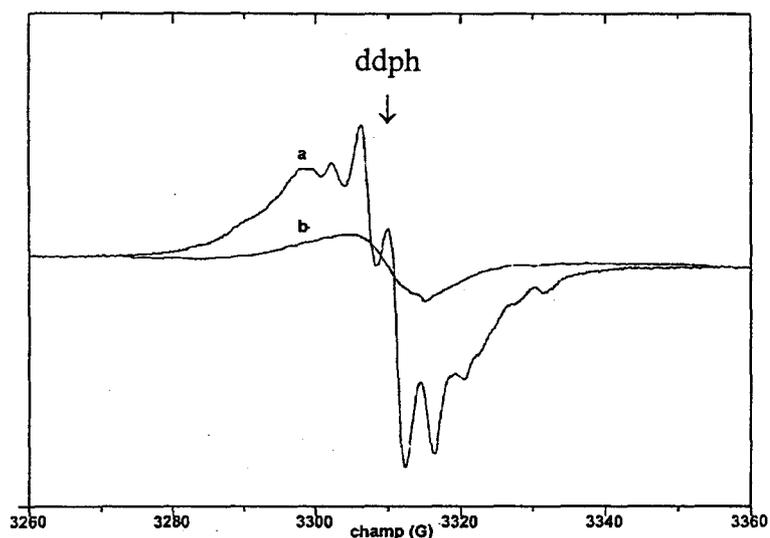


Figure 31 : Spectres RPE à 77 K du biphényle adsorbé dans Na_6ZSM-5 enregistrés 2 s (a) et 24 h (b) après excitation laser (248 nm , 30 mJ.cm^{-1})

Le spectre RPE de la figure 31a est analogue à celui réalisé par irradiation par rayons X du biphényle adsorbé dans une zéolithe HZSM – 5 ou piégé dans une matrice de $CFCl_3$ à 120 K [24]. Le spectre RPE présente une structure fine composée d'un nombre impair de lignes espacées approximativement de 3,5 G attribuées à $BP^{+\bullet}$ [24-25]. L'étude réalisée par Erickson et al. [24] à partir des spectres RPE et ENDOR de $BP^{+\bullet}$ formé dans la zéolithe HZSM –5 permet d'attribuer au radical cation du biphényle une conformation quasi plane. Le signal RPE évolue au cours du temps. Son intensité diminue et la structure fine caractéristique de $BP^{+\bullet}$ disparaît. Un jour après l'excitation à 248 nm, un signal RPE large centré sur $g = 2,0031$ persiste (figure 31b). Les spectres d'absorption UV-visible enregistrés à température ambiante ont mis en évidence la disparition complète des bandes d'absorption relatives à $BP^{+\bullet}$ 24 heures après excitation laser. Cependant, la bande attribuée à l'électron piégé dans le réseau est encore présente. Le signal RPE résiduel peut être attribué à la paire électron-trou positif [26].

La signature spectrale UV-visible du trou positif de la zéolithe n'est pas accessible dans le domaine spectral exploré.

d. Cinétique

L'étude des cinétiques des espèces formées par excitation à 248 nm permet de mieux comprendre les processus de désactivation de ces deux espèces. La figure 32 représente les déclin expérimentaux établis à 660 nm et 450 nm sur lesquels sont superposées les cinétiques des variables pures BP^{+} et électron piégé extraites lors de l'analyse multivariable.

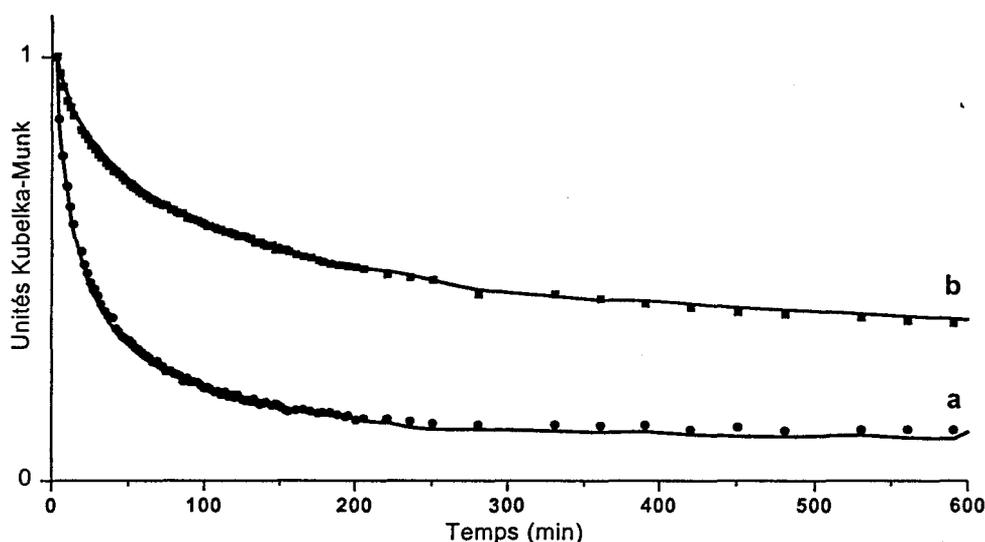


Figure 32 : Cinétiques expérimentales établies à 660 nm (●) et à 450 nm (■) ; évolutions temporelles des variables pures BP^{+} (a) et électron piégé (b)

La cinétique de BP^{+} ne peut être correctement reproduite par une monoexponentielle caractéristique d'une décroissance de premier ordre en milieu homogène. Le modèle d'Albery [15] utilisé pour décrire cette cinétique dans la silicalite-1 permet de reproduire de manière satisfaisante la cinétique de BP^{+} dans la zéolithe Na_6ZSM-5 (figure 33).

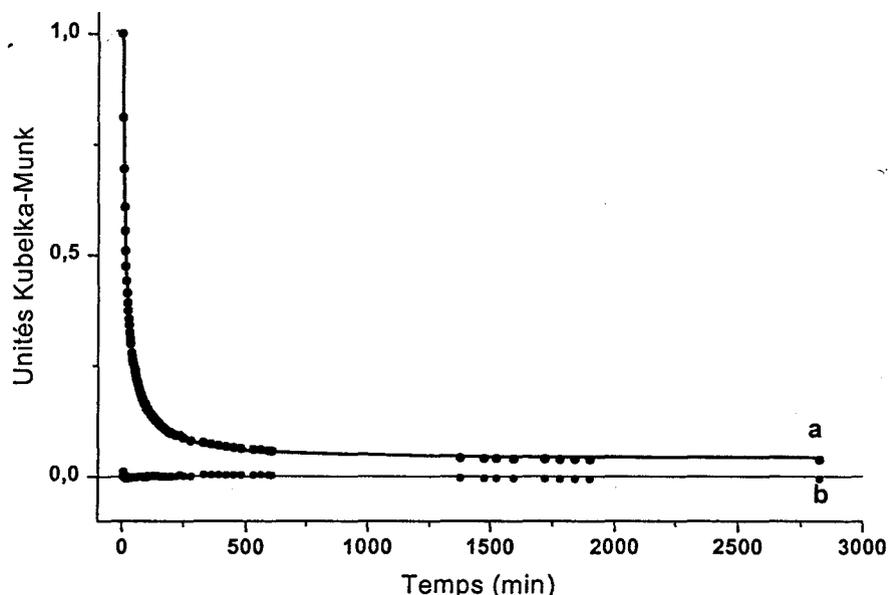


Figure 33 : Cinétique expérimentale à 660 nm (●) et paramétrée à l'aide du modèle d'Albery(-) attribuée à la décroissance de $BP^{+•}$ (a), différence entre les deux courbes (b)

Une bonne adéquation entre les deux courbes est obtenue pour $k = 0,06 \text{ min}^{-1}$ et $\gamma = 2,2$. La durée de vie de $BP^{+•}$ est trouvée égale à 17 min.

Le déclin à 450 nm attribué à l'électron piégé est beaucoup plus lent que celui enregistré dans les ZSM - 5 de rapport Si/Al plus élevé. Il peut également être reproduit à partir du modèle d'Albery [15] avec les paramètres $k = 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et $\gamma = 2,3$ (figure 34).

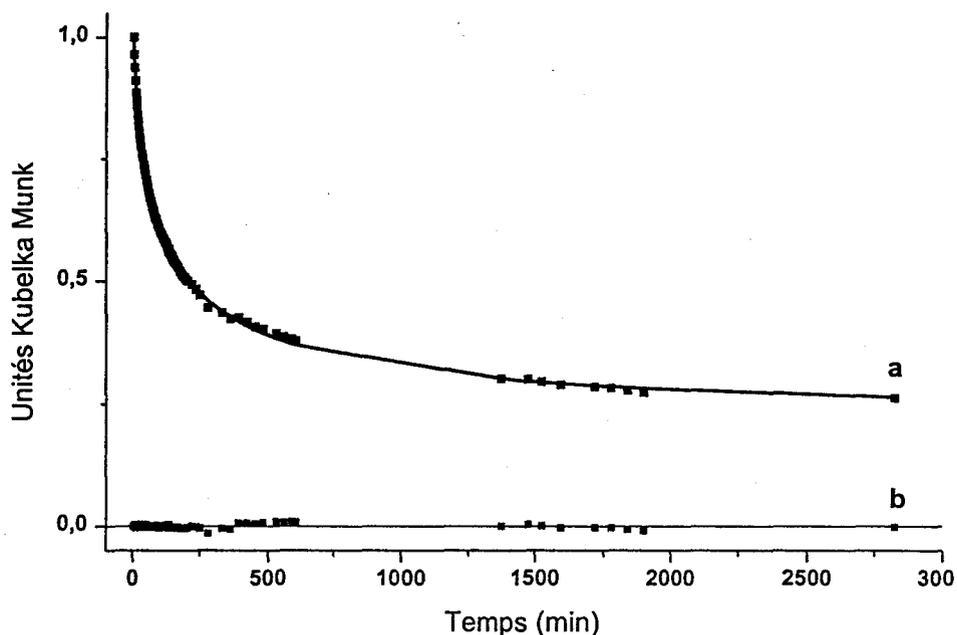
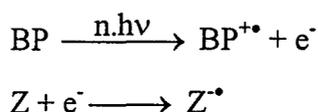


Figure 34 : Cinétique expérimentale à 450 nm (■) et paramétrée à l'aide du modèle d'Albery (-) attribuée à l'électron piégé (a), différence entre les deux courbes (b)

La durée de vie de l'électron piégé est estimée à 156 min. La forte disparité entre les cinétiques de l'électron piégé et de BP^{•+} indique que ces deux espèces sont localisées dans des sites différents et évoluent indépendamment.

La zéolithe participe à la stabilisation des espèces formées par excitation et aux processus de désactivation de ces espèces. En effet, en piégeant l'électron photoéjecté lors de la formation de BP^{•+}, elle empêche une recombinaison rapide et directe entre BP^{•+} et l'électron : elle joue un rôle d'accepteur d'électrons. BP^{•+} est vraisemblablement stabilisé au niveau des oxygènes basiques du réseau zéolithique :



Si les propriétés d'accepteur d'électrons des zéolithes sont bien connues, les sites de piégeage de l'électron dans le réseau zéolithique sont encore sujet à débat. L'électron peut être localisé soit dans des défauts de structure, au niveau des atomes d'oxygène créés lors du processus de calcination sous flux d'oxygène [27], soit dans des lacunes anioniques, centres F [22]. L'aluminium extra réseau a été souvent désigné comme site accepteurs d'électrons possible, une augmentation des sites accepteur d'électrons a été observée quand le rapport Si/Al diminue [28]. Compte tenu du faible nombre de cations extra réseau, la formation d'agrégats Na_n⁽ⁿ⁻¹⁾⁺ est exclue. De plus, de tels clusters ont un signal RPE et un spectre d'absorption caractéristiques qui ne sont pas observés dans ce cas [21].

En plus de jouer un rôle d'accepteur, la zéolithe est aussi donneur d'électrons par la réaction BP^{•+} + Z → BP + Z^{•+}. Un trou positif, Z^{•+} est alors créé. Ce centre positif se recombine plus ou moins rapidement avec l'électron piégé Z^{•-} selon Z^{•+} + Z^{•-} → Z + Z. Comparativement au grand nombre de cas où la zéolithe joue le rôle d'accepteur d'électrons, le nombre d'exemples dans lesquels elle se comporte comme un donneur d'électrons est beaucoup plus restreint. Néanmoins, les propriétés de donneur d'électrons ont été vérifiées par la formation de radicaux anions organiques à température ambiante [27] et inorganiques induite par activation thermique ou radiative [27].

2.3.2. Zéolithes M₆ZSM – 5 (M = Li⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺)

Il a été démontré que les comportements photophysique et photochimique de molécules aromatiques adsorbées dans des zéolithes faujasites sont perturbés par les cations extra réseau

(effet d'atome lourd). [29]. Afin de comprendre l'influence des cations extra réseau sur les comportements photophysique et photochimique du biphényle adsorbé, nous avons échangé les cations Na^+ de la zéolithe $\text{Na}_6\text{ZSM} - 5$ par des ions Li^+ , K^+ , Rb^+ et Cs^+ selon la technique d'échange décrite au chapitre II. L'excitation du biphényle adsorbé dans ces zéolites échangées conduit également à la formation d'espèces stables à température ambiante.

a. Absorption UV-visible par réflexion diffuse

L'évolution temporelle des échantillons après excitation est suivie par absorption UV-visible par réflexion diffuse. Les spectres d'absorption électronique enregistrés 2 min après excitation laser à 248 nm sont représentés sur la figure 35 pour le biphényle adsorbé dans les zéolites $\text{M}_6\text{ZSM} - 5$ ($\text{M} = \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) au taux de chargement d'une molécule par maille unitaire (1 BP/UC).

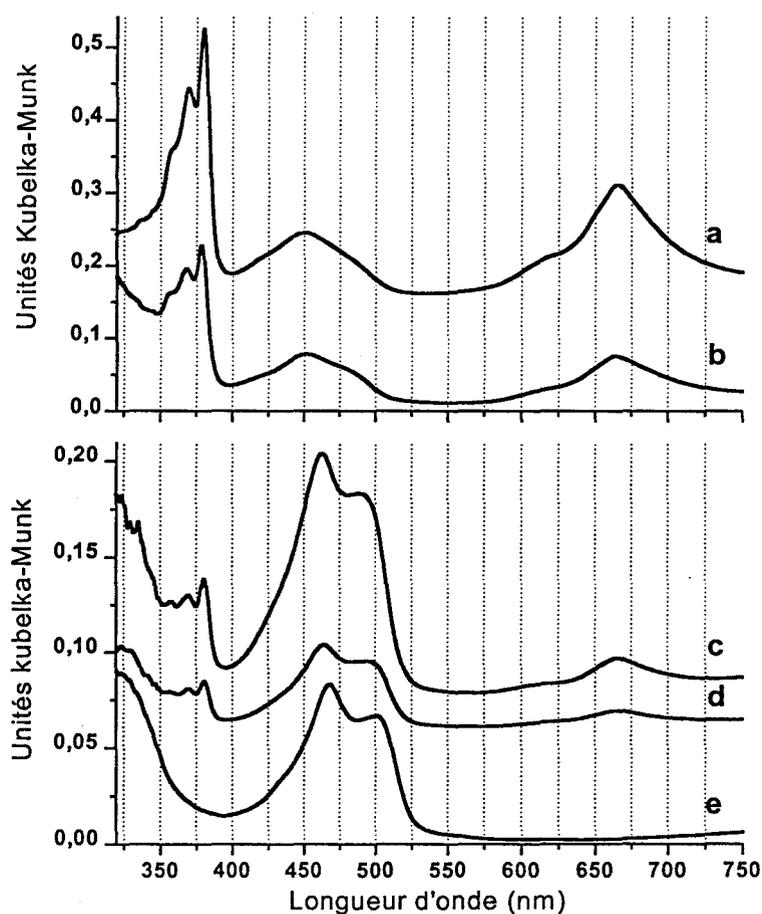


Figure 35 : Spectres d'absorption électronique du biphényle adsorbé dans les zéolites $\text{M}_6\text{ZSM} - 5$, $\text{M} = \text{Li}^+$ (a), Na^+ (b), K^+ (c), Rb^+ (d), Cs^+ (e) 2 min après excitation laser (248 nm, 30 mJ.cm^{-2}), (1 BP/UC)

L'analyse multivariable par le logiciel SIMPLISMA de séries de spectres enregistrés à différents temps met en évidence la présence de deux espèces adsorbantes : BP^{+} et l'électron piégé par le réseau des zéolithes $M_6ZSM - 5$ ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+$) et d'une espèce absorbante unique pour la zéolithe $Cs_6ZSM - 5$.

Le profil et la position des bandes d'absorption électroniques correspondant à BP^{+} ($\lambda_{max} = 380$ et 666 nm) ne changent pas avec la nature du cation extra réseau. Par contre, les longueurs d'onde des maxima des bandes d'absorption électronique attribuées à l'électron piégé par le réseau varient de façon significative avec la nature du cation. Dans la zéolithe $Li_6ZSM - 5$ (figure 35a), ces bandes sont analogues à celles observées dans la zéolithe $Na_6ZSM - 5$ (figure 35b). Avec l'augmentation de la taille des cations extra réseau, ces bandes se dédoublent nettement et se décalent vers le rouge. Sur le tableau 4 sont représentés les différents maxima d'absorption électronique relatifs à l'électron piégé par le réseau en fonction de la nature des cations extra réseau.

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Maximum 1 (nm)	450	450	462	464	468
Maximum 2 (nm)	485	485	488	496	501

Tableau 4 : Maxima de la bande d'absorption électronique de l'électron piégé par le réseau dans les zéolithes $M_6ZSM - 5$ ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$)

Les faibles changements de longueur d'onde observés ne sont pas compatibles avec le piégeage de l'électron par des agrégats d'ions métalliques de nature différente qui sont bien connus pour leurs propriétés spectrales [21]. L'électron semble par conséquent piégé directement par le réseau zéolithique.

b. Spectrométrie RPE

Les spectres RPE réalisés à 77K pour le biphényle adsorbé dans les zéolithes $M_6ZSM - 5$ ($M = Li^+, K^+, Rb^+, Cs^+$) après excitation laser (248 nm, 30 mJ.cm⁻²) sont représentés sur les figures 36a-d.

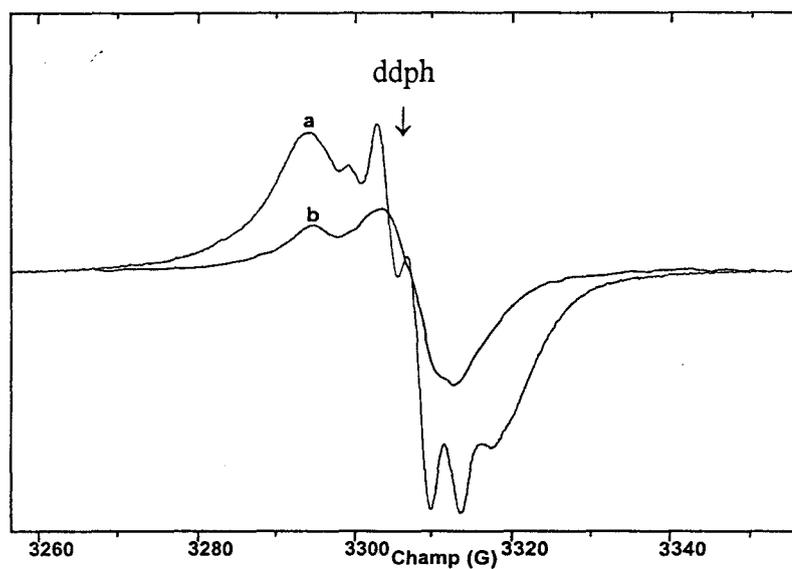


Figure 36a : Spectres RPE à 77 K du biphényle adsorbé dans la zéolithe $Li_6ZSM - 5$ enregistrés 2 s (a) et 24 h (b) après excitation laser (248 nm , 30 mJ.cm^{-2})

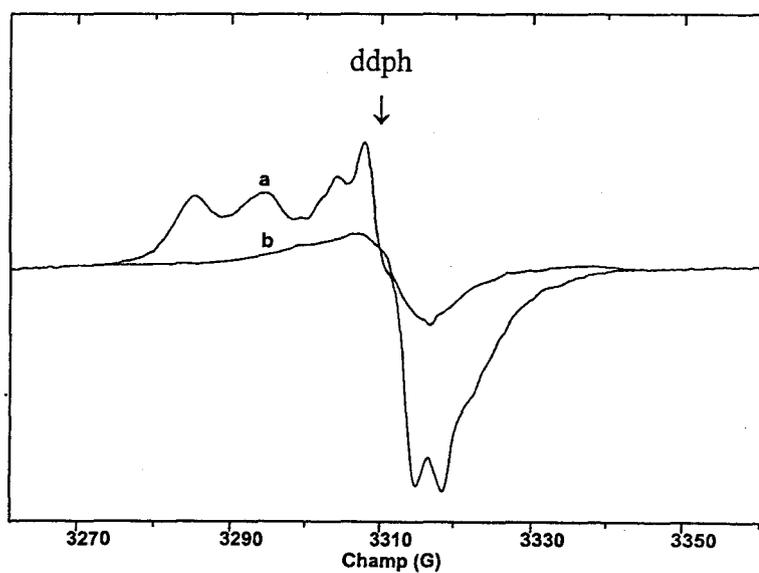


Figure 36b : Spectres RPE à 77 K du biphényle adsorbé dans la zéolithe $K_6ZSM - 5$ enregistrés 2 s (a) et 30 min (b) après excitation laser (248 nm , 30 mJ.cm^{-2})

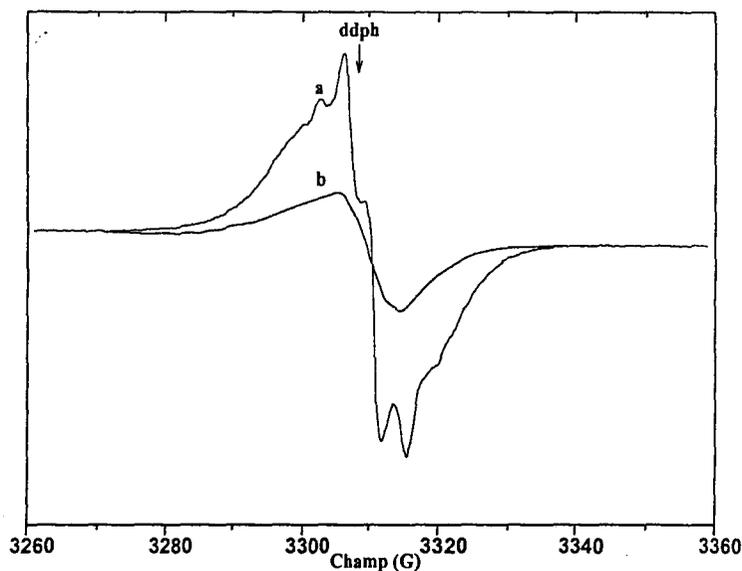


Figure 36c : Spectres RPE à 77 K du biphényle adsorbé dans la zéolithe $Rb_6ZSM - 5$ enregistrés 2 s (a) et 30 min (b) après excitation laser (248 nm , 30 mJ.cm^{-2})

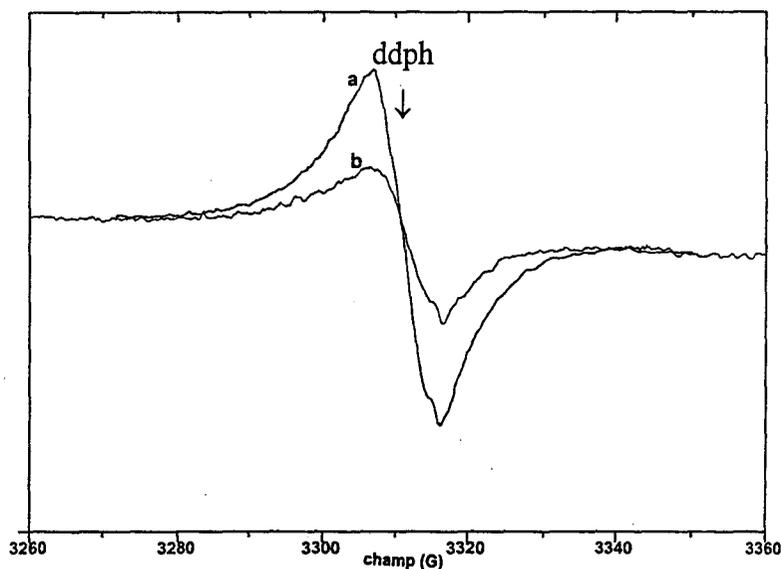


Figure 36d : Spectres RPE à 77 K du biphényle adsorbé dans la zéolithe $Cs_6ZSM - 5$ enregistrés 2 s (a) et 24 h (b) après excitation laser (248 nm , 30 mJ.cm^{-2})

D'une façon générale, l'examen de l'allure des spectres RPE enregistrés immédiatement après photoexcitation (a) pour tous les cations sauf Cs^+ rend compte de la superposition d'un signal de raies attribué à BP^{++} et d'un signal large. Le signal de raies disparaît plus ou moins vite selon la nature du cation compensateur de charges laissant apparaître le signal large seul. Ce dernier est attribué à la paire électron-trou [29]. Il est à signaler qu'aucun signal RPE

correspondant à cette entité n'est observé après illumination de la zéolithe anhydre seule dans les mêmes conditions expérimentales. Le biphényle joue donc un rôle de photosensibilisateur. Le spectre RPE réalisé dans la zéolithe Cs₆ZSM – 5 est en accord avec les résultats d'absorption UV-visible (figure 35e). Dans cette zéolithe, BP⁺⁺ n'a pu être observé aux échelles de temps considérées.

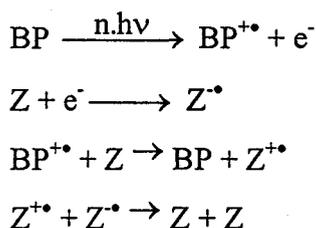
c. Cinétique

Les cinétiques des espèces formées sont déterminées selon la méthode exposée au paragraphe précédent (§ 2.3.1.). Les cinétiques des espèces formées après excitation laser dans les zéolithes M₆ZSM – 5 échangées par des ions alcalins sont reproduites de manière satisfaisante par le modèle d'Albery. Leurs durées de vie ($\tau = k^{-1}$) sont répertoriées dans le tableau 5.

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
BP ⁺⁺ (min)	13	17	4	4	-
Electron piégé (min)	2400	155	44	120	133

Tableau 5 : Durées de vie du BP⁺⁺ et de l'électron piégé formés dans les zéolithes M₆ZSM – 5 (M = Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺)

D'une manière générale, les cinétiques de BP⁺⁺ et de l'électron piégé sont différentes. Ces deux espèces sont donc stabilisées dans des sites différents et évoluent indépendamment. La photoréactivité du biphényle dans les zéolithes M₆ZSM – 5 (M = Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺) peut être schématisée comme suit :



La stabilité de BP⁺⁺ est déjà remarquable en elle-même mais le phénomène le plus surprenant est la stabilité de la paire électron-trou positif de plus de 40 heures dans la zéolithe Li₆ZSM – 5. Les radiations γ et X produisent effectivement des paires électron-trou positif dans les zéolithes ZSM – 5 mais dans des conditions beaucoup plus dures et avec moins

d'efficacité [30]. La présence d'oxygène ne semble pas perturber beaucoup la stabilité des espèces formées après excitation laser à 248 nm.

2.3.3. $M_nZSM - 5$ ($M = Tl^+, Zn^{2+}, Cd^{2+}$, $n = 3, 6$)

Les cations alcalins Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ et Cs^+ ne sont pas réputés pour leur aptitude à capter des électrons sauf sous forme de clusters $M_n^{(n-1)+}$. Par contre, les cations Tl^+ , Zn^{2+} et Cd^{2+} sont connus pour participer à la capture de l'électron photoéjecté [26, 31]. De plus, l'ion Tl^+ possède un comportement de capture des électrons assez singulier qui le distingue de Zn^{2+} et Cd^{2+} en ne piégeant que les électrons localisés [26]. Il pourrait en résulter une stabilisation supplémentaire de BP^{+*} dans la ZSM - 5.

a. $Tl_6ZSM - 5$

Les ions Na^+ de la zéolithe $Na_6ZSM - 5$ ont été échangés complètement par des ions Tl^+ . La zéolithe $Tl_6ZSM - 5$ a été chargée avec du biphényle dans les conditions expérimentales habituelles (1 BP/UC). L'évolution temporelle des spectres d'absorption électronique réalisés après excitation laser à 248 nm est représentée sur la figure 37.

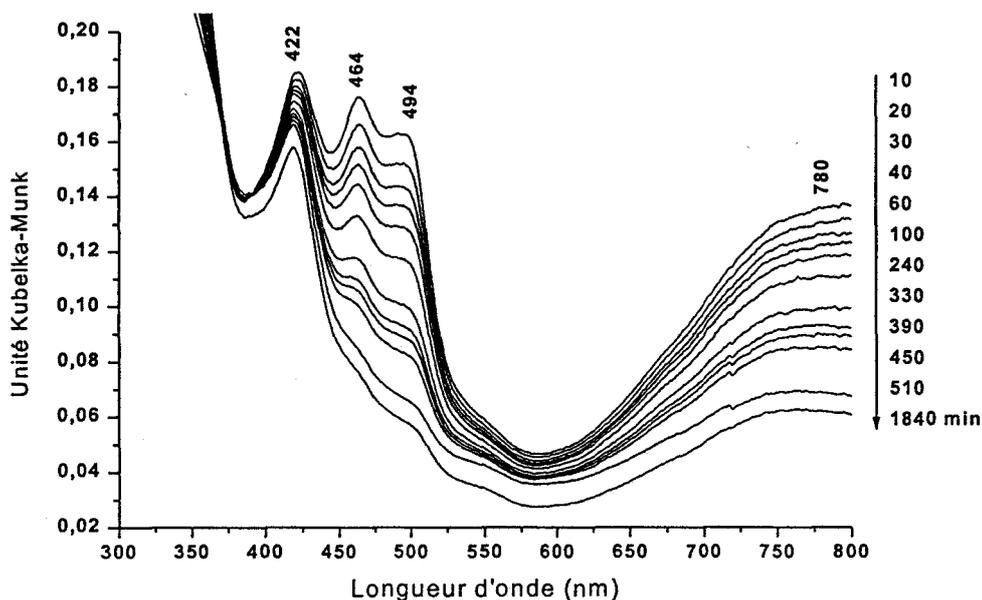


Figure 37 : Evolution temporelle du spectre d'absorption électronique après excitation laser (248 nm, 30 mJ.cm^{-2}) du biphényle adsorbé dans $Tl_6ZSM - 5$ (1 BP/UC) sur l'échelle de temps de 1 - 1840 min

La comparaison des spectres d'absorption électronique réalisés après excitation laser dans la zéolithe $Tl_6ZSM - 5$ avec ceux réalisés dans les mêmes conditions dans les zéolithes $M_6ZSM - 5$ échangées par des cations alcalins met en évidence la présence de la bande d'absorption attribuée à l'électron piégé par le réseau ($\lambda_{max} = 464, 494$ nm). À cette bande s'ajoutent deux contributions supplémentaires à 422 nm et 780 nm. Ces trois contributions possèdent des cinétiques propres.

Le spectre RPE réalisé à 77 K est constitué de deux contributions principales (figure 38).

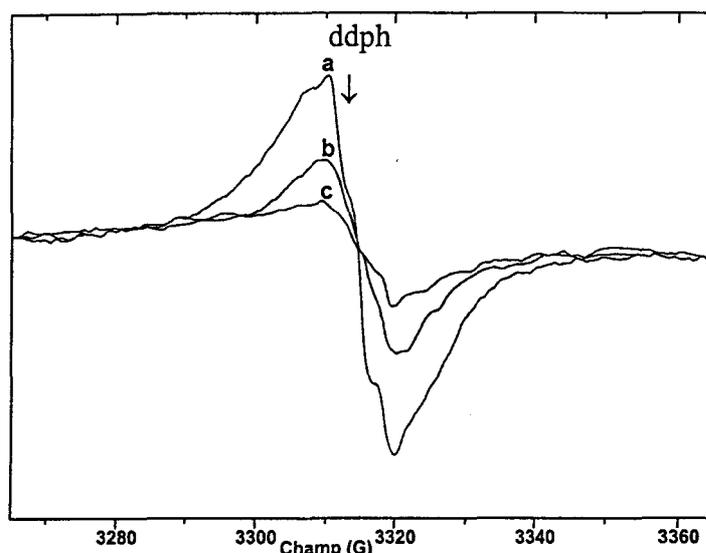


Figure 38 : Spectres RPE à 77 K du biphényle adsorbé dans la zéolithe $Tl_6ZSM - 5$ enregistrés 2 s (a), 1 h (b) et 24 h (c) après excitation laser (248 nm, 30 mJ.cm^{-2})

Deux secondes après l'excitation, le signal RPE présente une structure fine mal résolue composée d'un nombre impair de raies espacées de 3,2 G (figure 38a). Ce faible signal de raies est superposé à un signal plus large et est attribué à BP^{+} par comparaison avec les spectres RPE réalisés dans les mêmes conditions que pour les zéolithes $M_6ZSM - 5$ échangées par des cations alcalins. Le signal RPE évolue au cours du temps. L'intensité de la structure fine disparaît quelques minutes après l'excitation. 24 heures après l'excitation (figure 38c), un signal RPE large et centré sur $g = 2,0034$ persiste. Ce signal est comparable à ceux obtenus à temps longs dans les zéolithes $M_6ZSM - 5$ échangées par des cations alcalins. Il peut être attribué à une paire électron - trou.

L'analyse multivariable des spectres d'absorption électronique met en évidence trois contributions spectrales liées à l'électron piégé dans différents sites. La contribution qui comporte les maxima à 464 nm et 494 nm disparaît en environ 30 heures. Elle peut être

attribuée, comme dans le cas des métaux alcalins, à l'électron piégé dans le réseau zéolithique. La contribution large à 780 nm diminue environ de moitié en 30 heures, elle pourrait correspondre à une forme réduite de T1 bien que l'on n'ait pas de référence précise pour cette attribution. Le plus surprenant est la contribution à 422 nm et un épaulement vers 550 nm qui s'accroissent en 30 h. Ces bandes d'absorption résiduelle peuvent être corrélées au signal RPE à temps longs (figure 38c) attribué à la paire électron-trou particulièrement stable qui se recombine très lentement au cours du temps (plusieurs jours).

b. M₃ZSM – 5 (M = Zn²⁺, Cd²⁺)

La préparation des zéolithes 1 BP/Zn₃ZSM –5 et 1 BP/ Cd₃ZSM –5 a été réalisée dans les conditions habituelles. L'excitation de ces échantillons conduit à une forte coloration verte pour les deux systèmes. La couleur verte est caractéristique de la formation de BP⁺. Les figures 39 et 40 représentent l'évolution temporelle des spectres d'absorption électronique UV-visible réalisés après excitation laser (248 nm, 30 mJ.cm⁻²) du biphényle adsorbé dans les zéolithes Zn₃ZSM –5 (figure 39) et Cd₃ZSM –5 (figure 40).

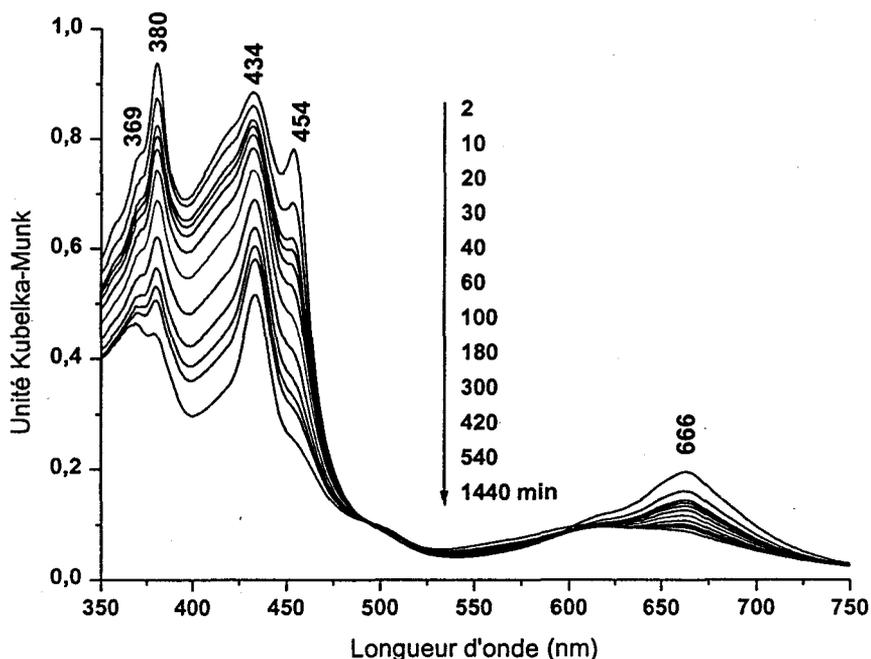


Figure 39 : Evolution temporelle du spectre d'absorption électronique après excitation laser (248 nm, 30 mJ.cm⁻²) du biphényle adsorbé dans la zéolithe Zn₃ZSM – 5 (1 BP/UC) sur l'échelle de temps 2 - 1440 min

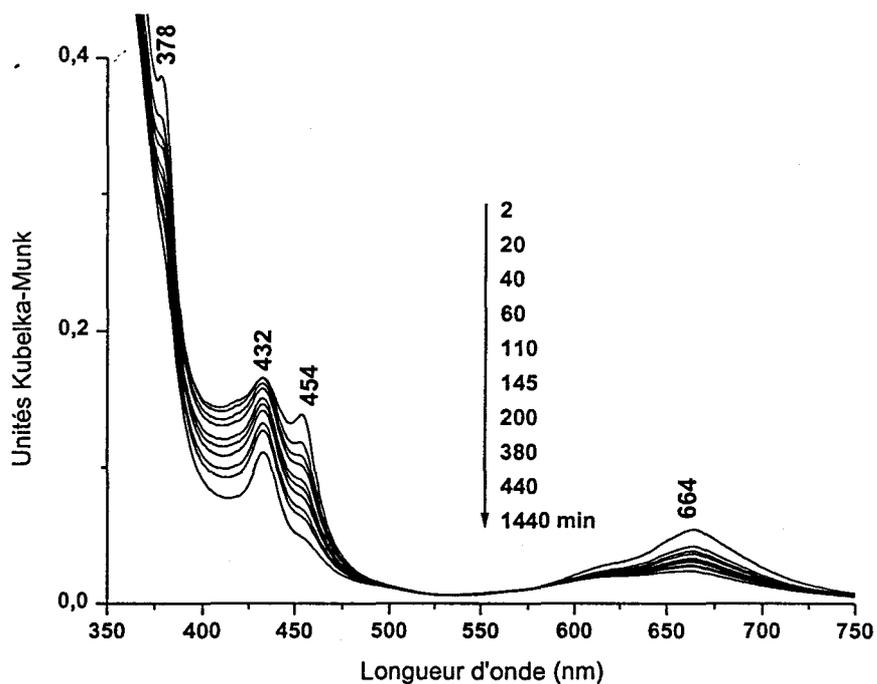


Figure 40 : Evolution temporelle du spectre d'absorption électronique après excitation laser (248 nm , 30 mJ.cm^{-2}) du biphényle adsorbé dans la zéolithe $\text{Cd}_3\text{ZSM} - 5$ (1 BP/UC) sur l'échelle de temps 2 - 1440 min

Pour les deux échantillons, les bandes d'absorption caractéristiques du BP^{++} ($\lambda_{\text{max}} \sim 380$ et 666 nm) sont présentes. Le déclin de BP^{++} à 666 nm est paramétré de manière satisfaisante à l'aide du modèle d'Albery. Les durées de vie ($\tau = 1/k$) de BP^{++} dans ces deux types de zéolithes sont très proches et estimées à environ 125 min . Toutefois, l'analyse multivariable indique que dans les deux cas BP^{++} disparaît à la même vitesse qu'une bande relativement fine centrée sur 454 nm . Ceci indique vraisemblablement une recombinaison $\text{BP}^{++} + e^-_{\text{piégé}} \rightarrow \text{BP}$. L'analyse multivariable indique aussi une contribution entre 400 et 450 nm qui décroît selon une cinétique propre pour les deux échantillons au profit d'une contribution ($\lambda_{\text{max}} = 432$ et 600 nm) qui perdure plus d'une semaine et est attribuable à une paire électron-trou particulièrement stable. Il n'est pas raisonnable compte tenu des résultats présentés et des connaissances bibliographiques [26, 31] de faire une distinction entre les formes réduites de Zn^{2+} et Cd^{2+} et l'électron piégé. Toutefois, l'espèce absorbante finale après excitation apparaît unique pour les deux composés, 1 BP/ $\text{Zn}_3\text{ZSM} - 5$ et 1 BP/ $\text{Cd}_3\text{ZSM} - 5$ et est attribuable à une paire électron-trou rémanente.

Les spectres RPE enregistrés après excitation des échantillons 1 BP/ $\text{Zn}_3\text{ZSM} - 5$ et 1 BP/ $\text{Cd}_3\text{ZSM} - 5$ sont représentés sur les figures 41 et 42.

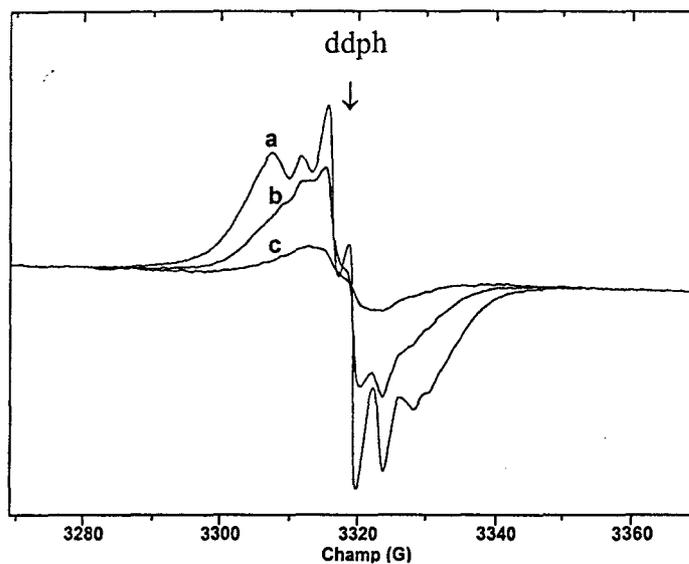


Figure 41 : Spectres RPE à 77 K du biphényle adsorbé dans Zn_3ZSM-5 enregistrés 2 s (a), 24 h (b) et 1 semaine (c) après excitation laser (248 nm , 30 mJ.cm^{-2})

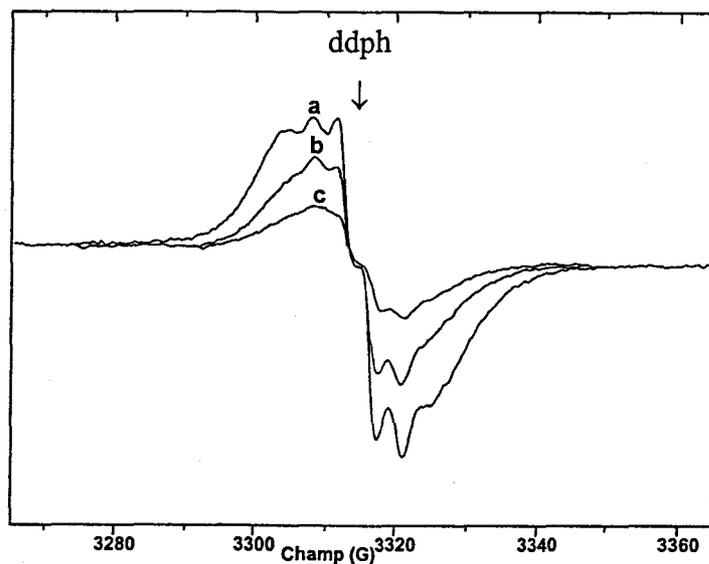


Figure 42 : Spectres RPE à 77 K du biphényle adsorbé Cd_3ZSM-5 enregistrés 2 s (a), 1 h (b) et 24 h (c) après excitation laser (248 nm , 30 mJ.cm^{-2})

Deux secondes après l'excitation laser, le signal RPE présente un signal composé de raies fines espacées de 3,2 G. Ce signal est caractéristique de BP^{+} . Après plusieurs jours à température ambiante, un signal large subsiste. Ce signal est analogue pour toutes les zéolites étudiées dans ce chapitre. Il correspond à une paire électron-trou qui se recombine très lentement (environ 10 jours pour 1 BP/ Zn_3ZSM-5 et 6 jours pour 1 BP/ Cd_3ZSM-5).

L'introduction, dans la zéolithe ZSM – 5, de cations Tl^+ , Zn^{2+} et Cd^{2+} susceptibles de capturer les électrons photoéjectés perturbe effectivement les processus de transfert d'électrons entre les espèces transitoires et la zéolithe. Globalement, la stabilité de $BP^{+\bullet}$ est renforcée, elle peut atteindre plus de deux heures à température ambiante. Néanmoins, l'effet le plus spectaculaire est la persistance d'une paire électron-trou pendant plusieurs jours.

Après photoionisation, $BP \xrightarrow{h\nu} BP^{+\bullet} + e^-$, l'électron est piégé :

- soit par la zéolithe selon $Z + e^- \rightarrow Z_1^{-\bullet}$
- soit par les cations M^{2+} selon $M^{2+} + e^- \rightarrow M^+$.

Le radical cation $BP^{+\bullet}$ capte un électron :

- soit de la zéolithe selon $BP^{+\bullet} + Z \rightarrow BP + Z^{+\bullet}$ ou $BP^{+\bullet} + Z_1^{-\bullet} \rightarrow BP + Z$
- soit de l'espèce M^+ selon $BP^{+\bullet} + M^+ \rightarrow M^{2+} + BP$

L'espèce M^+ peut aussi céder un électron à la zéolithe Z selon $Z + M^+ \rightarrow M^{2+} + Z_2^{-\bullet}$.

$Z_1^{-\bullet}$ et $Z_2^{-\bullet}$ correspondent à deux sites de capture différents pour l'électron.

C'est la paire $Z_2^{-\bullet} - Z^{+\bullet}$ qui apparaît posséder la plus grande persistance dans le temps. L'ajout d'un accepteur d'électrons de type cation métallique permet une stabilisation des espèces formées par excitation laser. L'introduction d'oxygène moléculaire n'apporte pas de modifications notables sur les comportements spectroscopiques. La réaction $e^- + O_2 \rightarrow O_2^-$ n'est pas observée dans les systèmes étudiés.

CONCLUSION

La conformation des molécules de biphényle adsorbées dans le volume poreux des zéolites MFI est peu perturbée par rapport à celle de la molécule libre quel que soit le taux d'adsorption. Des interactions zéolithe/molécule ont été néanmoins mises en évidence par absorption électronique UV-visible par réflexion diffuse. La simulation de l'adsorption à faible taux montre que les molécules sont localisées parallèlement au canal droit, au niveau de l'intersection des deux types de canaux. Dans le cas des MFI aluminées, un des cycles benzéniques est en interaction avec un cation extra réseau. Les simulations de dynamique moléculaire font état d'une diffusion très lente des molécules au sein du réseau.

Les propriétés photophysique et photochimique du biphényle adsorbé dans les zéolites MFI dépendent de la composition du réseau zéolithique (rapport Si/Al), de la présence et de la

nature des cations extra réseau. Le comportement photoinduit du biphényle adsorbé dans les zéolithes MFI présente une forte analogie avec la photoréactivité de la molécule en solution. La photoréactivité du biphényle dans la silicalite-1 aboutit à la formation majoritaire du premier état triplet. Dans des milieux plus polaires comme les zéolithes MFI aluminées, les phénomènes de photoionisation deviennent prépondérants. L'électron photoéjecté lors de la formation du radical cation $BP^{+\bullet}$ se trouve piégé au sein du réseau zéolithique et possède une signature spectrale caractéristique mise en évidence pour les faibles rapports Si/Al. L'étude cinétique a montré que l'électron et le radical cation évoluent indépendamment et ne se recombinent pas directement. Le réseau zéolithique et parfois les cations extra réseau (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Tl^{+}) sont susceptibles de participer aux réactions de recombinaison. La zéolithe joue alors simultanément un rôle de donneur et d'accepteur d'électrons. De plus, dans les zéolithes de faibles rapports Si/Al, une paire électron-trou particulièrement stable a pu être mise en évidence.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

- [1] J. Li, O. Talu, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1993, 89(11), 1683
- [2] B. F. Mentzen, M. Sacerdote-Peronnet, J. Bérar, F. Lefebvre, *Zeolites*, 1993, 13, 485
- [3] G. Varsanyi : « Assignments for vibrational spectra of benzene derivatives », Land., I., Ed. Adam Hilger, London, 1974, Vol.1
- [4] G. Zerbi, S. Sandroni, *Spectrochim. Acta*, 1968, 24A, 483
- [5] A. Bree, C. Y. Pang, L. Rabeneck, *Spectrochim. Acta*, 1971, 27A, 1293
- [6] C. Kato, H. Hamaguchi, M. Tasumi, *Chem. Phys. Lett.*, 1985, 120, 183
- [7] V. Ramamurthy, D. R. Sanderson, D. F. Eaton, *Photochem. Photobiol.*, 1992, 56, 3, 297
- [8] M. L. Unland, J. J. Freeman, *J. Phys. Chem.*, 1978, 82, 9, 1036
- [9] G. Buntinx, O. Poizat, *J. Phys. Chem.*, 1989, 91, 4, 2153
- [10] G. Buntinx, A. Benbouazza, O. Poizat, V. Guichard, *Chem. Phys. Lett.*, 1988, 153, 279
- [11] Y. Sasaki, H. Hamaguchi, *Spectrochim. Acta*, 1994, 8A, 1475
- [12] F. Negri, M. Z. Zgierski, *J. Chem. Phys.*, 1992, 97, 10, 7124
- [13] K. Furuya, H. Torii, Y. Furukawa, M. Tasumi, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1998, 424, 225
- [14] D. Pines, D. Huppert, D. Avnir, *J. Chem. Phys.*, 1988, 89, 2, 1177
- [15] W. J. Albery, P. N. Bartlett, C. P. Wilde, J. R. Darwent, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 1854
- [16] J. K. Thomas, *Chem. Rev.*, 1993, 93, 301, et références citées
- [17] G. Kelly, C. J. Willsher, F. Wilkinson, J. C. Netto-Ferreira, A. Olea, D. Weir, L. J. Johnson, J. C. Scaiano, *Can. J. Chem.*, 1990, 68, 812
- [18] S. Pankasem, J. K. Thomas, *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 6990
- [19] M. Alvaro, H. Garcia, S. Garcia, F. Marquez, J. C. Scaiano, *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 3043
- [20] R. J. Bieringer, C. G. Montgomery, *Phys. Rev. B*, 1970, 2, 4988
- [21] K. K. Iu, X. Liu, J. K. Thomas, *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 8165
- [22] X. Liu, Y. Mao, S. A. Ruetten, J. K. Thomas, *Solar Energy materials and solar cells*, 1995, 38, 199
- [23] L. F. Vieira Ferreira, J. C. Netto Ferreira, S. M. B. Costa, *Spectrochimica Acta*, 1995, A51, 1385
- [24] R. Erickson, A. Lund, M. Lindgren, *Chem. Phys.*, 1995, 193, 89

- [25] P. O. Kinell, A. Lund, A. Shimizu, *J. Phys. Chem.*, 1969, 73, 1, 4175
- [26] X. Liu, K. K. Iu, J. K. Thomas, *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 13720
- [27] K. B. Yoon, *Chem. Rev.*, 1993, 93, 321 et références citées
- [28] V. Ramamurthy, J. V. Caspar, D. R. Corbin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 594
- [29] V. Ramamurthy, *Chimia*, 1992, 9, 359
- [30] D. W. Werst, E. E. Tartakovsky, E. A. Picos, A. D. Trifunac, *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 10249
- [31] X. Liu, G. Zhang, J. K. Thomas, *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 10024

CHAPITRE VI

BIPHENYLE ADSORBE DANS LES FAUJASITES DE TYPE Y

1. CARACTERISATION DE L'ETAT FONDAMENTAL

1.1. SIMULATIONS DE MONTE CARLO ET MINIMALISATION D'ENERGIE

1.1.1 FAU, (SiO₂)₁₉₂

A faible taux d'adsorption (1 BP/UC), le biphényle adsorbé dans le volume poreux de la faujasite silicique se caractérise par l'absence de sites d'adsorption préférentiels. Ce comportement analogue à celui du benzène adsorbé dans cette zéolithe, met en évidence un potentiel d'interaction relativement homogène dans l'ensemble du volume poreux accessible à la molécule. Ce résultat est illustré sur la figure 1 qui représente la répartition spatiale des centres de masse au voisinage du minimum d'énergie d'interaction biphényle-zéolithe, $E_{BP/Z} = (-21 \pm 1) \text{ kcal.mol}^{-1}$.

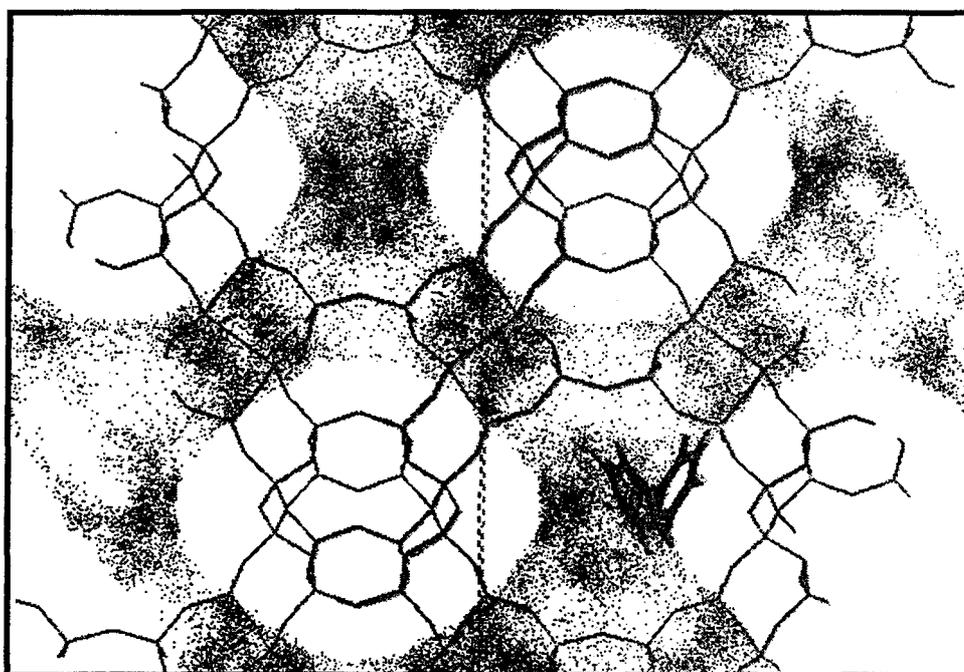


Figure 1 : Distribution des centres de masse du biphényle adsorbée à faible taux d'adsorption (1BP/UC), domaine $[-22 ; -20] \text{ kcal.mol}^{-1}$

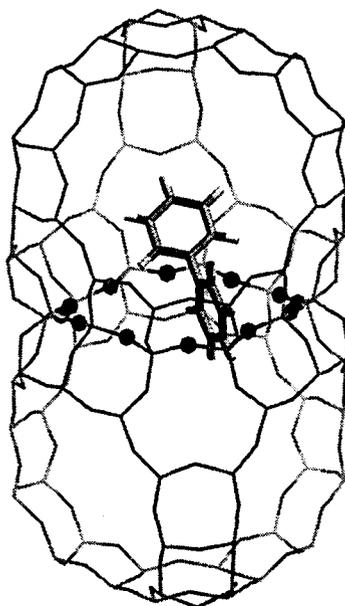


Figure 2 : Localisation et conformation du biphényle dans FAU (1 BP/UC)

La relaxation sans contrainte de la molécule dans le réseau aboutit à une conformation décalée pour la molécule de biphényle (un angle dièdre $\theta \sim 50^\circ$). Dans sa position de plus grande stabilité, la molécule de biphényle est localisée dans la supercage avec un des ses cycles benzéniques s'engageant dans la fenêtre de communication (figure 2). La plus courte distance $C_{\text{liaison centrale}} - O_{\text{fenêtre}}$ est estimée à $(3,1 \pm 0,2) \text{ \AA}$.

La saturation du volume poreux aboutit à une stabilisation du système de 11 kcal.mol^{-1} . En effet, l'énergie d'interaction passe de $E_{\text{BP/Z}} = (-21 \pm 1) \text{ kcal.mol}^{-1}$ à faible taux (1 BP/UC) à $E_{\text{BP/Z}} + E_{\text{BP/BP}} = (-32 \pm 2) \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour la molécule adsorbée à saturation dans la zéolithe FAU ($E_{\text{BP/BP}}$, énergie d'interaction intermoléculaire). Cette stabilisation est le résultat des interactions intermoléculaires dues à la grande proximité des molécules confinées dans le réseau poreux. En effet, 16 molécules sont dénombrées par maille unitaire. L'élargissement de l'histogramme des énergies d'interaction met en évidence un site d'adsorption supplémentaire localisé à l'intérieur des supercages.

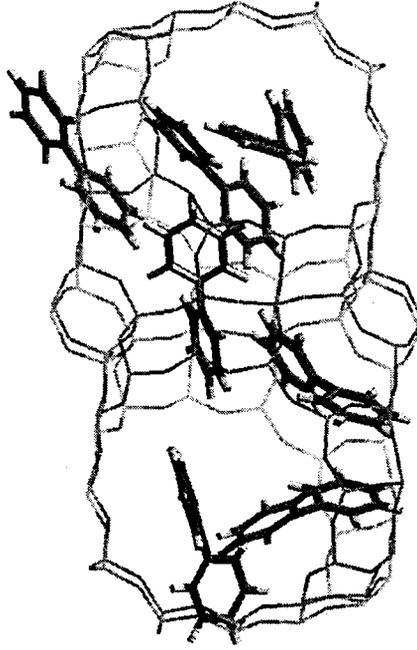


Figure 3 : Adsorption à saturation du biphényle dans FAU

1.1.2. $M_{56}FAU$, $M_n(SiO_2)_{192-n}(AlO_2)_n$, ($M = Na^+, K^+, Cs^+$, $n = 56, 48$)

a. Adsorption à faible taux (1 BP/ $Na_{56}FAU$)

Contrairement à la faujasite purement silicique, la simulation de l'adsorption du biphényle à faible taux d'adsorption (1 BP/UC) dans la zéolithe aluminée $Na_{56}FAU$ met en évidence des puits de potentiel très localisés au voisinage des cations de type II. Après minimalisation de l'énergie, la structure la plus probable est donnée par la figure 4.

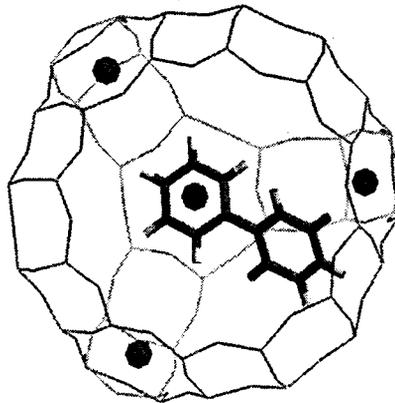


Figure 4 : Localisation et conformation du biphényle dans $Na_{56}FAU$ (1 BP/ UC)

Dans son site d'adsorption, la molécule de biphényle présente un de ses cycles benzéniques face au cation sodium de type II tandis que l'autre s'engage dans la fenêtre de communication. L'énergie d'interaction $E_{BP/Z}$ calculée est de (-25 ± 2) kcal.mol⁻¹ contre (-21 ± 1) kcal.mol⁻¹ dans la faujasite désaluminée. Elle rend compte d'un gain de stabilité par interaction des électrons π du cycle benzénique avec le cation de type II de 4 kcal.mol⁻¹. La plus courte distance entre le cycle benzénique et le cation de type II a été estimée à $(3,4 \pm 0,2)$ Å contre $(2,9 \pm 0,2)$ Å dans le cas du benzène. Après relaxation sans contrainte du biphényle adsorbé dans le réseau, la conformation de la molécule demeure décalée (angle dièdre $\theta \sim 50^\circ$).

b. Adsorption à faible taux (1 BP/K₅₆FAU)

La molécule de biphényle adsorbée à faible taux (1 BP/UC) dans la zéolithe K₅₆FAU présente après relaxation une conformation décalée (angle dièdre $\theta \sim 50^\circ$). Le biphényle est localisé dans la supercage. Comme pour la zéolithe Na₅₆FAU, la molécule présente un de ses cycles face à un cation potassium de type II tandis que l'autre s'engage dans la fenêtre de communication. La distance entre le cycle benzénique et le cation de type II est estimée à $(4,3 \pm 0,2)$ Å. L'énergie d'interaction $E_{BP/Z} = (-21 \pm 1)$ kcal.mol⁻¹ est proche de celle de la molécule adsorbée à faible taux (1 BP/UC) dans la zéolithe Na₅₆FAU.

c. Adsorption à faible taux (1 BP/Cs₄₈FAU)

La molécule de biphényle adsorbée à faible taux (1 BP/UC) dans la zéolithe Cs₄₈FAU adopte une conformation décalée (angle dièdre $\theta \sim 50^\circ$). Localisée dans la supercage, sa position est légèrement modifiée par rapport à sa position dans les zéolithes Na₅₆FAU et K₅₆FAU à cause de l'encombrement stérique des cations césium. Un des cycles benzéniques est en interaction avec deux cations césium de type II et l'autre s'engage dans la fenêtre de communication (figure 5).

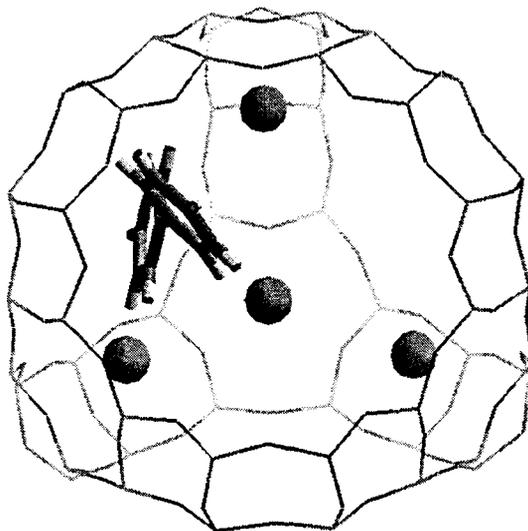


Figure 5 : Localisation et conformation du biphényle dans la zéolithe $Cs_{48}FAU$ (1 BP/ UC)

La plus courte distance entre le cycle benzénique et les deux ions césium qui lui font face est évaluée à $(3,9 \pm 0,2)$ Å pour l'un et $(4,3 \pm 0,2)$ Å pour l'autre. L'énergie d'interaction $E_{BP/Z} = (-26 \pm 1)$ kcal.mol⁻¹ confère à la molécule une stabilité plus grande de 5 kcal.mol⁻¹ que dans la zéolithe échangée au potassium.

d. Adsorption à fort taux de chargement (8 BP /Na₅₆FAU)

La modélisation de l'adsorption du biphényle a été conduite dans la zéolithe $Na_{56}FAU$ pour des taux de chargement proches de ceux utilisés expérimentalement. Une fois l'étape d'adsorption réalisée selon la méthode Monte Carlo, le système est optimisé par minimalisation de l'énergie totale suivie d'une procédure de recuit simulé (3 cycles) entre 0 et 1000 K afin d'éliminer l'éventualité d'un système figé dans un puits de potentiel local. La configuration finale du système est obtenue après une ultime étape de minimalisation de l'énergie totale. L'augmentation progressive du taux de chargement entraîne une stabilisation du système. Cette stabilisation est due aux interactions entre les molécules de biphényle se trouvant à proximité. Aussi, la répartition au sein de la maille n'est pas homogène. L'adsorption de 8 molécules de biphényle par maille unitaire n'entraîne pas l'occupation de chaque supercage par une seule molécule de biphényle. Cette configuration est beaucoup moins favorable énergétiquement que celle représentée sur la figure 6.

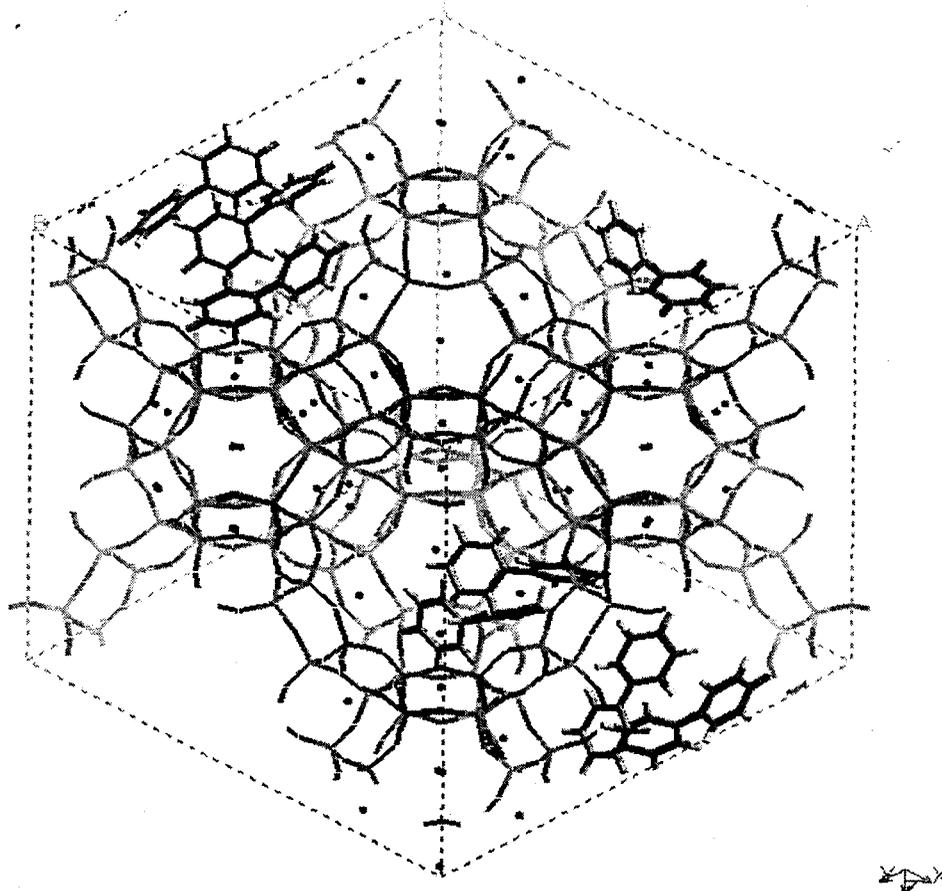


Figure 6 : Représentation des 8 molécules de biphényle adsorbées dans la maille Na₅₆FAU

Les interactions intermoléculaires favorisent le regroupement et les molécules sont susceptibles d'occuper les deux types de sites décrits dans le cas de l'adsorption à saturation du volume poreux (§e). La répartition des molécules de biphényle au sein du réseau zéolithique est donc hétérogène. Des supercages contiennent 2 molécules de biphényle, d'autres une seule et d'autres aucune.

e. Adsorption à saturation (24 BP/UC)

La saturation du volume poreux de la zéolithe Na₅₆FAU est réalisée pour un taux de chargement de 24 molécules par maille unitaire soit un taux supérieur à celui de son homologue désaluminée malgré un espace poreux réduit par la présence des cations extra réseau. Comme dans la zéolithe purement silicique, les interactions intermoléculaires évaluées à 8,5 kcal.mol⁻¹ stabilisent le système. Les molécules ont tendance à s'associer par paires. L'étude de l'histogramme de l'énergie d'interaction ainsi que de celui de la densité de présence

des centres de masse mettent en évidence deux sites privilégiés d'adsorption : un site au voisinage des cations de type II dans lequel la position de la molécule est identique à celle décrite dans le cas de l'adsorption à faible taux (1 BP/UC), et un site dans la fenêtre de communication (figure 7).

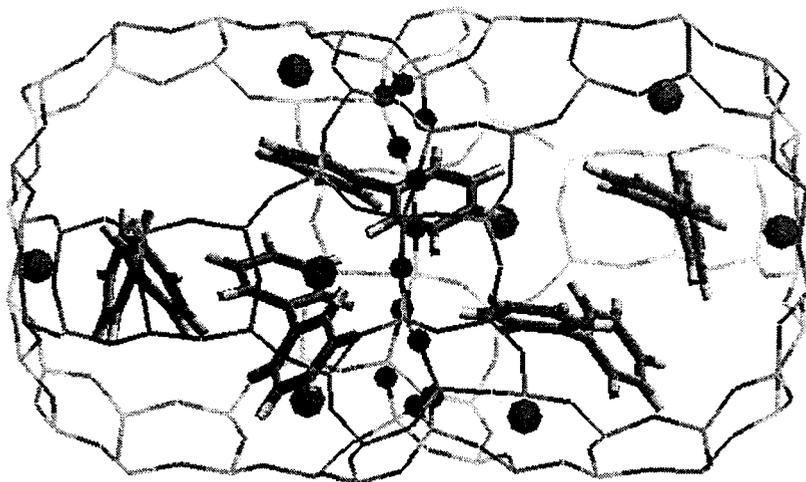


Figure 7 : Adsorption à saturation du biphényle dans $Na_{56}FAU$

1.1.3 Coadsorption biphényle - gaz dans $Na_{56}FAU$

Jusqu'à présent, les diverses simulations de Monte Carlo ont été envisagées dans le vide. Or, les échantillons sont préparés et stockés sous argon et parfois du dioxygène est introduit. Afin de mieux comprendre les effets possibles de ces gaz sur la position des sites d'adsorption, nous avons étudié leur coadsorption au sein de la faujasite $Na_{56}FAU$.

Les simulations de Monte Carlo ont été réalisées à la pression constante de 110 kPa et à la température de 300 K. Cette pression correspond à la pression du gaz introduit dans la cellule contenant l'échantillon. Le système de départ est constitué d'une maille de faujasite $Na_{56}FAU$ contenant une ou plusieurs molécules de biphényle adsorbées. Ce système correspond à une configuration d'énergie minimum. Une fois l'adsorption du gaz réalisée, nous effectuons à nouveau une minimalisation de l'énergie totale du système afin de se rendre compte des éventuelles modifications de position des molécules de biphényle adsorbées en présence de gaz.

a. Coadsorption biphényle-argon

A la pression de 110 kPa et à la température de 300 K, quatre molécules d'argon seulement se coadsorbent avec une molécule de biphényle par maille de zéolithe Na₅₆FAU. L'énergie d'adsorption de l'argon est beaucoup moins grande que celle du biphényle. L'analyse de l'histogramme des énergies d'interaction et des densités de présence de la molécule d'argon met en évidence deux sites préférentiels d'adsorption localisés dans la cavité sodalite ($E_{Ar/Z}+E_{Ar/Ar} \# -4,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et dans la supercage ($E_{Ar/Z}+E_{Ar/Ar} \# -2 \text{ kcal.mol}^{-1}$) (figure 8).

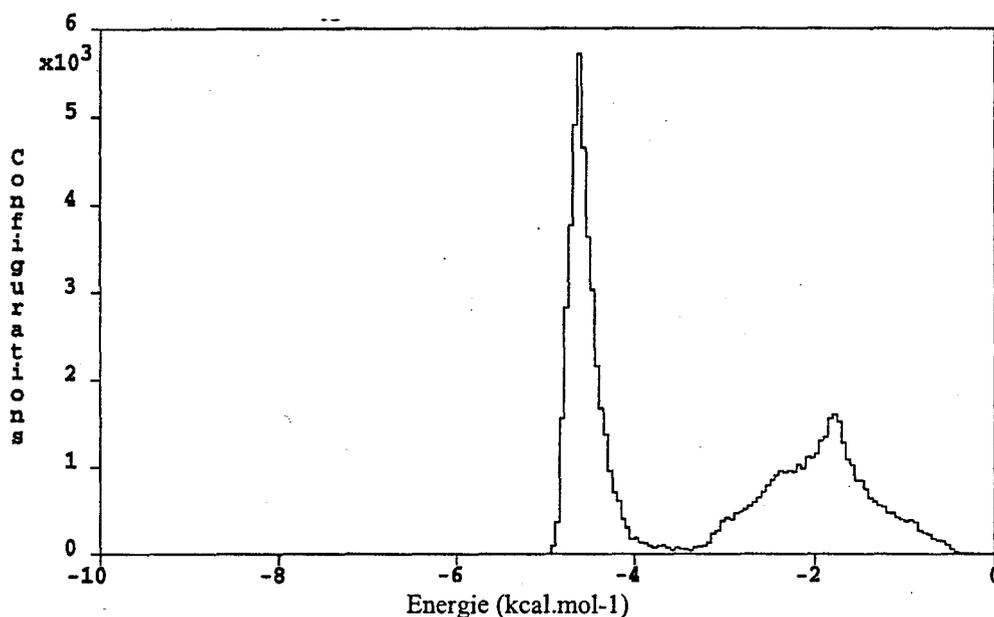


Figure 8 : Histogramme des énergies d'interaction pour l'adsorption à pression constante de l'argon dans Na₅₆FAU

Le site d'adsorption du biphényle n'est pas perturbé par la coadsorption de l'argon.

b. Coadsorption biphényle – oxygène moléculaire

Dans le cas de la coadsorption biphényle-oxygène moléculaire dans une maille de faujasite Na₅₆FAU contenant huit molécules de biphényle, l'énergie d'interaction calculée $E_{O_2/Z}+E_{O_2/O_2}$ est beaucoup moins grande que dans le cas de l'argon. En fin de simulation, le taux de chargement est inférieur à une molécule par unité cellulaire. Ce résultat indique que la zéolithe ne fixe que très peu la molécule d'oxygène. Cependant, la molécule d'oxygène

est susceptible d'occuper l'ensemble du volume poreux avec une probabilité plus grande pour les supercages (figure 9).

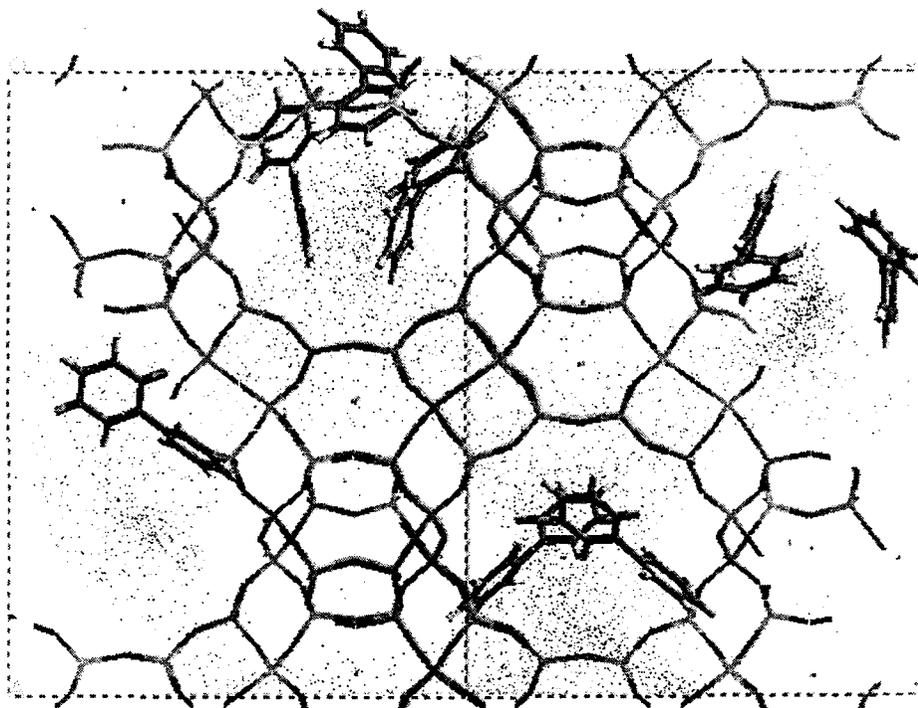


Figure 9 : Positions possibles du centre de masse de l'oxygène coadsorbé avec 8 molécules de biphényle dans $Na_{56}FAU$

La coadsorption biphényle-oxygène moléculaire à pression atmosphérique ne perturbe pas les sites d'adsorption des molécules de biphényle dans $Na_{56}FAU$.

1.2. DYNAMIQUE MOLECULAIRE

Le but de cette étude est d'évaluer la mobilité des molécules de biphényle dans le volume poreux en fonction du taux d'adsorption et de la nature des cations extra réseau.

1.2.1. FAU, $(SiO_2)_{192}$

Compte tenu du nombre important d'atomes et des longs temps de calcul, nous avons étudié la diffusion d'une molécule de biphényle dans le réseau fixe de la zéolithe FAU sur une durée d'une nanoseconde.

Le calcul du déplacement quadratique moyen (DQM) de la molécule dont le résultat est représenté sur la figure 10 constitue une bonne estimation de la diffusion du biphényle au sein du volume poreux. La courbe représentative du déplacement quadratique moyen est discontinue. La diffusion du biphényle n'est donc pas fluide et s'effectue par sauts.

Entre deux sauts, la molécule de biphényle effectue des mouvements de grande amplitude au voisinage du site d'adsorption sans déplacement significatif de son centre de masse.

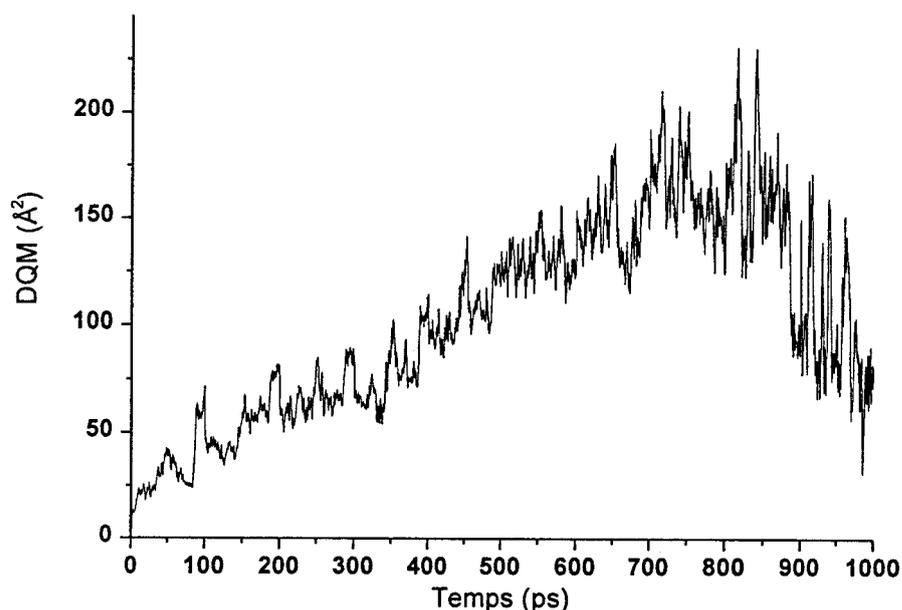


Figure 10 : Déplacement quadratique moyen à 300K d'une molécule de biphényle dans la maille FAU

A 300 K, le coefficient de diffusion est estimé à $2.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à partir du déplacement quadratique moyen sur l'échelle de temps considérée. Cette valeur est comparable à celle obtenue dans le cas du benzène par des études de ^2H RMN à 298 K [1].

A 300 K, le biphényle est relativement mobile dans le réseau. Comme dans le cas du benzène [1], la molécule demeure à proximité des parois de la supercage ne mettant en évidence aucun site préférentiel d'adsorption. Trois changements de supercage ont été observés pendant la durée de la simulation. Ils sont repérés par des flèches sur la figure 11. Cette figure représente l'évolution de la distance instantanée entre un oxygène du réseau (O_2) et un carbone de la liaison intercycle (C_{BP}).

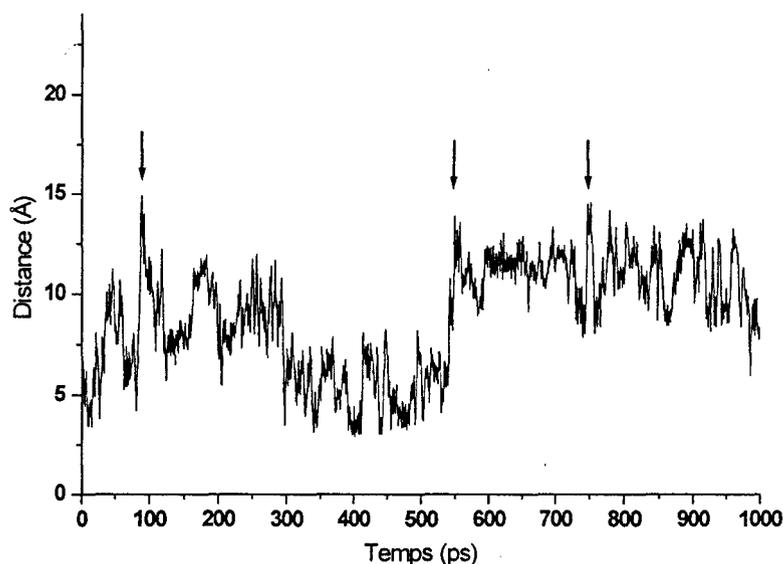


Figure 11 : Evolution temporelle de la distance instantanée O_z---C_{BP} pendant la durée de la simulation (1 BP/FAU)

De manière analogue au déplacement quadratique moyen, la courbe représentant l'évolution temporelle de la distance O_z---C_{BP} est bruyante et entrecoupée de sauts qui correspondent à des changements de supercage. La figure 12 donne une idée plus précise du déplacement de la molécule de biphényle dans le volume poreux.

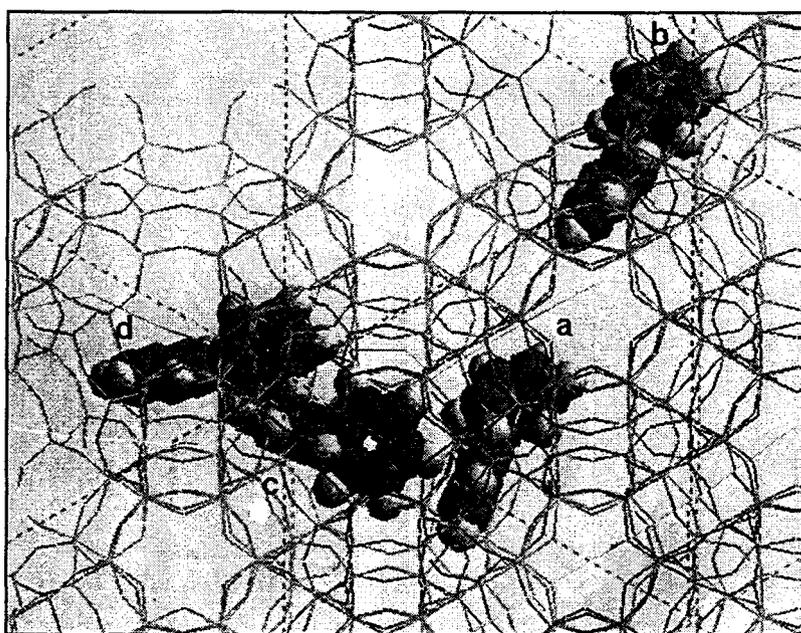


Figure 12 : Positions du biphényle dans la zéolithe FAU à $t = 0$ ps (a), 90 ps (b), 544 ps (c), 751 ps (d)

Cette figure rend compte de la possibilité de diffusion intercavité. Le temps de résidence intracavité est difficile à évaluer avec précision compte tenu de la durée encore trop courte de la simulation ne permettant pas une statistique suffisante. De plus, malgré trois changements

de supercage, la molécule étudiée n'a pas diffusé de manière très large dans le réseau car on la retrouve à proximité de son point de départ en fin de simulation.

1.2.2 $M_{56}FAU$, $M_n(SiO_2)_{192-n}(AlO_2)_n$, ($M = Na^+, K^+, Cs^+$, $n = 56, 48$)

a. Adsorption à faible taux (1 BP/UC)

La simulation de la dynamique d'une molécule de biphényle a été effectuée sur une durée d'une nanoseconde dans un réseau fixe avec des cations mobiles. La présence de la molécule de biphényle dans la maille $Na_{56}FAU$ ne perturbe pas le mouvement de l'ensemble des cations de la maille. De plus, comparé à celui de la molécule de biphényle, le déplacement quadratique moyen des cations est négligeable (figure 13a)

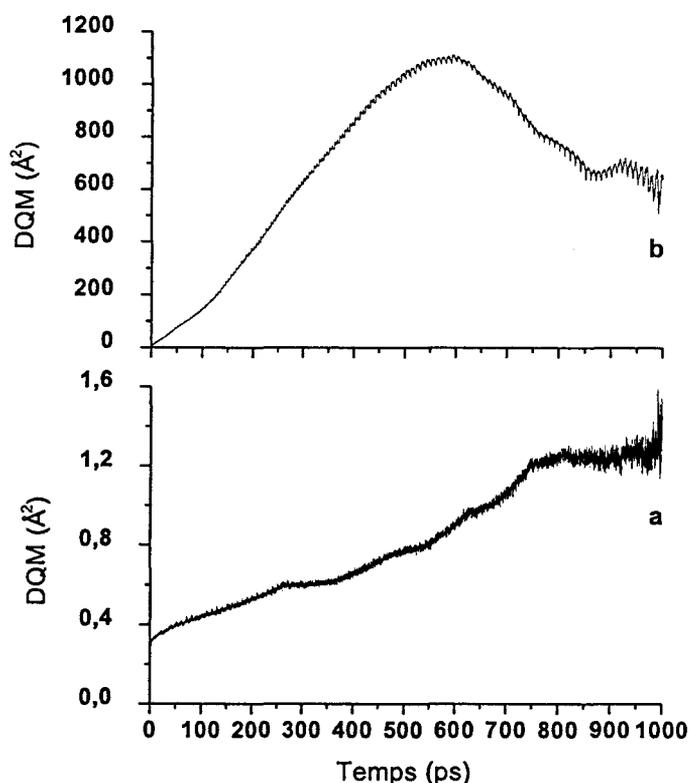


Figure 13 : Déplacement quadratique moyen à 300K des cations Na^+ (a), du biphényle (b) dans la maille $Na_{56}FAU$

Le déplacement quadratique moyen rend compte d'une large diffusion de la molécule au sein du réseau sur la période d'une nanoseconde (figure 13b). Le coefficient de diffusion est estimé à $10^{-9} m^2.s^{-1}$ soit cinq fois supérieur à celui du biphényle dans la faujasite désaluminée.

Or dans le cas du benzène, la situation est inversée [2]. Des études de diffraction des neutrons [2] ont montré que les sites cationiques et les sites de fenêtre sont des sites préférentiels d'adsorption du benzène dans la faujasite Na_{56}FAU . De plus, selon Auerbach [3], le saut d'un site de fenêtre vers un site cationique ($E_a = 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$) est énergiquement plus favorable que le saut d'un site cationique vers un site de fenêtre ($E_a = 41 \text{ kJ.mol}^{-1}$) ou vers un second site cationique ($E_a = 35 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Or dans le cas du biphényle, un cycle benzénique se trouve en interaction avec un cation de type II tandis que l'autre s'engage dans la fenêtre de communication. Le biphényle est donc plus facilement apte à changer de supercage que le benzène.

Pendant la durée de la simulation, six changements de supercage ont été répertoriés. Ils sont repérés par des flèches sur la figure 14 qui représente l'évolution de la distance instantanée entre un oxygène du réseau (O_2) et un carbone de la liaison intercycle (C_{BP}).

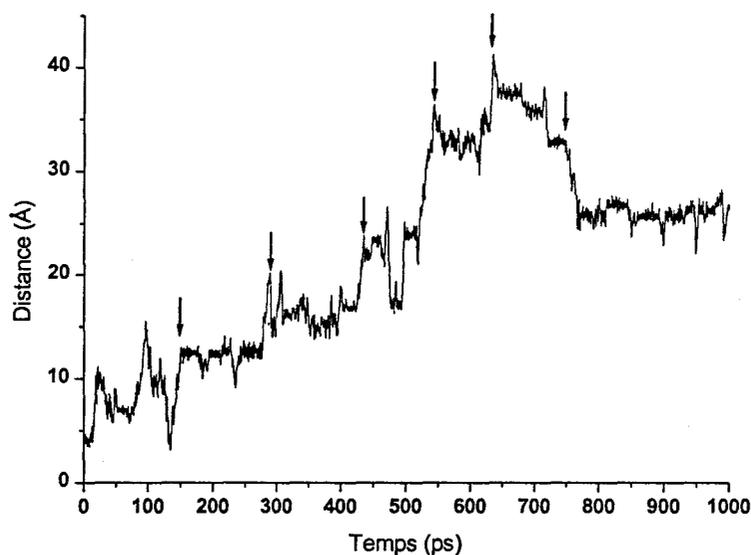


Figure 14 : Evolution temporelle de la distance instantanée $\text{O}_2\text{---C}_{BP}$ pendant la durée de la simulation (1 BP/ Na_{56}FAU)

Comme le montre la figure 14, la molécule diffuse largement dans l'ensemble du volume poreux. Cette diffusion est illustrée sur la figure 15.

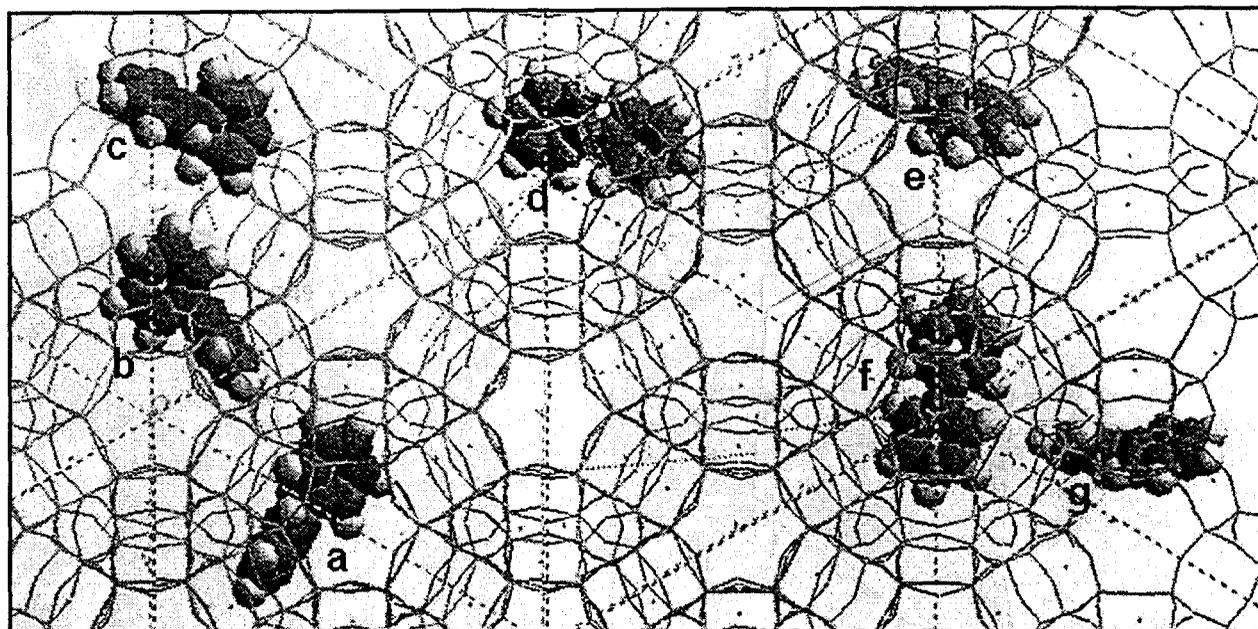


Figure 15 : Positions du biphényle dans $Na_{56}FAU$ à $t = 0$ ps (a), 145 ps (b), 286 ps (c), 444 ps (d), 544 ps (e), 613 ps (f), 721 ps (g)

L'augmentation de la taille du cation extra réseau réduit la mobilité de la molécule de biphényle dans le volume poreux. Sur la figure 16 sont représentés les déplacements quadratiques moyens de 1 molécule de biphényle adsorbée dans les faujasites M_nFAU ($M = Na^+, K^+, Cs^+, n = 56, 48$). Ils mettent en évidence une mobilité de plus en plus réduite pour la molécule dans le volume poreux du fait de la présence de cations extra réseau volumineux mais aussi d'une énergie d'interaction qui augmente avec la taille du cation.

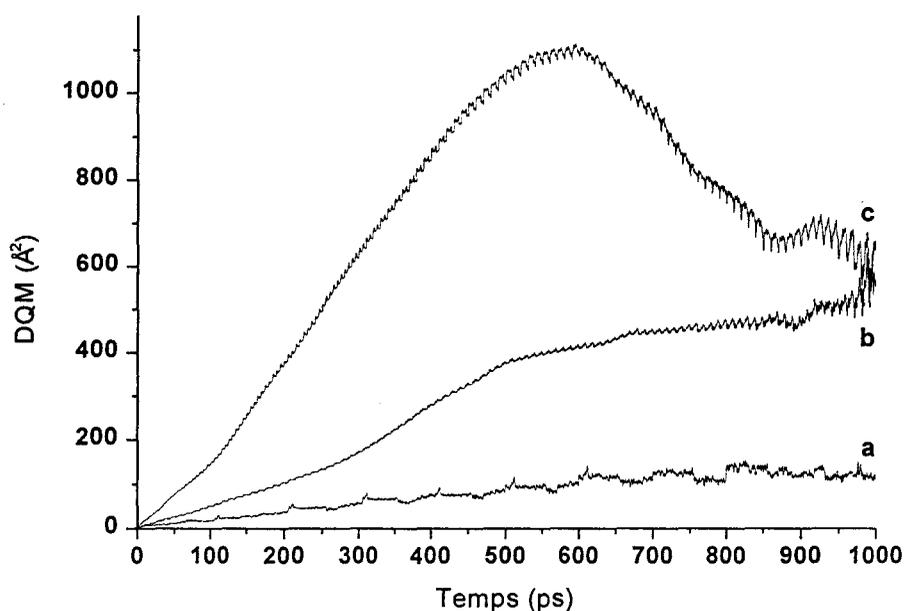


Figure 16 : Déplacement quadratique moyen du biphényle adsorbé dans $Cs_{48}FAU$ (a), $K_{56}FAU$ (b), $Na_{56}FAU$ (c), (1BP/ UC)

Les figures 17a et 17b illustrent la diffusion d'une molécule au sein du volume poreux des faujasites $M_n\text{FAU}$ ($M = \text{K}^+, \text{Cs}^+, n = 56, 48$).

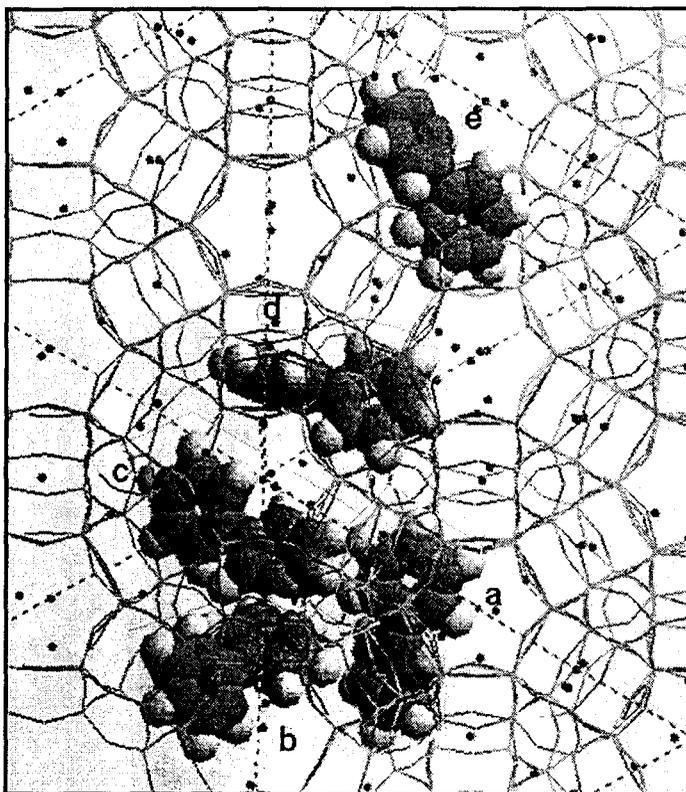


Figure 17a : Positions du biphényle dans la zéolithe K_{56}FAU à $t = 0$ ps (a), 141 ps (b), 587 ps (c), 720 ps (d), 1000 ps (e)

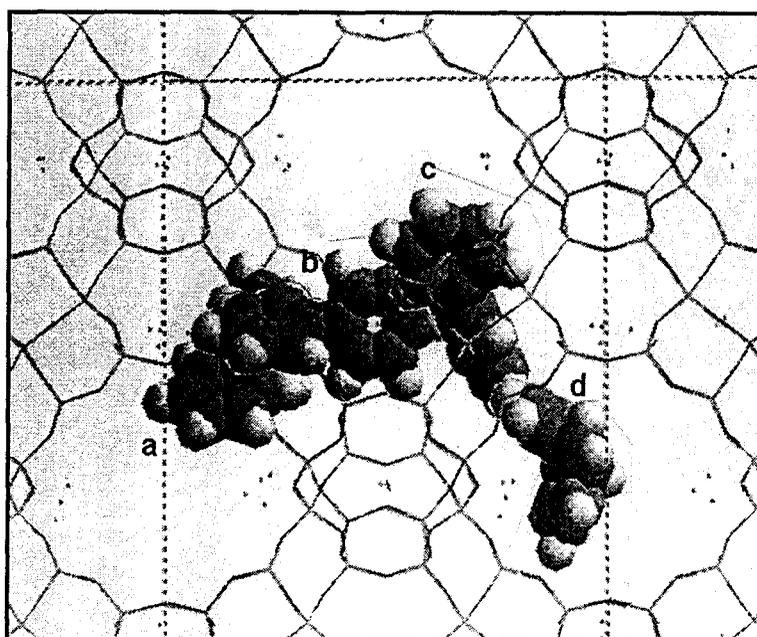


Figure 17b : Positions du biphényle dans la zéolithe Cs_{48}FAU à $t = 0$ ps, (a), 297 ps (b), 320 ps (c), 611 ps (d)

b. Adsorption à faible taux (2 BP/Na₅₆FAU)

Le nombre de molécules est un facteur important pour l'étude de la dynamique. Nous avons donc effectué des simulations de dynamique sur 500 ps pour différents taux de chargement dans la zéolithe Na₅₆FAU.

Nous avons voulu illustrer les différences de dynamique si, avant la simulation, les molécules se trouvent dans la même supercage (système 1) ou si elles sont dans deux supercages adjacents (système 2).

D'une manière générale, la diffusion est plus efficace si les molécules ne sont pas confinées dans une même supercage. Ce résultat est illustré sur la figure 18 qui représente le déplacement quadratique moyen de l'ensemble des molécules dans le système 1 (figure 18a) et dans le système 2 (figure 18b).

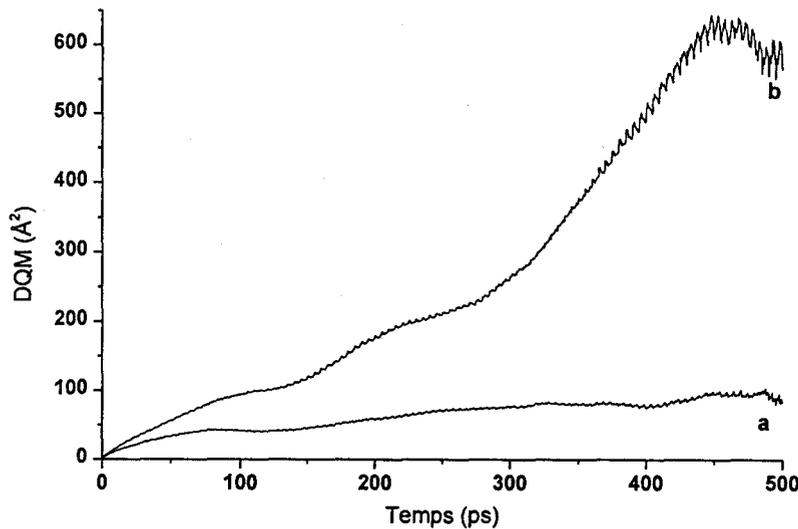


Figure 18 : Déplacement quadratique moyen à 300K des molécules dans le système 1 (a) et dans le système 2 (b), 2 BP/Na₅₆FAU

Les simulations de Monte Carlo ont montré que les interactions intermoléculaires étaient favorables à la stabilisation du système. Des molécules qui se trouvent dans la même supercage ont plus tendance à demeurer groupées en interaction les unes avec les autres. En effet, un déplacement quadratique moyen nettement moins important est observé dans le cas du système 1. Ce résultat est illustré par la figure 19 qui représente l'évolution au cours du temps de la distance entre les 2 molécules dans chaque système.

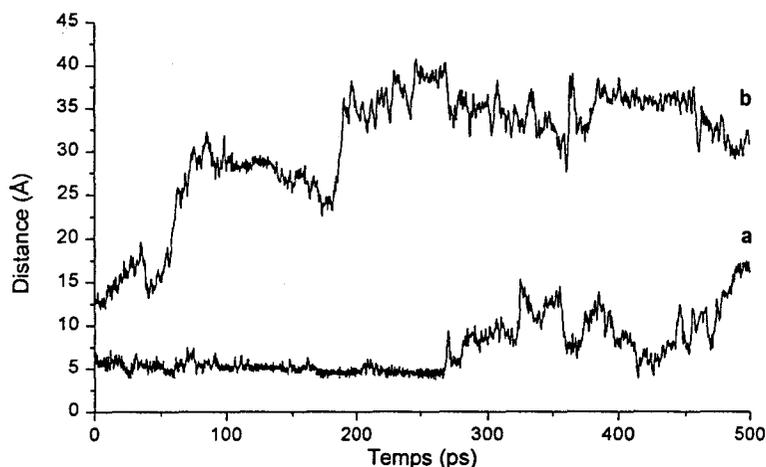


Figure 19 : Evolution temporelle de la distance instantanée entre les molécules de biphényle dans le système 1 (a) et dans le système 2 (b), 2 BP/Na₅₆FAU

Dans le cas du système 1, les molécules demeurent relativement proches et confinées dans une même supercage pendant plus de 250 ps. Pour le système 2, très rapidement les molécules s'éloignent et ne sont plus en interaction. Elles suivent alors des dynamiques individuelles.

c. Adsorption à fort taux (8 BP/Na₅₆FAU)

La simulation de l'adsorption de 8 molécules de biphényle dans la maille de faujasite Na₅₆FAU est effectuée par la méthode de Monte Carlo. L'énergie du système est minimalisée en laissant relaxer tous les paramètres avant et après la procédure de recuit simulé. La structure de départ utilisée pour la simulation de dynamique est dans une configuration d'énergie minimale (Chapitre VI, § 1.1.2. d., Figure 6).

L'introduction de 8 molécules de biphényle ne modifie pas de façon significative la position et la dynamique des cations extra réseau dans la maille de zéolithe Na₅₆FAU. Ce résultat est représenté sur la figure 20 par la fonction de distribution radiale des distances Na-Na et Na-O.

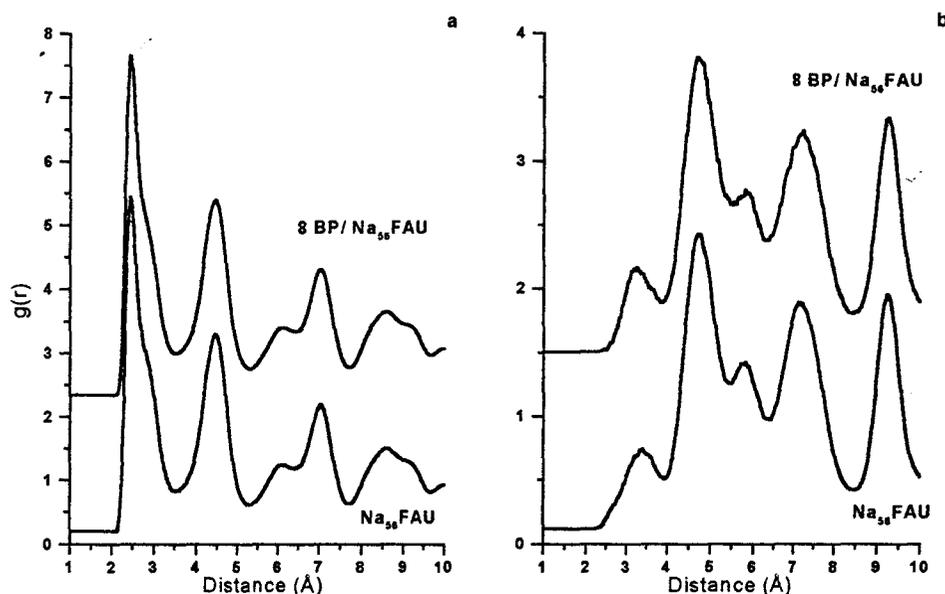


Figure 20 : Fonction de distribution radiale des distances Na-O (a) et Na-Na (b) dans la zéolithe Na_{56}FAU vide et contenant 8 molécules de biphényle par maille unitaire

La simulation de l'adsorption de 8 molécules de biphényle par maille unitaire rend compte d'un comportement hétérogène des molécules dans le volume poreux. La capacité de diffusion d'une molécule de biphényle dépend de son voisinage le plus proche. Une molécule isolée diffuse plus rapidement dans le réseau qu'une molécule se trouvant en interaction avec d'autres molécules. Ce phénomène est représenté sur la figure 21 qui rend compte du déplacement quadratique moyen de 2 molécules particulières du système.

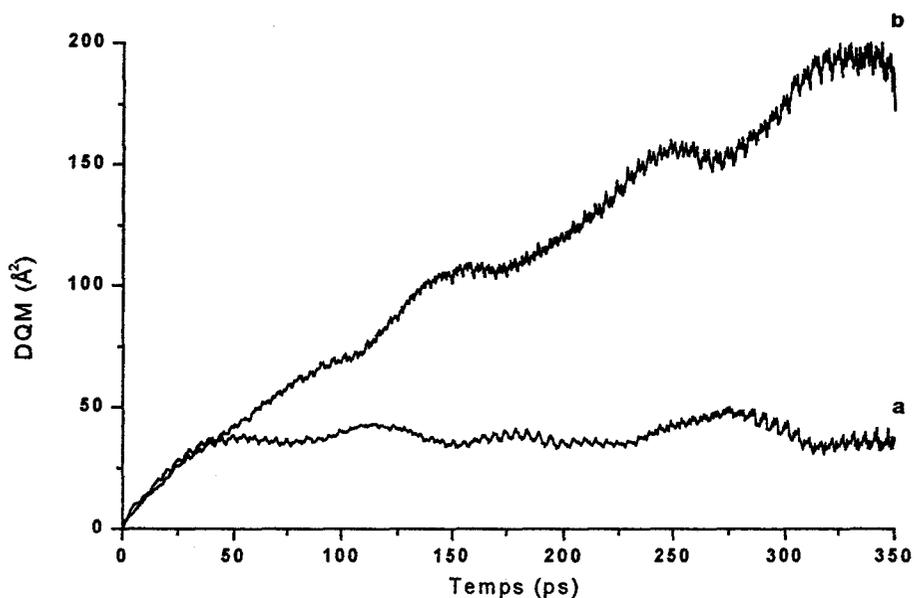


Figure 21 : Déplacement quadratique moyen d'une molécule cohabitant avec d'autres dans la même supercage (a) et d'une molécule isolée dans le réseau de la zéolithe Na_{56}FAU (b)

D'une manière générale, le coefficient de diffusion moyen ($2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) calculé pour l'ensemble des molécules contenues dans la maille est inférieur à celui obtenu dans le cas des faibles taux de chargement.

1.3. SPECTROMETRIE RAMAN

1.3.1. $M_n\text{FAU}$, $\text{Na}_n(\text{SiO}_2)_{192-n}(\text{AlO}_2)_n$, ($M = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$, $n = 0, 56$)

a. Adsorption à faible taux (2 BP/ Na_nFAU , $n = 0, 56$)

Nous avons évalué l'effet du rapport Si/Al dans les zéolithes faujasites de type Y. Pour cela, nous avons réalisé l'adsorption du biphényle dans les faujasites FAU et Na_{56}FAU pour de faibles taux de chargement, 2 BP/UC, afin de minimiser les interactions molécules/molécules. Les spectres FT-Raman réalisés dans ces zéolithes ont ensuite été comparés à ceux du biphényle à l'état microcristallin et en solution dans le cyclohexane. L'ensemble des spectres normalisés par rapport à la raie située à 1608 cm^{-1} est représenté sur la figure 22.

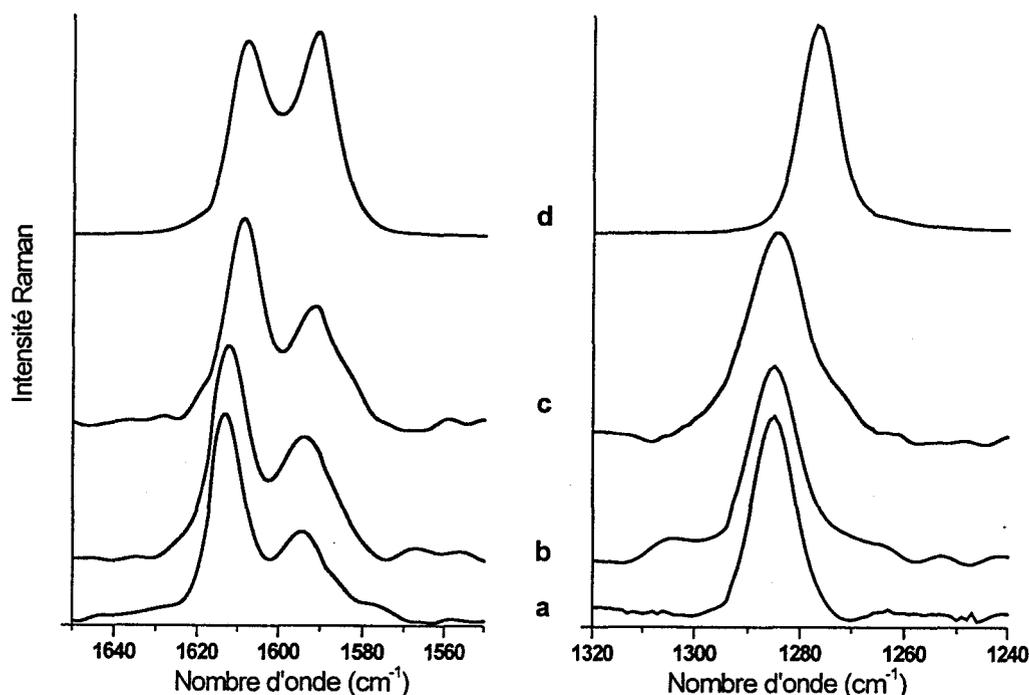


Figure 22 : Spectres FT-Raman du biphényle dans les régions spectrales $1650\text{-}1550 \text{ cm}^{-1}$ et $1320\text{-}1240 \text{ cm}^{-1}$. En solution dans le cyclohexane (a), adsorbé dans FAU (2 BP/UC) (b), Na_{56}FAU (2 BP/UC) (c), à l'état solide microcristallin (d)

Pour plus de clarté, seules les régions spectrales les plus représentatives ont été représentées sur la figure 22 :

- La zone 1650-1550 cm^{-1} représentative des vibrations de déformations dans le plan des cycles aromatiques (modes 8a-8b)
- La zone 1320-1240 cm^{-1} représentative de l'élongation de la liaison intercycle (mode 13)

Le tableau 1 regroupe les fréquences expérimentales ainsi que les attributions pour les modes de vibration des spectres Raman. Les modes normaux de la molécule sont identifiés selon la notation de Wilson utilisée pour le benzène et adaptée par Varsanyi aux cycles aromatiques monosubstitués [4].

Solide	Na ₅₆ FAU	FAU	Solution	attribution [5-6]
1608	1609	1612	1613	8a
1591	1592	1594	1594	8b
1511	1507	1508	1507	19a
1461	1459	1463	1457	19b
1277	1286	1285	1285	13
1206	1189	1186	1185	9a
1165/1148	1163	1159	1158	9b
1037	1031	1032	1032	18a
1001	1003	1004	1004	12
	976	966	968	
782				
740	742	742	742	1
611	612	614	613	6b

Tableau 1 : Fréquences (cm^{-1}) et attributions des raies Raman les plus intenses du biphényle

L'analyse des spectres FT-Raman de la figure 22 et du tableau 1 de fréquences montre que les caractéristiques vibrationnelles de la molécule de biphényle adsorbée dans les différentes zéolithes sont très peu modifiées par rapport à celles de la molécule en solution dans le cyclohexane. L'analogie entre les spectres du biphényle adsorbé et le spectre de la molécule

en solution permet de proposer une conformation décalée de symétrie D_2 pour la molécule adsorbée.

Dans les faujasites FAU et $Na_{56}FAU$, la présence des cations extra réseau responsables du champ électrostatique intracavité, n'entraîne pas de profondes modifications du spectre Raman. Les interactions réseau/molécule n'affectent ni la conformation du biphényle, ni ses propriétés vibrationnelles de manière significative.

b. Adsorption à faible taux (2 BP/ $M_{56}FAU$, $M = K^+, Cs^+$)

Les cations extra réseau et notamment ceux situés dans les supercages modifient de façon importante le champ électrostatique dans la supercage [7]. Nous avons réalisé l'adsorption du biphényle dans les zéolithes faujasites $M_{56}FAU$ ($M = K^+, Cs^+$) (2 BP/UC) obtenues par l'échange des cations Na^+ par des cations K^+ ou Cs^+ selon la procédure décrite dans la partie expérimentale (chapitre II). La normalisation des différents spectres Raman (figure 23) est effectuée sur la raie relative au mode 8a centrée aux environs de 1608 cm^{-1} .

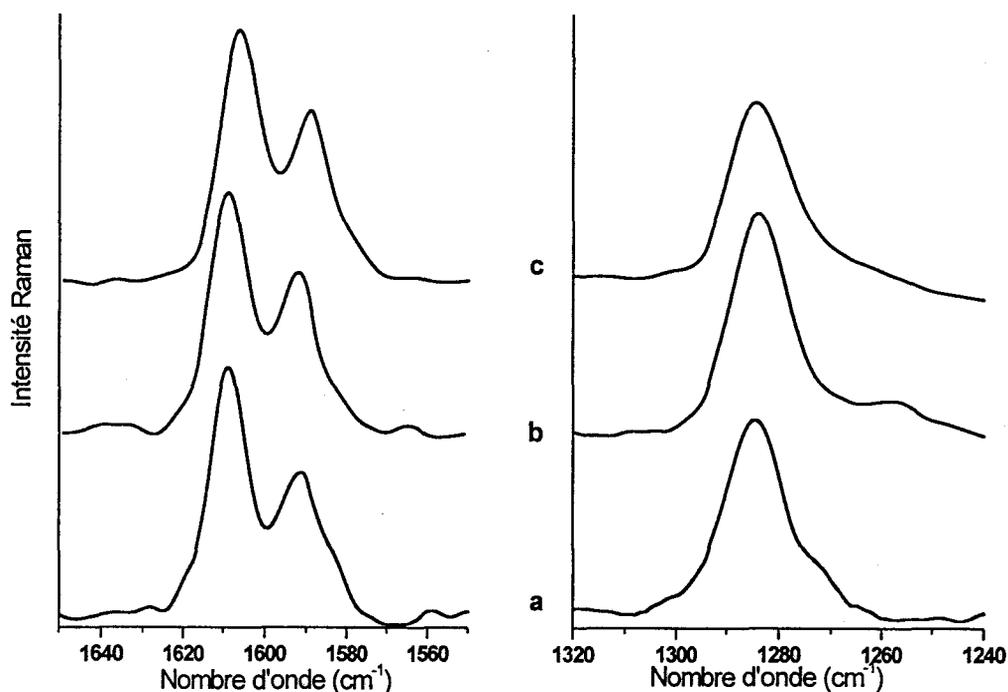


Figure 23 : Spectres FT-Raman dans les régions spectrales $1650-1550\text{ cm}^{-1}$ et $1320-1240\text{ cm}^{-1}$ du biphényle adsorbé dans $Na_{56}FAU$ (a), $K_{56}FAU$ (b), $Cs_{56}FAU$ (c) (2 BP/UC)

L'ensemble des fréquences des vibrations caractéristiques du biphényle est reporté dans le tableau 2. La nature du cation n'entraîne pas de modifications importantes du spectre Raman. Les interactions molécules/zéolithes demeurent faibles et n'affectent pas de manière significative les caractéristiques vibrationnelles de la molécule adsorbée.

Na ₅₆ FAU	K ₅₆ FAU	Cs ₅₆ FAU	attributions [5-6]
1609	1607	1607	8a
1592	1590	1589	8b
1507	1508	1507	19a
1459	1459	1458	19b
1286	1285	1285	13
1189	1188	1188	9a
1163	1164	1161	9b
1031	1030	1030	18a
1003	1002	1001	12
	979	980	
742	740	739	1
612	613	612	6b

Tableau 2 : Fréquences (cm⁻¹) et attributions des raies Raman les plus intenses du biphényle

1.3.2. Adsorption à différents taux (1-8 BP/Na₅₆FAU)

La figure 24 montre l'évolution des spectres FT-Raman du biphényle adsorbé dans la zéolithe Na₅₆FAU aux taux de 1, 2, 4, 8 BP/UC. Une évolution linéaire de l'intensité Raman avec le taux de chargement est observée. Apparemment, les interactions intermoléculaires ne modifient pas les caractéristiques vibrationnelles de la molécule de biphényle.

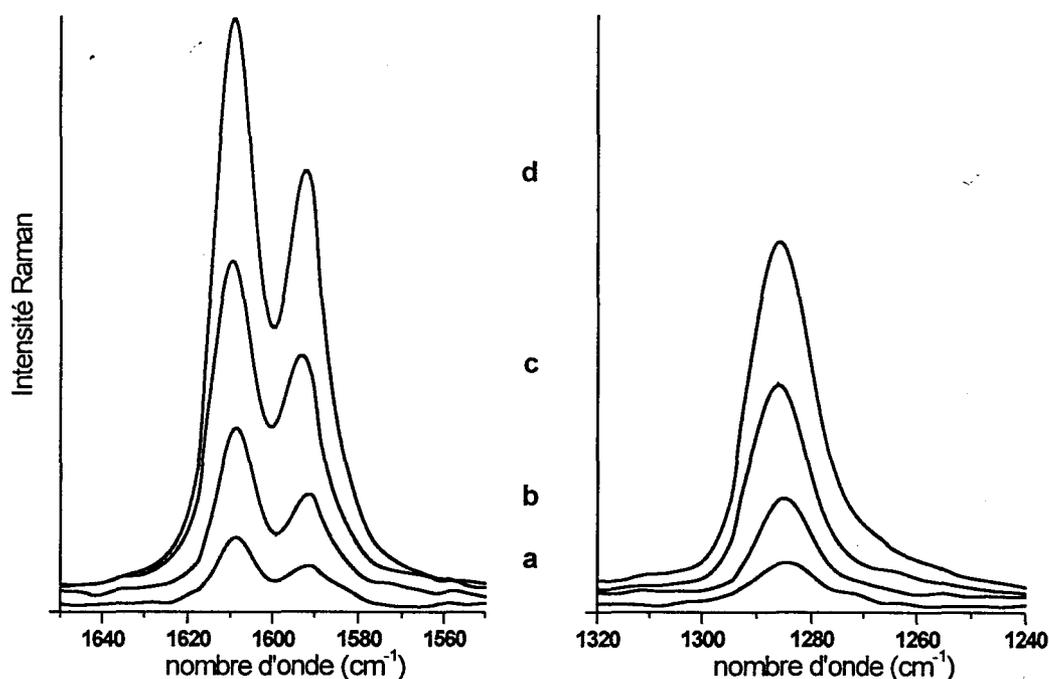


Figure 24 : Spectres FT-Raman dans les régions spectrales $1650\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ et $1320\text{-}1240\text{ cm}^{-1}$ du biphényle adsorbé dans Na_{56}FAU aux taux de 1 (a), 2 (b), 4 (c), 8 (d) BP/UC

1.4. ABSORPTION UV-VISIBLE PAR REFLEXION DIFFUSE

1.4.1. M_nFAU , $\text{Na}_n(\text{SiO}_2)_{192-n}(\text{AlO}_2)_n$, ($\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+$, $n = 0, 56$)

La figure 25 représente les spectres d'absorption électronique du biphényle adsorbé dans diverses faujasites au taux de 2 BP/UC. Les spectres sont comparés à ceux réalisés pour le biphényle à l'état microcristallin et en solution dans le cyclohexane. La réflectance R a été convertie en unités Kubelka-Munk

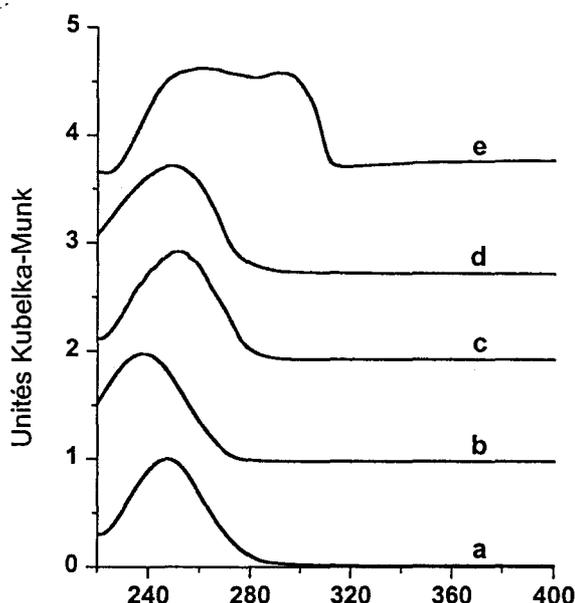


Figure 25 : Spectres d'absorption électronique du biphényle en solution dans le cyclohexane (a), adsorbé dans FAU (b), $Na_{56}FAU$ (c), $K_{56}FAU$ (d) (2 BP/UC), à l'état microcristallin (e)

Contrairement au spectre de diffusion Raman, le spectre d'absorption électronique est très sensible aux interactions environnement/molécule. Les spectres obtenus dans les différentes zéolithes présentent une certaine analogie avec celui de la molécule en solution dans le cyclohexane. La position du maximum d'absorption dépend fortement du rapport Si/Al et du cation extra réseau. Les différents maxima sont reportés dans le tableau 3.

solide	$K_{56}FAU$	$Na_{56}FAU$	FAU	solution
240-300 nm	249 nm	253 nm	238 nm	247 nm

Tableau 3 : Maxima d'absorption UV-visible

D'une manière générale, le biphényle adsorbé dans les différentes zéolithes étudiées présente une large bande d'absorption située en dessous de 300 nm. Compte tenu des contraintes expérimentales, nous disposons de deux longueurs d'onde d'excitation dans l'ultraviolet, l'une à 248 nm et l'autre à 351 nm. Une longueur d'onde de 248 nm sera donc utilisée pour exciter le biphényle adsorbé dans les différentes zéolithes.

1.4.2. Adsorption à différents taux (1-8 BP/Na₅₆FAU)

La figure 26 représente les spectres d'absorption électronique réalisés pour différents taux de chargement dans la faujasite Na₅₆FAU. Pour une meilleure visualisation du phénomène, nous avons reporté sur l'axe des ordonnées l'intensité en unités Kubelka-Munk par molécule de biphényle adsorbée.

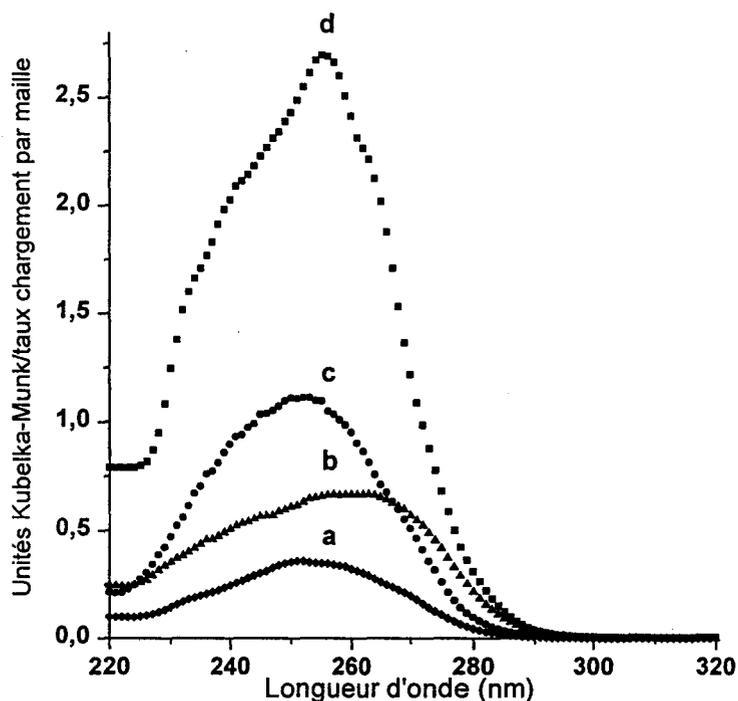


Figure 26 : Spectres d'absorption électronique du biphényle adsorbé dans Na₅₆FAU aux taux d'adsorption de 8 (a), 4 (b), 2 (c) et 1 (d) BP/UC

L'intensité de la bande d'absorption croît quand le nombre de molécules par maille diminue. De plus, une évolution des profils de bande ainsi qu'un décalage en longueur d'onde du maximum d'absorption sont observés quand le taux de chargement augmente. La modélisation montre que le biphényle ne s'adsorbe pas de manière homogène dans l'ensemble du volume poreux lorsque le taux de chargement croît. Les molécules se regroupent par paires et sont localisées soit dans les fenêtres de communication, soit au niveau des cations de type II. Il se peut donc que l'élargissement de la bande d'absorption à forts taux de chargement soit due à la superposition des bandes d'absorption du biphényle dans ces deux types de sites. La baisse d'intensité observée lorsque le taux de chargement augmente peut s'expliquer par des interactions intermoléculaires dans les états excités S_n, modifiant la valeur des coefficients d'absorption.

2. EXCITATION : CARACTERISATION DES ESPECES TRANSITOIRES

Les zéolithes faujasites présentent un volume poreux plus large où les molécules possèdent une mobilité plus grande que dans les zéolithes de type MFI. L'organisation des molécules de biphényle et la présence de cations compensateurs de charges au voisinage des molécules de biphényle ne sont pas sans conséquence sur les comportements photochimique et photophysique des espèces produites par excitation laser (248 nm). Outre la longueur d'onde fixée pour la totalité de l'étude à 248 nm, un paramètre important influençant la création des espèces est la densité photonique. Le comportement photochimique des espèces créées est ensuite gouverné par le rapport Si/Al, la nature des cations extra réseau et le taux de chargement représenté par le nombre moyen de molécules de biphényle par unité cellulaire (1-16 BP/UC). L'influence d'autres paramètres tels que la nature du gaz dans le volume poreux ou le taux d'hydratation a pu être étudiée dans certains cas particuliers.

2.1. FAU, $(\text{SiO}_2)_{192}$

2.1.1. Absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse

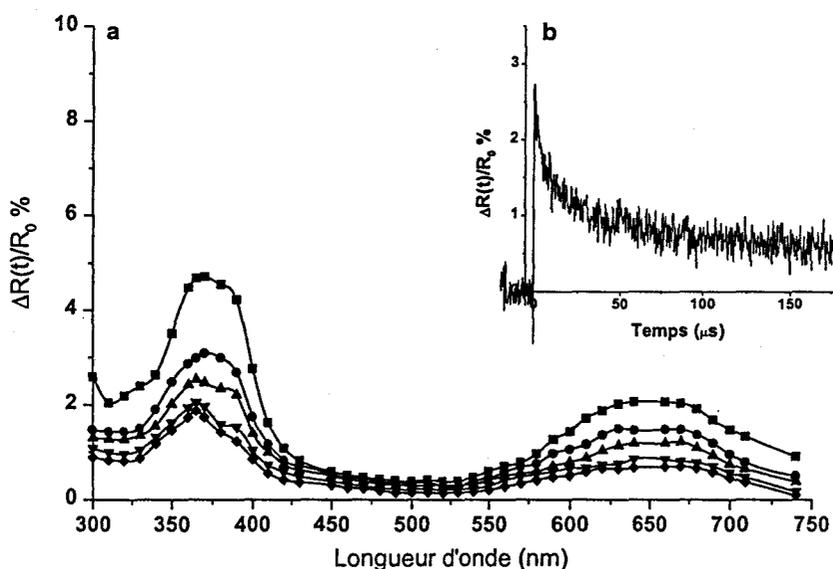


Figure 27 : Spectres d'absorption électronique transitoire du biphényle adsorbé dans FAU (2 BP/UC) 1,5 μs (■), 5 μs (●), 10 μs (▲), 30 μs (▼), 90 μs (◆) après excitation laser (248 nm, 4 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$) (a), cinétique $\Delta R(t)/R_0$ enregistrée à 660 nm (b)

Le spectre d'absorption électronique transitoire du biphényle adsorbé dans la faujasite FAU (2 BP/UC) est représenté sur la figure 27. L'encart représente le signal transitoire observé à 660 nm. Les spectres d'absorption sont construits à partir des cinétiques enregistrées à différentes longueurs d'onde (Chapitre II).

Les signaux d'absorption représentés sur la figure 27 sont de faible intensité (intensité d'absorption inférieure à 5% du maximum du signal). Le spectre d'absorption électronique transitoire caractérisé par une bande d'absorption dans l'ultraviolet centrée sur 370 nm et une bande dans le visible centrée sur 660 nm rend compte de la présence majoritaire du radical cation $BP^{+\bullet}$. La faible intensité des signaux d'absorption électronique transitoire et le mauvais rapport signal sur bruit ne permettent pas l'usage du logiciel SIMPLISMA pour extraire les spectres d'absorption caractéristiques de chaque espèce pure. Une contribution supplémentaire attribuée au radical anion $BP^{\bullet-}$ n'est pas à exclure même à ce faible taux d'adsorption (2 BP/UC). En outre, il n'est pas constaté de signature spectrale de l'électron piégé.

2.1.2. Spectroscopie Raman de résonance résolue dans le temps

Le spectre Raman de résonance du système permet de mieux caractériser la structure des espèces transitoires formées (figure 28). La diffusion Raman est excitée par la radiation $\lambda = 370$ nm qui coïncide avec la bande d'absorption électronique dans l'ultraviolet des espèces transitoires formées.

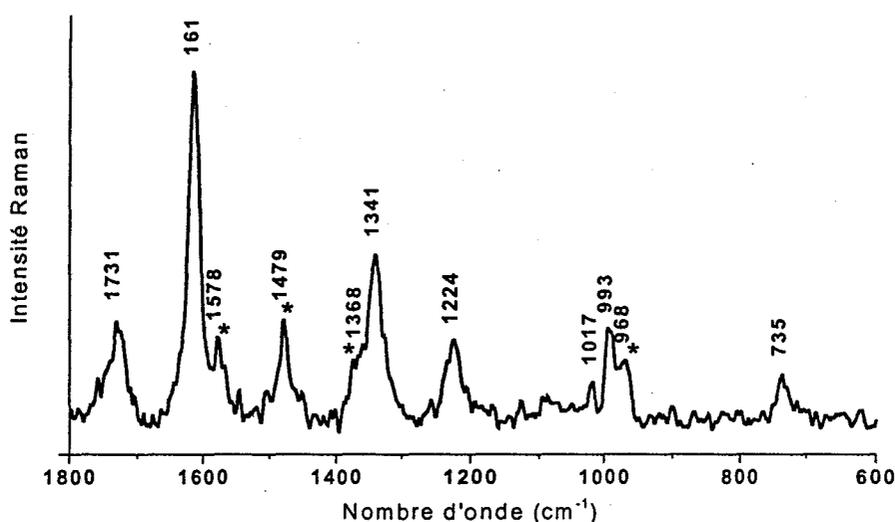


Figure 28 : Spectre Raman transitoire de $BP^{+\bullet}$ dans FAU (2 BP/UC), 50 ns après excitation laser. Pompe (248 nm, 13 mJ.cm^{-2}), sonde (370 nm, 21 mJ.cm^{-2}).

* Raies Raman de $BP(T_1)$

Comparé à celui obtenu dans la silicalite-1, il est très peu intense malgré une fluence de pompe trois fois supérieure. 50 ns après l'impulsion laser (248 nm, 13 mJ.cm⁻²) apparaissent très nettement les raies de BP⁺⁺. Par contre, le spectre Raman transitoire de BP (T₁) est beaucoup moins intense que dans la silicalite-1. L'analyse des fréquences de vibration ainsi que celles des intensités relatives des raies Raman pour chacune des espèces montre que les conformations de BP (T₁) et de BP⁺⁺ adsorbés dans la faujasite FAU sont analogues à celles observées en solution [8].

Une étude systématique de la fluence de pompe ne nous a pas semblé réaliste à la vue de la faiblesse des signaux observés.

Contrairement à ce qui est observé en absorption transitoire (figure 27), BP (T₁) est clairement mise en évidence par diffusion Raman de résonance à temps courts (50 ns). Sa durée de vie est probablement inférieure à 1 μs ce qui expliquerait qu'il ne soit pas observé par absorption transitoire.

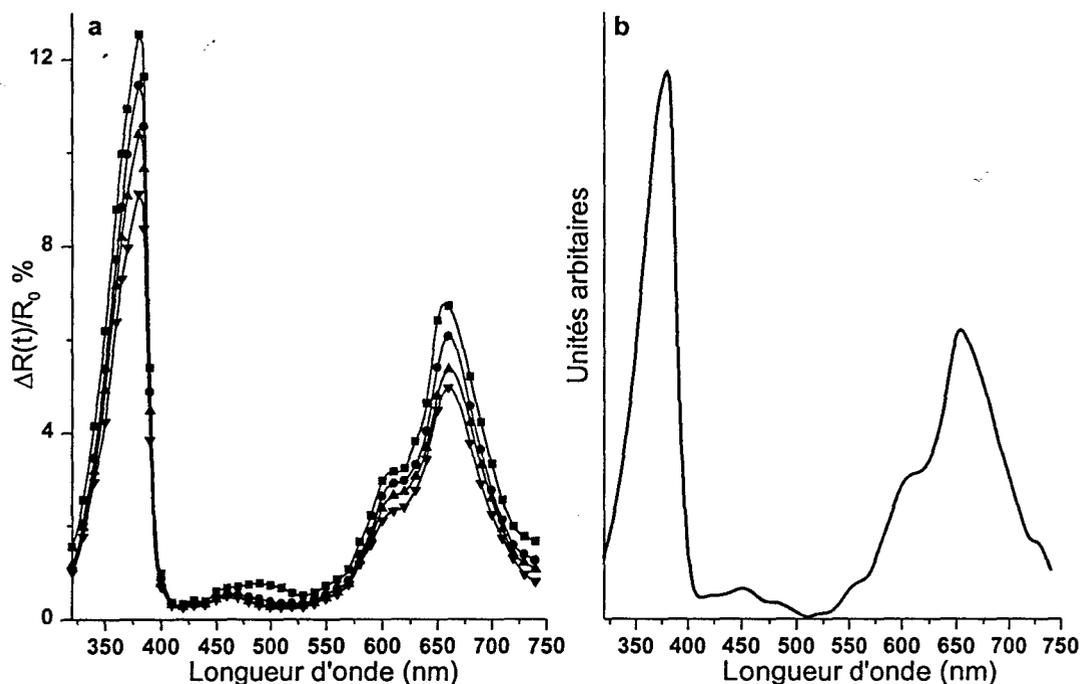
2.2. M₅₆FAU, M₅₆(SiO₂)₁₃₆ (Al O₂)₅₆, (M = Na⁺, K⁺, Cs⁺)

Contrairement aux spectres d'absorption électronique transitoire et de diffusion Raman de résonance résolue dans le temps obtenus dans la faujasite désaluminée, les spectres transitoires réalisés avec ses homologues aluminés sont plus intenses. Les comportements photophysique et photochimique du biphényle dans ces zéolithes peuvent donc être étudiés plus facilement en fonction des paramètres suivants : taux d'adsorption, fluence de pompe, nature des cations extra réseau.

2.2.1. Adsorption à faibles taux (1-2 BP/UC)

a. Absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse

Pour les faibles taux de chargement dans Na₅₆FAU, l'analyse des cinétiques ainsi que l'analyse multivariable par le logiciel SIMPLISMA concluent à la présence d'une seule espèce absorbante du biphényle pour toutes les expérimentations correspondant à 1 et 2 BP/UC et pour toutes les fluences utilisées (0,4-4 mJ.cm⁻²). Les résultats, les plus significatifs, sont reportés sur les figures 29a-b et 30.



Figures 29 : Spectres d'absorption électronique transitoire du biphényle adsorbé dans Na_{56}FAU (1 BP/UC) 1,5 (■), 10 (●), 30 (▲), et 90 (▼) μs après excitation laser (248 nm, $4 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$) (a), spectre extrait par le logiciel SIMPLISMA (b)

La figure 29a représente le spectre d'absorption électronique transitoire du biphényle dans la faujasite Na_{56}FAU (1 BP/UC) aux temps $t = 1,5 ; 10 ; 30 ; 90 \mu\text{s}$. La figure 30b montre le résultat de l'analyse multivariable par le logiciel SIMPLISMA. Un seul spectre a pu être extrait. Conformément aux spectres d'absorption électronique transitoire réalisés en solution [8], il est caractéristique de BP^{++} (380 nm, 660 nm). La présence de $\text{BP}(\text{T}_1)$ n'a pas été décelée dans la gamme de fluences de pompe et sur l'échelle de temps (1-350 μs) considérées. Les faibles absorptions entre 450 et 500 nm sont attribuées à une caractéristique spectrale d'un électron piégé, vraisemblablement sous forme d'agrégats Na_4^{3+} [9]. Sur la figure 30, sont superposés le déclin expérimental du signal d'absorption électronique transitoire à 660 nm et l'évolution temporelle de la variable pure relative à BP^{++} extraite de l'analyse multivariable.

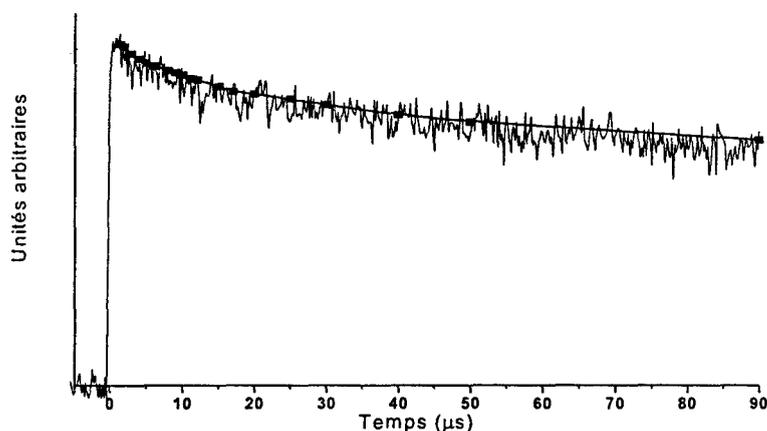


Figure 30 : Cinétique expérimentale enregistrée à 660 nm (-) évolution temporelle de la variable pure $BP^{+•}$ (■)

Un bon accord est à noter entre les deux décroissances. Ceci indique que la contribution à 660 nm est uniquement due à $BP^{+•}$.

L'influence de la nature du cation extra réseau sur les cinétiques des espèces transitoires a été examinée pour les faibles taux de chargement (2 BP/UC). Les spectres d'absorption électronique transitoire (figure 31b-c) mettent en évidence la présence de BP (T_1) et de $BP^{+•}$.

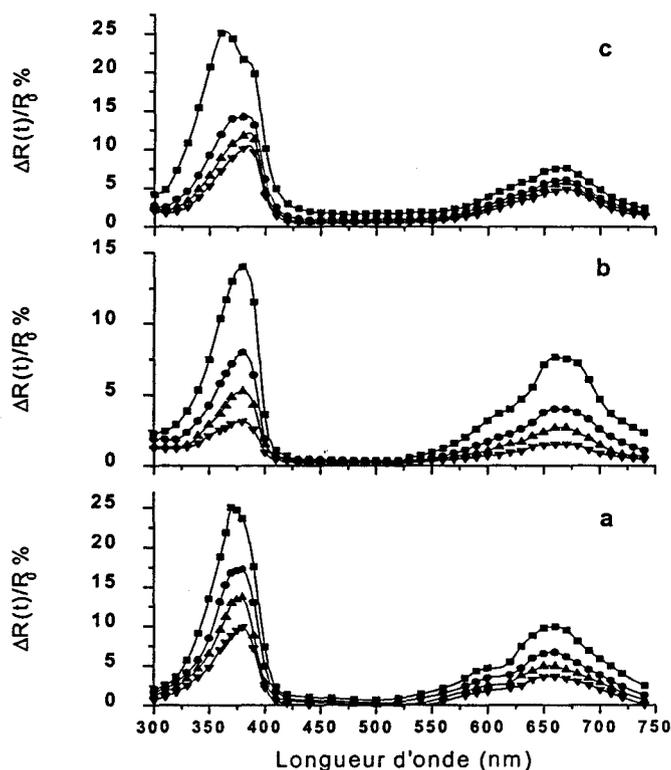


Figure 31 : Spectres d'absorption électronique transitoire du biphényle adsorbé (2 BP/UC) dans $Na_{56}FAU$ (a), $K_{56}FAU$ (b), $Cs_{56}FAU$ (c) enregistrés 1,5 (■), 10 (●), 30 (▲) et 90 (▼) μs après excitation laser (248 nm, 4 mJ.cm^{-2})

Les signatures spectrales de Na_4^{3+} , de K_4^{3+} et de Cs_4^{3+} ne sont pas observées dans les zéolithes Na_{56}FAU , K_{56}FAU et Cs_{56}FAU . Les phénomènes de photoionisation du biphényle adsorbé à faible taux (2 BP /UC) dans les faujasites échangées apparaissent analogues quel que soit le cation extra réseau (Na^+ , K^+ ou Cs^+).

b. Spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps

La diffusion Raman est excitée par la radiation $\lambda = 370 \text{ nm}$ en résonance avec les bandes d'absorption électronique des espèces transitoires formées par excitation laser à 248 nm . La figure 32 représente les spectres Raman transitoires enregistrés 50 ns , $1 \mu\text{s}$ et $90 \mu\text{s}$ après l'excitation de pompe (248 nm , 4 mJ.cm^{-2}) dans Na_{56}FAU (2 BP/UC).

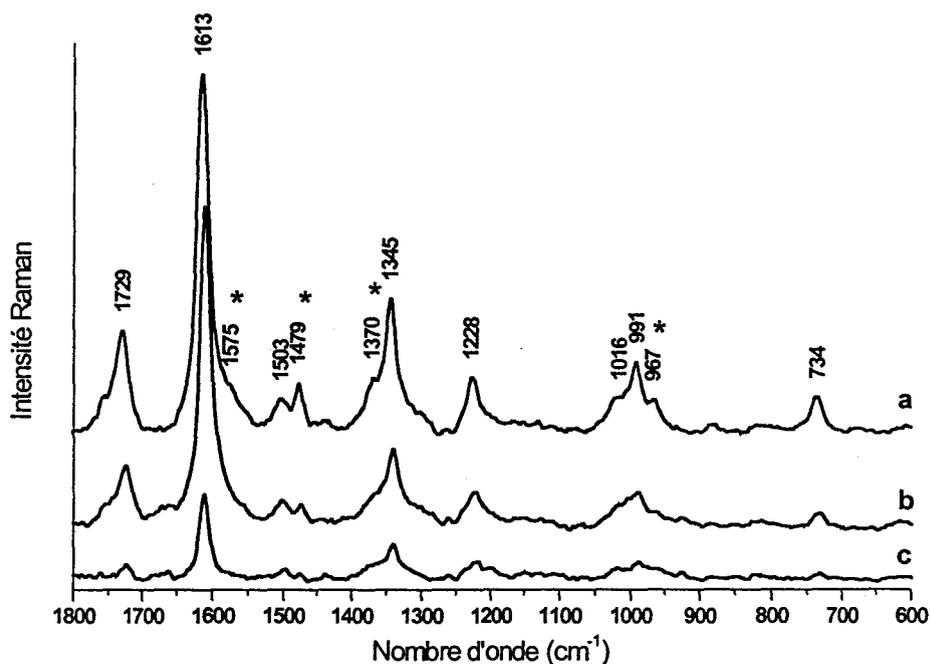


Figure 32 : Spectres Raman transitoire de BP^{+} dans Na_{56}FAU (2 BP/UC) enregistrés 50 ns (a), $1 \mu\text{s}$ (b) et $90 \mu\text{s}$ (c) après l'excitation laser. Pompe (248 nm , 4 mJ.cm^{-2}), Sonde (370 nm , 21 mJ.cm^{-2})

* Raies Raman de BP (T_1)

Le spectre Raman enregistré à 50 ns (figure 32a) est analogue à celui obtenu pour le biphényle en solution dans l'acétonitrile [8]. Il est caractéristique du radical cation BP^{+} avec une faible proportion d'état triplet BP (T_1). La structure de BP^{+} dans le volume poreux de Na_{56}FAU est analogue celle observée en solution. Après $1 \mu\text{s}$, les raies Raman attribuées à

BP (T_1) sont très peu intenses ce qui explique pourquoi l'état triplet n'est pas observé par absorption électronique transitoire. Des spectres Raman transitoires ont été réalisés 50 ns après excitation laser pour deux fluences de pompe (figure 33).

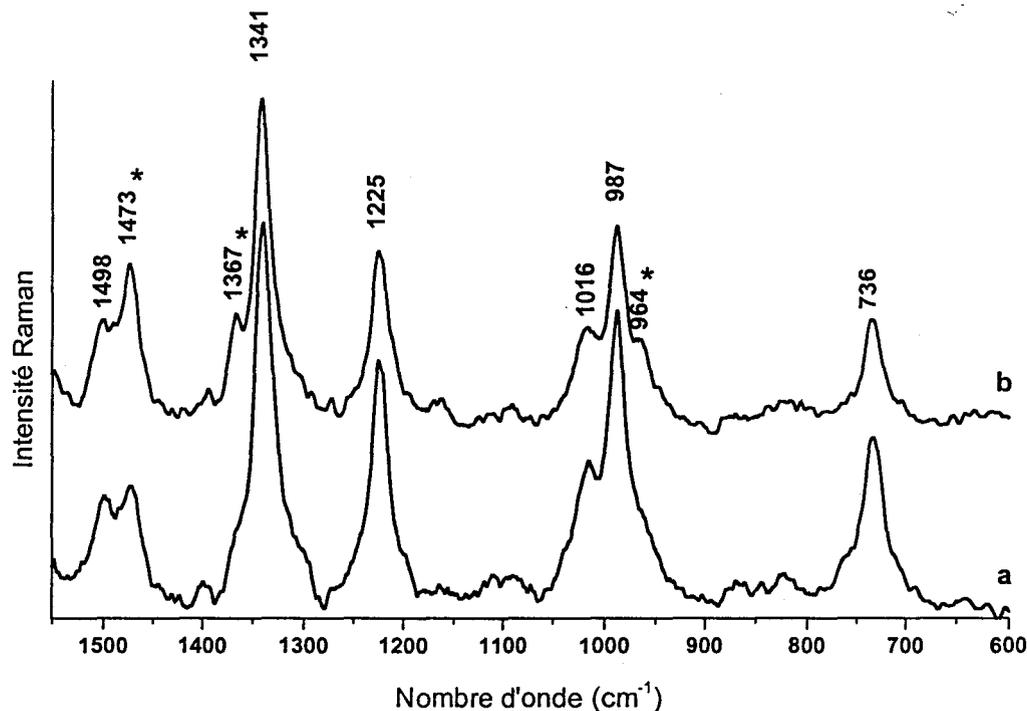


Figure 33 : Spectres Raman transitoires de $BP^{+•}$ dans $Na_{56}FAU$ (1 BP/UC) enregistrés 50 ns après excitation laser de fluence 13 mJ.cm^{-2} (a) et $1,3 \text{ mJ.cm}^{-2}$ (b)

* Raies Raman de BP (T_1)

Les spectres Raman transitoires obtenus sont caractéristiques de la présence simultanée de BP (T_1) et de $BP^{+•}$ même à une faible puissance de pompe. Cependant, $BP^{+•}$ est favorisé relativement à BP (T_1) quand la fluence du laser de pompe augmente laissant supposer un mécanisme multiphotonique pour la formation de $BP^{+•}$ (figure 33b).

Pour les faibles taux d'adsorption 1-2 BP/UC, la quantité d'espèces transitoires créées par excitation laser augmente nettement avec la fluence du laser de pompe (figures 33a et 33b).

Les spectres Raman transitoires réalisés dans les faujasites échangées par des cations K^+ ou Cs^+ sont représentés sur la figure 34.

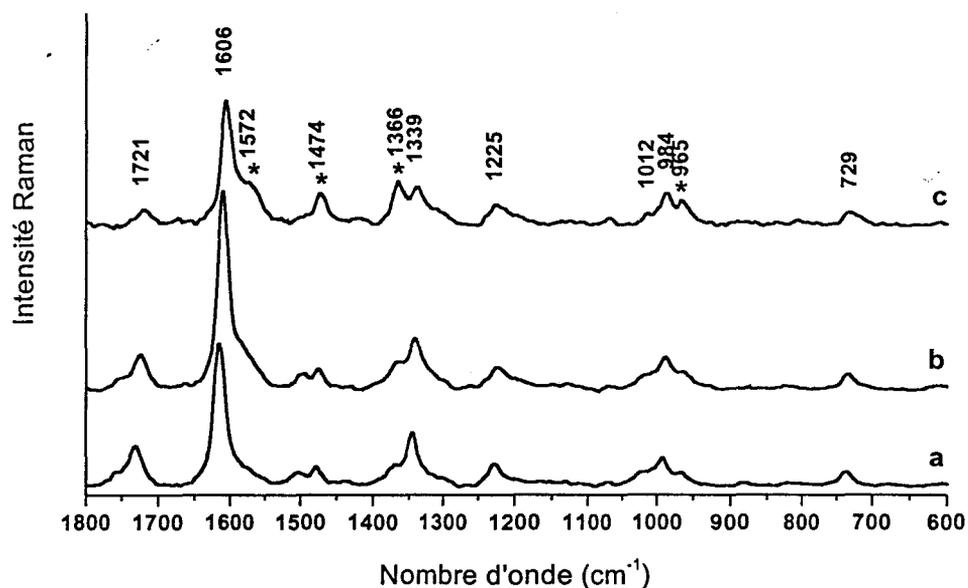


Figure 34 : Spectres Raman transitoires de BP^{+} dans $Na_{56}FAU$ (a), $K_{56}FAU$ (b), $Cs_{56}FAU$ (c) (2 BP/UC) enregistrés 50 ns après excitation laser. Pompe (248 nm, 4 mJ.cm^{-2}), Sonde (370 nm, 21 mJ.cm^{-2})
* Raies Raman de BP (T_1)

Les spectres Raman obtenus dans les faujasites échangées possèdent une activité similaire à celle observée pour le biphényle en solution dans l'acétonitrile. Les interactions espèces transitoires/zéolithes ne modifient pas de manière significative les conformations de BP (T_1) et de BP^{+} .

Si les espèces formées sont identiques, leurs proportions relatives évoluent en fonction de la nature du cation extra réseau. En effet, les raies Raman de BP (T_1) s'intensifient relativement à celles de BP^{+} quand la taille du cation extra réseau augmente. Ceci est en accord avec les mesures effectuées par absorption transitoire. Cette augmentation peut être corrélée à un effet d'atome lourd. En effet, dans le cas du naphthalène adsorbé dans les faujasites de type Y et X, Ramamurthy et al. [10] ont montré que le rendement quantique de la conversion intersystème $S_1 \rightarrow T_1$ est d'autant plus élevé que la taille du cation alcalin extra réseau est grande. Dans notre cas, l'augmentation observée s'accompagne par une diminution du fond de fluorescence à temps courts ($< 1 \mu\text{s}$) compatible avec une conversion $S_1 \rightarrow T_1$ plus efficace.

c. Cinétique du radical cation, $BP^{+\bullet}$ dans $Na_{56}FAU$

La durée de vie de $BP^{+\bullet}$ dans le volume poreux de la faujasite $Na_{56}FAU$ (1 BP/UC) s'étend sur plusieurs centaines de microsecondes. Le déclin présenté sur la figure 30 a également été enregistré jusqu'à 350 μs , valeur correspondant au maximum des capacités de la lampe flash. Cependant, 350 μs après l'impulsion laser, l'intensité du signal d'absorption enregistré à 660 nm a à peine diminué de 50% par rapport à sa valeur à $t = 0$. Dans ces conditions, il serait hasardeux d'exploiter mathématiquement les cinétiques. Il est préférable de travailler avec un taux de chargement plus élevé (2 BP/UC) pour lequel la cinétique de $BP^{+\bullet}$ est plus rapide (figure 35)

Différents modèles cinétiques disponibles dans la littérature seront envisagés pour simuler au mieux les déclinés expérimentaux. Dans un premier temps, des modèles mathématiques simples utilisés en phase homogène ont été considérés. L'ajustement des déclinés expérimentaux au moyen de modèles cinétiques de réaction en phase homogène du premier et du second ordre montre qu'aucune solution satisfaisante n'est obtenue. Plusieurs modèles cinétiques ont été conçus pour expliquer la recombinaison de charges d'une paire d'ions ou la recombinaison de radicaux en milieux hétérogènes [11-16]. Le modèle d'Albery [14] décrit dans le chapitre II est le plus utilisé. Dans le cas des zéolithes MFI, il fournit une simulation satisfaisante des déclinés expérimentaux. Sur la figure 35, la courbe calculée par le modèle d'Albery reproduit correctement à partir de deux paramètres k et γ les cinétiques expérimentales enregistrées pour toutes les longueurs d'onde comprises entre 300 et 750 nm (figure 35a).

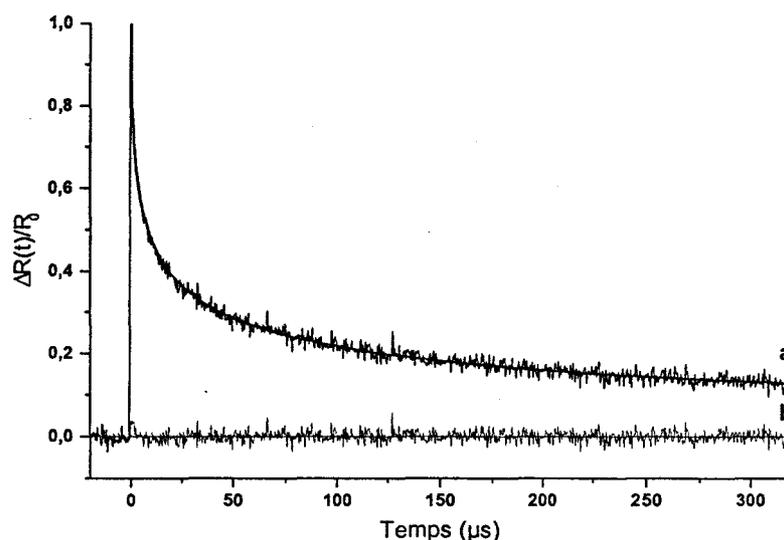
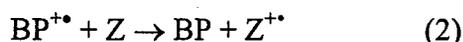


Figure 35 : Cinétique expérimentale de $BP^{+\bullet}$ (-) et simulée (-) à partir de la fonction d'Albery (2 BP/ $Na_{56}FAU$) (a), écart entre les valeurs calculées et expérimentales (b)

La constante de vitesse k est estimée à $(75 \pm 1) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$. La largeur de la distribution γ constitue une estimation de l'hétérogénéité du milieu. Dans ce cas, la valeur de γ est évaluée à 4, valeur à rapprocher de celle trouvée pour le radical cation du pyrène adsorbé sur alumine ($\gamma = 4,5$) [12].

Ainsi, $\text{BP}^{+\bullet}$ est formé par photoionisation multiphotonique dès les faibles fluences de pompe [17]. La signature spectrale de l'électron photoéjecté n'est pas toujours clairement observée sauf pour l'échantillon 1 BP/ Na_{56}FAU . Dans ce cas, l'électron paraît associé à un agrégat de type Na_4^{3+} [9]. Dans les autres cas, selon toute vraisemblance, l'électron photoéjecté est plutôt mobile dans le réseau [18]. D'après les conclusions du chapitre précédent, la disparition de $\text{BP}^{+\bullet}$ peut s'effectuer soit par recombinaison directe, (1), soit par l'intermédiaire de la zéolithe, (2) et (3), sans qu'il soit possible de trancher entre les deux possibilités.



Toutefois, la recombinaison directe n'apparaît pas être le phénomène majoritaire. En effet, les simulations de dynamique moléculaire ont mis en évidence la migration du biphényle sur plusieurs supercages sur la durée d'une nanoseconde. A l'échelle de temps des cinétiques (microseconde), la molécule est susceptible d'effectuer un parcours sur un nombre important de supercages avant de se recombiner avec un électron.

2.2.2. Adsorption à forts taux (4-16 BP/ Na_{56}FAU)

a. Absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse

La figure 36 représente l'évolution des spectres d'absorption électronique transitoire en fonction du taux de chargement aux temps $t = 1,5 \mu\text{s}$ et $t = 30 \mu\text{s}$ pour une fluence de $4 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ dans Na_{56}FAU .

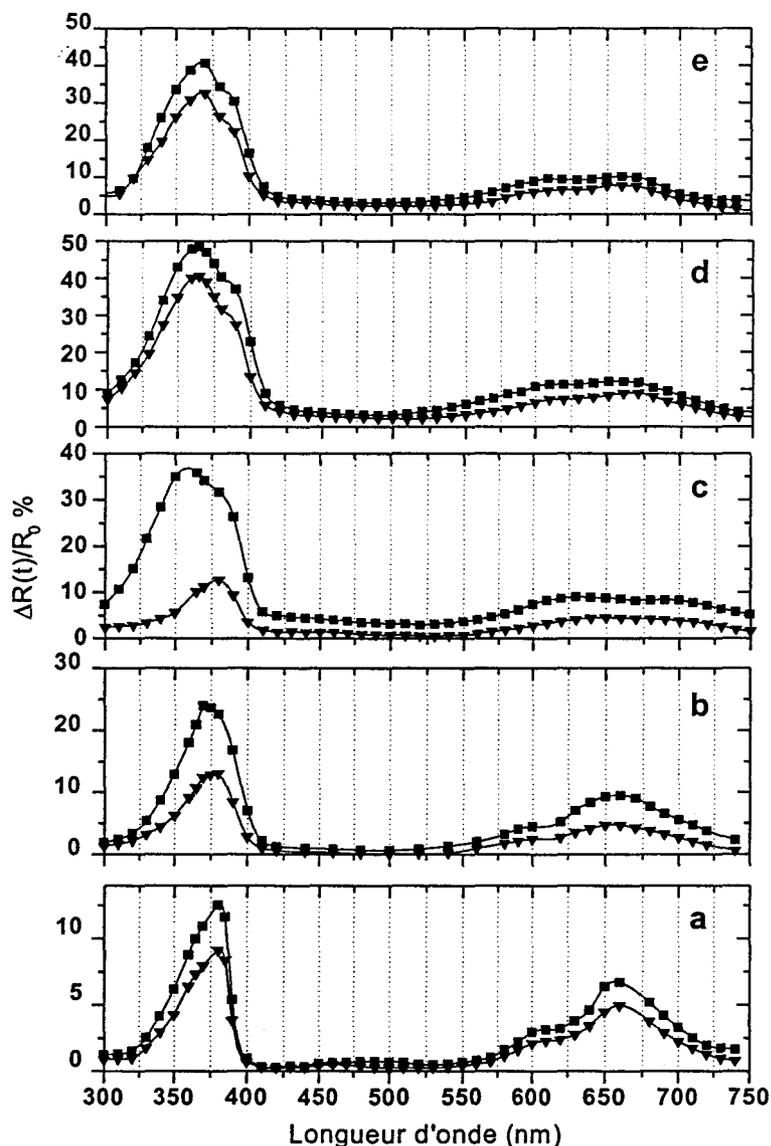


Figure 36 : Spectres d'absorption électronique transitoire du biphényle adsorbé dans $Na_{56}FAU$ aux taux de chargement de 1 (a), 2 (b), 4 (c), 8 (d), 16 (e) BP/UC $1,5 \mu s$ (■) et $30 \mu s$ (▼) après impulsion laser (248 nm , 4 mJ.cm^{-2})

Un examen rapide des spectres met en évidence plusieurs espèces transitoires absorbantes. Le nombre et la nature des espèces transitoires formées par excitation laser est fonction non seulement du taux de chargement mais aussi de la puissance utilisée lors de l'excitation.

La figure 37 représente les spectres d'absorption électronique transitoire du biphényle adsorbé dans $Na_{56}FAU$ (4 BP/UC) $1,5$; 5 ; 10 et $30 \mu s$ après excitation laser (248 nm , 4 mJ.cm^{-2}).

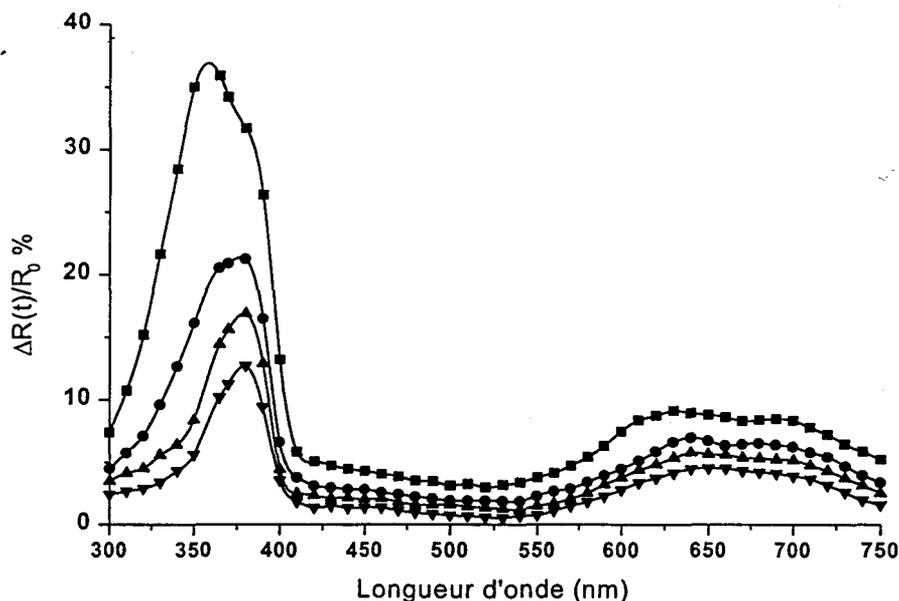


Figure 37 : Spectres d'absorption électronique transitoire du biphényle (4 BP/UC) dans $Na_{56}FAU$ 1,5 (■), 5 (●), 10 (▲) et 30 (▼) μ s après excitation laser (248 nm, 4 mJ.cm^{-2})

L'augmentation du taux de chargement fait apparaître des modifications spectrales par rapport aux faibles taux, l'une dans ultraviolet vers 350 et 400 nm, l'autre dans le visible vers 620 nm. L'analyse multivariable à partir des spectres d'absorption à l'aide du logiciel SIMPLISMA met en évidence trois espèces absorbantes dont les spectres extraits sont représentés sur les figures 38a, 38b et 38c. Les résultats expérimentaux ainsi que les nombreuses manipulations mathématiques amènent à une certaine incertitude sur les spectres des composés purs extraits. Néanmoins, aucun doute ne subsiste sur le nombre d'espèces absorbantes et sur leur identification.

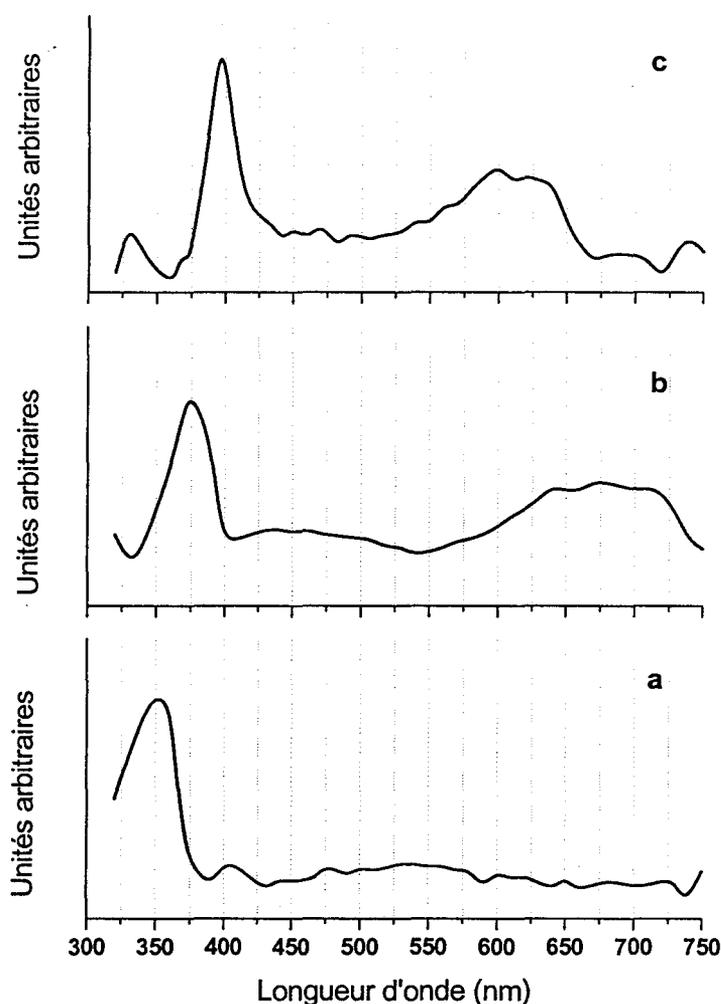


Figure 38 : Spectres des espèces pures BP (T_1) (a), $BP^{+\bullet}$ (b) et $BP^{-\bullet}$ (c) extraits par le logiciel SIMPLISMA

Par comparaison avec les caractéristiques spectrales des intermédiaires réactionnels du biphényle en solution [8, 19-20], ces spectres ont été attribués respectivement au radical anion $BP^{-\bullet}$ (400 nm, 610 nm), au radical cation $BP^{+\bullet}$ (380 nm, 670 nm) et à l'état triplet BP (T_1) (355 nm). La faible absorption électronique détectée vers 450 nm (figure 37) peut être attribuée à l'électron piégé sous forme d'agrégats Na_4^{3+} [9]. Il est à signaler qu'en présence d'une quantité limitée de solvant (acétonitrile ou tétrahydrofurane) $BP^{-\bullet}$ disparaît au profit d'agrégats Na_4^{3+} qui se caractérisent par une absorption électronique centrée sur 500 nm [21]. L'absorption électronique transitoire associée à l'analyse multivariable des données spectrales permet de montrer que la quantité de $BP^{+\bullet}$ présent 1,5 μ s après l'impulsion laser n'augmente plus à partir de 4 BP/UC.

L'évolution du spectre d'absorption électronique transitoire du biphényle à fort taux de chargement (8 BP/UC) en fonction de la fluence du laser de pompe est représentée sur la figure 39.

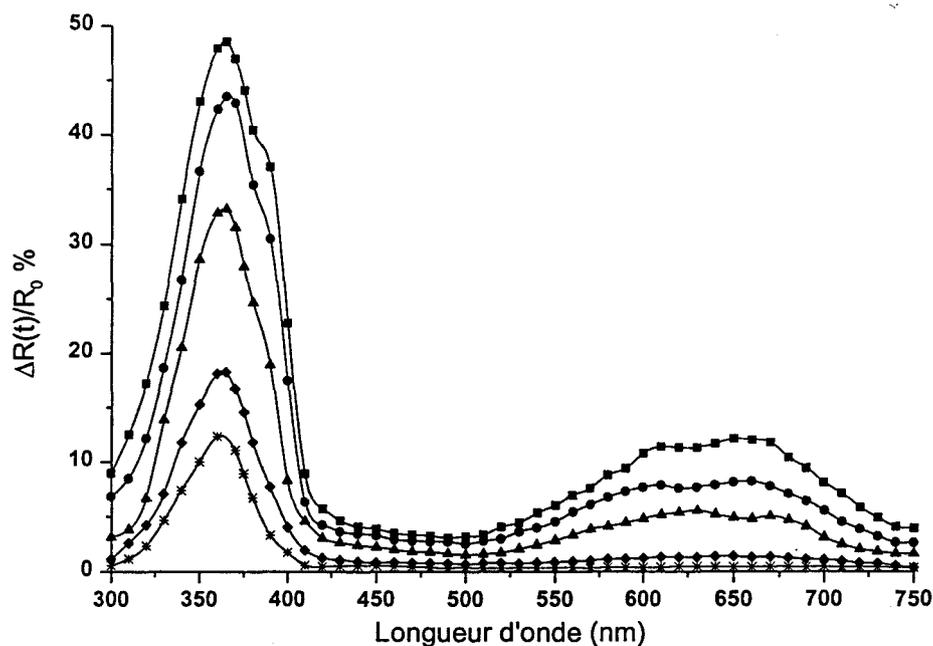


Figure 39 : Spectres d'absorption électronique transitoire du biphényle dans Na_{56}FAU (8 BP/UC) enregistrés 1,5 μs après excitation laser (248 nm) de fluences 4 (■), 2 (●), 0,8 (▲), 0,4 (◆), 0,2 (*) $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$

Une fluence laser faible défavorise la formation de BP^{++} au bénéfice de $\text{BP}(T_1)$. Pour des fluences inférieures à $0,4 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, le spectre d'absorption électronique est caractéristique de $\text{BP}(T_1)$ seul.

b. Spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps

La caractérisation structurale des espèces transitoires du biphényle a été effectuée par diffusion Raman de résonance. La diffusion Raman est excitée à 370 nm. Cette longueur d'onde coïncide avec les absorptions électroniques des espèces transitoires formées par excitation laser à 248 nm. La figure 40 représente les spectres Raman transitoires du biphényle adsorbé dans la zéolithe Na_{56}FAU (4 BP/UC).

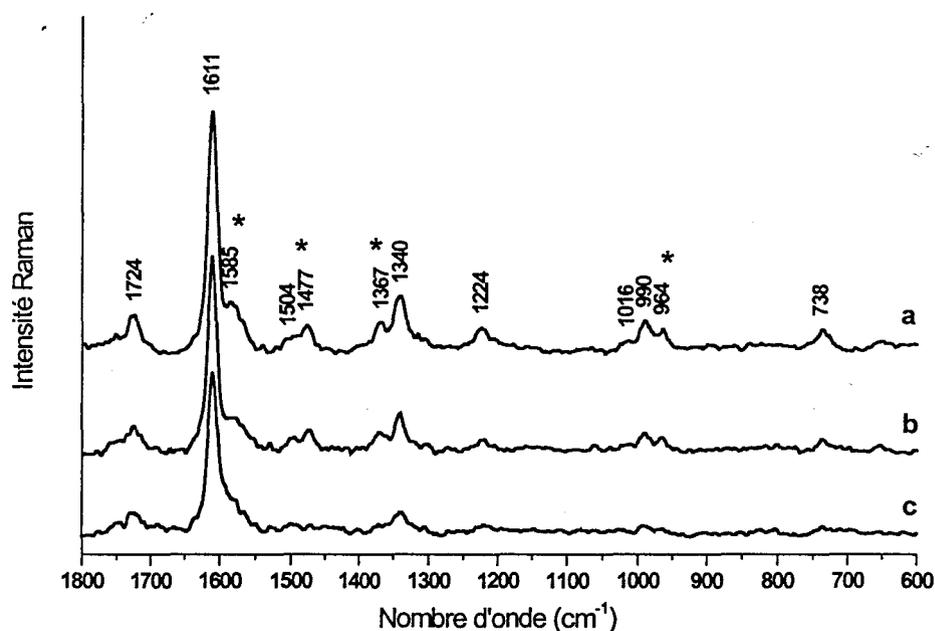


Figure 40 : Spectres Raman transitoires de $BP^{+•}$ dans $Na_{56}FAU$ (4 BP/UC) 50 ns (a), 1 μs (b), 30 μs (c) après excitation laser. Pompe (248 nm, 4 $mJ.cm^{-2}$), sonde (370 nm, 21 $mJ.cm^{-2}$)

* Raies Raman de BP (T_1)

Le spectre Raman transitoire réalisé à 50 ns est similaire à celui du biphényle dans l'acétonitrile [8]. Il est caractéristique de la présence simultanée de BP (T_1) et $BP^{+•}$. La comparaison avec le spectre Raman transitoire réalisé pour les faibles taux de chargement (figure 32) montre que les raies relatives à BP (T_1) sont plus intenses et encore visibles à 1 μs . Cependant, $BP^{+•}$ demeure l'espèce majoritaire. $BP^{+•}$ n'a pu être détecté par spectrométrie Raman dans nos conditions expérimentales. Néanmoins, $BP^{+•}$ a déjà été mis en évidence par cette technique lors de l'excitation laser du biphényle en solution dans l'acétonitrile en présence d'alcool [22]. Une excitation de la diffusion Raman par des longueurs d'onde coïncidant mieux avec les absorptions électroniques de $BP^{+•}$ devrait permettre une meilleure détection. Nos essais par une excitation dans le visible à 620 nm n'ont pas apporté les résultats attendus. Des mesures effectuées sur des échantillons avec des taux d'adsorption plus élevés (8-16 BP/UC) n'apportent pas d'informations supplémentaires majeures sur la nature des espèces transitoires par rapport au taux de 4 BP/UC.

c. Cinétique des espèces transitoires

L'étude des cinétiques des espèces transitoires a été effectuée pour l'échantillon 4 BP/Na₅₆FAU qui est représentatif des forts taux d'adsorption. Sur les figures 41a, 41b et 41c sont représentés les déclin expérimentaux enregistrés à 350, 680 et 540 nm sur lesquels est superposée l'évolution des variables pures extraites par le logiciel SIMPLISMA.

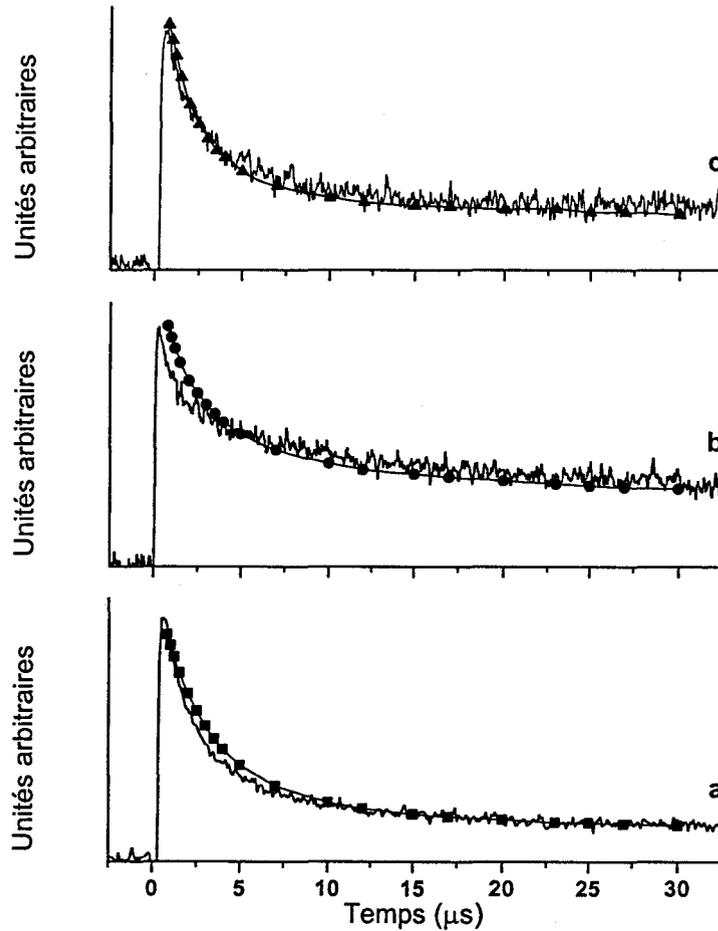


Figure 41 : Cinétiques expérimentales enregistrées à 350 (a), 680 (b), 540 nm (c) et évolutions temporelles des variables pures BP (T_1) (■), $BP^{+•}$ (●) et $BP^•$ (▲) (4 BP/Na₅₆FAU)

Le bon accord entre les deux types de décroissance montre que les déclin enregistrés à 350, 680 et 540 nm sont caractéristiques respectivement des espèces BP (T_1), $BP^{+•}$ et $BP^•$.

BP (T_1) décroît rapidement et sa contribution à la bande située dans l'ultraviolet devient négligeable au-delà de 30 μ s. Dans Na₅₆FAU, le modèle d'Albery [14] reproduit le déclin expérimental de BP (T_1) de manière satisfaisante pour les paramètres utilisés $k = 2,9 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ et $\gamma = 1,1$ (figure 42).

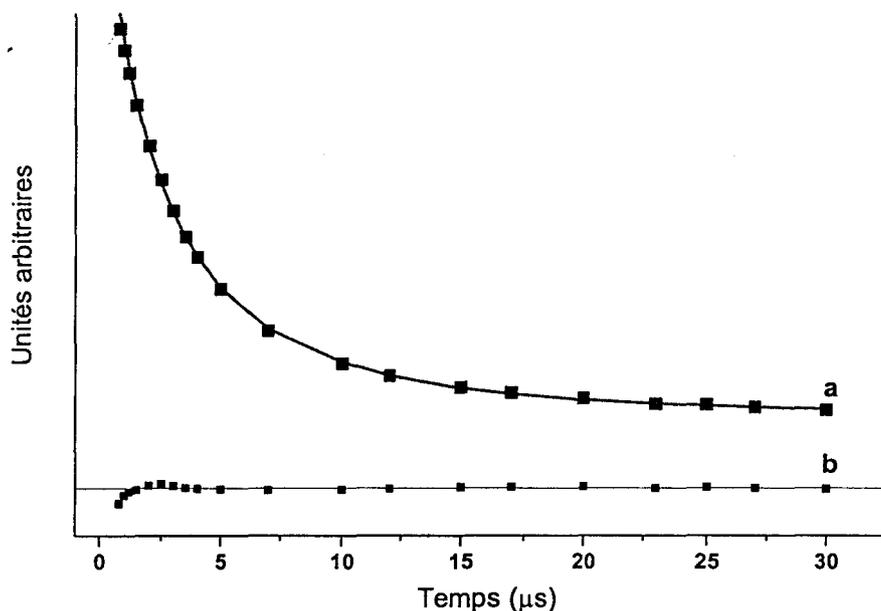


Figure 42 : Cinétique extraite (■) et paramétrée à l'aide du modèle d'Albery (-) attribuée à BP (T_1) (a), différence entre les deux courbes (b) (4 BP/ Na_{56} FAU)

BP (T_1) peut se désactiver selon deux processus simultanés :

- par annihilation triplet-triplet dans le cas de deux molécules de triplets situées dans la même supercage. Ce processus est généralement rapide et devrait obéir à une cinétique du deuxième ordre.
- par transfert d'énergie *via* le réseau zéolithique. Scaiano et al. [24] ont démontré que le transfert d'énergie de l'état triplet de la xanthone au 1-méthylnaphtalène dans une zéolithe faujasite peut s'effectuer entre cages voisines, mais pas au-delà, sans qu'il soit nécessaire aux espèces de migrer dans une même supercage. Ce processus vraisemblablement plus lent que le premier obéit à une cinétique du premier ordre.

A fort taux de chargement les deux processus sont donc probables puisque les simulations de Monte Carlo et de dynamique moléculaire ont démontré que les molécules sont soit isolées, soit regroupées par paires dans une même supercage. Dans ce cas, deux BP (T_1) peuvent occuper une même supercage et se désactiver très rapidement par annihilation triplet-triplet. Pour les molécules de BP (T_1) isolées, un mécanisme de désactivation plus lent par transfert d'énergie avec l'environnement est plus probable. Ce type de désactivation est bien reproduit par le modèle d'Albery [14].

Dans le cas de faibles fluences de pompe qui favorisent la formation de BP (T_1) par rapport à la photoionisation, la fonction d'Albery reproduit bien les déclin de BP (T_1) qui représente un comportement de BP (T_1) isolé.

Le modèle d'Albery reproduit correctement le déclin de BP^* extrait par l'analyse multivariable (figure 43). Les paramètres utilisés sont $k = 4.10^5 \text{ s}^{-1}$ et $\gamma = 0,9$.

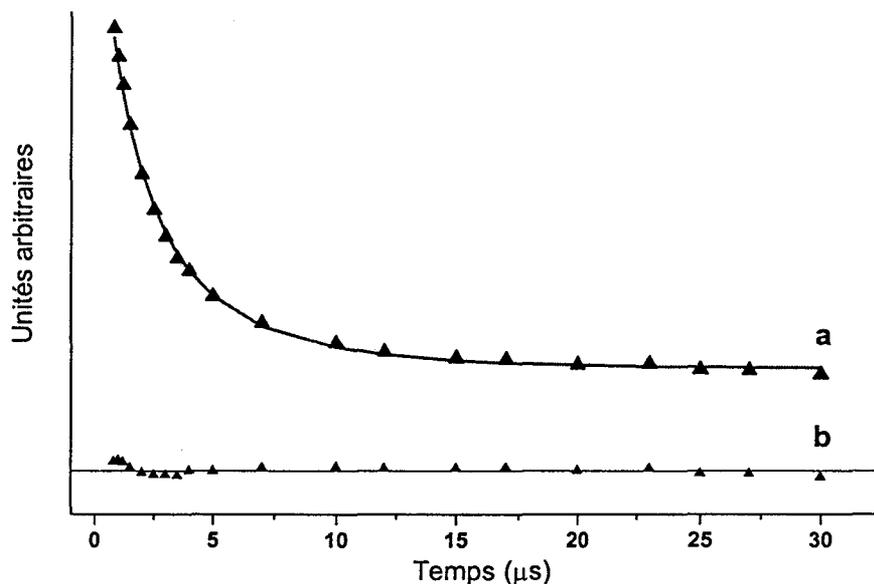


Figure 43 : Cinétique extraite (▲) et paramétrée à l'aide du modèle d'Albery(-) attribuée à BP^* (a), différence entre les deux courbes (b) (4 BP/ Na_{56} FAU)

De même, le modèle d'Albery reproduit correctement le déclin extrait par l'analyse multivariable relatif à BP^{+*} (figure 44). Les paramètres utilisés sont $k = 2,6.10^5 \text{ s}^{-1}$ et $\gamma = 1,4$.

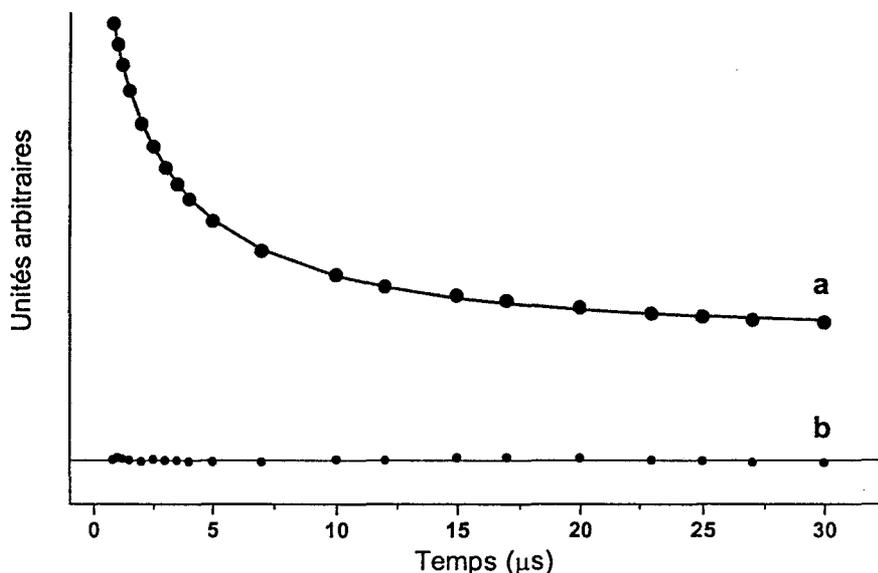


Figure 44 : Cinétique extraite (●) et paramétrée à l'aide du modèle d'Albery (-) attribuée à BP^{+*} (a), différence entre les deux courbes (b) (4 BP/ Na_{56} FAU)

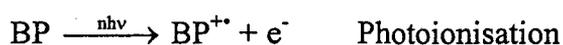
La mise en évidence de deux cinétiques différentes pour BP⁺⁺ et pour BP^{••} implique que ces espèces évoluent indépendamment en fonction de leur environnement propre pour les temps relativement longs.

D'une manière générale, d'après l'analyse multivariable et pour les forts taux de chargement, la contribution de BP^{••} au spectre d'absorption transitoire est beaucoup plus faible que celle de BP⁺⁺. En solution, la coexistence de BP⁺⁺ et BP^{••} a été également observée dans l'éthanol et l'acétonitrile avec une contribution minoritaire pour BP^{••} [25]. Toutefois, BP^{••} est une espèce toujours très minoritaire. Dans le confinement des supercages des zéolithes faujasites, une concurrence s'instaure entre deux modes de capture de l'électron photoéjecté :

- capture de l'électron photoéjecté par les ions Na⁺ sous forme d'agrégats Na₄³⁺
- capture de l'électron photoéjecté par une molécule BP(S₀) qui peut se trouver à proximité de BP⁺⁺.

Aux forts taux de chargement (>4 BP/UC), l'électron photoéjecté est capturé préférentiellement par une molécule BP(S₀) à proximité de BP⁺⁺ formant ainsi l'espèce BP^{••}. La présence de molécules spectatrices, perturbe beaucoup cette compétition. La capture de l'électron photoéjecté sous forme d'agrégats Na₄³⁺ est majoritaire en présence d'acétonitrile ou de tétrahydrofurane malgré un taux d'adsorption élevé [21]. Les molécules spectatrices interviennent probablement au niveau non seulement de la distribution des molécules BP(S₀) au sein du volume poreux mais aussi du transfert d'électron.

Le schéma suivant peut être proposé comme mécanisme de photoionisation du biphényle dans les faujasites de type Y aux forts taux de chargement en présence d'argon uniquement :



CONCLUSION

La caractérisation spectroscopique et la modélisation moléculaire du biphényle (BP) dans le volume poreux de zéolithes faujasites de type Y met en évidence une conformation décalée

pour le biphényle quel que soit le taux d'adsorption et la composition de la zéolithe. Dans la faujasite purement silicique FAU, les molécules de BP sont distribuées de façon aléatoire dans le volume poreux. Par contre, BP est adsorbé dans des sites bien définis au voisinage d'un cation extra réseau pour les zéolithes aluminées M_n FAU ($M = Na^+, K^+, Cs^+, n = 56, 48$). Par rapport aux zéolithes MFI, la mobilité du biphényle est plus grande dans les zéolithes faujasites qui possèdent des cavités et des pores de tailles plus importantes. Cette mobilité diminue sensiblement quand le taux d'adsorption augmente. La présence de deux molécules de BP par supercage est le principal facteur de ralentissement de la mobilité de BP à forts taux d'adsorption. De plus, la mobilité est d'autant plus grande que le cation M^+ est petit, $Na^+ > K^+ > Cs^+$.

Excitation laser UV à 248 nm par impulsion laser nanoseconde du biphényle adsorbé à faibles taux (1-2 BP/UC) dans les zéolithes M_n FAU ($M = Na^+, K^+, Cs^+, n = 0, 56$) produit simultanément le premier état triplet BP(T_1) et le radical cation BP $^{+\bullet}$ dans des conformations analogues à celles adoptées en solution. La photoionisation est privilégiée aux fortes fluences laser et par la présence de cations Na^+, K^+ ou Cs^+ . Dans la zéolithe Na_{56} FAU (2 BP/UC), la durée de vie de BP $^{+\bullet}$ est estimée à 13 μs et est du même ordre de grandeur dans les zéolithes échangées par des cations K^+ ou Cs^+ . La durée de vie de BP (T_1) est sensiblement plus courte. La signature spectrale de l'électron photoéjecté et piégé sous forme d'agrégats $M_n^{(n-1)+}$ est faible mais significative pour Na_4^{3+} .

Quand le taux d'adsorption croît, les molécules de biphényle deviennent un site de capture de l'électron photoéjecté avec la formation du radical anion BP $^{\bullet-}$. La durée de vie de BP $^{\bullet-}$ est estimée à 2,5 μs dans Na_{56} FAU (4 BP/UC). L'augmentation du taux d'adsorption (4 BP/UC) dans Na_{56} FAU entraîne également une diminution de la durée de vie de BP $^{+\bullet}$ (4 μs) alors que BP (T_1) possède une durée de vie de 3,4 μs .

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI

- [1] L. M. Bull, N. J. Henson, A. K. Cheetham, L. M. Newsam, S. J. Heyes, *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 11776
- [2] J. A. S. Gonçalves, R. L. Portsmouth, P. Alexander, L. F. Gladelen, *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 3317
- [3] S. M. Auerbach, *J. Phys. Chem.*, 1997, 106 (18), 7810
- [4] G. Varsanyi : « Assignments for vibrational spectra of benzene derivatives », Land., I., Ed., Adam Hilger, London, 1974, Vol.1
- [5] G. Zerbi, S. Sandroni, *Spectrochim. Acta*, 1968, 24A, 483
- [6] A. Bree, C. Y. Pang, L. Rabeneck, *Spectrochim. Acta*, 1971, 27A, 1293
- [7] V. Ramamurthy, D. R. Sanderson, D. F. Eaton, *Photochem. Photobiol.*, 1992, 56, 3, 297
- [8] G. Buntinx, O. Poizat, *J. Chem. Phys.*, 1989, 91, 4, 2153
- [9] K. K. Iu, X. Liu, J. K. Thomas, *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 8165
- [10] V. Ramamurthy, J. V. Caspar, D. F. Eaton, E. W. Kuo, D. R. Corbin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 3882
- [11] L. J. Johnson, J. C. Scaiano, J. Shi, W. Siebrand, F. Zerbetto, *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 10018
- [12] S. Pankasem, J. K. Thomas, *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 6990
- [13] G. Kelly, C. J. Willsher, F. Wilkinson, J. C. Netto-Ferreira, A. Olea, D. Weir, L. J. Johnson, J. C. Scaiano, *Can. J. Chem.*, 1990, 68, 812
- [14] W. J. Albery, P. N. Bartlett, C. P. Wilde, J. R. Darwent, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 1854
- [15] J. K. Thomas, *Chem. Rev.*, 1993, 93, 301 et références citées
- [16] P.P. Levin, L. F. Vieira Ferreira, S. M. B. Costa, *Langmuir*, 1993, 9, 1001
- [17] S. Hashimoto, T. Mutoh, H. Fukumara, H. Masuhara, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1996, 92, 19, 3653
- [18] X. Liu, Y. Mao, S. A. Ruetten, J. K. Thomas, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1995, 38, 199
- [19] C. Takahashi, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.*, 1974, 24, 4, 589
- [20] S. Arai, H. Ueda, R. F. Firestone, L. M. Dorfman, *J. Chem. Phys.*, 1969, 50, 1072
- [21] G. Ginestet, Thèse, Lille, 1997
- [22] Y. Sasaki, H. Hamaguchi, *J. Chem. Phys.*, 1999, 110, 18, 9179

- [23] L. F. Vieira Ferreira, J. C. Netto Ferreira, S. M. B. Costa, *Spectrochimica Acta*, 1995, 51A, 1385
- [24] J. C. Scaiano, N. Camara de Lucas, J. Andraos, H. Garcia, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, 233, 5
- [25] C. Kato, H. Hamaguchi, Fifteenth International Conference on Raman Spectroscopy, Pittsburgh, U.S.A., 1996, vol. 2, 10

CHAPITRE VII

BIPHENYLE ADSORBE DANS LES FAUJASITES DE TYPE X

1. CARACTERISATION DE L'ETAT FONDAMENTAL

1.1. SIMULATION DE MONTE CARLO ET MINIMALISATION D'ENERGIE

1.1.1. Na_{88}FAU , $(\text{SiO}_2)_{104}(\text{AlO}_2)_{88}$

a. Adsorption à faible taux (1 BP/ Na_{88}FAU)

Le biphényle adsorbé à faible taux (1 BP/UC) dans la zéolithe Na_{88}FAU présente après relaxation une conformation décalée (angle dièdre $\theta \sim 50^\circ$). La probabilité de présence de la molécule dans le domaine $[-25 ; -23]$ kcal.mol⁻¹ met en évidence un seul site d'adsorption localisé dans la fenêtre de communication (figure 1).

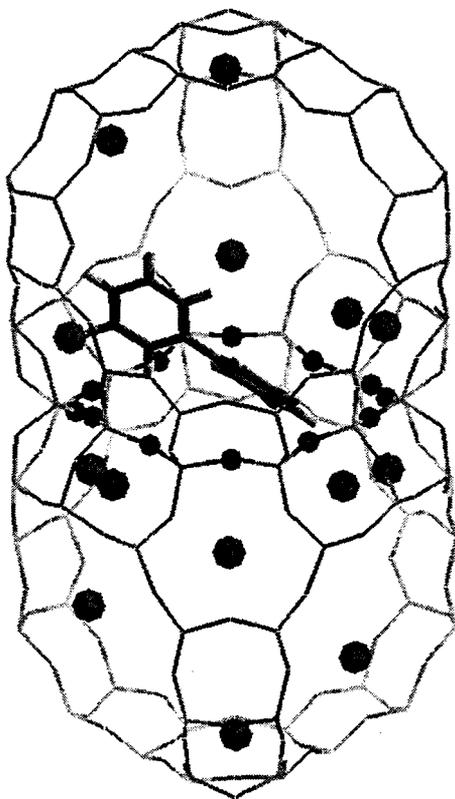


Figure 1 : Localisation et conformation du biphényle dans Na_{88}FAU (1 BP/UC)

Dans ce site, chacun des cycles aromatiques de la molécule de biphényle est en interaction avec un cation de type III de deux supercages adjacentes. La plus courte distance entre le cycle benzénique et le cation de type III est évaluée à $(2,8 \pm 0,2)$ Å. Dans ce site, l'énergie totale d'interaction est estimée à (-24 ± 2) kcal.mol⁻¹.

b. Adsorption à forts taux (8 BP/Na₈₈FAU)

La modélisation de l'adsorption à forts taux dans la zéolithe Na₈₈FAU a été réalisée de façon identique à celle décrite pour la zéolithe Na₅₆FAU. La figure 2 illustre l'adsorption de 8 molécules de biphényle par maille unitaire (8 BP/UC).

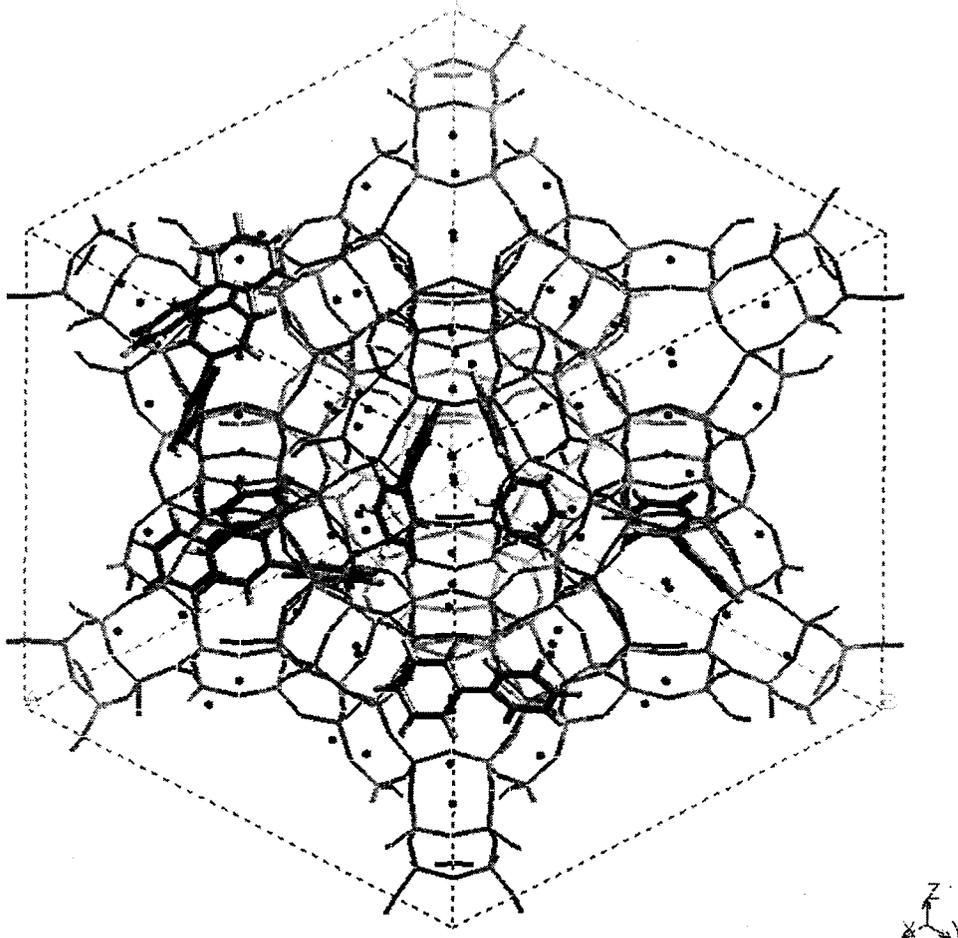


Figure 2 : Représentation des 8 molécules de biphényle adsorbées dans Na₈₈FAU

Deux sites préférentiels d'adsorption sont mis en évidence :

- un site localisé dans les fenêtres de communication où l'un des cycles aromatiques de la molécule est en interaction avec les cations de type III,
- un site situé dans les supercages où l'un des cycles aromatiques de la molécule est en interaction avec les cations de type II.

Comme dans la zéolithe Na₅₆FAU, les interactions intermoléculaires stabilisent le système au fur et à mesure que le taux de chargement augmente et la répartition des molécules de biphényle dans les supercages n'est ni statistique, ni homogène. La formation de paires dans les supercages est observée dès l'introduction de 4 molécules par maille unitaire.

c. Adsorption à saturation (18 BP/Na₈₈FAU)

La saturation du volume poreux est obtenue pour un taux de chargement de 18 molécules par maille. De même que dans les zéolithes Y, les interactions intermoléculaires contribuent à stabiliser le système. Dans ce cas, elles sont évaluées à 10 kcal.mol⁻¹. Les sites préférentiels d'adsorption sont identiques à ceux décrits dans le paragraphe précédent (§b) (figure 3).

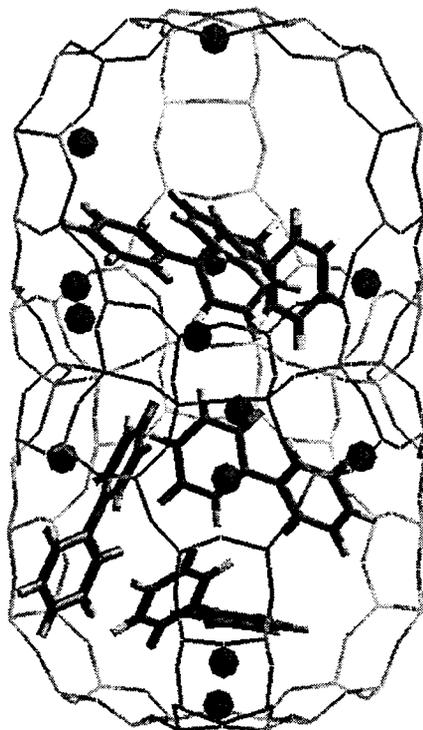


Figure 3 : Adsorption à saturation du biphényle dans Na₈₈FAU

1.1.2. Coadsorption biphényle-eau dans Na₈₈FAU

La simulation de la coadsorption biphényle-eau dans la faujasite Na₈₈FAU montre que les molécules d'eau occupent non seulement les cavités sodalites mais également les supercages. La molécule de biphényle n'est cependant pas perturbée ni dans son site d'adsorption, ni dans sa conformation par la présence de l'eau adsorbée (figure 4).

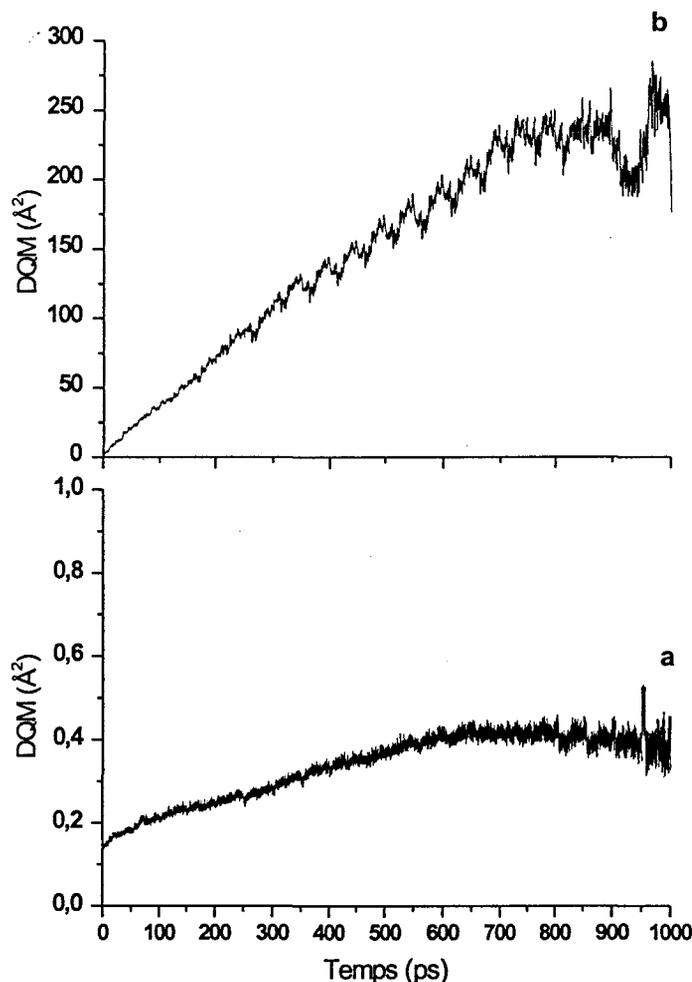


Figure 5 : Déplacement quadratique moyen à 300 K des cations Na^+ (a) et du biphényle (b) dans Na_{88}FAU

Comparativement au biphényle adsorbé dans la zéolithe Na_{56}FAU , la mobilité du biphényle dans Na_{88}FAU est beaucoup plus réduite. Le coefficient de diffusion est estimé à $3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Il est d'un ordre de grandeur inférieur à celui calculé dans la faujasite Na_{56}FAU . L'encombrement stérique des cations Na^+ dont le nombre est plus important dans la faujasite Na_{88}FAU gêne la diffusion de la molécule au sein du volume poreux. La figure 6 représente l'évolution temporelle de la distance entre un atome d'oxygène du réseau (O_z) et un carbone de la liaison intercycle de la molécule de biphényle (C_{BP}). Pendant la durée de la simulation, deux changements de supercages ont été observés. Ils sont repérés par une flèche sur cette même figure marquant les sauts qui les caractérisent.

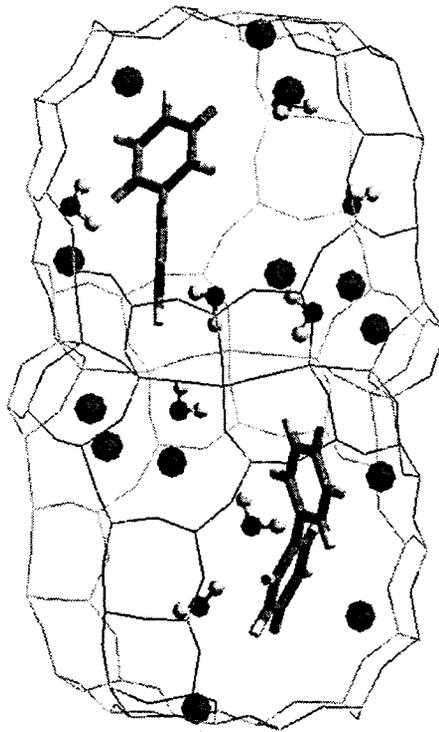


Figure 4 : Occupation du volume poreux de $Na_{88}FAU$ par le biphényle (4BP/UC) et l'eau (32 H_2O /UC)

1.2. DYNAMIQUE MOLECULAIRE

1.2.1. Adsorption à faible taux (1 BP/ $Na_{88}FAU$)

La simulation de la dynamique d'une molécule de biphényle a été effectuée sur une durée de 1 ns dans un réseau zéolithique fixe avec des cations mobiles. De même que dans la faujasite $Na_{56}FAU$, l'adsorption d'une molécule de biphényle ne perturbe pas la mobilité des cations qui apparaît plus réduite que celle de la molécule de biphényle (figure 5).

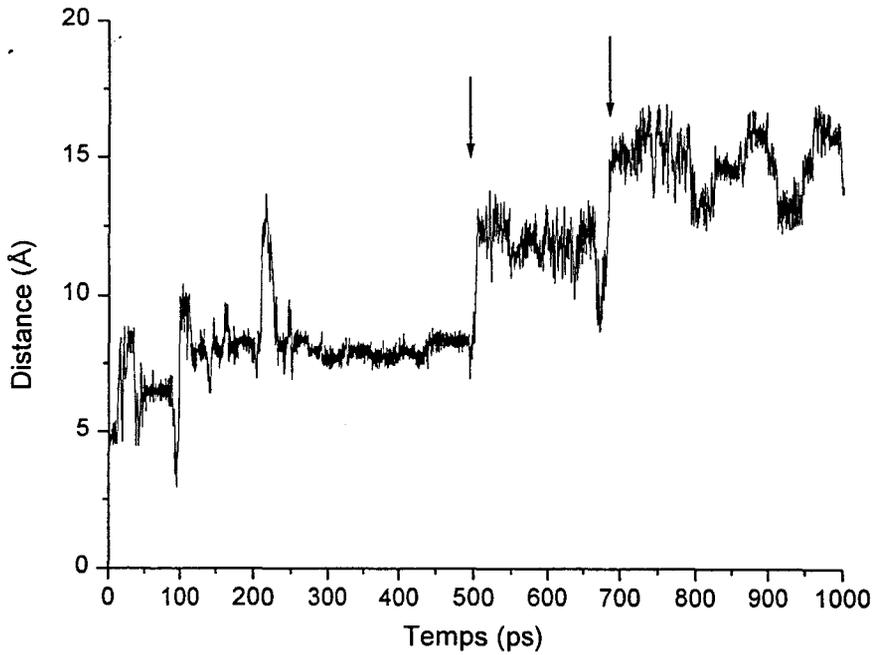


Figure 6 : Evolution temporelle de la distance instantanée O_z---C_{BP}

La figure 7 montre les différentes positions du biphényle dans le volume poreux pour différents temps. Comparativement à la faujasite $Na_{56}FAU$, la molécule de biphényle reste localisée près de la supercage de départ.

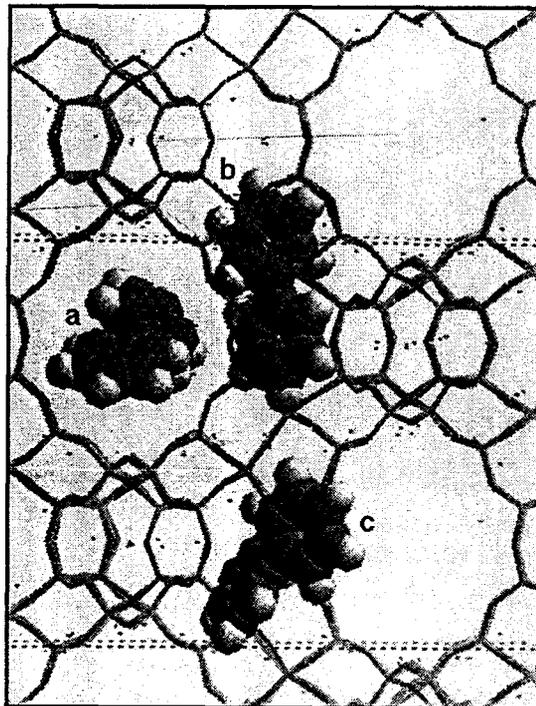


Figure 7 : Positions du biphényle dans $Na_{88}FAU$ à $t = 0$ ps (a), 550 ps (b), 800 ps (c)

1.2.2. Adsorption à faible taux (2 BP/ Na₈₈FAU)

Après relaxation du système, les molécules de biphényle se trouvent à la distance de 7 Å dans deux supercages adjacents. Pendant la simulation de la dynamique, les molécules de biphényle évoluent dans le volume poreux sans entrer en interaction. Le déplacement quadratique moyen est identique pour chacune des molécules BP₁ et BP₂ (figure 8). Les cations de type II apparaissent être un obstacle à la formation de paires dans une même supercage.

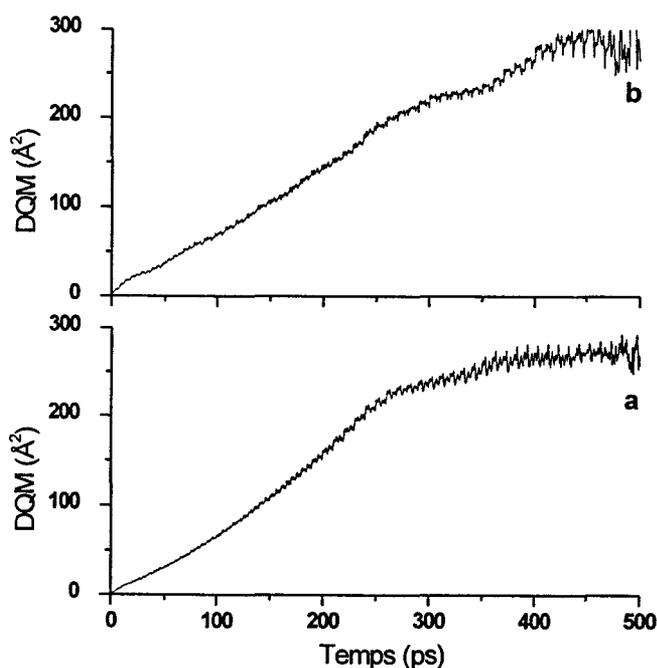


Figure 8 : Déplacement quadratique moyen des molécules BP₁ (a) et BP₂ (b) dans Na₈₈FAU

La figure 9 représente l'évolution au cours du temps de la distance entre les deux molécules. Cette distance ne cesse de croître au cours du temps.

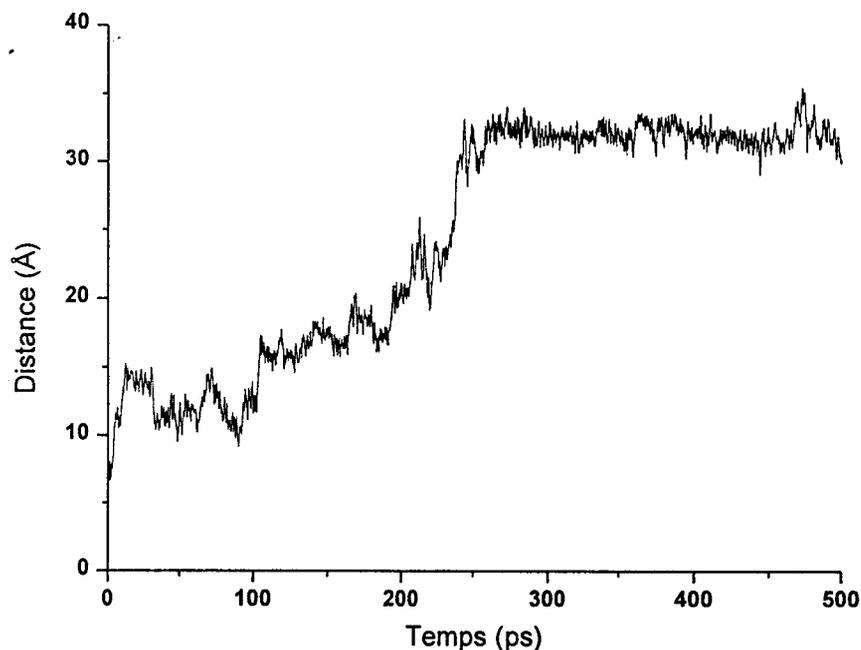


Figure 9 : Evolution au cours du temps de la distance instantanée entre les deux molécules de biphényle dans $Na_{88}FAU$

Au début de la simulation, les molécules ne sont pas suffisamment proches pour interagir et demeurent par la suite dans des supercages différentes.

1.2.3. Adsorption à fort taux (8 BP/ $Na_{88}FAU$)

La structure de départ utilisée pour la simulation de dynamique est dans une configuration d'énergie minimale dans laquelle les molécules ont tendance à s'associer par paires (figure 2). L'introduction de huit molécules de biphényle ne modifie que très légèrement la distribution des cations dans la maille $Na_{88}FAU$. Les distributions radiales des distances Na-Na et Na-O sont représentées respectivement sur les figures 10a et 10b.

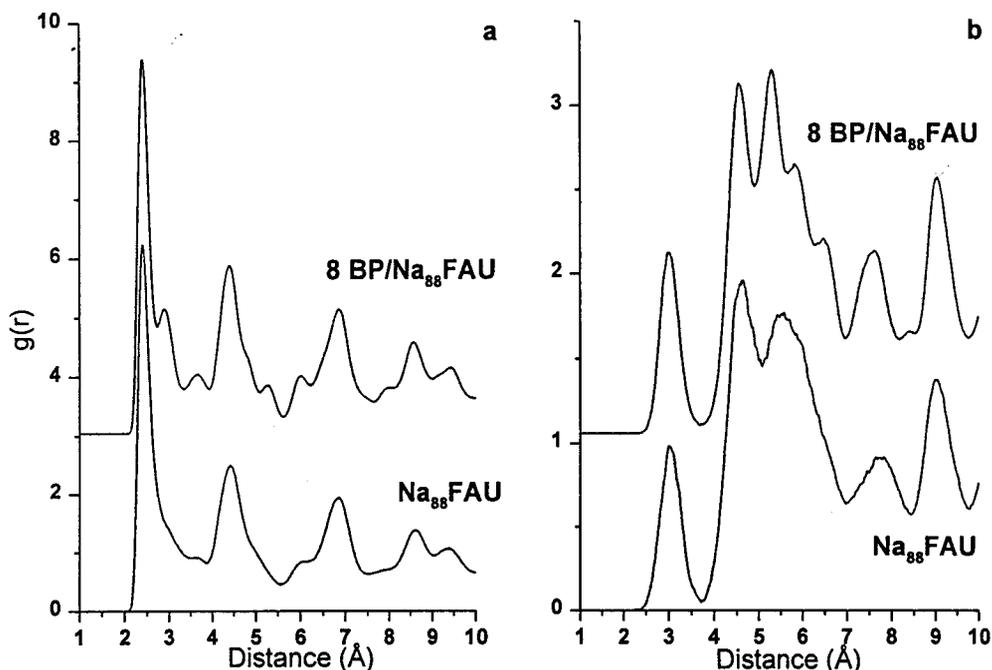


Figure 10 : Fonction de distribution radiale des distances Na-Na (a), Na-O (b) dans Na_{88}FAU seule et contenant 8 molécules de biphényle par maille unitaire

Comme pour la faujasite Na_{56}FAU , la répartition des molécules de biphényle est hétérogène au sein du volume poreux. Ainsi, les capacités de la molécule de biphényle à diffuser vont directement dépendre de son voisinage le plus proche. Les molécules de biphényle ne diffusent donc pas toutes à la même vitesse selon qu'elles sont sous forme de paires ou isolées dans les supercages (figure 11).

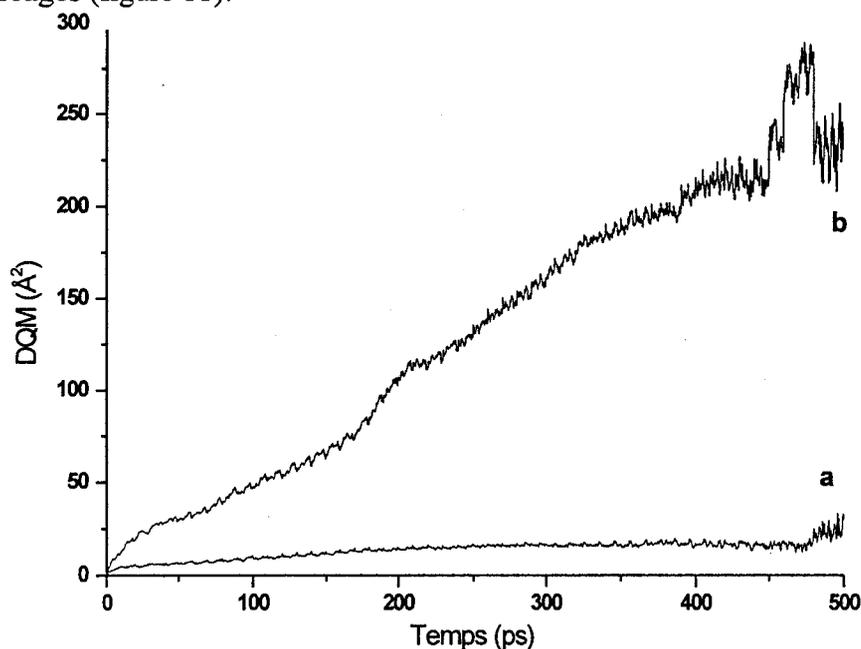


Figure 11 : Déplacement quadratique moyen d'une molécule cohabitant avec d'autres dans la même supercage (a) et d'une molécule isolée dans le réseau Na_{88}FAU (b)

D'une manière générale, le coefficient de diffusion ($2.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) estimé pour l'ensemble des molécules contenues dans la maille Na_{88}FAU est inférieur à celui à faible taux (1 BP/UC). Cependant, la différence entre ces deux coefficients de diffusion est moins marquée que dans le cas de la faujasite Na_{56}FAU .

1.3 SPECTROMETRIE RAMAN

1.3.1 Adsorption à faible taux (2 BP/ Na_nFAU , n = 85, 96)

Les spectres Raman du biphényle adsorbé (2 BP/UC) dans les faujasites Na_{96}FAU et Na_{85}FAU sont reportés sur la figure 12. La normalisation des différents spectres Raman est effectuée sur la raie correspondant au mode 8a répertoriée à 1605 et 1609 cm^{-1} respectivement pour les zéolithes faujasites Na_{96}FAU et Na_{85}FAU .

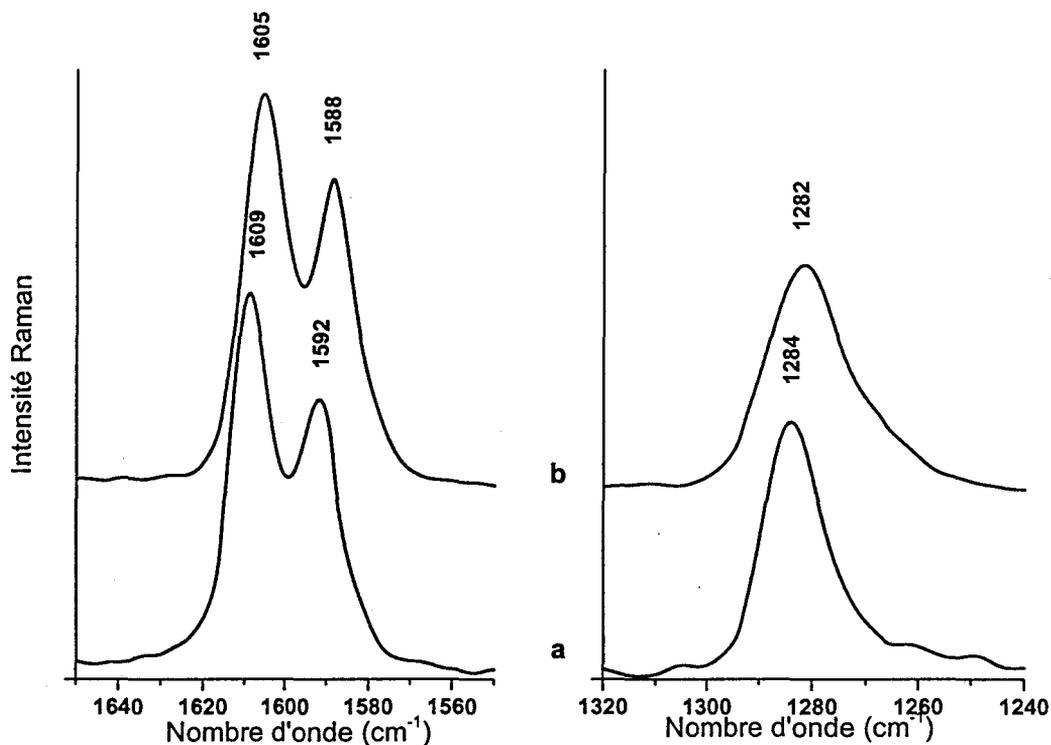


Figure 12 : Spectres FT-Raman dans les régions spectrales 1650-1550 cm^{-1} et 1320-1240 cm^{-1} du biphényle adsorbé dans Na_{96}FAU (a) et Na_{85}FAU (b) (2 BP/UC)

zéolithe Na_{56}FAU [1]. Les molécules de biphényle adsorbées dans les supercages sont donc soumises à un confinement plus fort dans la faujasite Na_{85}FAU que dans la faujasite Na_{56}FAU .

1.4. ABSORPTION UV-VISIBLE PAR REFLEXION DIFFUSE

Le biphényle adsorbé dans la faujasite Na_{85}FAU possède une bande d'absorption électronique centrée sur 250 nm. La position, l'intensité et le profil de cette bande dépendent comme dans les faujasites de type Y du nombre de molécules de biphényle adsorbées par maille unitaire. Les spectres d'absorption électronique ont été enregistrés pour différents taux de chargement dans la faujasite Na_{85}FAU à partir d'échantillons totalement organisés. Ils sont représentés sur la figure 14.

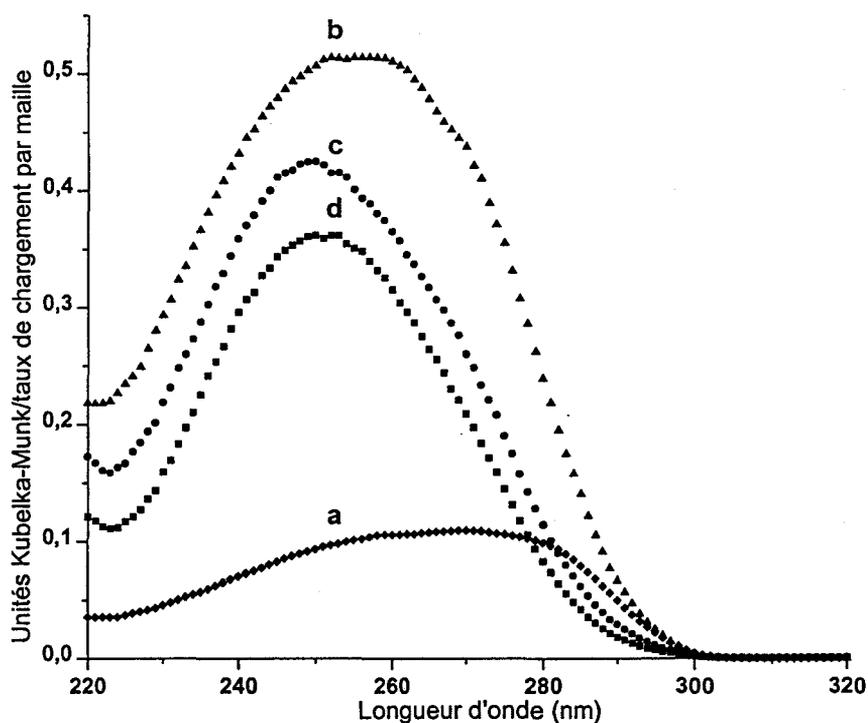


Figure 14 : Spectre d'absorption électronique du biphényle adsorbé dans Na_{85}FAU aux taux de 8 (a), 4 (b), 2 (c) et 1 (d) BP/UC

Pour les taux de chargement inférieurs ou égaux à 4 BP/UC, l'intensité du maximum d'absorption augmente avec le taux de chargement. Cette augmentation n'est cependant pas linéaire. De plus, le profil de la bande d'absorption s'élargit progressivement et fait apparaître

un épaulement autour de 270 nm. Au-delà de 4 BP/UC, l'intensité de la bande d'absorption chute, son profil et sa position sont modifiés de manière significative.

Les simulations de l'adsorption selon la méthode de Monte Carlo dans Na₈₈FAU mettent en évidence à taux d'adsorption élevés la tendance des molécules de biphényle à se regrouper par paires. Les spectres FT-Raman indiquent un effet de confinement des molécules à l'état fondamental quand le taux de chargement augmente. La modification des intensités et des profils de bande en fonction du taux de chargement s'explique essentiellement par l'association des molécules de biphényle induisant des interactions intermoléculaires dans les états S_n.

2. EXCITATION : CARACTERISATION DES ESPECES TRANSITOIRES

2.1. ABSORPTION UV-VISIBLE TRANSITOIRE PAR REFLEXION DIFFUSE

Comme dans le cas des faujasites de type Y, les spectres d'absorption transitoire évoluent en fonction du taux d'adsorption. La distinction entre faibles taux et forts taux s'effectue sur l'absence ou non d'associations de paires BP-BP dans une même supercage. La fluence laser est un facteur qui est systématiquement étudié ainsi que l'influence de l'eau à faible taux d'adsorption qui, dans le cas de composés très hygroscopiques comme les faujasites de type X, est un facteur déterminant en photochimie.

2.1.1. Adsorption à faible taux (1 BP/ Na₈₅FAU)

Pour les très faibles taux d'adsorption (1 BP/UC), les spectres d'absorption transitoire enregistrés à différents temps après excitation laser à 248 nm et pour différentes fluences (0,4-4 mJ.cm⁻²) sont analogues à ceux obtenus dans le cas de la faujasite de type Y. La figure 15a représente l'évolution temporelle du spectre d'absorption reconstruit à partir des déclinés expérimentaux pour le biphényle adsorbé dans Na₈₅FAU (1 BP/UC).

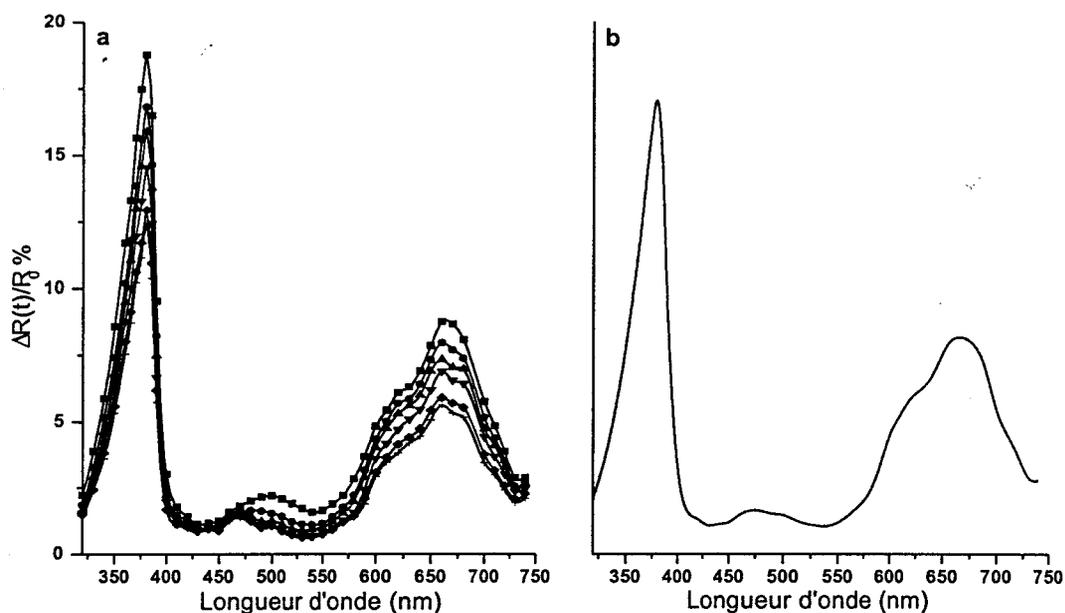


Figure 15 : Spectres d'absorption transitoire du biphényle adsorbé dans $Na_{85}FAU$ (1 BP/UC) 1,5 μs (■), 5 μs (●), 10 μs (▲), 30 μs (▼), 90 μs (◆), 130 μs (*) après excitation laser (248 nm, $4mJ.cm^{-2}$) (a), spectre extrait par le logiciel SIMPLISMA (b)

L'analyse multivariable par le logiciel SIMPLISMA conclue à la présence d'une seule espèce adsorbante, BP^{+} , quelle que soit la fluence utilisée. Le spectre extrait de l'analyse est représenté sur la figure 15b. Il est à noter que $BP(T_1)$ n'a pas été détecté. Les faibles absorptions dans la région 450-550 nm n'ont pu être exploitées par le calcul. Elles sont attribuées à la signature spectrale de l'électron piégé sous forme d'agrégats Na_4^{3+} [2-4].

2.1.2. Adsorption à faible taux (2 BP/ Na_nFAU , n = 85, 96)

L'augmentation du taux d'adsorption de 1 à 2 BP/UC dans $Na_{85}FAU$ fait apparaître une modification sensible des spectres transitoires (figure 16).

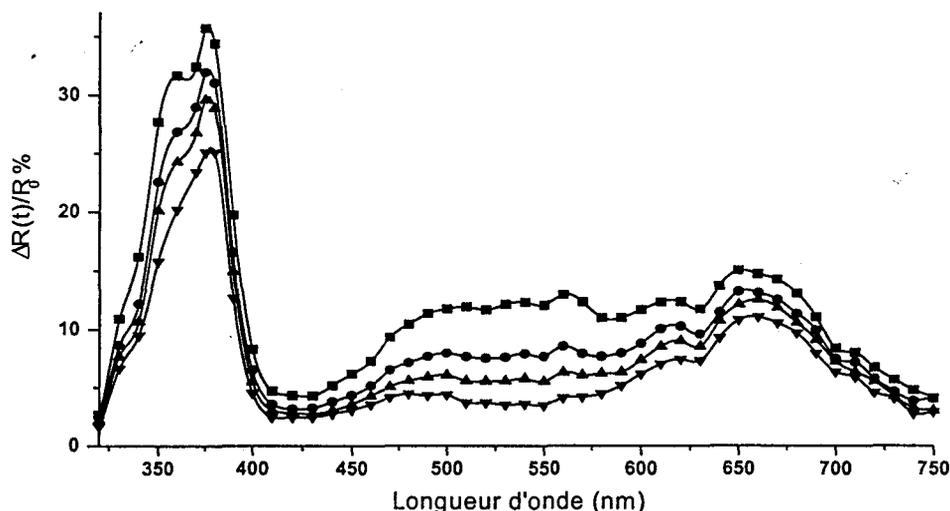


Figure 16 : Spectres d'absorption transitoire du biphényle adsorbé dans $Na_{85}FAU$ (2 BP/UC) $1,5 \mu s$ (■), $5 \mu s$ (●), $10 \mu s$ (▲), $30 \mu s$ (▼), $90 \mu s$ (◆) après excitation laser (248 nm, $4mJ.cm^{-2}$)

Une composante spectrale supplémentaire est décelée vers 350 nm, elle démontre la présence simultanée de BP (T_1) et BP^{+} . De plus, l'absorption attribuée à Na_4^{3+} a sensiblement augmenté. L'intensité de la bande d'absorption entre 450 et 550 nm indique que l'électron est piégé principalement sous forme d'agrégats Na_4^{3+} [2-4]. Les spectres transitoires enregistrés pour l'échantillon 2 BP/ $Na_{96}FAU$ font apparaître quelques modifications spectrales par rapport à 2 BP/ $Na_{85}FAU$ (figure 17).

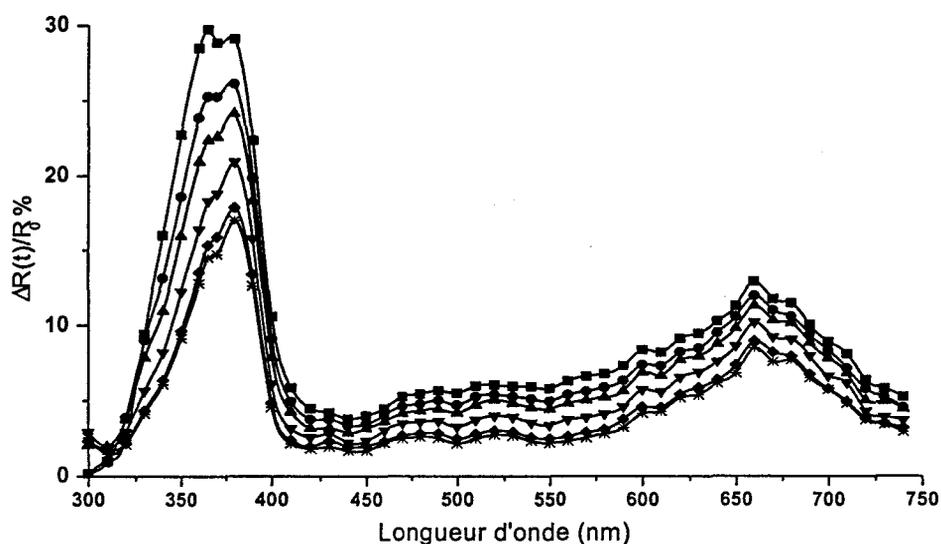


Figure 17 : Spectres d'absorption transitoire du biphényle adsorbé dans $Na_{96}FAU$ (2 BP/UC) $1,5 \mu s$ (■), $5 \mu s$ (●), $10 \mu s$ (▲), $30 \mu s$ (▼), $90 \mu s$ (◆), $130 \mu s$ (*) après excitation laser (248 nm, $4mJ.cm^{-2}$)

Une proportion plus importante de BP (T_1) et une modification de l'intensité de la bande correspondant aux agrégats Na_4^{3+} sont observées pour le biphényle adsorbé dans Na_{96}FAU .

L'introduction d'une quantité limitée d'eau $32 \text{ H}_2\text{O}/\text{UC}$ dans l'échantillon totalement déshydraté $2 \text{ BP}/\text{Na}_{85}\text{FAU}$ provoque la disparition quasi totale de l'adsorption vers 500 nm (figure 18).

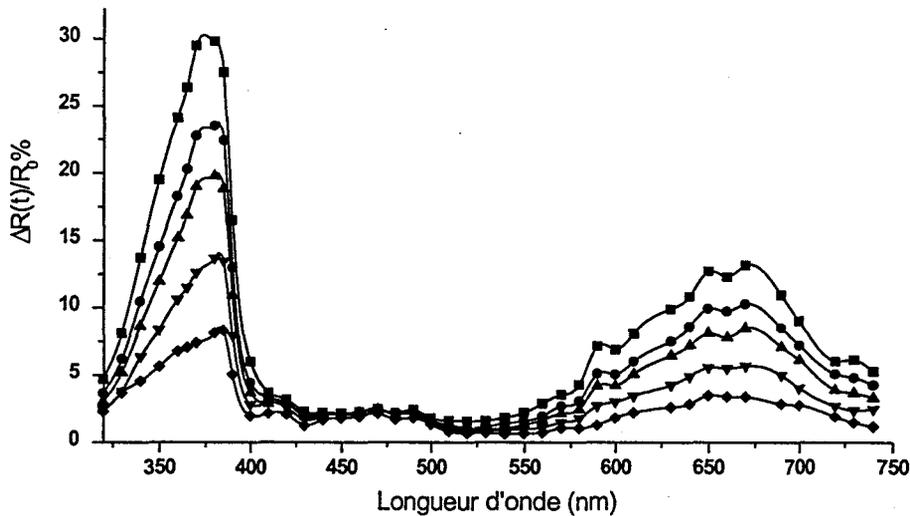


Figure 18 : Spectres d'absorption électronique du biphényle ($2 \text{ BP}/\text{UC}$) adsorbé dans Na_{85}FAU en présence d'eau ($32 \text{ BP}/\text{UC}$) $1,5 \mu\text{s}$ (\blacksquare), $5 \mu\text{s}$ (\bullet), $10 \mu\text{s}$ (\blacktriangle), $30 \mu\text{s}$ (\blacktriangledown), $90 \mu\text{s}$ (\blacklozenge) après excitation laser (248 nm , $4 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$)

La compétition entre les cations Na^+ et les molécules d'eau pour la capture de l'électron photoéjecté sous forme soit de Na_4^{3+} , soit de $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ a déjà été démontrée dans le cas de l'irradiation de la zéolithe NaX hydratée [4-5]. Il est probable que l'électron photoéjecté lors de la photoexcitation de BP soit piégé par des agrégats d'eau. La signature spectrale de $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ généralement large et dépendant du taux d'hydratation [5] se superposerait à l'absorption vers 660 nm de BP^{+} .

2.1.3. Adsorption à fort taux ($4 \text{ BP}/\text{Na}_{85}\text{FAU}$)

Les spectres d'absorption transitoire enregistrés pour un taux d'adsorption de $4 \text{ BP}/\text{UC}$ accentuent la tendance déjà perçue dans le cas de $2 \text{ BP}/\text{UC}$. En effet, la signature spectrale des agrégats Na_4^{3+} vers 500 nm est plus marquée que pour l'échantillon $2 \text{ BP}/\text{Na}_{85}\text{FAU}$ (figure 19).

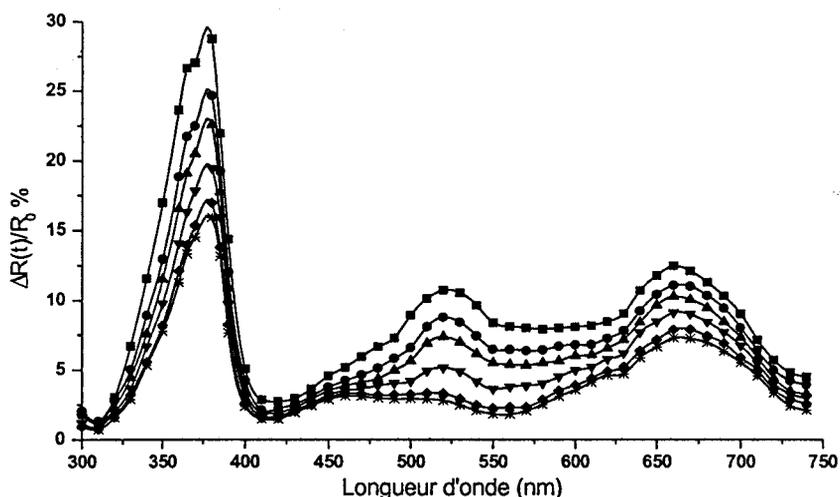


Figure 19 : Spectres d'absorption transitoire du biphényle adsorbé dans $Na_{85}FAU$ (4 BP/UC) $1,5 \mu s$ (■), $5 \mu s$ (●), $10 \mu s$ (▲), $30 \mu s$ (▼), $90 \mu s$ (◆), $130 \mu s$ (*) après excitation laser (248 nm , 4 mJ.cm^{-2})

L'analyse multivariable des données spectrales par le logiciel SIMPLISMA met en évidence trois espèces absorbantes dont les spectres extraits sont représentés sur les figures 20a, 20b et 20c.

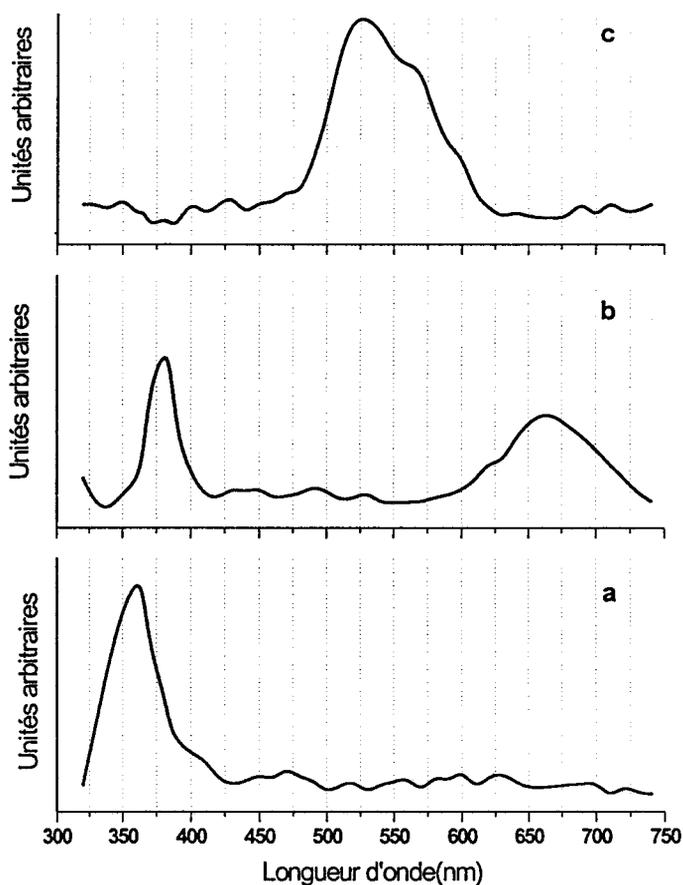


Figure 20 : Spectres des espèces pures $BP(T_1)$ (a), BP^{3+} (b), et Na_4^{3+} (c) extraits par le logiciel SIMPLISMA (4 BP/UC)

Les contributions vers 350 nm et 380 nm sont difficilement séparées alors que celle à 525 nm est extraite sans ambiguïté. Toutefois, les maxima d'absorption sont représentatifs respectivement de BP (T_1), de $BP^{+•}$ et de Na_4^{3+} et analogues à ceux obtenus dans les faujasites de type Y. En particulier, le spectre de la figure 20c est analogue au spectre d'agrégats Na_4^{3+} dans une faujasite de type X irradiée [3]. La spectrométrie UV-visible permet en effet de distinguer dans la faujasite de type X les différentes espèces $Na_n^{(n-1)+}$ formées selon la valeur de n (n = 2, 3, 4). Les agrégats Na_3^{2+} sont caractérisés par exemple par une bande d'absorption vers 700 nm.

Des résultats analogues quant à la formation des agrégats $Na_n^{(n-1)+}$ ont été obtenus lors de l'étude par réflexion diffuse transitoire du pyrène et de l'anthracène adsorbés dans les faujasites déshydratées de type X et Y [6] et du biphényle et du naphthalène adsorbés dans les faujasites hydratées de type X et Y [2]. Il est important de souligner que la présence de radical anion n'est pas détectée. A taux de chargement identiques, le mécanisme de piégeage de l'électron photoéjecté varie selon le type de faujasite considéré. Dans les faujasites de type X, pour 4 BP/UC, l'électron photoéjecté est préférentiellement piégé sous forme Na_4^{3+} plutôt que par une deuxième molécule de biphényle proche de la première pour former le radical anion comme cela était le cas pour la faujasite de type Y pour ce même taux de chargement. Le nombre plus important de cations extra réseau dans les zéolithes de type X est une explication raisonnable de ce phénomène.

2.1.4. Adsorption à forts taux (8 BP/ Na_{85} FAU)

La figure 21 représente l'évolution en fonction du temps des spectres d'absorption transitoire du biphényle adsorbé dans la faujasite Na_{85} FAU pour un taux d'adsorption de 8 BP/UC. Les spectres d'absorption transitoire sont similaires à ceux obtenus dans la faujasite de type Y pour un taux de chargement analogue.

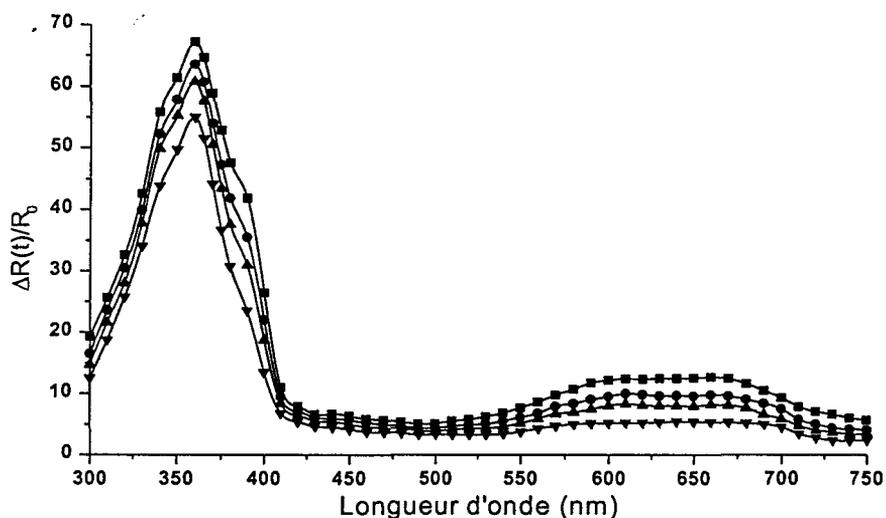


Figure 21 : Spectres d'absorption transitoire du biphényle (8 BP/UC) dans $Na_{85}FAU$ 1,5 μs (■), 5 μs (●), 10 μs (▲), 30 μs (▼) après excitation laser (248 nm, $4mJ.cm^{-2}$)

L'augmentation du taux de chargement entraîne la disparition de la bande relative à l'électron piégé sous forme d'agrégats Na_4^{3+} et l'apparition de deux contributions supplémentaires, l'une dans l'ultraviolet centrée sur 390 nm, l'autre dans le visible aux environs de 600 nm.

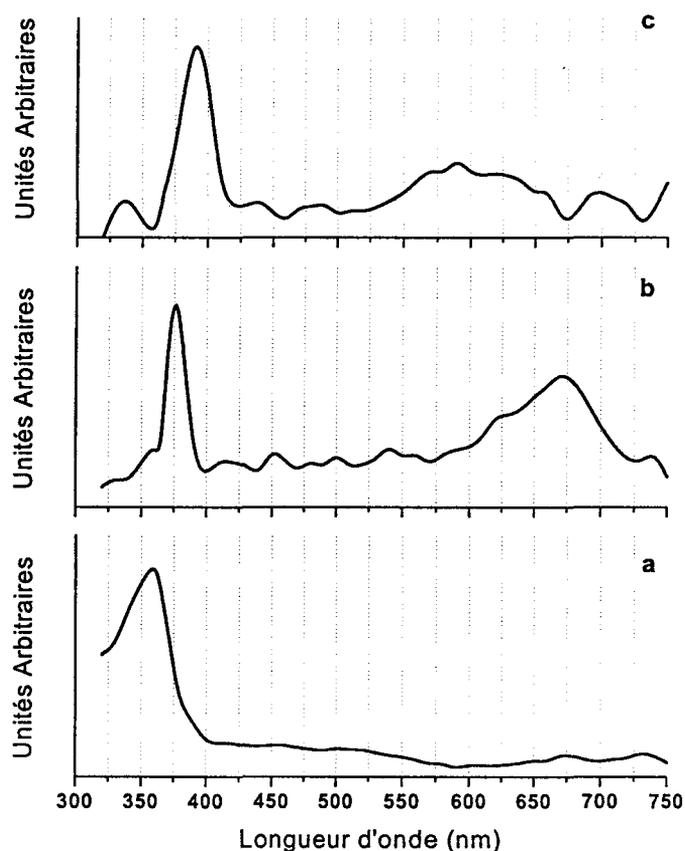


Figure 22 : Spectres des espèces pures $BP (T_1)$ (a), $BP^{+\bullet}$ (b), et $BP^{-\bullet}$ (c) extraits par le logiciel SIMPLISMA

L'analyse multivariable des données spectrales met en évidence trois espèces absorbantes dont les spectres sont représentés sur les figures 22a, 22b et 22c.

Bien que les intensités relatives et les largeurs de bandes ne soient pas toujours respectées, ces spectres sont attribués sans ambiguïté à BP (T_1) (figure 22a), $BP^{+\bullet}$ (figure 22b) et $BP^{\bullet-}$ (figure 22c). Ce résultat est analogue à celui obtenu dans la faujasite de type Y au même taux de chargement.

Comme pour la faujasite Na_{56} FAU, si le taux de chargement augmente, l'électron photoéjecté lors de la formation de $BP^{\bullet-}$ est capturé par une deuxième molécule de biphényle proche de la première pour former $BP^{\bullet-}$. Aucune trace d'agrégats Na_4^{3+} n'est observée. Ce mécanisme de capture de l'électron par une deuxième molécule de biphényle a également été proposé pour expliquer la formation de $BP^{\bullet-}$ dans les faujasites de type X hydratées après adsorption du biphényle à partir d'une solution de n-hexane [2]. Ce résultat est en accord avec la formation de paires dans les supercages à forts taux d'adsorption mises en évidence par simulation de Monte Carlo et par spectrométrie UV-visible. On peut noter que le seuil de formation de $BP^{\bullet-}$ passe de 4 BP/UC pour Na_{56} FAU, à 8 BP/UC pour Na_{85} FAU. Ceci peut s'expliquer par le nombre plus important de cations Na^+ dans Na_{85} FAU.

Comme dans le cas des faujasites de type Y, l'abaissement de la fluence du laser de pompe favorise l'observation de BP (T_1) (figure 23).

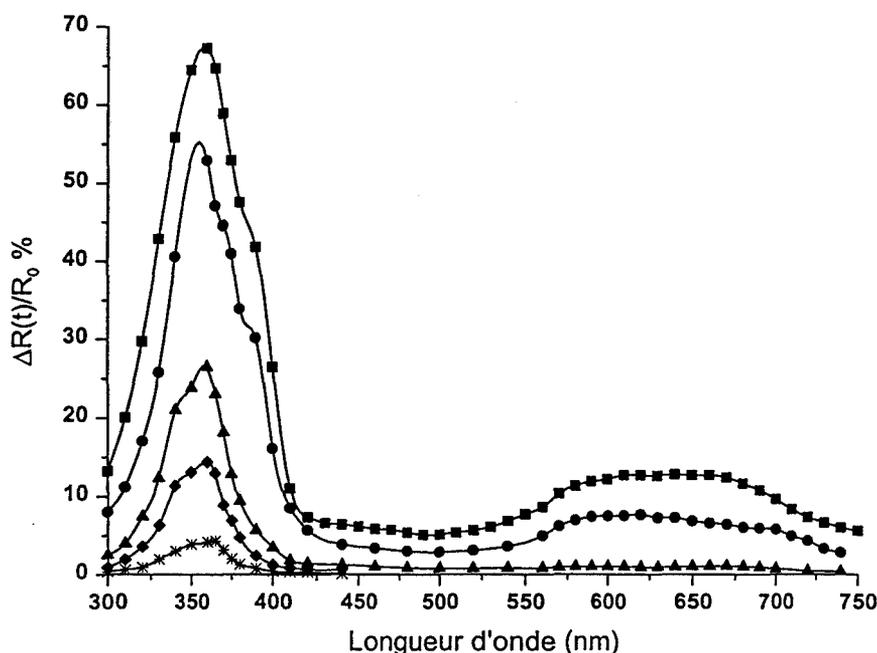


Figure 23 : Spectres d'absorption transitoire du biphényle adsorbé dans Na_{85} FAU (8 BP/UC) enregistrés 1,5 μs après l'impulsion de pompe de fluence 4 (■), 2 (●), 0,8 (▲), 0,4 (◆) et 0,2 (*) $mJ.cm^{-2}$

L'utilisation de fluences inférieures à $0,8 \text{ mJ.cm}^{-2}$ conduit à la formation quasi exclusive de BP (T_1).

2.2. SPECTROMETRIE RAMAN DE RESONANCE RESOLUE DANS LE TEMPS

Les spectres Raman enregistrés pour différents taux d'adsorption mettent en évidence la présence de BP (T_1) et de BP^{+} . Aux faibles taux d'adsorption, BP^{+} est favorisé. Au fur et à mesure que le taux d'adsorption augmente (1-8 BP/UC), les spectres Raman transitoires restent caractéristiques de BP^{+} avec une augmentation des raies caractéristiques de BP (T_1). Les figure 24 et 25 représentent les spectres Raman réalisés 50 ns et 1 μ s après l'impulsion de pompe dans la $Na_{85}FAU$ pour un taux de chargement d'une (figure 24) et huit (figure 25) molécules par maille unitaire.

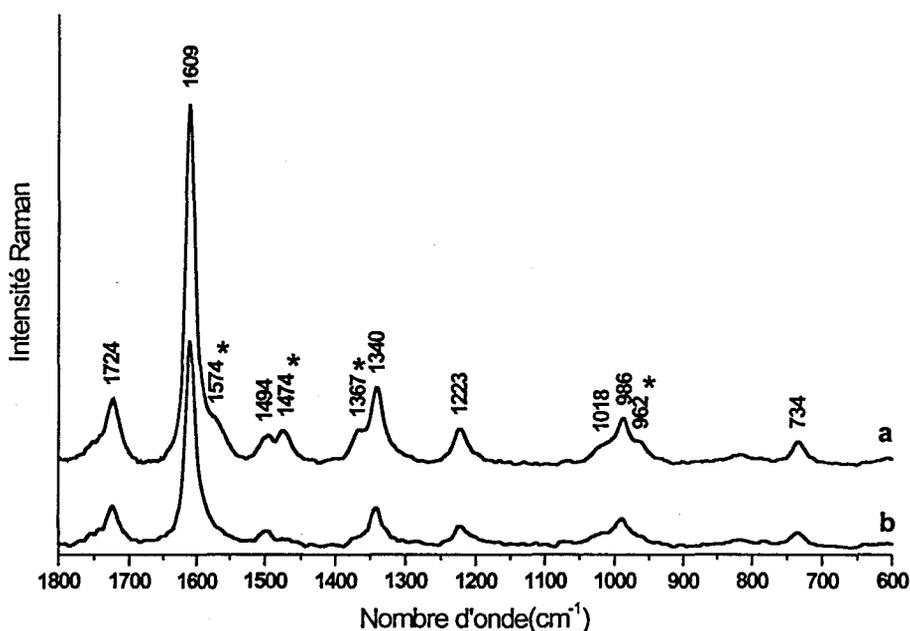


Figure 24 : Spectres Raman transitoires de BP^{+} dans $Na_{85}FAU$ (1 BP/UC) enregistrés 50ns (a) et 1 μ s (b) après l'excitation de pompe. Pompe (248 nm, 4 mJ.cm^{-2}), sonde (370 nm, 21 mJ.cm^{-2}). * Raies Raman de BP (T_1)

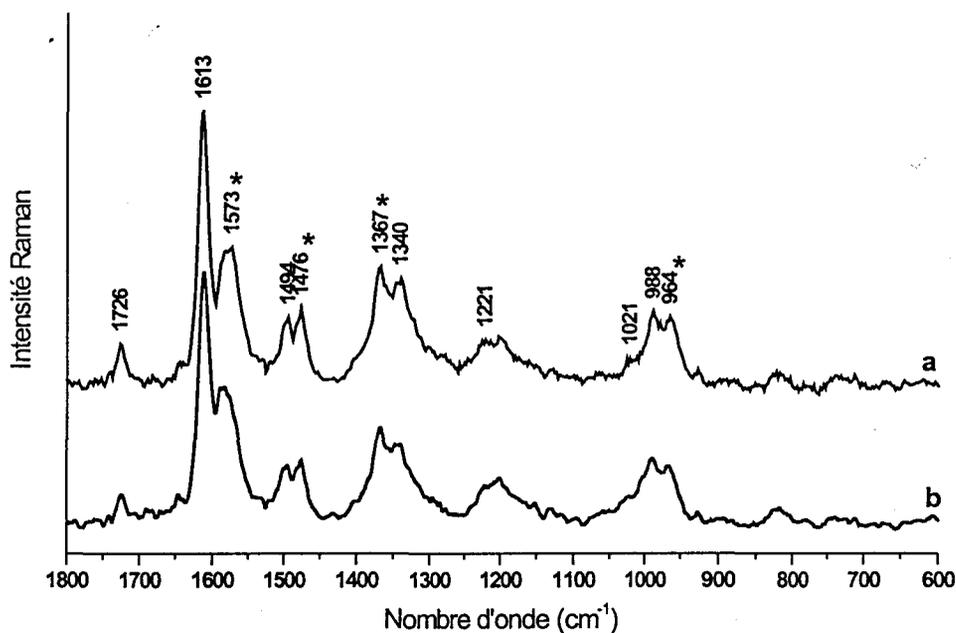


Figure 25 : Spectres Raman transitoires de $BP^{+\bullet}$ dans $Na_{85}FAU$ (8 BP/UC) enregistrés 50 ns (a) et 1 μs (b), après l'impulsion de pompe. Pompe (248 nm, 4 $mJ.cm^{-2}$), sonde (370 nm, 21 $mJ.cm^{-2}$). * Raies Raman de BP (T_1)

Les spectres de la figure 25 montrent une forte proportion de BP (T_1) pour un taux d'adsorption de 8 BP/UC. Toutes les caractéristiques spectrales (nombres d'onde et intensités relatives) de BP (T_1) et $BP^{+\bullet}$ sont identiques à celles trouvées en solution [7-8] et dans les zéolithes précédemment étudiées.

Aucune caractéristique Raman de BP^{\bullet} n'est détectée. Les mêmes raisons que celles invoquées dans le cas des faujasites de type Y peuvent être avancées c'est-à-dire une faible exaltation par résonance à cette longueur d'onde. Il est à remarquer que les spectres Raman transitoires sont des spectres dont la contribution des molécules à l'état fondamental (BP (S_0)) a été soustraite. Comme observé pour les faujasites de type Y, la proportion de BP (S_0) non transformé par excitation laser augmente avec le taux d'adsorption.

2.3. CINÉTIQUE DES ESPÈCES TRANSITOIRES

Dans le cas des faibles taux (1 BP/UC), le déclin de $BP^{+\bullet}$ s'étend sur plusieurs centaines de microsecondes (figure 26).

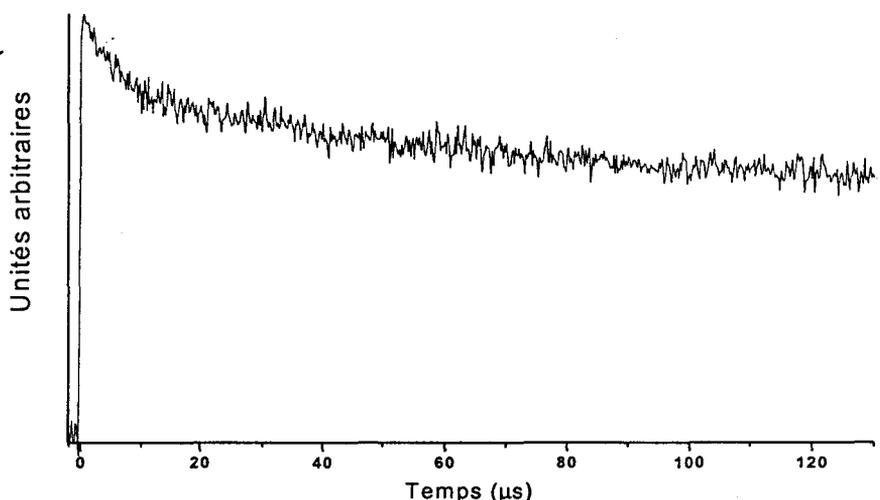


Figure 26 : Déclin expérimental de BP^{2+} enregistré à 660 nm pour 1 BP/ $Na_{85}FAU$

La durée de vie de BP^{2+} n'a pu être évaluée précisément. Il nous est donc apparu illusoire de simuler le déclin par le modèle d'Albery ou tout autre modèle. De même, il ne paraît pas raisonnable de donner une valeur de la durée de vie de Na_4^{3+} dont le signal transitoire est trop faible pour ce taux de chargement (1 BP/UC).

La durée de vie de BP^{2+} dans 2 BP/ $Na_{85}FAU$ apparaît du même ordre de grandeur que dans 1 BP/ $Na_{85}FAU$ c'est-à-dire supérieure à 350 μs . Par contre, une estimation de la durée de vie des agrégats Na_4^{3+} peut être faite à partir du modèle d'Albery pour cet échantillon. Le déclin expérimental enregistré à 540 nm correspondant à ces agrégats dans la zéolithe $Na_{85}FAU$ (2 BP/UC) est reproduit de manière satisfaisante pour $k = 1,4 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ et $\gamma = 3$. La durée de vie des agrégats Na_4^{3+} passe de 7 μs dans $Na_{85}FAU$ à 100 μs dans la zéolithe $Na_{96}FAU$ (2 BP/UC).

Sur les figures 27a, 27b et 27c sont représentés les déclins enregistrés à 350, 660 et 540 nm après excitation laser de 4 BP/ $Na_{85}FAU$ sur lesquels sont superposées les évolutions temporelles des variables pures extraites par le logiciel SIMPLISMA.

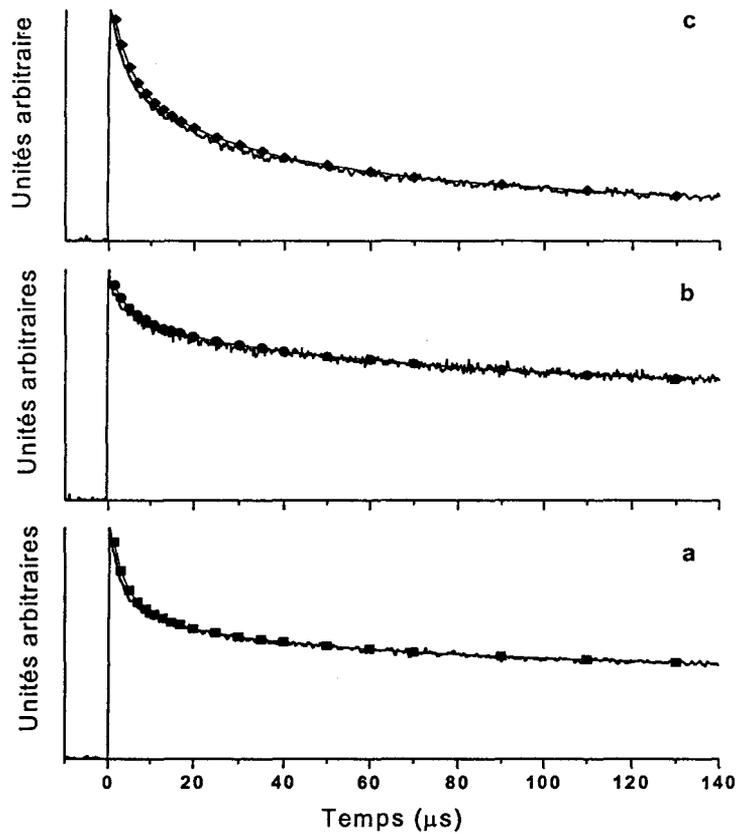


Figure 27 : Cinétiques expérimentales enregistrées à 350 (a), 680 (b) et 540 nm (c) et évolutions temporelles des variables pures BP (T_1) (■), BP^{+} (●), et Na_4^{3+} (◆) (4 BP/ Na_{85} FAU)

Un bon accord entre les deux types de courbe est observé. Les déclinés enregistrés à 350, 660 et 540 nm sont donc bien représentatifs de l'évolution dans le temps des espèces BP (T_1), BP^{+} , et Na_4^{3+} . Il est difficile d'évaluer avec précision la durée de vie de BP^{+} dans 4 BP/ Na_{85} FAU car nous ne disposons pas de suffisamment d'informations aux temps longs. Néanmoins, il est aisé de constater que BP (T_1), BP^{+} et Na_4^{3+} ont des cinétiques propres. Le déclin de Na_4^{3+} est reproduit de manière satisfaisante par le modèle d'Albery [9] pour les paramètres $k = 4.10^5 \text{ s}^{-1}$ et $\gamma = 3$ (figure 28).

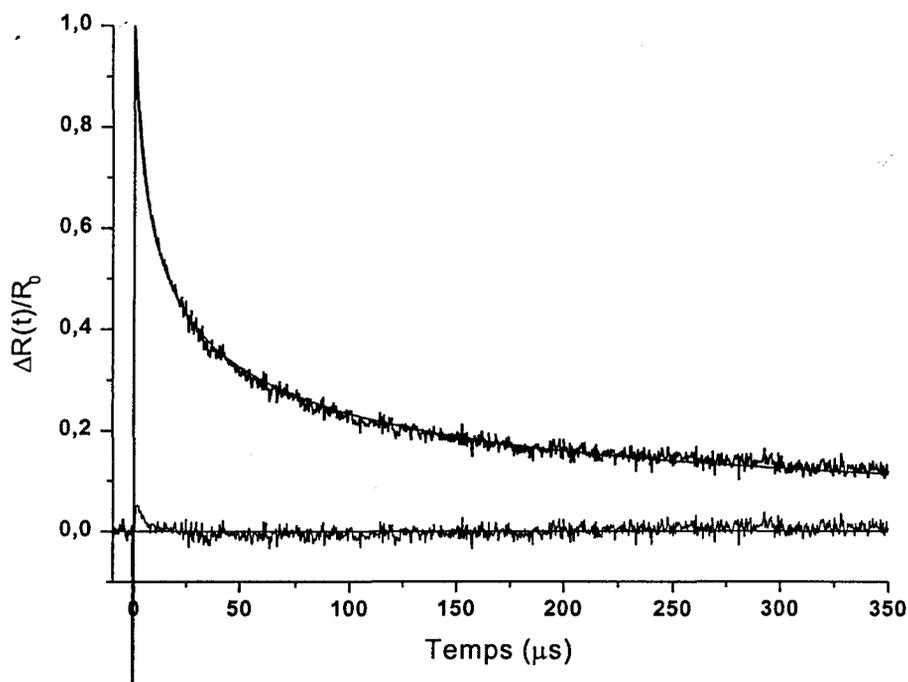


Figure 28 : Cinétique expérimentale de Na_4^{3+} enregistrée à 540 nm et paramétrée à l'aide du modèle d'Albery (a), différence entre les deux courbes (b) pour un taux de 4 BP/UC

Ce formalisme a été précédemment utilisé par Iu et al. pour représenter la cinétique de décroissance des agrégats Na_4^{3+} formés par radiolyse dans les faujasites de type X seules [3]. Les processus de recombinaison des électrons piégés sous forme de agrégats Na_4^{3+} avec des trous positifs sont complexes et impliquent toutes les molécules présentes dans le volume poreux [4, 10-13]. La durée de vie de Na_4^{3+} dans 4 BP/ Na_{85}FAU est trouvée égale à 25 μs alors qu'une estimation des durées vie de $\text{BP}^{+\bullet}$ et de BP (T_1) à partir de ce même modèle donnent pour valeurs respectives 280 μs ($k = 3,6 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$, $\gamma = 5,4$) et 40 μs ($k = 2,5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$, $\gamma = 5,5$) respectivement.

Sur les figures 29a, 29b et 29c sont reportés les déclins enregistrés à 350, 680 et 540 nm après excitation laser de 8 BP/UC sur lesquels sont superposées les évolutions temporelles des variables pures extraites par le logiciel SIMPLISMA

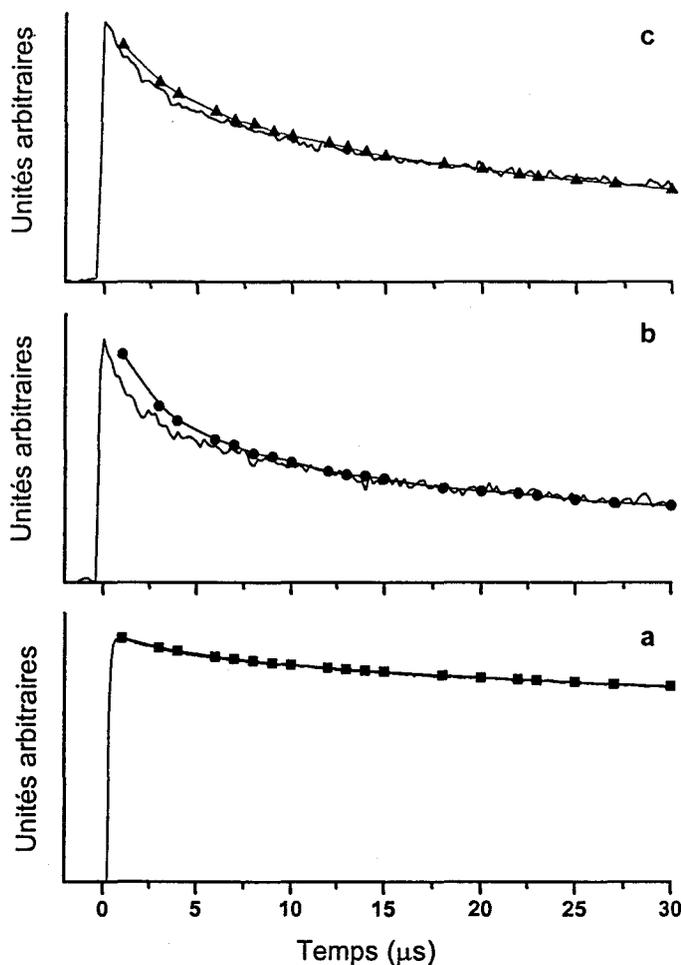
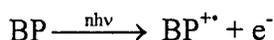


Figure 29 : Cinétiques expérimentales enregistrées à 350 (a), 680 (b) et 540 nm (c) et évolutions temporelles des variables pures BP (T_1) (■), BP⁺⁺ (●), et BP[•] (▲) (8 BP/Na₈₅FAU)

L'écart entre les déclinés expérimentaux et les points calculés est attribué à l'incapacité du logiciel à bien séparer des espèces qui disparaissent avec des cinétiques proches. La disparition de BP⁺⁺ (13 μs) de façon concomitante avec celle de BP[•] (20 μs) pourrait faire penser à une recombinaison directe de paires géminées (BP⁺⁺-BP[•]). Cette dernière hypothèse n'apparaît pas raisonnable par rapport à la vitesse élevée de recombinaison des paires d'ions géminées connues. Il paraît plus rationnel de considérer que BP⁺⁺ et BP[•] disparaissent avec des cinétiques fortuitement proches. La durée de vie de BP (T_1) estimée à 200 μs est particulièrement longue dans 8 BP/Na₈₅FAU. Ce phénomène peut être expliqué par l'effet d'écran joué par les molécules BP (S_0) non excitées.

La excitation laser du biphényle dans les zéolithes faujasites de type X relève de mécanismes différents selon le taux d'adsorption :



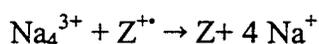
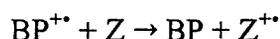
Pour les faibles taux, l'électron est capturé

- soit sous forme d'agrégats Na_4^{3+} selon $e^{-} + 4\text{Na}^{+} \rightarrow \text{Na}_4^{3+}$,
- soit sous forme d'agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n^{-}$ dans le cas de la zéolithe hydratée.

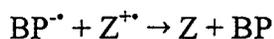
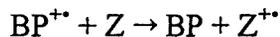
Pour les forts taux, le biphényle peut jouer le rôle d'accepteur d'électron, $\text{BP} + e^{-} \rightarrow \text{BP}^{\bullet}$.

Différents mécanismes de disparition des espèces transitoires peuvent être envisagés en fonction du taux de chargement :

- faibles taux :



- forts taux :



CONCLUSION

Comme pour les faujasites de type Y, le biphényle adsorbé dans la faujasite de type X adopte une conformation décalée. A faible taux, la molécule s'adsorbe préférentiellement dans les fenêtres de communication entre deux supercages, l'un de ses cycles aromatiques étant en interaction avec un cation de type III. Le biphényle est moins mobile dans le volume poreux de Na_{88}FAU que dans celui de Na_{56}FAU . Cependant, comme observé pour cette dernière, l'augmentation du taux d'adsorption entraîne l'association par paires des molécules et une diminution de leur mobilité. Ces associations modifient le profil des raies Raman et des bandes d'absorption électronique.

L'excitation laser à 248 nm du biphényle adsorbé dans la zéolithe Na_{85}FAU produit des espèces transitoires dont la nature, les proportions et la durée de vie dépendent du taux d'adsorption.

A faible taux (1 BP/UC), la photoionisation est le phénomène principalement observé. Cependant, les spectres d'absorption électronique transitoire et/ou Raman transitoire font apparaître de faibles signaux correspondant à BP (T_1) et aux agrégats Na_4^{3+} . Ces signaux s'intensifient quand le taux d'adsorption augmente (2-4 BP/UC). Pour l'échantillon 4 BP/UC, les contributions de BP (T_1) (40 μ s), BP^{+} (280 μ s) et Na_4^{3+} (25 μ s) sont parfaitement mises en évidence par absorption électronique transitoire. Ainsi, dans la faujasite $Na_{85}FAU$, l'électron photoéjecté lors de la formation de BP^{+} est capturé sous forme de cluster Na_4^{3+} (1-4 BP/UC). Il est à noter que dans les faujasites de type Y, la capture de l'électron sous cette forme est beaucoup moins visible. De plus, BP (T_1) et BP^{+} adoptent des conformations analogues à celles observées en solution.

Aux forts taux d'adsorption (8 BP/UC), comme pour la faujasite de type Y, les molécules de biphényle deviennent un site de capture de l'électron photoéjecté avec la formation de BP^{+} . Ce phénomène apparaît à un taux de chargement plus élevé que pour la faujasite de type Y ce qui est en accord avec le nombre plus important de sites de capture de l'électron dans la faujasite de type X (cations Na^{+} extra réseau).

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VII

- [1] V. Ramamurthy, D. R. Sanderson, D. F. Eaton, *Photochem. Photobiol.*, 1992, 56, 3, 297
- [2] S. Hashimoto, T. Mutoh, H. Fukumara, H. Masuhara, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1996, 92, 19, 3653
- [3] K. K. Iu, X. Liu, J. K. Thomas, *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 8165
- [4] S. Takatani, H. Fukumura, H. Masuhara, S. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 3365
- [5] X. Liu, G. Zhang, J. K. Thomas, *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 2182
- [6] K. K. Iu, J. K. Thomas, *J. phys. Chem.*, 1991, 95, 506
- [7] G. Buntinx, O. Poizat, *J. Chem. Phys.*, 1991, 91, 4, 2153
- [8] Y. Sasaki, H. Hamaguchi, *Spectrochim. Acta*, 1994, 50A, 8, 1475
- [9] W.J. Albery, P. N. Bartlett, C. P. Wilde, J. R. Darwent, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 1854
- [10] J. R. Miller, *J. Chem. Phys.*, 1972, 56, 5173
- [11] J. R. Miller, *Chem. Phys. Lett.*, 1973, 22, 180
- [12] J. V. Beitz, J. R. Miller, *J. Chem. Phys.*, 1979, 71, 4579
- [13] T. Kakitani, N. Mataga, *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 5059



CONCLUSION GENERALE

En appliquant à des échantillons bien caractérisés les techniques instrumentales mises en œuvre dans ce travail ainsi qu'en faisant appel à des méthodes de modélisation moléculaire, un certain nombre de résultats originaux ont été obtenus et répertoriés dans les conclusions relatives aux chapitres V, VI et VII.

Une contribution significative à la connaissance des phénomènes transitoires du biphenyle dans le volume poreux de zéolithes a été apportée à la littérature traitant des comportements photophysique et photochimique d'hydrocarbures aromatiques dans les matériaux poreux.

D'une part, l'adaptation d'une installation de spectrométrie Raman résolue dans le temps pour les solides pulvérulents a permis de donner une information structurale sur les espèces transitoires, radical cation et premier état triplet du biphenyle dans des échelles de temps allant de la nano - à la microseconde au sein du volume poreux : une structure analogue à la solution est trouvée pour ces deux espèces. D'autre part, la mise en évidence de sites de capture efficaces de l'électron photoéjecté du biphenyle dans des zéolithes ZSM-5 comportant une forte proportion d'aluminium a permis d'expliquer la stabilisation du radical cation du biphenyle pendant plusieurs heures à température ambiante. Un choix judicieux des cations extra réseau a même permis de stabiliser pendant plusieurs jours une paire électron - trou positif dans une zéolithe ZSM-5. Le rôle principal du réseau zéolithique ZSM-5 apparaît comme étant d'opposer des contraintes stérique et dynamique à la recombinaison radical cation - électron piégé par un réseau de canaux étroits qui ralentit la diffusion des espèces.

A partir des résultats du travail présenté dans ce mémoire, il est possible de donner un schéma de l'aspect microscopique du comportement du biphenyle à l'état fondamental dans le volume poreux des zéolithes non acides.

Après une adsorption sur la surface externe des cristallites, les molécules de biphenyle pénètrent à l'intérieur de ces zéolithes par les ouvertures de pores sans modification chimique. La diffusion et l'organisation des molécules au sein du volume poreux est toujours lente. Dans le cas des zéolithes à petits pores (MFI), la diffusion intracristalline est réduite à l'échelle de la nanoseconde et les molécules apparaissent isolées les unes des autres dans le réseau. Par contre, dans les zéolithes faujasites, la taille plus importante des cavités permet une mobilité plus grande surtout à faible taux d'adsorption. En une nanoseconde, une même molécule peut migrer sur plusieurs cavités. Quand le nombre de molécules augmente, leur mobilité diminue et plusieurs d'entre elles peuvent occuper la même cavité.

Les comportements photophysique et photochimique du biphenyle en solution sont relativement bien documentés dans la littérature scientifique. La photolyse UV dans la transition $S_3 \leftarrow S_0$ aboutit à l'état singulet S_1 (16 ns) qui se désactive par divers processus et

la conversion intersystème produit l'état triplet T_1 ($\sim 100 \mu\text{s}$). Une intensité élevée de photolyse provoque une photoionisation et la formation d'un radical cation, l'électron photoéjecté étant soit solvaté, soit capturé par le biphenyle excédentaire pour former un radical anion qui reste toujours une espèce très minoritaire. L'introduction d'oxygène moléculaire provoque un transfert d'énergie des états excités avec formation d'oxygène singulet. Dans le cas de la photoionisation, l'électron réagit avec O_2 pour donner l'ion O_2^- .

L'introduction du biphenyle dans le volume poreux de zéolithes favorise le phénomène de photoionisation particulièrement dans les zéolithes aluminées. La durée de l'impulsion laser ($\sim 15 \text{ ns}$) est suffisamment longue par rapport au temps de résidence du biphenyle dans les sites d'adsorption pour donner naissance à de tels phénomènes et ce particulièrement pour les faujasites.

Pour les zéolithes de type MFI à canaux étroits, les durées de vie respectives du radical cation et de l'électron augmentent de façon spectaculaire avec le nombre d'aluminium constituant le réseau. La zéolithe joue quant à elle le rôle de donneur d'électron dans le processus de retour à l'état fondamental. L'introduction de cation métallique de transition augmente encore la durée de vie des paires électron-trou. Celle d'oxygène moléculaire n'apporte pas de modification notable aux durées de vie des espèces transitoires par capture de l'électron et formation d'ion O_2^- . Cela indique que l'électron n'est pas directement accessible à l'oxygène moléculaire dans le volume poreux.

Les durées de vie de l'état triplet dans toutes les zéolithes étudiées apparaissent être du même ordre de grandeur que celles trouvées dans différents solvants. Un réseau de zéolithe faujasite avec des cavités volumineuses permet une mobilité plus grande des espèces radicalaires ce qui entraîne de plus courtes durées de vie des radicaux que pour les zéolithes MFI. Le site de capture de l'électron photoéjecté est identifié comme étant un cluster Na_4^{3+} situé au sein d'une supercavité. Aux forts taux d'adsorption, la taille des supercages impose le confinement de plusieurs molécules qui peuvent dès lors capturer un électron photoéjecté et ainsi présider à la formation d'un radical anion.

Même si les durées de vie des espèces photogénérées peuvent être longues, la recombinaison des différentes espèces transitoires conduit en définitive toujours à l'état fondamental du biphenyle. La transformation chimique durable du biphenyle par photolyse nécessite la présence de molécules supplémentaires qui puissent réagir avec les radicaux cation créés. Parmi ces molécules, l'eau, par son caractère nucléophile, peut réagir avec le radical cation pour former des espèces hydrosolubles stables. La mise en œuvre d'un processus efficace de