Séparation de charges de molécules aromatiques insérées dans des zéolithes à canaux : application à la formation de clusters d'argent intrazéolithique

Florence Luchez

▶ **To cite this version:**

Florence Luchez. Séparation de charges de molécules aromatiques insérées dans des zéolithes à canaux : application à la formation de clusters d'argent intrazéolithique. Chimie théorique et/ou physique. Université Lille 1 - Sciences et Technologies, 2010. Français. NNT : . tel-00713590

HAL Id: tel-00713590
https://theses.hal.science/tel-00713590

Submitted on 2 Jul 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 40419

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Pour l'obtention du grade de

Docteur de l'université des sciences et technologies de Lille

Mention : Optiques et Lasers – Physico-Chimie – Atmosphère

Présentée par

Florence LUCHEZ

SEPARATION DE CHARGES DE MOLECULES AROMATIQUES INSEREES DANS DES ZEOLITHES A CANAUX – APPLICATION A LA FORMATION DE CLUSTERS D'ARGENT INTRAZEOLITHIQUE

Soutenue le 01 décembre 2010 devant la commission d'examen :

Président :	**Pascal GRANGER**, Professeur, Université de Lille 1
Rapporteurs :	**Pascale MASSIANI**, Directeur de recherche CNRS, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI
	Svetlana MINTOVA, Directeur de recherche CNRS, Université de Caen Basse-Normandie
Examinateurs :	**Christiane ALBA-SIMIONESCO**, Directeur de recherche CNRS, CEA de Saclay
	Isabelle BATONNEAU-GENER, Maître de conférences, Université de Poitiers
	Cyril RUCKEBUSCH, Maître de conférences HDR, Université de Lille 1
	Alain MOISSETTE, Professeur, Université de Lille 1
	Olivier POIZAT, Directeur de recherche CNRS, Université de Lille 1

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR, UMR 8516), je tiens à remercier en premier lieu Monsieur Guy BUNTINX, son directeur, pour m'avoir accueillie dans ce laboratoire pendant ces trois années.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur Olivier POIZAT, co-directeur de cette thèse pour ses idées et conseils judicieux ainsi que pour son aide quant à l'utilisation des techniques spectroscopiques résolues en temps.

J'adresse également un merci tout particulier à Monsieur Alain MOISSETTE, co-directeur de cette thèse pour m'avoir fait confiance durant ces trois années (et même plus !), pour son écoute, ses encouragements quotidiens et pour m'avoir guidée sur les chemins de la recherche tout en me laissant une grande liberté.

Que Madame Pascale MASSIANI, Directeur de recherche CNRS au Laboratoire de Réactivité de Surface de l'Université Pierre et Marie Curie et Madame Svetlana MINTOVA, directeur de recherche CNRS du Laboratoire de Spectrochimie et Catalyse de l'ENSICAEN de Caen, trouvent ici l'expression de ma respectueuse gratitude pour avoir manifesté de l'intérêt pour ce travail en me faisant l'honneur de le juger.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Pascal GRANGER, Professeur à l'université de Lille 1, qui me fait l'honneur de présider ce jury. Je suis également reconnaissante à Mesdames Christiane ALBA-SIMIONESCO, Directeur de Laboratoire Léon Brillouin et Isabelle BATONNEAU-GENER, Maître de conférences à l'université de Poitiers pour l'intérêt qu'elles ont manifesté pour ce travail en acceptant de l'examiner.

Je tiens également à remercier sincèrement Monsieur Cyril RUCKEBUSCH, maître de conférences à l'université de Lille 1 pour sa disponibilité et son aide plus que précieuse quant à l'utilisation des techniques chimiométriques. Je le remercie également d'avoir accepté de juger ce travail et de participer au jury.

Je remercie également l'ensemble des personnes qui a travaillé sur le projet ANR PNano que ce soit à Orsay, à Caen ou encore à Grenoble: Vincent de WAELE, Mehran

MOSTAFAVI, Raphaël KNOERR, Zakaria TAHRI et Till METZGER ainsi que Ivan YORDANOV et Svetlana MINTOVA pour la synthèse de zéolithe en solution colloïdale.

Je suis reconnaissante à Nadia TOUATI pour son aide concernant la spectroscopie RPE et à Hervé VEZIN pour ses explications clairvoyantes et sa disponibilité.

Je tiens également à remercier Messieurs Philippe RECOURT et Ahmed ADDAD pour leurs explications et leur gentillesse quant à la microscopie électronique.

Je souhaite également remercier l'ensemble du personnel du LASIR qui a contribué à faire de cette thèse une période enrichissante, pleine de surprises et de rencontres. Je pense particulièrement à Manue pour son énergie et sa joie de vivre, à Cyrille pour sa disponibilité et sa gaieté, à Jean-Pierre et Pascal pour le plexi partagé, à Nacer pour sa bonne humeur et à Myriam pour sa gentillesse et son aide Ramanesque !! Enfin, je remercie tous les jeunes pour les bons moments passés au travail et en dehors : Marie pour son amitié et son soutien professionnel autant que personnel, Kasia pour ses encouragements sans faille et Ophélie, pour son calme et son sourire, c'était un vrai plaisir de partager ton bureau ! Je n'oublierai pas Marc pour les stages CIES bien sympas et Nico pour ses délires schizo-maniaco-psychotiques (et qui, comme tout bon thésard de CR a accepté que je le frappe si souvent !!) Enfin, j'adresse un merci tout particulier à Matthieu (jardinier préféré de JP !), Marion (vive le baseball !) et Lionel (you know it's true…) pour les craquages (et les gaufres !) du vendredi après-midi (et des autres jours !), merci à vous pour les fous rires, les discussions chtis, les soirées resto et la choré de Palace sur le balcon !! Peu importe la suite de ma « carrière », grâce à vous, ces années de thèse resteront un excellent souvenir !

Si je ne devais en remercier qu'un, ce serait celui qui me suit et me soutient depuis mon master et qui m'a donné envie de faire cette thèse, qu'il trouve dans ces quelques lignes l'expression de mon plus grand respect et de toute ma reconnaissance…

Enfin, je remercie les membres de ma famille et mes amis pour leur soutien sans faille et pour avoir toujours cru en moi…

Sommaire général

Chapitre 1 : *Matériaux utilisés et techniques employées*

A. Les zeolithes 21

B. Les produits d'insertion 32

C. Techniques spectroscopiques et outils d'analyse 34

Chapitre 2 : *Contexte bibliographique*

A. Adsorption et ionisation dans les zeolithes 67

B. Les agregats d'argent 72

Chapitre 3 : *Adsorption de la phénothiazine dans les zéolithes*

A. Adsorption de PTZ dans les zeolithes H_nZSM-5 85

B. Influence de la teneur en aluminium 100

C. Influence de l'effet de confinement 104

D. Influence de la longueur de la chaine alkyle sur l'ionisation de la phenothiazine 115

E. Adsorption de PTZ dans les zeolithes non acides $M_{6.6}$ZSM-5 (M = Li^+, Na^+, Rb^+ et Cs^+) 130

F. Generation de clusters d'argent 137

G. Conclusion 142

Chapitre 4 : *Adsorption de la tétraméthyl-p-phénylènediamine dans les zéolithes*

A. Adsorption du TMPD dans les zeolithes de type ZSM-5 153

B. Adsorption du TMPD dans la ferrierite et la mordenite 159

C. Etude comparative entre la mordenite, la ZSM-5 et la ferrierite 164

D. Conclusion 166

Chapitre 5 : *Adsorption de la diéthylaniline dans les zéolithes*

A. Adsorption de la diethylaniline dans des zeolithes sous forme de poudre microcristalline 173

B. Photoionisation de la diethylaniline adsorbee dans les zeolithes microcristallines 183

C. Formation de nanoclusters d'argent dans des nanoparticules des zeolithes en solutions colloïdales : etude par spectrometrie d'absorption transitoire 187

Introduction

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés dont la structure, basée sur un réseau tridimensionnel de tétraèdres AlO_4 et SiO_4 reliés entre eux par des ponts oxo, comporte des réseaux de cavités et de pores de tailles et de formes bien définies, propices à l'insertion de molécules. La présence de Al(III) dans le réseau conduit à un excès de charges négatives qui nécessite la présence de cations compensateurs de charge (M^{n+}). Une réactivité très spécifique, différente de celle en solution, peut être observée pour les molécules adsorbées du fait du confinement et du champ électrostatique créé par ces cations. Le volume poreux constitue donc un véritable « nanoréacteur » dont les caractéristiques - morphologie, dimensions, nature de la surface interne - peuvent être largement modulées grâce à la diversité considérable des zéolithes accessibles aujourd'hui par voie de synthèse. Ces matériaux microporeux de ce fait sont au centre de nombreuses applications industrielles comme la catalyse pétrochimique [1, 2], la photocatalyse [3], l'échange ionique [4, 5], le piégeage moléculaire [6], la séparation [7] et la purification de gaz [8], mais sont également employés comme pigments [9-11], comme additifs dans l'industrie papetière [12, 13], les bétons et ciments [14], les engrais et l'alimentation pour bétail [15, 16]. La mise en évidence récente de phénomènes de séparation de charges intrazéolithiques de durées de vie exceptionnellement longues laisse présager des utilisations originales dans deux domaines d'intérêt particulièrement sensibles aujourd'hui, la valorisation de l'énergie solaire et le développement de senseurs chimiques ultrasensibles. Le travail présenté dans ce mémoire est une contribution à l'étude de ces phénomènes de séparation de charges.

Les études détaillées des mécanismes de transferts d'électrons aux interfaces sont souvent délicates à mettre en œuvre en raison de l'hétérogénéité des surfaces et aussi parce que les échelles de temps pour la formation et la recombinaison des intermédiaires radicalaires sont très courtes. Ces intermédiaires sont généralement fortement réactifs et difficiles à isoler sur de longues périodes rendant ainsi leur caractérisation délicate. C'est pour cette raison que les processus de transferts d'électrons ont souvent été étudiés en utilisant des gaz rares congelés [17] qui permettent de stabiliser les radicaux et ralentir leur déclin de façon à pouvoir les étudier par diverses techniques. C'est dans ce contexte que les zéolithes comme d'autres solides poreux ont aussi été utilisés comme matériau hôte pour étudier les processus de transferts d'électrons. Le rôle de la zéolithe pourrait alors être assimilé à celui d'un solvant pour des molécules organiques adsorbées au sein du réseau. Les pores de la zéolithe servent en effet de nanoréacteurs où les réactions intermoléculaires ne sont pas favorisées et les intermédiaires stabilisés par blocage des réactions de recombinaisons. Alors qu'en solution les

états de charges séparées ont des durées de vie typiquement de l'ordre de la micro- voire de la nanoseconde, en raison de réactions inverses de recombinaison de charges très efficaces, le réseau zéolithique offre un environnement permettant de retarder cette recombinaison et d'obtenir des états de charges séparées dont les durées de vie peuvent atteindre plusieurs mois. La restriction de mobilité des espèces piégées et la présence de sites de captures de l'électron éjecté sur la surface interne du volume poreux sont deux facteurs essentiels pour une séparation de charge durable. Par conséquent, le pouvoir oxydant des zéolithes vis à vis des substrats organiques est en fait un pouvoir de séparation de charges de longue durée.

Le phénomène de séparation de charges intrazéolithique suite à l'adsorption d'une molécule aromatique a déjà fait l'objet de plusieurs publications [18, 19]. Le processus d'ionisation de la molécule qui engendre cet état de charges séparées peut être initié par photolyse [20-23], par radiolyse [24, 25], par électrochimie [26] ou encore thermiquement, comme dans le cas de l'ionisation spontanée [27-29]. Il est en effet aujourd'hui bien établi que l'adsorption dans le volume poreux d'un matériau microporeux de type zéolithe d'une molécule aromatique ayant un potentiel d'ionisation relativement bas peut conduire à l'ionisation spontanée de cette molécule et à la création d'un état de charges séparées [18, 19].

Cet état de charges séparées présente des caractéristiques potentiellement intéressantes pour des applications à l'effet photovoltaïque. Les premiers panneaux solaires photovoltaïques, permettant de capter l'énergie solaire et de la restituer sous forme d'électricité, ont fait leur apparition en 1954. Cependant la majorité des panneaux solaires fabriqués aujourd'hui utilisent des matériaux dits polluants. Dans le cadre du développement durable, il est important de développer de nouveaux matériaux pour le photovoltaïsme n'entraînant pas de détérioration notable de l'environnement. La capture de l'électron éjecté dans des systèmes zéolithiques présentant un état de charges séparées, via l'utilisation de microélectrodes, pourrait constituer une alternative non polluante pour l'effet photovoltaïque. Dans cette optique, l'élaboration de systèmes dans lesquels aussi bien le rendement d'ionisation que la stabilité de l'état de charges séparées sont maximisés doit être recherchée. Il est ainsi primordial de connaître et maîtriser les paramètres qui contrôlent ces deux aspects.

De nombreux paramètres peuvent influer sur le taux d'ionisation ou la durée de vie de l'état séparé. Des travaux antérieurs réalisés au LASIR ont notamment montré que l'ionisation est une propriété intrinsèque de la surface interne du volume poreux et dépend à la fois du potentiel d'ionisation de la molécule insérée et de l'énergie de polarisation dans le volume poreux [19, 30, 31]. La nature du cation extra-réseau et la présence de sites acides sur la surface

interne des pores jouent un rôle crucial sur le rendement d'ionisation [19, 20]. Aujourd'hui, l'influence de nombreux autres paramètres tels que la taille des canaux zéolithiques ou les dimensions de la molécule insérée reste à préciser. L'un des principaux objectifs de cette thèse est l'étude des différents paramètres qui peuvent contribuer à l'optimisation de la durée et du rendement de la séparation de charge, ainsi que la compréhension des mécanismes mis en jeu. Pour cette étude, nous avons choisi de comparer la réactivité de différents types de zéolithes vis-à-vis de l'insertion de molécules appartenant à la famille des amines aromatiques, caractérisées par des valeurs de potentiels d'ionisation faibles et analogues. Le choix des molécules est guidé également par leur aptitude à pouvoir pénétrer dans les canaux et par la connaissance de la photochimie et photophysique de ces systèmes en solution. Nous avons ainsi cherché à comprendre l'influence de la teneur en aluminium de la zéolithe, du confinement, de la taille de l'adsorbat ou encore de la nature du cation compensateur de charge. La caractérisation des matériaux traités a été réalisée essentiellement au moyen de trois types de spectroscopies, l'absorption UV-visible, la diffusion Raman et la résonance paramagnétique électronique (RPE). Les deux premières s'avèrent en effet tout à fait propices à la caractérisation des formes ionisées des amines aromatiques dont les signatures spectrales sont bien connues en solution. La RPE est également une technique de choix pour une telle étude puisque les espèces générées sont des ions radicaux paramagnétiques.

Un second aspect intéressant du phénomène d'ionisation et de la séparation de charges intrazéolithe est la possibilité d'exploiter ce phénomène pour réduire les cations compensateurs de charge du réseau et donner naissance à la formation de clusters métalliques de dimensions nanométriques. Il est connu que certains nanoagrégats métalliques à base d'argent, de palladium ou de platine, par exemple, sont utilisés pour réaliser des capteurs chimiques pour la détection de gaz [32-34]. Ils sont généralement déposés sur un substrat sous forme de film mince sensible qui permet la reconnaissance d'un gaz avec lequel il interagit spécifiquement. Aujourd'hui, la croissante sévérité des normes dans tous les domaines touchant à la chimie et à la biochimie (environnement, alimentation, pharmacie, sécurité domestique et industrielle, monitoring médical...) stimule une activité de recherche intense pour développer des capteurs chimiques toujours plus performants en termes de sensibilité, seuil de détectivité, sélectivité, stabilité dans le temps, rapidité de réponse, … Dans cette perspective, la possibilité de générer des agrégats métalliques au sein de cavités zéolithiques présente potentiellement deux avantages majeurs. D'une part, la taille des clusters est ainsi

limitée par celle des cavités, ce qui permet de stopper l'expansion des clusters métalliques lors de leur croissance. Or l'interaction particule/gaz étant un phénomène de surface, on attend un accroissement notable de la sensibilité de détection lorsque la taille des agrégats métalliques diminue. D'autre part, la localisation des agrégats à l'intérieur du volume poreux suppose que le gaz à détecter doit également pénétrer dans la zéolithe. Celle-ci joue par conséquent un rôle de tamis moléculaire permettant une haute sélectivité de détection.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la génération de clusters d'argent formés soit par réduction directe des ions Ag^+ dans des zéolithes échangées à l'argent, en utilisant une molécule s'ionisant spontanément lors de l'insertion, soit par photoréduction de ces ions Ag^+, en utilisant un photoréducteur organique pré-inséré dans le volume poreux. Nous avons d'abord effectué une étude de faisabilité, comparant l'aptitude de ces deux voies de réduction à conduire à la formation de clusters d'argent. Nous avons également caractérisé par spectroscopie l'évolution des systèmes dans le temps et analysé l'influence de la nature du réseau d'accueil et de celle du donneur d'électron sur les processus. De plus, nous nous sommes intéressés à la photogénération de clusters d'argent dans des nanoparticules de zéolithes stabilisées sous forme de solutions colloïdales. En effet, le dépôt de nanoparticules de zéolithes dopées à l'argent sur un substrat devrait former des films minces avec une surface d'interaction gaz/particule encore supérieure, et donc une sensibilité de détection accrue. Cette partie des travaux a été réalisée dans le cadre d'un projet ANR intitulé *« Sensing based on enhanced reactivity and sensitivity at metal-containing porous interfaces »*, ayant pour objectif la conception de détecteurs à gaz ultrasensibles et ultrasélectifs pour le contrôle de la qualité de l'air, et impliquant la collaboration de quatre groupes de recherche : le Laboratoires de Catalyse et de Spectrochimie de Caen (porteur du projet, élaboration des matériaux et conception de capteurs), le Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay (génération *in situ* d'agrégats métalliques ou semi-conducteurs par voie radiolytique), le LASIR (génération *in situ* d'agrégats métalliques par voie photolytique) et le European Synchrotron Radiation Facility de Grenoble (mesures des matériaux par diffraction X). Notre contribution a été de tester les possibilités d'utiliser une excitation photolytique pour générer des nanoagrégats d'argent dans ces conditions, de caractériser les matériaux obtenus. Nous avons également réalisé des mesures par spectroscopie résolue en temps pour caractériser les premières étapes de formation et de croissance des agrégats métalliques.

Ainsi ce mémoire s'articule en cinq chapitres. Le premier est consacré à la présentation des principales caractéristiques structurales des matériaux poreux et des

molécules aromatiques employées. L'ensemble des techniques expérimentales utilisées ainsi que les principes fondamentaux sur lesquels elles reposent sont également décrits.

Le second chapitre établit le contexte bibliographique connu jusqu'à ce jour quant à la séparation de charges intrazéolithique issue de l'adsorption d'une molécule aromatique. Un résumé de l'état de l'art concernant la formation et la caractérisation des clusters d'argent est également proposé.

Le troisième chapitre est consacré à l'adsorption de la phénothiazine dans différentes zéolithes. Afin de déterminer les paramètres influant sur le taux et la durée de vie de l'état de charges séparées, l'influence de plusieurs paramètres sera étudiée. Pour cela, nous avons utilisé des zéolithes se différenciant par la taille de leur ouverture de pores, par leur teneur en aluminium ou la nature de leur cation compensateur de charges. L'adsorption des molécules similaires à la phénothiazine mais présentant un encombrement stérique plus ou moins important sera également évoquée.

Le chapitre IV expose les résultats obtenus suite à l'adsorption de la tétraméthyl-p-phénylène-diamine dans les zéolithes. Les techniques d'analyses chimiométriques permettant d'isoler les différentes contributions d'un spectre de mélange se sont avérés particulièrement utiles pour interpréter les évolutions spectrales observées dans ce cas.

Enfin, le dernier chapitre est lié à l'adsorption de la diéthylaniline dans des échantillons microcristallins de zéolithes d'une part et dans des suspensions colloïdales de nanoparticules de zéolithes d'autre part. Une partie de ce chapitre est consacrée en particulier au suivi en temps réel, à l'échelle de temps des nanosecondes, des premières étapes de formation des agrégats d'argent en solution colloïdale, grâce à l'apport de la spectroscopie d'absorption UV-visible résolue en temps.

Finalement la conclusion résumera l'ensemble des résultats obtenus et fera notamment le point sur les différents paramètres susceptibles d'influencer la création et la stabilisation des états de charges séparées.

Bibliographie

(1) Chen, N. Y.; Degnan, T. F. *Chemical engineering progress* **1988**, *84*, 32-41.

(2) Holderich, W.; Gallei, E. *German chemical engineering* **1985**, *8*, 337-345.

(3) Anandan, S.; Yoon, M. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2003**, *4*, 5-18.

(4) Curkovic, L.; Cerjan-Stefanovic, S.; Filipan, T. *Water research* **1997**, *31*, 1379-1382.

(5) Sherry, H. S. *The Journal of Physical Chemistry* **1966**, *70*, 1158-1168.

(6) Rempel, S. *Evolution* **1996**, *18*.

(7) Dyer, A. *Introduction to zeolite molecular sieves*; John Wiley & Sons New York, NY, 1988.

(8) Ackley, M. W.; Rege, S. U.; Saxena, H. *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, *61*, 25-42.

(9) Kowalak, S.; Jankowska, A. *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, *61*, 213-222.

(10) Lelieur, J. P.; Duhayon, C.; Hautecoeur, N.; Demortier, A.; Lede, B.; Coopman, P.; Leghie, P.; WO Patent WO/2005/121,256, 2005.

(11) Lelieur, J. V.; Duhayon, C. L.; Hautecoeur, N. S.; Demortier, A. M.; Lede, B. J.; Coopman, P. J.; Leghie, P.; Google Patents, 2009.

(12) Loranger, E.; Chabot, B. *Pulp & paper Canada* **2004**, *105*, 29-32.

(13) Sain, M. M.; Daneault, C.; Grondin, G. *Pulp & paper Canada* **1998**, *99*, 64-67.

(14) Feng, N. Q.; Peng, G. F. *Construction and Building Materials* **2005**, *19*, 579-584.

(15) Li, Z. *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, *61*, 181-188.

(16) Rehakova, M.; Cuvanova, S.; Dzivak, M.; Rimár, J.; Gaval'ová, Z. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2004**, *8*, 397-404.

(17) Andrews, L.; Friedman, R. S.; Kelsall, B. J. *The Journal of Physical Chemistry* **1985**, *89*, 4016-4020.

(18) Garcia, H.; Roth, H. D. *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 3947-4008.

(19) Marquis, S.; Moissette, A.; Vezin, H.; Bremard, C. *Comptes Rendus Chimie* **2005**, *8*, 419-440.

(20) Gener, I.; Moissette, A.; Brémard, C. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, *6*, 3732-3738.

(21) Liu, X.; Mao, Y.; Ruetten, S. A.; Thomas, J. K. *Solar energy materials and solar cells* **1995**, *38*, 199-219.

(22) Moissette, A.; Belhadj, F.; Brémard, C.; Vezin, H. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 11022-11032.

(23) Sankararaman, S.; Yoon, K. B.; Yabe, T.; Kochi, J. K. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 1419-1421.

(24) Erickson, R.; Benetis, N. P.; Lund, A.; Lindgren, M. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2390-2396.

(25) Qin, X. Z.; Trifunac, A. D. *Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 4751-4754.

(26) Rolison, D. R. *Chemical Reviews* **1990**, *90*, 867-878.

(27) Cozens, F. L.; Bogdanova, R.; Regimbald, M.; Garcia, H.; Marti, V.; Scaiano, J. C. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6921-6928.

(28) Marquis, S.; Moissette, A.; Hureau, M.; Vezin, H.; Brémard, C. **2007**.

(29) Moissette, A.; Gener, I.; Brémard, C. *Journal of Raman Spectroscopy* **2002**, *33*, 381-389.

(30) Belhadj, F.; Moissette, A.; Brémard, C. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2009**, *208*, 203-212.

(31) Vezin, H.; Moissette, A.; Hureau, M.; Brémard, C. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 2474-2477.

(32) Hugon, O.; Sauvan, M.; Benech, P.; Pijolat, C.; Lefebvre, F. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2000**, *67*, 235-243.

(33) Kreibig, U.; Gartz, M.; Hilger, A. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1997**, *101*, 1593-1604.

(34) Zhang, J.; Colbow, K. *Sensors and Actuators B: Chemical* **1997**, *40*, 47-52.

Chapitre

1

Matériaux utilisés et techniques employées

CHAPITRE 1 : *MATERIAUX UTILISES ET TECHNIQUES EMPLOYEES* 17

A. LES ZEOLITHES 21

1) LES DIFFERENTES FAMILLES DE ZEOLITHES 23

a) Les Beta 23

b) Les Mordénites 24

c) Les ZSM-5 24

d) Les Ferriérites 26

2) LA SYNTHESE DES ZEOLITHES DE TYPE ZSM-5 26

3) PROCEDURE D'ECHANGE CATIONIQUE 28

4) PREPARATION DES ECHANTILLONS A L'ETAT DE POUDRE MICROCRISTALLINE 29

a) Traitement préalable à l'adsorption de molécules organiques 29

b) Adsorption de molécules organiques 30

5) LES ZEOLITHES EN SOLUTION COLLOÏDALE 31

B. LES PRODUITS D'INSERTION 32

1) LA PHENOTHIAZINE ET SES DERIVES 32

2) LE TETRAMETHYL-P-PHENYLENEDIAMINE 33

3) LA DIETHYLANILINE 33

4) LA TRIPHENYLAMINE 34

C. TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES ET OUTILS D'ANALYSE 34

1) LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ELECTRONIQUE 35

a) Régime transitoire 35

b) Régime stationnaire 37

2) L'ABSORPTION ELECTRONIQUE PAR REFLEXION DIFFUSE 38

a) Régime stationnaire 38

b) Régime transitoire 40

3) LA DIFFUSION RAMAN 40

a) Spectroscopie Raman à transformée de Fourier 41

b) Spectroscopie Raman en mode dispersif 42

4) LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (RPE) 43

a) La RPE continue 43

b) La RPE impulsionnelle 45
5) LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE 48
6) MODELISATION DES SITES D'ADSORPTION 48
a) Structures hôtes 48
b) Champ de force et charges atomiques 49
c) Simulation Monte Carlo 50
d) Minimalisation de l'énergie 50
7) TECHNIQUES D'ANALYSES CHIMIOMETRIQUES 51
a) Détermination du rang chimique 53
b) L'estimation initiale de C ou de S 54
c) MCR-ALS 56

Ce premier chapitre a pour but de présenter les différents éléments utilisés au cours de ce travail que ce soit au niveau des matériaux utilisés ou des techniques employées pour les caractériser. Dans un premier temps, nous définirons donc l'ensemble des matériaux dont nous nous sommes servis au cours de cette étude avec une première partie consacrée aux zéolithes et une seconde partie décrivant les produits d'insertion utilisés. Dans un deuxième temps, nous présenterons l'ensemble des techniques spectroscopiques mises en œuvre au cours de cette thèse pour caractériser les systèmes étudiés puis nous détaillerons les méthodes chimiométriques employées pour analyser ces données spectroscopiques afin d'en extraire le maximum d'informations.

A. Les zéolithes

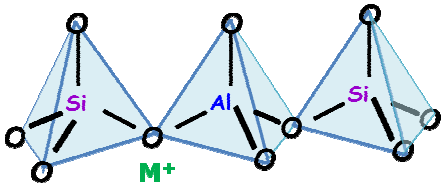
Zéolithe, du grec « zéo » et « lithos » signifie littéralement « pierre qui bout ». Son appellation provient de la découverte de la stilbite par Crönstedt en 1756. En effet, celui-ci se rendit compte que cette substance perdait de l'eau sous l'effet de la chaleur, donnant l'impression de bouillir et décida donc de nommer ainsi cette catégorie de matériaux. Il existe environ cinquante zéolithes d'origine naturelle formées dans les eaux alcalines ou les sédiments et environ 150 zéolithes de synthèse. Deux exemples de zéolithes naturelles sont représentés sur la Figure 1.

Figure 1 : Deux zéolithes naturelles : la mordénite et la ferriérite

Les zéolithes sont des alumino-silicates constitués de tétraèdres de SiO_4 reliés les uns aux autres par des liaisons Si-O-Si (Figure 2 A). Ponctuellement, la substitution d'un atome de silicium par un atome d'aluminium entraîne un déficit de charge dans la structure qui est contrebalancé par la présence d'un cation compensateur de charges (généralement un proton,

un alcalin, un alcalino-terreux ou un métal de transition). L'ensemble de ces tétraèdres forme une structure particulière très aérée constituée d'un réseau régulier de canaux ou de cages (Figure 2 B).

(A)



(B)

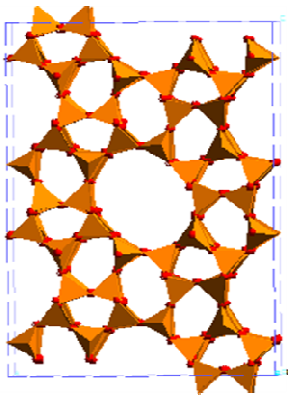


Figure 2 : (A) Représentation des tétraèdres formant la structure poreuse des zéolithes, (B) exemple d'une structure poreuse formée par ces tétraèdres

L'insertion de molécules de petite taille est possible au sein de ce réseau ce qui permet de multiples applications industrielles telles que les échangeurs d'ions, les tamis moléculaires, les capteurs ou séparateurs de gaz, ou encore l'utilisation comme catalyseur hétérogène pour des réactions telles que le craquage d'hydrocarbure.

Plusieurs paramètres interviennent dans la caractérisation d'une zéolithe :

- la famille de la zéolithe qui spécifie l'arrangement des tétraèdres les uns par rapport aux autres formant des canaux ou des cages de tailles variables
- la teneur en aluminium, généralement exprimée sous la forme du rapport Si/Al, ce rapport étant compris entre 1 et ∞
- la nature du cation compensateur de charge

Dans le cadre de cette thèse nous avons travaillé uniquement avec des zéolithes de synthèse appartenant à quatre familles distinctes : la beta (BEA), la mordénite (MOR), la ZSM-5 et la ferriérite (FER). A partir de quatre matériaux représentatifs de ces familles, obtenus soit par le biais de collaborations avec d'autres équipes de recherche, soit dans le commerce, l'étude a été étendue à des systèmes divers en procédant à des échanges cationiques (cf I.A.3). Ces matériaux ont été utilisés le plus souvent à l'état de poudre microcristalline déshydratée ou, dans certains cas, en suspension dans des solutions colloïdales aqueuses. Suivant les conditions de synthèse, différentes morphologies peuvent être obtenues pour les zéolithes (prisme, forme lamellaire…). Dans le cas des poudres

microcristallines, la taille des particules est de l'ordre de quelques microns. Pour les solutions colloïdales, les particules ont une taille inférieure à 100 nm.

Les quatre familles de zéolithes utilisées lors de ce travail vont maintenant être décrites en précisant notamment leur composition et leur provenance, ainsi que, à titre d'information, les grandes lignes de procédure de synthèse de certaines d'entre elles. Puis nous détaillerons les méthodes et conditions expérimentales que nous avons employées pour les échanges cationiques, pour la purification et l'obtention de poudres microcristallines anhydres ainsi que pour l'adsorption d'espèces organiques dans ces systèmes. En dernier lieu, nous décrirons la préparation et le conditionnement des échantillons dispersés en solutions colloïdales.

1) Les différentes familles de zéolithes

a) Les Beta

Les zéolithes Beta sont fortement utilisées dans l'industrie des parfums comme catalyseur des réactions de Friedel Crafts pour l'obtention de cétones aromatiques. La littérature [1] décrit leur structure comme l'interconnexion

- de canaux monodimensionnels de dimension 6,6 * 7,7 $Å^2$ parallèles à l'axe [100] constitués de 12 tétraèdres, on parle alors d'ouvertures à 12 atomes d'oxygène (Figure 3 B)
- et d'un système à deux dimensions parallèle à l'axe [001] constitué de canaux sinusoïdaux avec des ouvertures à 12 atomes de dimension 5,6 * 5,6 $Å^2$ (Figure 3 C)

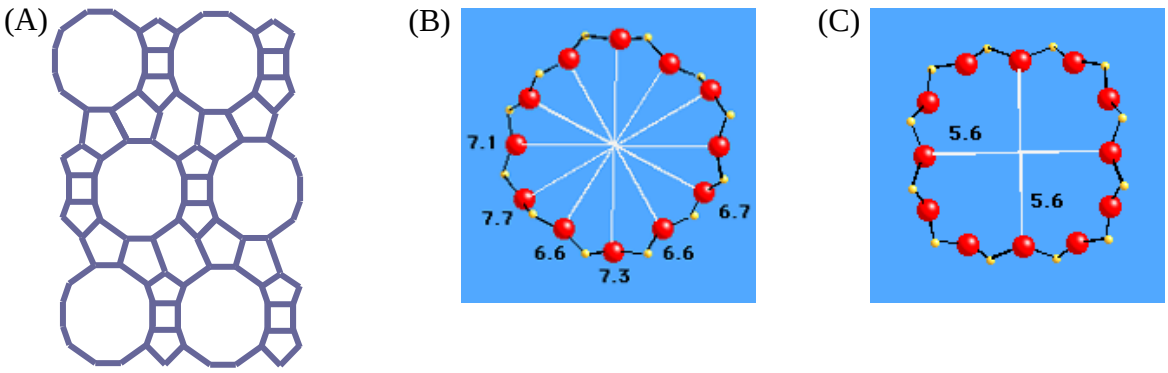


Figure 3 : (A) Représentation de la porosité de la zéolithe Beta selon l'axe [100], (B) Cycles à 12 atomes d'oxygène de la Beta suivant l'axe [100] (C) et suivant l'axe [001]

La formule générale des zéolithes Beta est $M^{z+}_{n/z}[(AlO_2)_n(SiO_2)_{64-n}].y\ H_2O$. Pour ce travail, les échantillons de zéolithe Beta ont été utilisés sous deux formes :

- des échantillons de nanoparticules dispersées en solution colloïdale provenant du Laboratoire de Catalyse et de Spectrochimie de Caen, caractérisés par un rapport Si/Al de 15 et ayant l'argent comme cation compensateur de charge
- des échantillons de poudre de microcristaux synthétisée par le Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique de Poitiers, ayant un rapport Si/Al de 25 et le sodium comme cation compensateur de charge

b) Les Mordénites

La mordénite, de formule générale $M^{z+}_{n/z}\ [(AlO_2)_n\ (SiO_2)_{48-n}].y\ H_2O$, est une zéolithe qui existe sous forme naturelle et synthétique, elle est fortement utilisée comme catalyseur et matériau absorbant [2]. Elle possède un réseau poreux constitué par des canaux unidirectionnels rectilignes (Figure 4 A). Le canal principal est parallèle à l'axe [001] et est constitué par 12 tétraèdres, ses dimensions sont 7,0 * 6,5 $Å^2$ (Figure 4 B).

(A) (B)

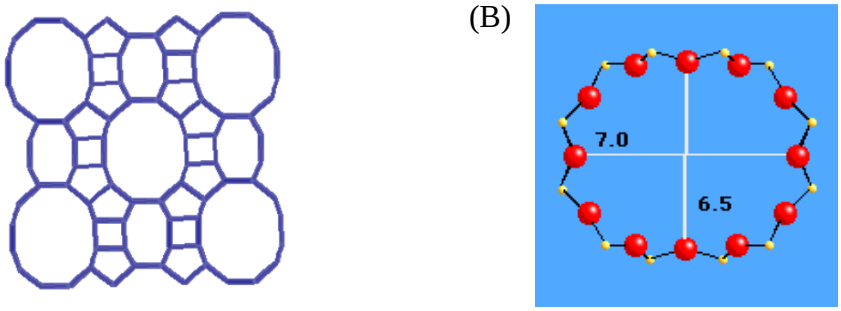


Figure 4 : (A) Représentation de la porosité de la mordénite selon l'axe [001], (B) Cycle à 12 atomes d'oxygène de la mordénite suivant l'axe [001]

Les mordénites utilisées dans le cadre de cette étude sont commercialisées par la société Zeolyst international et se présentent sous la forme NH_4^+ avec un rapport Si/Al = 10. L'ammoniac est enlevé par calcination pour obtenir la mordénite acide H-MOR.

c) Les ZSM-5

Les ZSM-5 sont des zéolithes de synthèse de la famille des MFI (**M**obil **Fi**ve). Elles ont été élaborées par la société Mobil d'où leur nom « **Z**eolite **S**acony **M**obil n°5 ». Elles sont

très souvent utilisées au niveau industriel notamment dans la conversion du méthanol en essence.

La structure des zéolithes ZSM-5 résulte de l'interconnexion de deux types de canaux (Figure 5) :

- les canaux droits avec une ouverture à 10 atomes quasiment circulaire de dimension 5,3 * 5,6 $Å^2$ parallèles à la direction [010] (Figure 6 C)
- les canaux sinusoïdaux, perpendiculaires aux canaux droits avec une ouverture elliptique à 10 atomes de dimension 5,1 * 5,5 $Å^2$ (Figure 6 B)

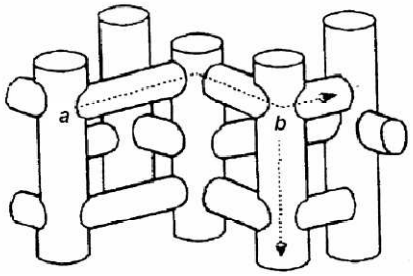


Figure 5 : Représentation schématique des canaux sinusoïdaux (a) et droits (b) formant le volume poreux des zéolithes ZSM-5

(A) (B) (C)

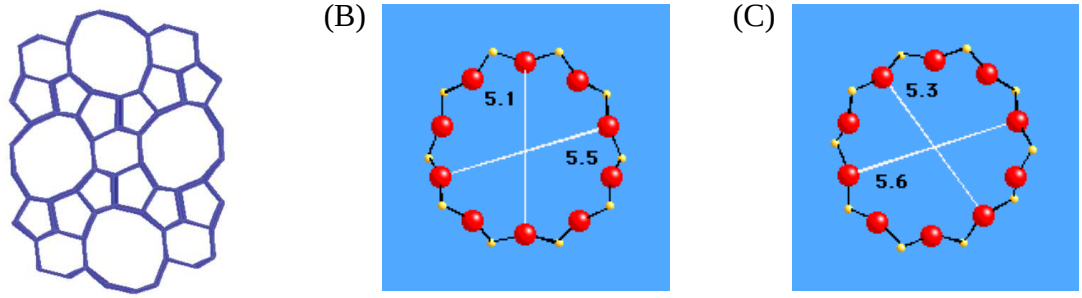


Figure 6 : (A) Représentation de la porosité de la ZSM-5 selon l'axe [010], (B) représentation des cycles à 10 atomes d'oxygène de la ZSM-5 suivant l'axe [100] (canal sinusoïdal) (C) et suivant l'axe [010] (canal droit)

La formule générale des zéolithes ZSM-5 est définie par $M_{n/z}^{z+}(AlO_2)_n(SiO_2)_{96-n}.y\ H_2O$ [3].

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé trois types d'échantillons de provenances différentes. D'une part des zéolithes issues du groupe AlSipenta Zeolithe GmbH ont été employées: $H_{3.4}$ZSM-5 (rapport Si/Al = 27), $H_{6.6}$ZSM-5 (rapport Si/Al = 13.5) et $Na_{6.6}$ZSM-5 (rapport Si/Al = 13.5). Ces zéolithes ont été obtenues par synthèse template en

milieu alcalin et après calcination, selon la procédure décrite dans le prochain paragraphe (cf I.A.2). D'autre part les zéolithes $H_{7.7}$ZSM-5 et $H_{0.7}$ZSM-5 avec des rapports Si/Al respectifs de 11.5 et 140 ont également été utilisées, elles proviennent quant à elles du groupe Zeolyst International. Enfin, nous nous sommes servis d'une zéolithe purement silicique, la silicalite-1, synthétisée en milieu fluorure (cf I.A.2) au Laboratoire des Matériaux à Porosité Controlée de Mulhouse. La formule de cette dernière est donc $(SiO_2)_{96}$.

d) Les Ferriérites

Les ferriérites (FER), de formule générale $M^{z+}_{n/z}$ $[(AlO_2)_n$ $(SiO_2)_{36-n}].y$ H_2O, caractérisées par un réseau de canaux unidirectionnels rectilignes [4] sont celles possédant les canaux les plus étroits parmi les zéolithes étudiées dans ce travail. Elles ont un diamètre légèrement inférieur à celui de la ZSM-5 soit 5,4 *4,2 $Å^2$ (Figure 7).

Les ferriérites utilisées sont commercialisées par la société Zeolyst International et présentent un rapport Si/Al = 10. Le cation compensateur est ici l'ammoniac NH_4^+, celui-ci est substitué par un proton par calcination afin d'obtenir la ferriérite acide H-FER.

(A) (B)

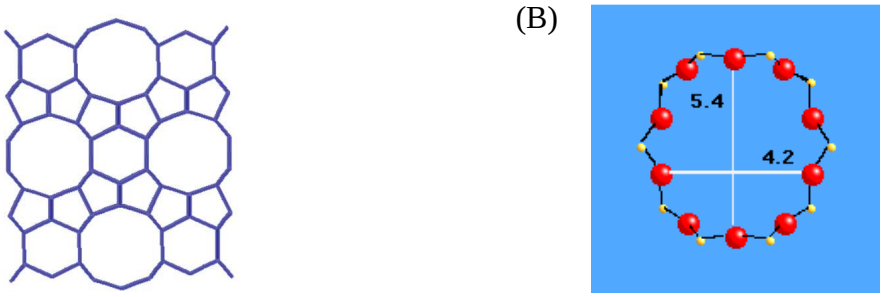


Figure 7 : (A) Représentation de la porosité de la Ferriérite selon l'axe [001], (B) représentation du cycle à 10 tétraèdres de la Ferriérite suivant l'axe [001]

2) La synthèse des zéolithes de type ZSM-5

La synthèse des zéolithes s'opère par voie hydrothermale généralement en présence d'un agent structurant organique ou template. L'utilisation de l'ion tétrapropylammonium (TPA) comme agent structurant, en milieu alcalin, permet d'obtenir les zéolithes $Na_n(TPAOH)_4$ZSM-5 bien cristallisées. La calcination des zéolithes brutes de synthèse conduit au matériau poreux Na_nZSM-5 par élimination de l'agent structurant. Les ions sodium sont échangés par échange cationique en mélangeant la zéolithe à une solution d'ion

ammonium ce qui conduit à la formation de la zéolithe $(NH_4)_n$ZSM-5. Après la calcination de cette dernière, sous air, la zéolithe acide H_nZSM-5 est obtenue (Figure 8).

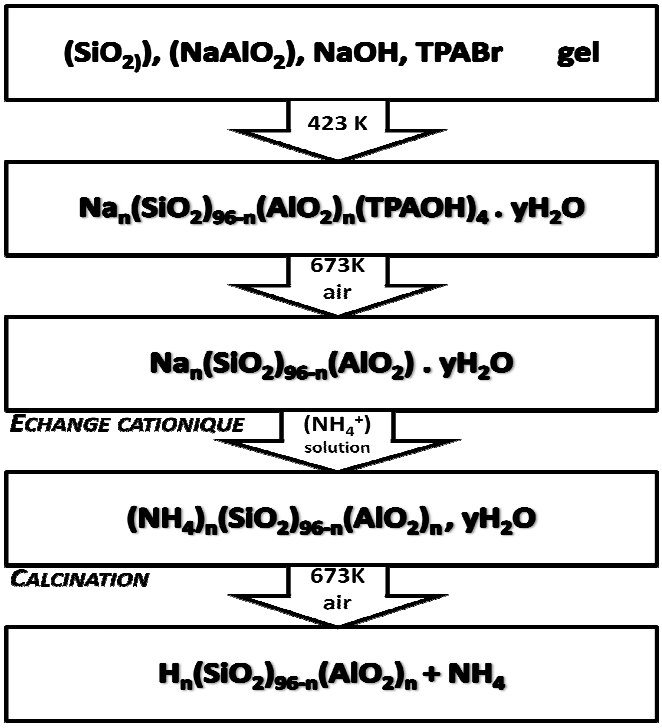


Figure 8 : Protocole expérimental de la synthèse hydrothermale, utilisant TPABr comme agent structurant, en milieu alcalin et traitement thermique pour l'obtention de zéolithe H_nZSM-5

La synthèse en milieu fluoré (Figure 9) permet également d'obtenir une zéolithe très bien cristallisée dans le domaine de composition Si/Al compris entre 1000 et 30. La destruction des agents structurants organiques et la déshydratation par calcination des zéolithes brutes conduit à de véritables matériaux poreux sans destruction de l'édifice aluminosilicate et modifie peu la structure des cristaux. Notons que des compositions Si/Al inférieures à 30 peuvent également être obtenues toutefois les traitements thermiques ultérieurs peuvent conduire à des risques de désalumination du réseau et à la présence dans le volume poreux de composés d'aluminium de type Al^{3+}.

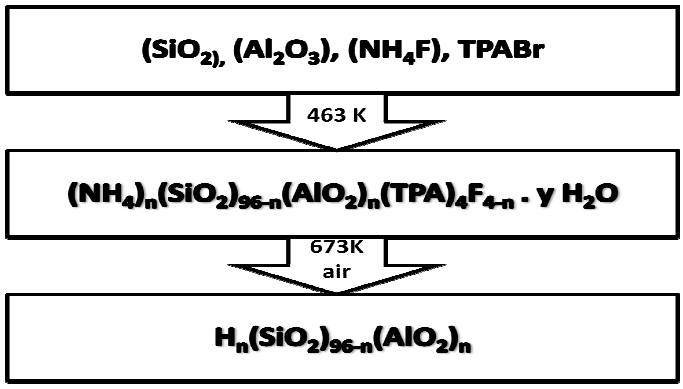


Figure 9 : Protocole expérimental de la synthèse hydrothermale, utilisant TPABr comme agent structurant en milieu fluoré et traitement thermique pour l'obtention de H_nZSM-5 pour n = 0, 1, 2, 3 ou 4

Les zéolithes industrielles utilisées présentent parfois une teneur en fer résiduel révélées par les analyses élémentaires. Cette teneur est cependant très faible et n'influe nullement sur la réactivité des zéolithes.

3) Procédure d'échange cationique

Afin d'étudier le rôle du cation compensateur de charge lors de l'adsorption d'une molécule aromatique dans le volume poreux des zéolithes, nous avons réalisé des échanges cationiques sur la zéolithe $Na_{6,6}$ZSM-5 afin d'obtenir les zéolithes suivantes : $Li_{6,6}$ZSM-5, $Rb_{6,6}$ZSM-5 et $Cs_{6,6}$ZSM-5. Pour cela nous avons utilisé une procédure expérimentale d'échange classique : environ 5g de zéolithe broyée sont placés dans une solution aqueuse à 1M de sel du cation à échanger (ici : LiCl, RbCl ou CsCl) et agités durant 24H. Ensuite cette solution est filtrée puis lavée 3 fois avec de l'eau millipore afin d'en éliminer l'excès d'ions chlorure. La zéolithe obtenue est alors séchée pendant environ 12H à 323K puis placée pendant 3H dans un four à 523K afin d'éliminer toute trace d'eau. Cette procédure est renouvelée 2 fois afin d'obtenir un échange total des cations extra-réseaux ce qui a été vérifié par analyse élémentaire.

D'autre part, nous avons suivi la même procédure pour obtenir cette fois des zéolithes échangées à l'argent en utilisant une solution à 1M de nitrate d'argent et avons obtenu les zéolithes suivantes : Ag_2BEA, Ag_4MOR, $Ag_{3,4}$ZSM-5 et $Ag_{3.3}$FER. Les analyses élémentaires montrent que ces échanges peuvent être considérés comme totaux. Ces zéolithes seront utilisées pour la génération *in situ* de nanoclusters d'argent par réduction des ions Ag^+.

4) Préparation des échantillons à l'état de poudre microcristalline

Préalablement à l'adsorption de toute espèce organique, la poudre de zéolithe est de couleur blanche lorsque le cation compensateur de charge est un alcalin et légèrement grisée en cas d'échange avec l'argent.

a) Traitement préalable à l'adsorption de molécules organiques

Les zéolithes sont tout d'abord finement broyées avant d'être utilisées afin d'en augmenter la surface de contact et ainsi d'optimiser l'insertion et la diffusion des molécules aromatiques au sein du réseau poreux lors de leur adsorption. Les molécules présentes dans l'air ambiant diffusent très facilement dans les zéolithes constituant une entrave à l'adsorption des molécules aromatiques. Pour s'affranchir de toute réaction parasite non maitrisée, les zéolithes sont traitées thermiquement en trois étapes progressives (Figure 10) sous atmosphère inerte d'argon. Pour déshydrater la zéolithe et évacuer toutes les molécules présentes dans l'air, nous effectuons une première étape à 393K pendant 1H pour éliminer la majeure partie de l'eau adsorbée, suivie d'une deuxième montée en température jusque 473K, et enfin un dernier palier à 723K afin d'éliminer toute trace d'éventuels résidus organiques.

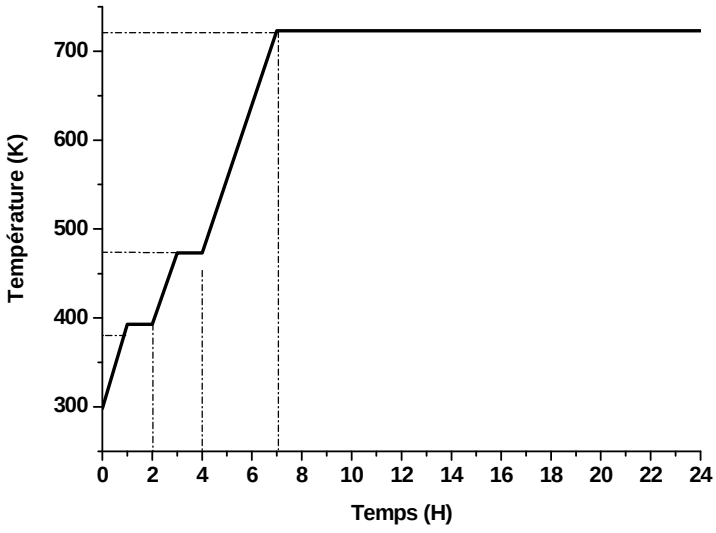


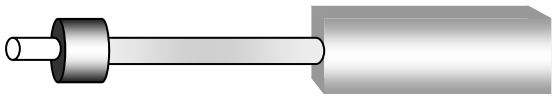
Figure 10 : Traitement thermique appliqué aux poudres microcristallines de zéolithes sous argon sec.

b) Adsorption de molécules organiques

Une fois la zéolithe parfaitement déshydratée, elle est transférée dans un sublimateur (Figure 11) sous argon sec et refroidie à température ambiante pendant une trentaine de minutes.

Figure 11 : Schéma du sublimateur

Une quantité calculée de l'espèce à insérer correspondant à l'équivalent d'une unité cellulaire de zéolithe est ensuite introduite dans le sublimateur et mélangée énergiquement avec la zéolithe. De brefs échanges vide - argon permettent l'agitation et l'homogénéisation sans ouverture du réacteur. Une fois le mélange effectué, l'échantillon est transféré pour analyse spectroscopique soit dans une cellule hermétique d'analyse UV-Visible et Raman soit dans un tube RPE (Figure 12).



Cellule d'analyse UV-Visible et Raman avec adaptateur

Cellule RPE avec adaptateur

Figure 12 : Schémas des cellules d'analyse UV-visible / Raman et RPE

Afin de toujours travailler sous atmosphère inerte et dans des conditions anhydres strictes, les analyses sont systématiquement réalisées dans ces cellules d'analyse. L'ensemble des échantillons est conservé à l'abri de la lumière à une température de 298 K.

5) Les zéolithes en solution colloïdale

Dans le cadre des expériences de génération *in situ* de nanoclusters d'argent dans le volume poreux des zéolithes par réduction des ions Ag^+, nous avons envisagé d'utiliser des zéolithes dispersées en solution colloïdale. L'intérêt des solutions colloïdales réside essentiellement dans la taille nanométrique des particules de zéolithes qui y sont produites. En effet, cette taille nanométrique entraîne une surface de contact entre la zéolithe et l'environnement beaucoup plus importante qu'avec des poudres microcristallines ce qui favorise les phénomènes d'adsorption moléculaire dans les cavités zéolithiques. Cette réactivité accrue doit entraîner un accroissement de sensibilité notable lors d'applications comme capteur pour la détection quantitative d'espèces à l'état de traces.

Nous avons focalisé nos travaux sur des solutions colloïdales de zéolithes Beta échangées à l'argent. Ces solutions ont été synthétisées au Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie de Caen suivant la procédure décrite dans la publication de Tahri et al [5], à partir d'une solution de précurseurs dans les proportions suivantes : {64,5 TEAOH : 1,4 Al_2O_3 : 100 SiO_2 : 1500 H_2O} où TEAOH est l'hydroxyde de tétraéthylammonium. La solution subit un traitement hydrothermal à 100°C pendant 5 jours avant d'être purifiée puis échangée 3 fois avec une solution d'$AgClO_4$. On obtient alors la zéolithe nommée Ag-BEA-28 caractérisée par un rapport Si/Al de 15 et un rapport Si/Ag de 76. L'échange par l'argent n'est pas total, les atomes d'argent sont en réalité localisés sur la surface externe des particules de zéolithes et le cœur des particules contient essentiellement des espèces TEA^+ résiduelles comme cation compensateur de charges [5].

La concentration des particules de zéolithe dans la solution colloïdale mère est de 2.5% ce qui correspond à une concentration en Ag^+ de $4{,}8.10^{-3}$M. Cette solution étant apparue trop concentrée et d'un aspect trop laiteux pour permettre des mesures efficaces en spectroscopie d'absorption, nous l'avons diluée d'un facteur 4 avec de l'eau millipore. La cellule utilisée est en quartz suprasil, elle possède un système permettant de dégazer l'échantillon. L'oxygène étant susceptible de réagir avec les petits clusters d'argent et empêcher leur formation, un dégazage par barbotage d'azote gazeux a ensuite été effectué pendant 1H pour tous les échantillons préalablement aux expériences de photoréduction des ions Ag^+, afin d'éliminer toute trace d'oxygène. Une quantité calculée de diéthylaniline (molécule utilisée comme donneur d'électron à l'état excité décrite dans le paragraphe suivant) en solution dans l'éthanol correspondant à l'équivalent d'une unité cellulaire de zéolithe est ensuite introduite à l'aide d'une micro-seringue.

B. Les produits d'insertion

Différentes amines aromatiques ont été utilisées dans cette étude comme composés d'insertion dans les zéolithes. Elles ont été choisies en fonction de leurs critères géométriques et électroniques.

1) La phénothiazine et ses dérivés

La phénothiazine (PTZ) de formule brute $C_{12}H_9NS$ contient deux hétéroatomes: un atome d'azote et un atome de soufre. Elle présente une grande aptitude à l'ionisation de par la valeur peu élevée de son potentiel d'ionisation (6,74 eV). Cette molécule de forme tige, de dimension 5.4 * 8.6 $Å^2$, peut *a priori* entrer dans les canaux des quatre familles de zéolithes étudiées

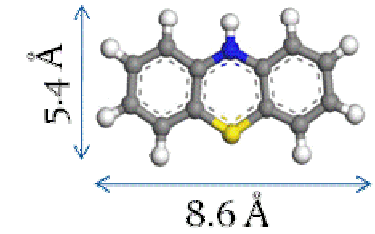
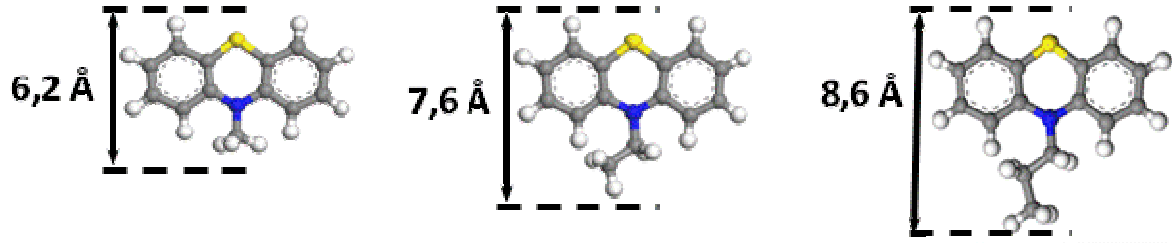


Figure 13 : Représentation de la phénothiazine

La phénothiazine utilisée dans le cadre de cette étude, d'une pureté supérieure à 98%, est commercialisée par la société Fluka.

Afin d'étudier l'influence de l'effet stérique de la molécule sur les systèmes étudiés, trois molécules dérivées de la phénothiazine ont également été utilisées. Il s'agit de la méthyl-phénothiazine (M-PTZ), de l'éthyl-phénothiazine (E-PTZ) et de la propyl-phénothiazine (P-PTZ) (Figure 14). De par leur groupement alkyle, ces molécules ne devraient *a priori* pas pouvoir s'insérer facilement dans les pores de toutes les zéolithes étudiées. Ces trois produits proviennent de la société Aldrich avec une pureté supérieure à 98%.



M-PTZ E-PTZ P-PTZ

Figure 14 : Représentation de la méthyl-phénothiazine, de l'éthyl-phénothiazine et de la propyl-phénothiazine

L'ionisation de la phénothiazine et de ses dérivés a été caractérisée principalement en solution (acétonitrile ou acides concentrés). Ces études ont permis l'identification des spectres électroniques et vibrationnels de ces molécules dans l'état fondamental et dans les états excités de basse énergie ainsi que sous forme de radical cation [6-10].

2) Le tétraméthylphénylènediamine

L'amine aromatique N,N,N',N'-tétraméthyl-p-phénylènediamine (TMPD) de formule brute $C_{10}H_{16}N_2$ (

Figure 15), présente également une grande aptitude à l'ionisation car elle possède un potentiel d'ionisation encore plus faible que celui de la phénothiazine à 6,6 eV. Ce dérivé aromatique est également susceptible de se protoner en milieu acide. Durant cette thèse, nous avons utilisé des échantillons de TMPD provenant de la société Merck-Schuchardt ayant une pureté supérieure à 98%. Les spectres électroniques et vibrationnels de TMPD dans l'état fondamental (formes neutre et protonée) ainsi que dans les états excités de basse énergie et à l'état de radical cation après ionisation sont bien caractérisés dans la littérature [11-15].

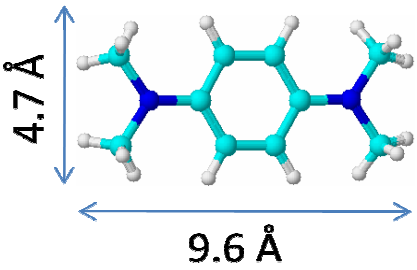


Figure 15 : Représentation de la N,N,N',N'-tétramethyl-p-phénylènediamine

3) La diéthylaniline

La diéthylaniline (DEA) de formule brute $C_{10}H_{15}N$ (Figure 16) possède un potentiel d'ionisation un peu plus élevé (6,98 eV) mais des propriétés similaires aux deux molécules précédentes. Elle se présente sous forme d'un liquide insoluble dans l'eau mais soluble dans l'éthanol ce qui permet de la mélanger facilement à une solution aqueuse. La DEA utilisée au cours de ce travail provient de la société Aldrich et présente une pureté supérieure à 99%. La réactivité photochimique de la DEA a été étudiée par spectroscopies d'absorption transitoire et de diffusion Raman résolue en temps. Les spectres d'absorption électronique et vibrationnels de l'état fondamental et des états excités de basse énergie ainsi que le radical cation sont bien caractérisés [14, 16-20].

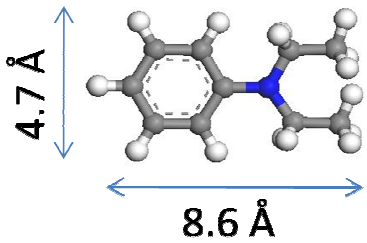


Figure 16 : Représentation de la Diéthylaniline

4) La triphénylamine

Enfin une dernière molécule a été étudiée dans le cadre de cette thèse, il s'agit de la triphénylamine (TPA) de formule $C_{18}H_{15}N$ (Figure 17), molécule possédant des dimensions ne lui permettant pas son insertion dans le réseau hôte des zéolithes (9.9 * 10.2 $Å^2$). Ainsi, la mise en contact de cette molécule avec les zéolithes ne devrait engendrer *a priori* aucune réaction particulière malgré un potentiel aussi faible que pour les molécules précédentes (6.75 eV). La TPA utilisée provient de la société Acros Organics avec une pureté supérieure à 99%. Les spectres électroniques et vibrationnels de cette molécule à l'état fondamental et dans ses états excités de basse énergie ainsi que le radical cation ont été établis par spectroscopie d'adsorption transitoire [21-25].

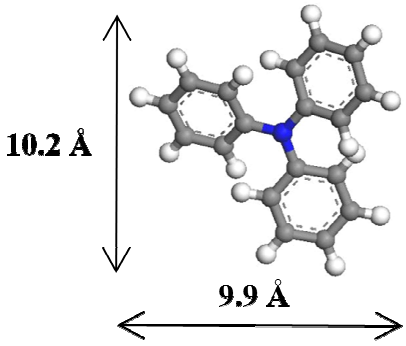


Figure 17 : Représentation de la Triphénylamine

C. Techniques spectroscopiques et outils d'analyse

Nous présentons ici les techniques utilisées pour caractériser les divers échantillons de zéolithe et leur composé d'insertion. Ce sont les techniques de spectroscopie d'absorption électronique stationnaire et transitoire par transmission (solutions colloïdales) et par réflexion diffuse (poudres microcristallines) dans l'UV-visible, de spectrométrie de diffusion Raman et de résonance paramagnétique électronique continue et impulsionnelle. Nous présenterons également brièvement l'appareillage de microscopie électronique à balayage et les techniques

de modélisation moléculaire employées seront exposées. Enfin dans une dernière partie, nous décrivons les outils d'analyse chimiométrique ayant servi pour l'étude des spectres de mélange relativement complexes à interpréter.

1) La spectroscopie d'absorption électronique

a) Régime transitoire

L'un des enjeux de ce travail est l'étude dynamique de la formation et de la croissance de clusters d'argent produits par photoréduction des ions Ag^+ compensateurs de charge dans le réseau poreux de zéolithes échangées à l'argent dispersées en solution colloïdale. Un avantage notable des solutions colloïdales pour la spectroscopie optique est leur faible caractère diffusant sous irradiation lumineuse, qui permet d'effectuer des analyses par spectroscopie d'absorption, technique beaucoup plus simple à mettre en œuvre que la réflexion diffuse utilisée pour les poudres microcristallines. De plus, lors de l'irradiation d'un échantillon par un laser, l'excitation est homogène dans le cas d'une solution colloïdale alors que dans le cas d'échantillons microcristallins, l'excitation n'a lieu que sur une section localisée et réduite de l'échantillon.

Les premières étapes de la formation des clusters d'argent sont très rapides, de l'ordre de la nanoseconde. Pour pouvoir les caractériser par absorption, il faut pouvoir coupler le processus de formation de ces clusters avec une technique permettant de les observer instantanément, en temps réel, pendant leur durée de vie. Pour cela, nous avons utilisé un montage de spectroscopie transitoire dit « photolyse éclair ». Une impulsion laser de pompe déclenche le processus réactionnel, ici la photoréduction de Ag^+, et l'absorption d'une sonde de lumière blanche quasi-continue est analysée en fonction du temps. Nous utilisons le montage d'absorption UV-Visible résolue en temps à l'échelle de la nanoseconde représenté sur la Figure 18.

Ce montage permet d'observer des changements spectraux dans le domaine temporel compris entre 50 ns et 400 µs. C'est un montage à faisceaux croisés (excitation perpendiculaire à l'observation), qui met en jeu un laser déclenché Nd:YAG nanoseconde pompé par diodes (DIVA II, Thales laser) et triplé en fréquence (impulsions à 266 nm, 1 mJ, 7-8 ns) comme source d'excitation et une lampe xénon continue surintensifiée d'une puissance de 150 W pour une luminance moyenne de 180 $cd.mm^{-2}$ (XBO 150W/CR OFR, OSRAM) comme faisceau d'observation.

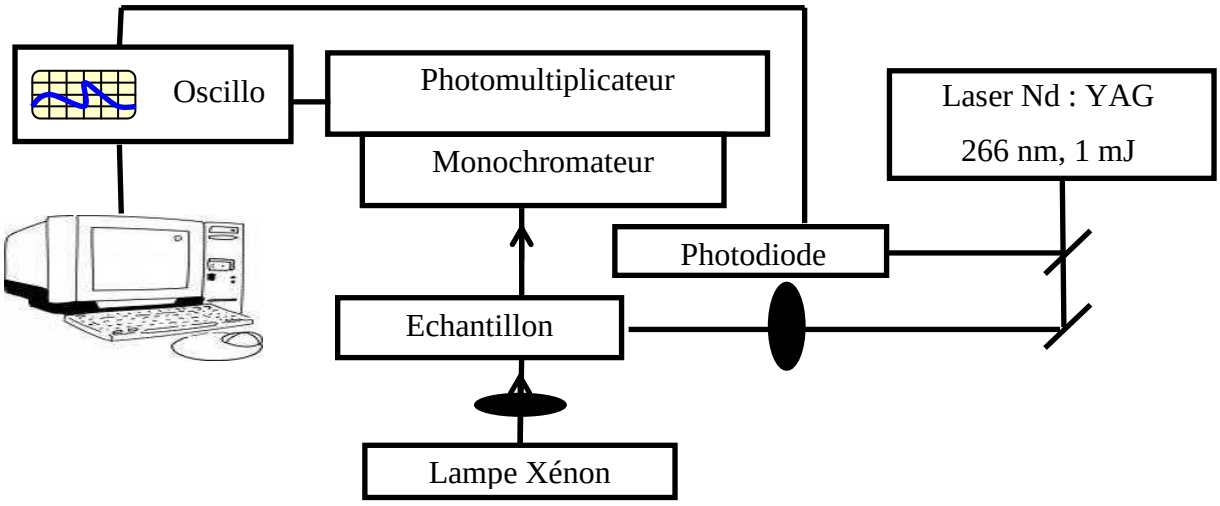


Figure 18 : Montage expérimental de l'absorption transitoire

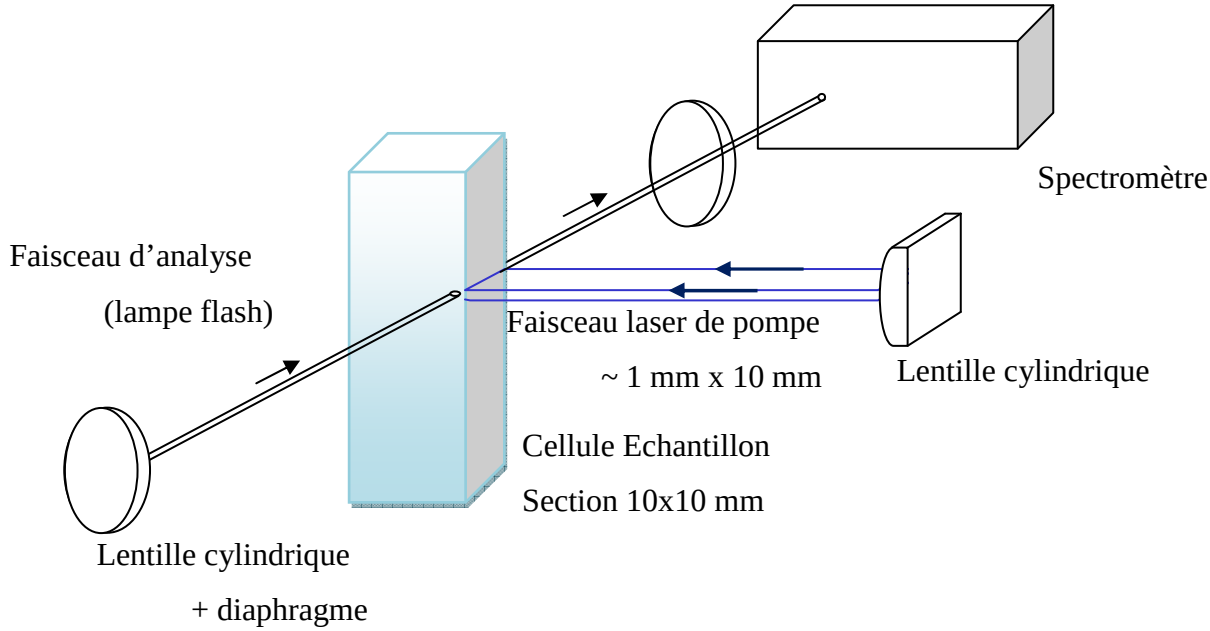


Figure 19 : Détail de la disposition optique des faisceaux de pompe et de sonde dans l'échantillon

L'émission de cette lampe est intensifiée pendant environ 400 µs par une décharge de courant fournie par un module externe (Arc Lamp Pulsing Unit, model 410, Applied Photophysics Ltd.). L'excitation laser est focalisée par une lentille cylindrique sur une ligne éclairant la largeur de la cellule. Le faisceau de la lampe est focalisé dans la cuve et sonde l'échantillon à 90° au ras de la fenêtre éclairée par le laser, dans la partie de l'échantillon contenant la plus forte concentration d'espèces excitées (Figure 19Figure 18). La lumière d'analyse traversant l'échantillon est filtrée par un monochromateur équipé d'un réseau de 1200 traits/mm (résolution 5 nm, Applied Photophysics Ltd), détectée par un photomultiplicateur (R1477-06, Hamamatsu, temps de montée ~2 ns) et le signal électrique

issu de ce détecteur directement échantillonné par un oscilloscope numérique (TDS 540 Tektronix, vitesse d'échantillonnage 1 Ge.s^{-1}, bande passante max 500 MHz).

Pour chaque longueur d'onde sélectionnée par le monochromateur, quatre accumulations de la variation de la densité optique (DO) sont enregistrées en fonction du temps après excitation laser (signal) et en absence d'excitation laser (référence). Le logarithme du rapport de ces deux mesures donne directement la variation de densité optique (ΔDO), c'est-à-dire le signal transitoire associé aux espèces chimiques intermédiaires produites par l'excitation. Pour les longueurs d'onde supérieures à 600 nm, un filtre passe-bas à 450 nm est placé devant le monochromateur afin de masquer le deuxième ordre du réseau. Les spectres d'absorption électronique résolus en temps sont obtenus *a posteriori* par reconstruction à partir des cinétiques enregistrées aux différentes longueurs d'onde (Figure 20)

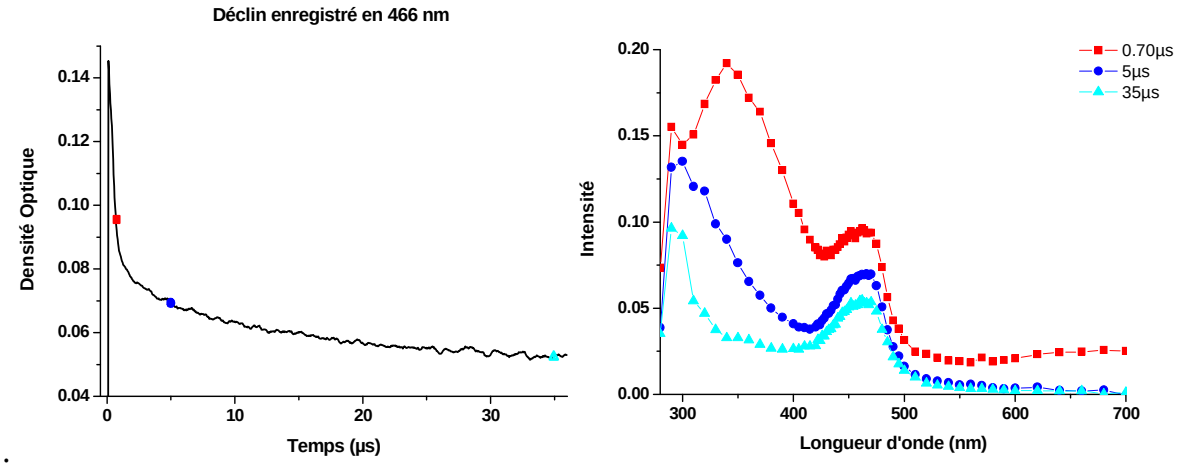


Figure 20 : Exemple de reconstruction du spectre d'absorption électronique à t donné

b) *Régime stationnaire*

Pour caractériser les étapes réactionnelles les plus lentes (évolutions dans le domaine temporel des minutes ou des heures), nous avons effectué des mesures successives par spectrométrie d'absorption stationnaire en utilisant un spectromètre Varian Cary 6000i dont la gamme spectrale s'étend de 200 à 1800 nm présentant une résolution spectrale de 1 nm. Les spectres d'absorption des matériaux stables précurseurs de réaction ont également été enregistrés sur ce spectromètre.

2) L'absorption électronique par réflexion diffuse

a) Régime stationnaire

Dans le cas des échantillons sous forme de poudre microcristalline, il est alors nécessaire de travailler en réflexion.

La réflexion résulte de deux contributions (Figure 21):

- la réflexion spéculaire qui obéit aux lois classiques de l'optique géométrique et renvoie la lumière avec un angle égal à l'angle d'incidence
- la réflexion diffuse où le rayonnement pénètre à l'intérieur des grains de zéolithe et ainsi, est renvoyé dans toutes les directions de l'espace

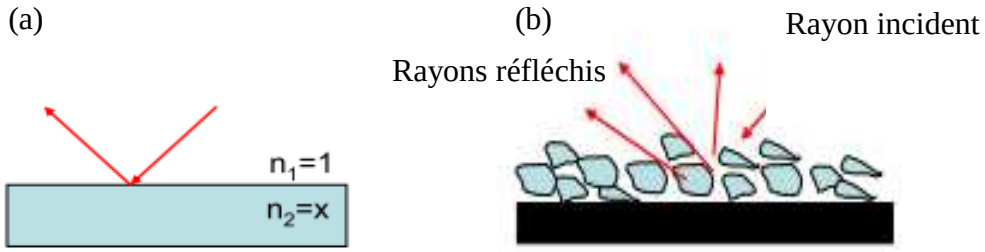


Figure 21 : Représentation (a) de la réflexion spéculaire et (b) de la réflexion diffuse

Dans le cadre d'échantillons pulvérulents, la réflexion spéculaire est négligeable par rapport à la réflexion diffuse et nous avons donc travaillé en réflexion diffuse. Pour cela, l'appareil utilisé est un spectromètre Varian Cary 6000i muni d'une sphère d'intégration externe recouverte de sulfate de baryum qui permet de collecter l'ensemble des faisceaux réfléchis par l'échantillon.

Chaque zéolithe possède un spectre d'absorption spécifique présentant une bande large dans le domaine de l'ultraviolet dont la position et l'intensité dépendent à la fois du cation extra-réseau et du rapport Si/Al comme l'indique la Figure 22.

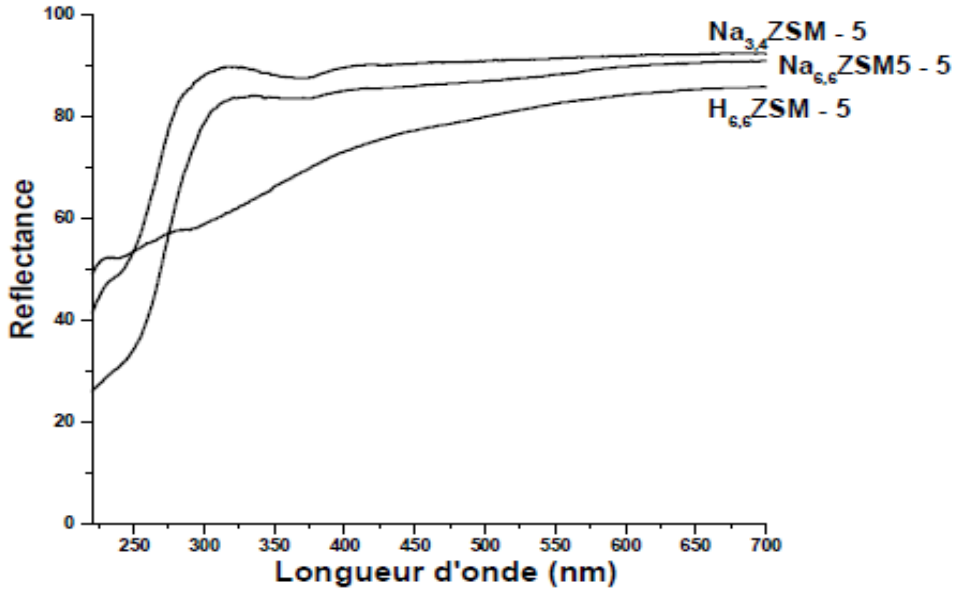


Figure 22 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse de zéolithes $M_n(AlO_2)_n(SiO_2)_{96-n}$ ($M = Na^+$ ou H^+ ; n = 3,3 ou 6,6) après calcination à 773K

Ainsi pour s'affranchir de cette bande large et ne caractériser que les espèces adsorbées dans le volume poreux, chaque échantillon est analysé dans une cellule UV-visible étanche en présence d'une cellule de référence identique contenant la zéolithe déshydratée et calcinée de même nature que celle de l'échantillon. Pour tenir compte à la fois de l'adsorption et de la diffusion, Kubelka et Munk ont développé un modèle mathématique largement appliqué aujourd'hui [26]. Dans ce modèle, la réflectance R est reliée au coefficient de diffusion S par la formule suivante :

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

De manière analogue à la loi de Beer-Lambert, cette formule permet de relier l'intensité spectrale à l'espèce absorbante.

Pour que cette relation soit valable, il faut néanmoins que certaines conditions sont remplies :

- le milieu doit être homogène et isotrope
- le coefficient de diffusion S doit être constant sur toute la gamme spectrale
- la réflexion spéculaire ne doit pas contribuer au spectre

Les conditions expérimentales utilisées pour satisfaire l'ensemble de ces hypothèses sont les suivantes:

- le composé est dilué dans une matrice hautement diffusante
- à l'échelle macroscopique, le composé est homogène
- seule la contribution de la réflexion diffuse est analysée grâce à l'utilisation d'une sphère d'intégration

L'ensemble des spectres d'absorption en réflexion diffuse a donc été réalisé en réflectance puis converti en unités Kubelka-Munk.

b) Régime transitoire

Le principe est le même que pour l'absorption transitoire décrite précédemment, la seule différence réside dans la manière de collecter la lumière, il s'agit ici de réflexion diffuse et non de transmission comme c'est le cas pour les échantillons en suspension colloïdale. Afin de travailler en réflexion diffuse, l'échantillon est placé de manière à former un angle de 20° entre le laser et la normale de l'échantillon permettant ainsi de collecter le maximum de rayons réfléchis avec le monochromateur et d'obtenir ainsi un signal maximum. La lampe utilisée est ici une lumière blanche pulsée, une seule accumulation est enregistrée pour chaque longueur d'onde. Un filtre ne laissant passer que la partie visible du spectre est placé devant l'échantillon afin d'éviter toute irradiation dans l'UV et limiter les phénomènes de photodégradation.

3) La diffusion Raman

La spectroscopie de diffusion Raman permet d'étudier les modes vibrationnels des matériaux, elle est parfaitement adaptée à la nature des espèces adsorbées et aux interactions réseaux hôte/molécule et molécule/molécule. Cette spectroscopie non destructive permet d'étudier nos échantillons directement dans leur cuve de stockage.

Le principe de la diffusion Raman consiste à envoyer une lumière monochromatique sur un échantillon et à analyser la lumière diffusée. Plusieurs cas de figures se présentent alors (Figure 23):

- si le photon diffusé a la même énergie que le photon incident, il s'agit d'un rayonnement diffusé élastique appelé diffusion Rayleigh
- si le photon diffusé a une énergie différente du photon incident, il s'agit d'une diffusion inélastique. Celle-ci comporte deux contributions, la diffusion Stockes et la

diffusion anti-Stockes. Les photons sont diffusés à des fréquences décalées par rapport à la fréquence de la lumière excitatrice de $-\nu_v$ pour la diffusion Raman Stockes et $+\nu_v$ pour la diffusion Raman anti-Stockes (ν_v étant les fréquences vibrationnelles de la molécule sondée). La lumière diffusée (Stockes et anti-Stockes) correspond donc à un spectre vibrationnel et contient une information unique et caractéristique des liaisons de la molécule sondée.

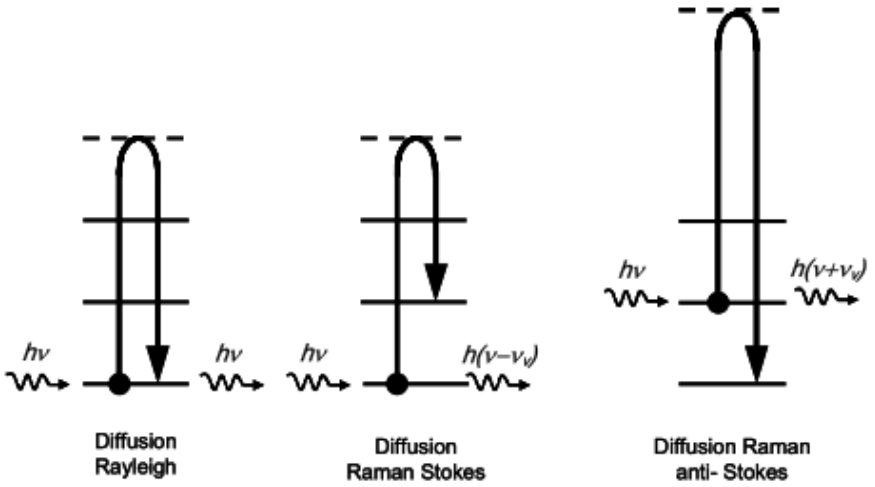


Figure 23 : Principe de la diffusion Raman

a) Spectroscopie Raman à transformée de Fourier

Les spectres Raman à transformée de Fourier sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker de type RFS 100/S. Le domaine spectral couvert s'étend de 4000 à 100 cm^{-1} et la résolution spectrale est de 4 cm^{-1}. La longueur d'onde excitatrice à 1064 nm permet d'exciter les échantillons hors de leurs transitions électroniques (« hors résonance ») et ainsi d'éviter les luminescences parasites. Dans ce cas, l'intensité spectrale relative à une espèce présente dans l'échantillon est proportionnelle à sa concentration. Pour l'ensemble des spectres enregistrés, la puissance laser est comprise entre 10 et 100 mW. Un rapport signal/bruit est acceptable pour un grand nombre d'accumulations, généralement de l'ordre de 400.

b) Spectroscopie Raman en mode dispersif

L'ensemble de nos échantillons présente des bandes d'absorption dans le domaine de l'UV et / ou du visible. Nous avons essayé de les caractériser par spectrométrie Raman dans les conditions dites « de résonance » c'est-à-dire en utilisant une longueur d'onde excitatrice voisine de celle d'une transition électronique de la molécule étudiée. Dans ces conditions de Raman de résonance, certaines bandes correspondant aux vibrations du chromophore sont spécifiquement exaltées de sorte qu'il est ainsi possible d'observer tour à tour, avec des radiations excitatrices appropriées, différents chromophores d'un mélange d'espèces.

Pour les spectres Raman de résonance, nous avons utilisé le spectromètre LABRAM (Horiba instrument SA) équipé d'un détecteur CCD. Deux longueurs d'onde ont été utilisées : 514,5 nm (argon) et 632,8 nm (hélium-néon). Une faible puissance laser de 1 mW a été utilisée afin de ne pas dégrader l'échantillon et d'éviter toute luminescence parasite. Les spectromètres ont été étalonnés sur la raie du Silicium avec une précision de ±1 cm^{-1}.

L'obtention de spectres Raman ayant un bon rapport signal / bruit s'avère délicate. En effet le signal Raman des zéolithes est généralement masqué par des émissions de fluorescence parasites principalement liées à la présence de fer dans la structure des zéolithes [27]. Dans le cas de la spectroscopie par transformée de Fourier, la longueur d'onde excitatrice située dans le proche infrarouge (λ_{ex}=1064 nm) permet néanmoins de minimiser ces émissions.

L'ensemble des spectres des zéolithes présente :

- une bande très intense entre 300 et 600 cm^{-1}. Cette bande est associée au mouvement de l'atome d'oxygène dans le plan perpendiculaire à la liaison Si-O-Si
- des bandes de plus faibles intensités entre 850 et 1210 cm^{-1} qui décrivent les élongations symétriques et asymétriques des liaisons Si-O

Un exemple de spectre obtenu par Dutta et al en 1987 [28] est présenté sur la Figure 24.

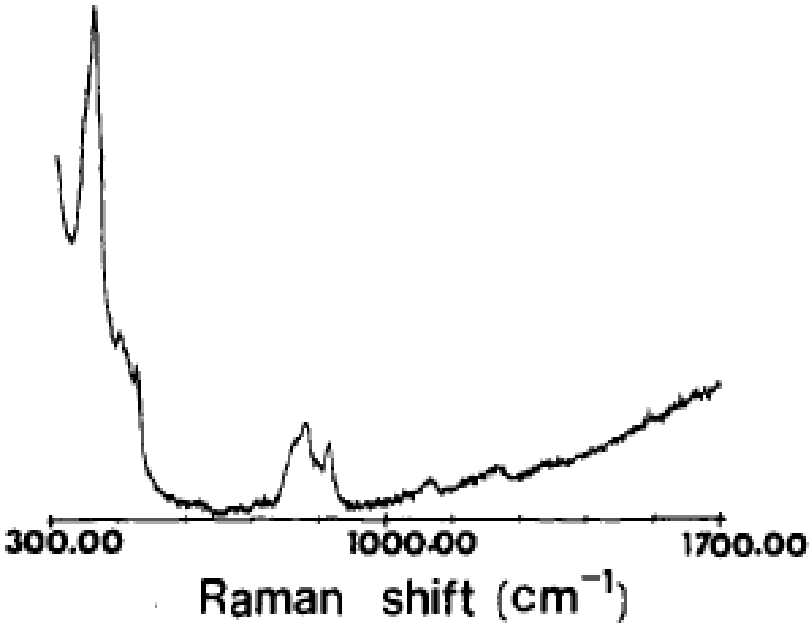


Figure 24 : Spectre Raman ($\lambda_{\varepsilon\xi}$ = 457,9 nm) de la zéolithe ZSM-5 calcinée (Dutta, 1987, [28])

4) La résonance paramagnétique électronique (RPE)

a) La RPE continue

La résonance paramagnétique électronique a été découverte en 1945 par le physicien Zavoïsky. Cette technique est une méthode spectroscopique qui met en évidence les électrons paramagnétiques d'un système c'est-à-dire les électrons non appariés des couches incomplètes. Dans le cadre de notre étude, les espèces susceptibles d'être détectées par RPE sont donc:

- les radicaux libres
- les ions métalliques porteurs de spins tels que l'argent
- les composés à l'état triplet

Un électron est caractérisé par son spin de valeur s = ½. En absence de champ magnétique, les électrons n'ont aucune orientation préférentielle. Cependant, placé dans un champ magnétique $\overrightarrow{B_0}$ statique et orienté selon l'axe z, il se produit alors une levée de dégénérescence et les niveaux d'énergie se séparent en (2s+1) états : c'est l'effet Zeeman (Figure 25). Ainsi, dans le cas d'un électron célibataire, la présence d'un champ magnétique va engendrer 2*1/2+1 soit 2 états de nombre quantique m_s= +1/2 (spin parallèle au champ magnétique) et m_s = -1/2 (spin antiparallèle au champ magnétique).

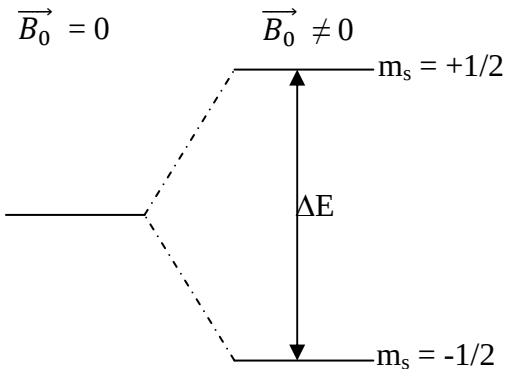


Figure 25 : Représentation de l'effet Zeeman

L'interaction entre les électrons et le champ magnétique est régie par l'hamiltonien suivant : $\overrightarrow{H_{ZE}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = g.\beta_e.B_0.S_z$

avec g, facteur caractéristique de l'environnement de l'électron ($g = g_e$ = 2.0023 dans le cas d'un électron isolé)

$\vec{\mu}$, moment magnétique intrinsèque

β_e, magnéton de Bohr

S_z, projecteur de l'opérateur spin électronique suivant l'axe z

Les valeurs propres de cet hamiltonien représentent les différents niveaux d'énergie possibles pour le système.

La différence entre ces deux niveaux énergétiques dégénérés est donnée par

$$\Delta E = E_f - E_i = g\,\mu\,B_0$$

Puis, un second champ magnétique $\overrightarrow{B_1}$ de fréquence ν (appelé champ hyperfréquence) oscillant perpendiculaire à $\overrightarrow{B_0}$ et d'amplitude beaucoup plus faible est généré. Si l'écart énergétique entre les deux niveaux de spins ΔE se trouve égal à hν, un photon d'énergie hν est absorbé, c'est le phénomène de résonance. Celui-ci se traduit par la formule suivante :

$$\Delta E = h\nu = E_f - E_i = g\,\mu\,B_0$$

La RPE consiste donc à induire des transitions permises par les règles de sélection ($\Delta m_s = \pm 1$) entre deux niveaux de spin en appliquant un champ hyperfréquence qui vérifie la condition de résonance.

En pratique, on obtient une courbe dérivée (Figure 26 a) qui se caractérise par

- le facteur g, position de la résonance qui donne des informations sur la structure électronique et la composition chimique

- la largeur de raie pic à pic ΔB_{pp} qui est reliée à l'interaction hyperfine et à la concentration en spin
- la forme de la raie (gaussienne, lorentzienne ou intermédiaire) qui informe sur le type d'interaction mises en jeu (interaction dipolaire, spin électronique / spin nucléaire, spin électronique / spin électronique)

Cette courbe peut être intégrée et se présente alors comme une bande d'absorption (Figure 26 b) caractérisée par :

- la largeur à mi-hauteur $\Delta B_{1/2}$
- l'intensité I (ou l'intégrale de la courbe qui permet une étude comparative de la quantité de spin mis en jeu)

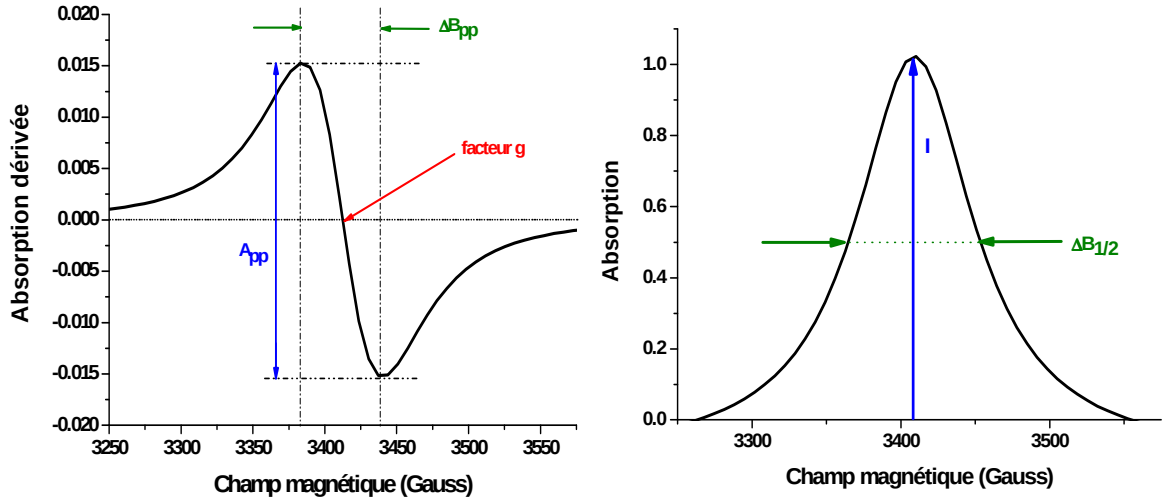


Figure 26: (a) Représentation du spectre RPE observé et (b) courbe d'absorption

b) La RPE impulsionnelle

Il existe des interactions entre les électrons et les noyaux de spin nucléaire non nul, elles sont nommées interactions hyperfines, elles donnent lieu a des bandes fines comme en témoigne la Figure 27. Dans le cas de la spectroscopie en onde continue, ces interactions ne peuvent être résolues et il n'est donc pas possible de discerner les différentes composantes mises en jeu, la *RPE en onde impulsionnelle* [29] est alors utilisée.

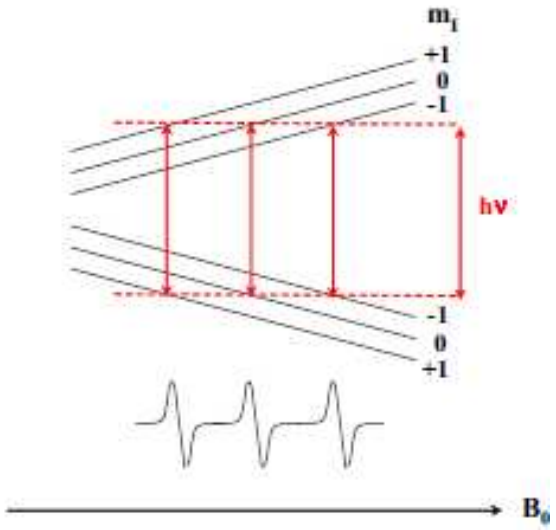


Figure 27 : Décomposition hyperfine pour S = ½ et I = 1

Cette technique consiste à envoyer une série d'impulsions courtes d'ondes hyperfréquences sur notre système. Ces impulsions sont séparées par des périodes de relaxation où les spins évoluent alors librement.

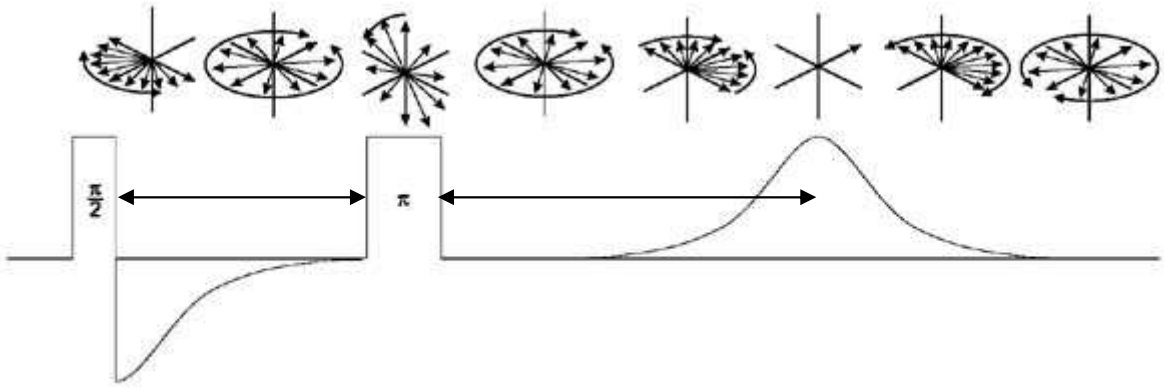


Figure 28 : Schéma d'une expérience d'écho de spin, la partie haute de ce schéma représente l'aimantation suivant l'axe z

La Figure 28 décrit l'obtention d'un signal appelé écho de spin par l'application d'une séquence d'impulsions. La première impulsion de π/2 permet de faire basculer l'aimantation dans le plan horizontal. Le temps τ séparant les deux impulsions permet aux différents paquets de spins de se défocaliser à des vitesses différentes puis ils se refocalisent par une impulsion π dans le plan transverse ce qui permet d'obtenir un écho après la seconde impulsion [30].

L'aimantation qui résulte du moment magnétique est dépendante du temps. La principale différence avec la RPE en onde continue est que la faible durée des impulsions engendre une orientation de l'aimantation à 90° par rapport à sa position d'équilibre. Suivant les caractéristiques des impulsions (longueur, fréquence, polarisation, puissance), elles modifient de manière bien précise l'état quantique de spins électroniques.

La séquence d'impulsions utilisée au cours de cette étude est l'HYSCORE (HYPerfine Sublevel CORrelation), il s'agit de la séquence d'impulsions à 4 pulses suivante : **π/2 - τ - π/2 - t1 - π-t2- π/2- τ -écho (**Figure 29**).**

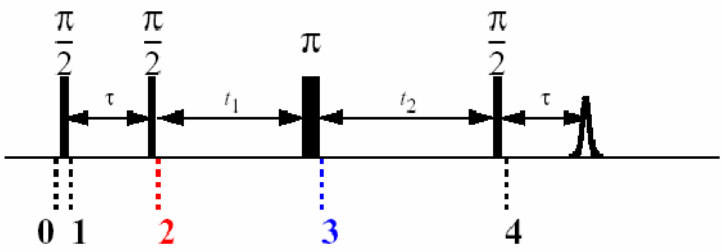


Figure 29 : Séquence de pulses utilisée lors de l'enregistrement des spectres HYSCORE

Après traitement, des spectres en deux dimensions sont obtenus (Figure 30), ils indiquent l'évolution de l'amplitude de l'écho en fonction de t1 et t2 (avec τ fixe). La diagonale de ce spectre représente les fréquences de Larmor des noyaux étudiés, cette technique permet ainsi de séparer en paquets les différents types d'électrons qui existent au sein de l'échantillon et ainsi de mieux résoudre la structure hyperfine.

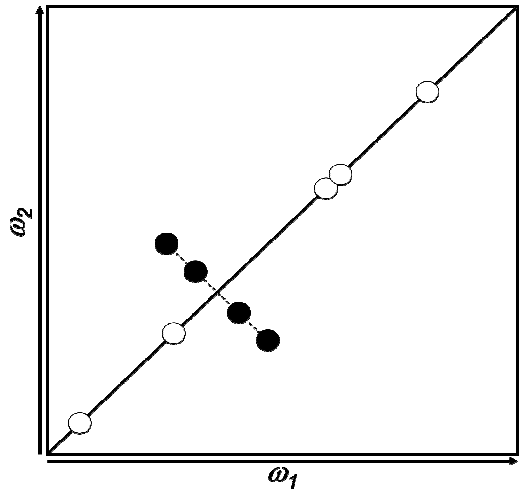


Figure 30 : Couplages observés par HYSCORE

Les spectres continus et pulsés ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker ELEXYS 580-FT. Les spectres RPE des zéolithes ne présentent que de faibles signaux, révélateurs des impuretés de Fer (III) qui peuvent être présents dans la structure des zéolithes industrielles (Figure 31).

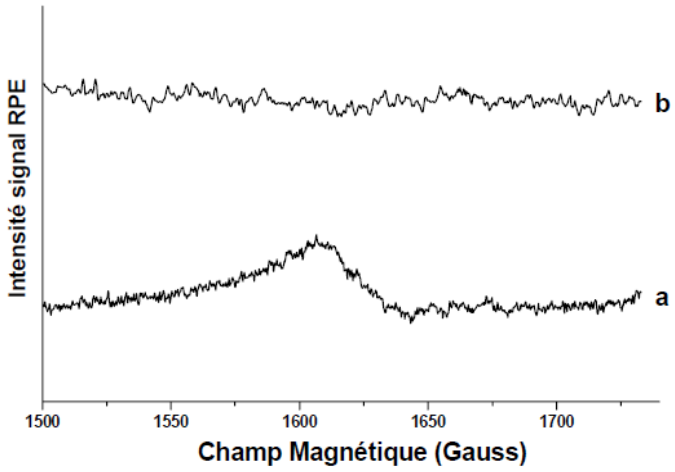


Figure 31 : Spectres RPE à température ambiante de la zéolithe $H_{3.4}$ZSM-5 calcinée à 773K sous O_2 : a) signal observé à g = 4.26 attribué aux impuretés de Fer(III) à l'état de traces dans $H_{3,4}$ZSM-5, b) $H_{3,4}$ZSM-5 synthétisée en milieu fluoré

5) La microscopie électronique

Les images MEB des clusters d'argent produits dans des nanoparticules de zéolithes ont été obtenues avec un microscope électronique à balayage environnemental Quanta 2000.

6) Modélisation des sites d'adsorption

La modélisation moléculaire des molécules aromatiques dans le volume poreux des zéolithes H-FER, H-ZSM-5 et H-MOR a été effectuée en utilisant le logiciel *Material Studio Modeling* version 5.0 développé par *Accelrys Inc.*

a) Structures hôtes

Pour la ferriérite, la structure orthorhombique *Immm* a été utilisée. Une distribution aléatoire des atomes d'aluminium dans la structure a été effectuée. Les sites acides de Brønsted ont été établis en liant un proton aux atomes d'oxygène des liaisons Si-O-Al afin d'obtenir des structures neutres.

Pour la HZSM-5, la structure de la zéolithe utilisée est dérivée de celle de la zéolithe CsZSM-5 de structure *Pnma* déterminée par Olson et al [31]. Les sites acides de Brønsted sont obtenus en liant un proton aux atomes d'oxygène des liaisons Si-O-Al.

Enfin pour la H-MOR, la structure orthorhombique *Cmcm* a été employée. La structure est obtenue par distribution aléatoire des aluminiums, un proton est ensuite associé aux atomes d'aluminium formant ainsi les sites acides de Brønsted.

b) Champ de force et charges atomiques

Comme les structures du réseau hôte sont considérées comme fixes et les adsorbats rigides, nous n'avons considéré que les interactions non liantes entre la zéolithe et la molécule. Elles sont modélisées par le champ de force Lennard-Jones et les forces coulombiennes suivant :

$$E_{ij} = \frac{A_{\alpha\beta}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{\alpha\beta}}{r_{ij}^{6}} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

Les valeurs de champ de force $A_{\alpha\beta}$ et $B_{\alpha\beta}$ sont dérivés des paramètres $A_{\alpha\alpha}$ et $B_{\alpha\alpha}$ des atomes O, C et H établis par le champ de force COMPASS.

La boîte de simulation considérée est constituée de 2 mailles cristallographiques superposées le long de l'axe *c*. Le choix des charges atomiques des atomes d'oxygène, de l'aluminium (III) et du silicium (IV) proviennent de travaux antérieurs [31-33]: qH = +1, qSi = +2,05 ; qAl = +1,75 et qO = -1,05.

A partir des structures de nos trois zéolithes représentatives, d'un champ de forces inter-atomiques adapté et de charges atomiques partielles, nous avons déterminé les sites d'adsorption les plus probables des adsorbats dans les réseaux hôtes. Les structures sont toujours considérées comme fixes dans les calculs, aussi bien la structure zéolithique que le proton compensateur de charge.

c) Simulation Monte Carlo

Lors de la simulation de l'adsorption par la méthode Monte Carlo, la molécule est introduite rigide dans un réseau fixe. Dans ce cas, l'énergie se réduit aux interactions non liantes molécules – zéolithe :

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

Dans les calculs Monte Carlo, les interactions électrostatiques à longue distance sont évaluées par la méthode de sommation d'Ewald [34, 35]. Les interactions de courte distance de type Van de Waals sont évaluées par la méthode de sommation Atom Based. Un rayon de coupure de 0,9 nm est appliqué aux interactions de Van der Waals. Cette simulation est réalisée, à taux de chargement fixe (Fixed Loading), dans l'ensemble Grand Canonique. 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 [36] avec la probabilité P telle que :

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

ΔE : Ecart énergétique entre deux configurations consécutives

k : constante de Boltzmann

T : Température de la simulation, T = 300 K

Ainsi, les transitions vers un niveau d'énergie plus faible sont automatiquement acceptées et les transitions vers un niveau d'énergie plus élevé sont immédiatement rejetées. 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. 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.

d) Minimalisation de l'énergie

Dans un deuxième temps, la position de la dernière configuration calculée par la méthode de Monte Carlo sert de position de départ pour une minimalisation d'énergie de l'expression en considérant le réseau de la zéolithe comme fixe et les adsorbats comme mobiles.

7) Techniques d'analyses chimiométriques

La chimiométrie est une science qui utilise les outils mathématiques, notamment matriciels sur des données chimiques afin d'en extraire le maximum d'information. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à la partie de la chimiométrie qui permet de séparer les informations concernant différentes espèces chimiques pures contenues dans un mélange, il s'agit de l'analyse de mélanges qui se traite par « résolution de courbes multivariées ». Nous avons utilisé plus particulièrement l'algorithme décrit par Roma Tauler en 1995 [37]: la résolution multivariée par moindre carrés alternés (MCR-ALS *Multivariate Curve Resolution by Alternative Least Squares*). Cette technique, qui se base sur la variation du signal enregistré, consiste en l'extraction simultanée et sans *a priori* des spectres des composés purs (regroupés dans la matrice S) ainsi que de leurs profils de concentrations (regroupés dans la matrice C) à partir d'une matrice de mélange (généralement nommée D).

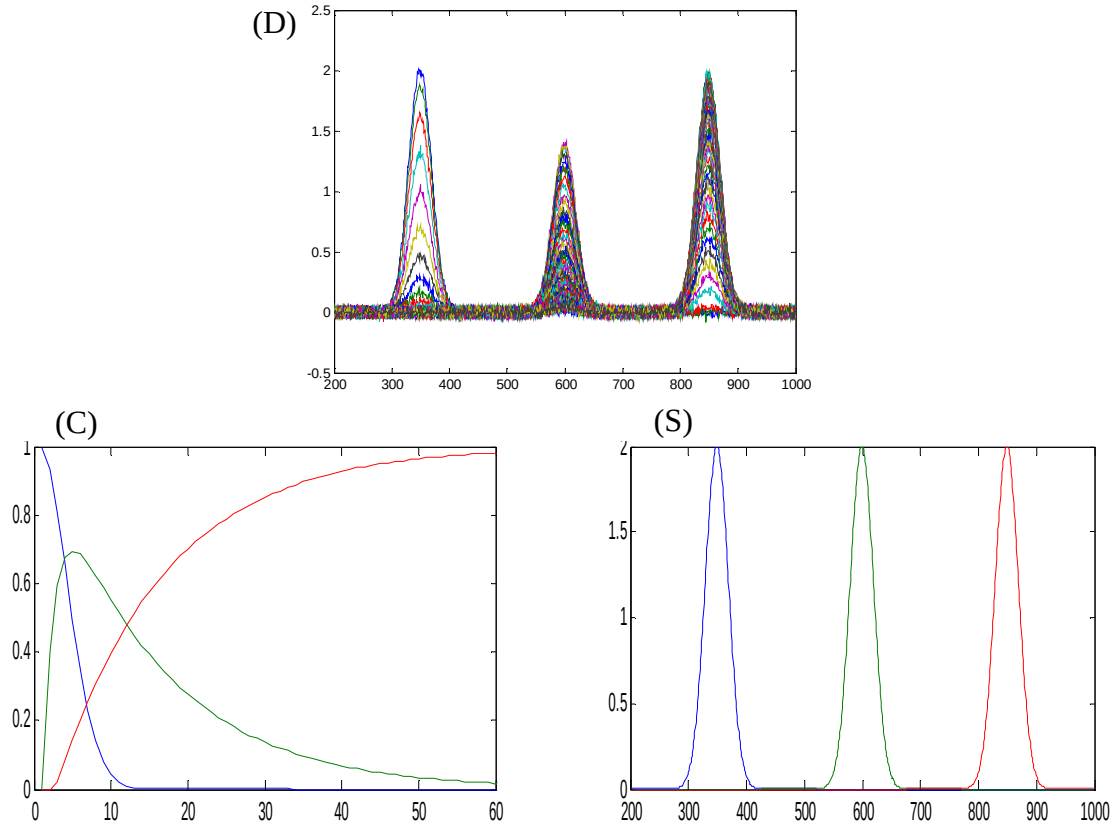


Figure 32 : Représentation de la matrice de données simulées (D) à partir de la matrice de profils de concentrations (C) et de la matrice de spectres (S)

Dans les spectres d'absorption d'un mélange, les différentes espèces observables présenter un recouvrement spectral et / ou temporel, il est donc délicat de séparer les constituants des espèces pures. En partant de l'hypothèse qu'un spectre de mélange enregistré

à un temps donné est une combinaison linéaire des espèces pures présentes dans ce mélange, il est alors nécessaire d'utiliser des outils d'analyses multivariées qui suivent une loi linéaire, en accord avec la loi de Beer-Lambert. Les méthodes d'analyses de courbes multivariées sont alors toutes indiquées pour effectuer une analyse qualitative et semi-quantitative des spectres de mélanges. Afin d'illustrer les différentes techniques de ce paragraphe, nous utiliserons un jeu de données simulées simple ne présentant aucun recouvrement spectral. Ce jeu de données a été simulé en multipliant une matrice de spectres simples (Figure 32 S) par une matrice de profils de concentrations (Figure 32 C). Il a ensuite été affecté de 1% de bruit et est représenté sur la Figure 32 D.

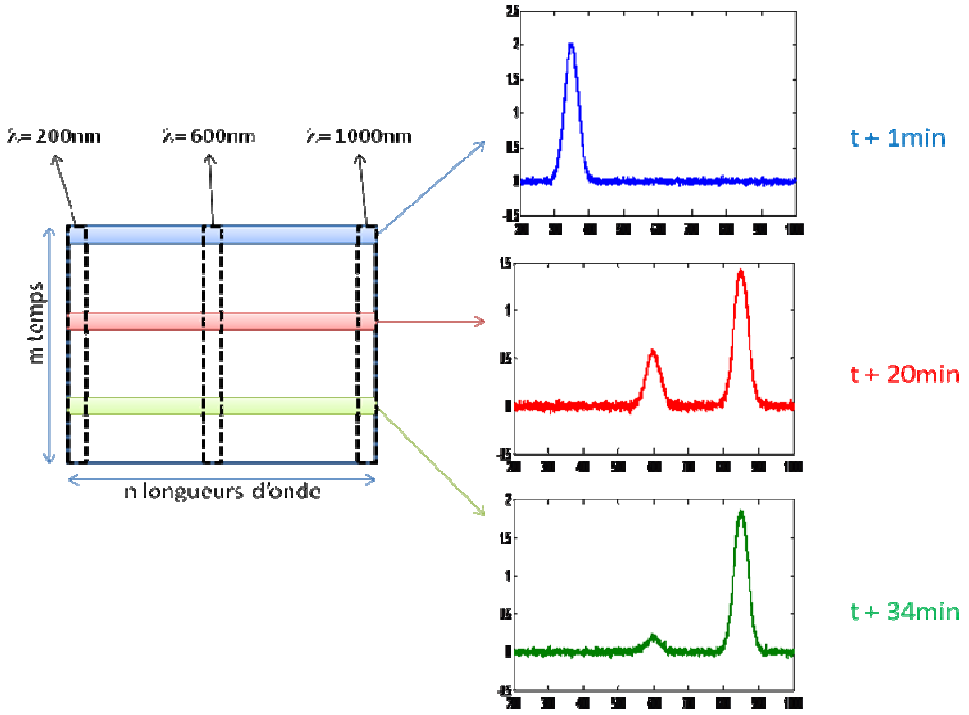


Figure 33 : Représentation d'une matrice de données D regroupant les m spectres de mélanges pris au cours du temps à n différentes longueurs d'onde

Avant de réaliser une analyse itérative par MCR-ALS, il faut au préalable

- déterminer le nombre d'espèces chimiques mises en jeu dans le processus réactionnel suivi, ce nombre est analogue au rang chimique de la matrice étudiée (défini dans le paragraphe suivant)
- réaliser une estimation initiale soit des profils de concentrations (matrice C), soit des spectres des espèces pures (matrice S)

Nous allons décrire successivement les techniques utilisées pour réaliser ces deux étapes puis nous détaillerons les paramètres mis en jeu lors d'une résolution matricielle par MCR-ALS [38].

a) Détermination du rang chimique

La première information d'intérêt lors de la résolution multivariée de données évolutives est le nombre d'espèces présentes dans le mélange. Il est nommé rang chimique par analogie au rang mathématique. En algèbre linéaire, le rang d'une matrice correspond au nombre de lignes ou de colonnes linéairement indépendantes ainsi dans le cas d'une matrice de spectres, le rang de la matrice équivaut au nombre de spectres linéairement indépendants. Le rang chimique est donc assimilable au nombre de spectres purs nécessaires pour décrire l'ensemble de la matrice. Dans le cas idéal, le rang mathématique est égal au rang chimique cependant les données expérimentales sont toujours affectées de bruit. La modélisation de ce bruit se traduit par un grand nombre de vecteurs propres et le rang mathématique est alors bien supérieur au rang chimique.

Afin d'estimer le rang d'une matrice de données en tenant compte du bruit expérimental, on réalise une Décomposition en Valeurs Singulières (SVD) [39]. Cet algorithme décompose le matrice de données D suivant l'équation suivante :

$D = U \Sigma V^T$

avec U et V matrices orthonormales telles que $U^TU = I$ et $V^TV = I$. La diagonale de la matrice Σ regroupe les valeurs singulières de D (Figure 34).

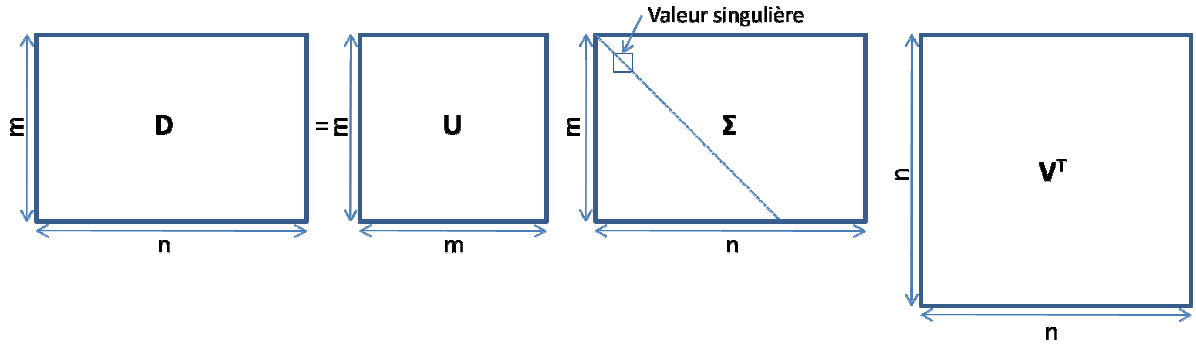


Figure 34 : Principe de la décomposition en valeurs singulières de D

On considère que les valeurs singulières qui sont significatives sont associables à une espèce chimique et que celles qui sont quasiment nulles représentent le bruit des mesures.

Dans le cas de notre exemple, la SVD indique 3 valeurs significatives soit 3 espèces chimiques (Tableau 1). Pour l'estimation initiale de C ou de S, nous partons donc de l'hypothèse que la matrice D est de rang 3.

Composante principale	Valeurs singulières
1	**75,9366**
2	**29,1632**
3	**15,4966**
4	0,7192
5	0,7073
6	0,6907
7	0,6855
8	0,6804
9	0,6707
10	0,668
…	…

Tableau 1 : Valeurs singulières de la matrice D. Les valeurs en gras correspondent aux valeurs singulières associées au signal, les autres valeurs étant associées au bruit

b) L'estimation initiale de C ou de S

MCR-ALS étant une méthode itérative, il est important de choisir un point de départ avant de lancer le calcul, il nous faut donc estimer soit la matrice des profils de concentrations soit celle des spectres des espèces pures. Pour cela, différents algorithmes ont été mis au point, durant cette étude nous avons travaillé avec deux d'entre eux : l'EFA et Simplisma.

L'analyse factorielle évolutive (Evoluting Factor Analysis ou EFA)

L'EFA permet d'estimer les profils de concentrations en réalisant une analyse en sens direct et une en sens indirect de la matrice de mélange [40, 41]. Cet algorithme repose sur le calcul des valeurs singulières de sous matrices de plus en plus grandes de la matrice D dans le sens de l'évolution du système. Cela permet d'observer l'apparition des espèces émergentes au cours de la réaction cinétique. Le même principe est utilisé ensuite en sens indirect ce qui permet ainsi un suivi de la disparition des espèces (Figure 35).

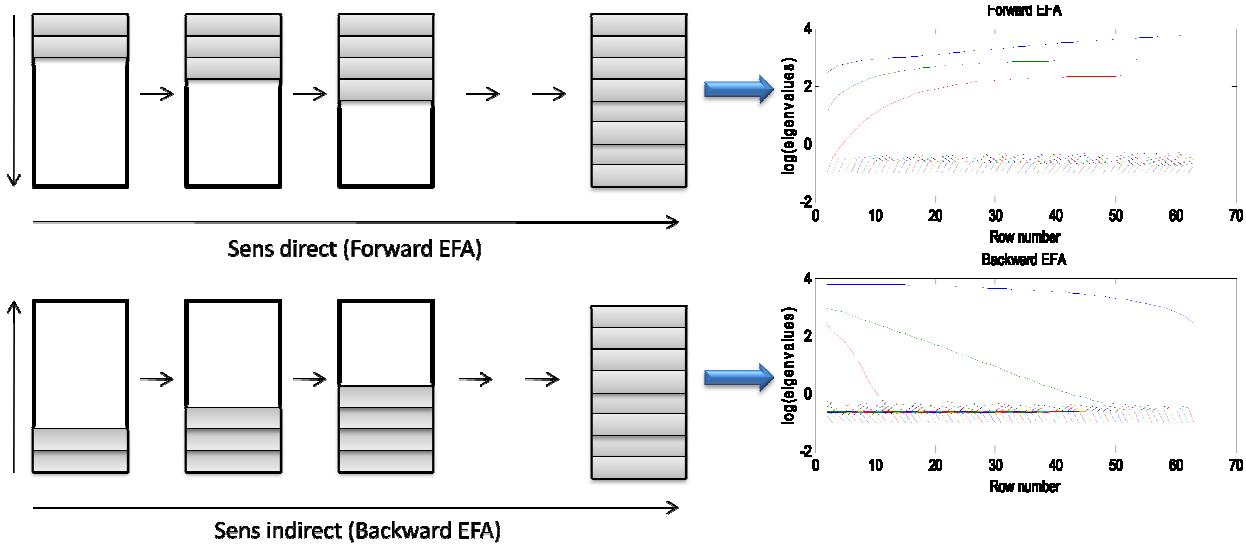


Figure 35 : Principe de l'Analyse Factorielle Evolutive (EFA) en sens direct et indirect

En partant de l'hypothèse que la première contribution à apparaître est également la première à disparaître, il est alors possible à partir de ces analyses en sens direct et indirect de reconstituer les profils de concentrations des espèces présentes dans le mélange. L'estimation de ces profils pour notre matrice de données est présentée sur la Figure 36.

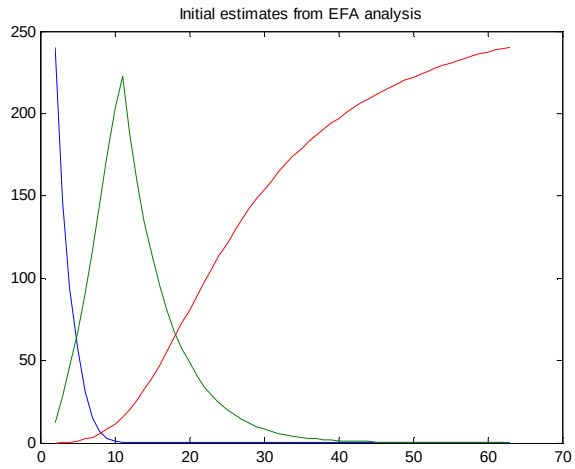


Figure 36 : Estimation de la matrice des profils de concentrations C issue de la matrice D de rang 3 obtenue par EFA

Simplisma

L'algorithme Simplisma (SIMPLe to use Interactive Self-Modeling Algorithm) repose sur le concept de variable pure c'est-à-dire une variable dont l'intensité est uniquement due à la contribution d'un seul composé du mélange [42]. Simplisma effectue une décomposition bilinéaire de la matrice de données D suivant $D = CS^T + E$, E étant la matrice d'erreur

résiduelle. Il permet ainsi d'estimer les spectres des espèces pures présentes dans le mélange (S) ou les profils de concentrations de ces espèces (C).

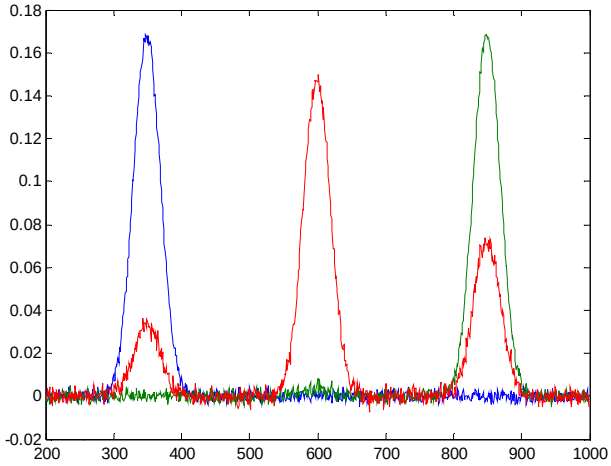


Figure 37 : Estimation obtenue par Simplisma des spectres purs de la matrice D de rang 3

En travaillant avec des matrices des spectres évoluant en fonction du temps, les variables pures le sont plus dans la direction des concentrations car ces profils sont moins superposées que les spectres, l'estimation des spectres purs (S) est alors plus efficace. Cette matrice représentée sur la Figure 37 nous indique trois spectres cependant ces spectres présentent des recouvrements spectraux, les espèces ne sont ici pas pures. Cela nous montre bien que l'algorithme Simplisma permet une première approche d'analyse mais il ne s'agit en aucun cas d'une résolution parfaite de notre matrice.

c) MCR-ALS

L'algorithme MCR-ALS fonctionne de manière itérative en décomposant la matrice de données D en une matrice de spectres d'espèces pures et une matrice de profils de concentrations sous la forme $D = C\ S^T + E$, E étant la matrice d'erreur résiduelle.

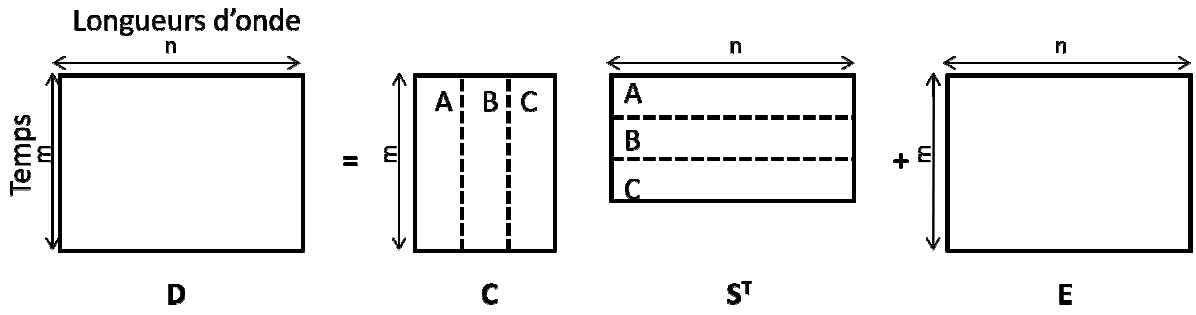


Figure 38 : Représentation de la décomposition par MCR-ALS

Cette méthode itérative est aujourd'hui une des plus populaires du fait de sa grande flexibilité. En effet, il est possible d'appliquer des contraintes au système étudié de manière à obtenir des résultats exploitables d'un point de vue chimique. Les différentes contraintes possibles ont :

- la non négativité, elle permet d'obtenir des profils spectraux et des profils de concentrations toujours positifs
- l'unimodalité permettant de définir un seul maximum pour chaque profil de concentration, permettant ainsi de lisser les évolutions
- le système clos qui permet de normaliser les profils de concentrations en appliquant une concentration globale constante au système au cours du temps
- la sélectivité et le rang local qui permet d'attribuer une seule espèce à une partie bien définie de la gamme spectrale ou temporelle
- l'égalité, qui permet, lorsqu'une espèce X est connue, de la fixer et de trouver les autres espèces du système en laissant X inchangée.

La décomposition par MCR-ALS suit le processus suivant :

(1) détermination du rang chimique de D (par SVD)

(2) construction d'une estimation initiale (par EFA ou Simplisma), ici S^T si on utilise Simplisma

(3) calcul par moindres carrés sous contraintes d'une estimation de C à partir de D et de S^T par $C = DS (S^T S)^{-1}$

(4) calcul par moindres carrés sous contrainte d'une nouvelle estimation de S^T, plus juste d'un point de vue chimique que l'estimation initiale par $S^T = (C^T C)^{-1} C^T D$

(5) reconstruction de D avec C et S^T de manière à évaluer E puis retour à l'étape 3 si la convergence n'est pas atteinte.

Dans le cas de notre exemple, nous avons fixé deux contraintes, la non négativité sur S et sur C puis l'unimodalité sur S et C également. On obtient alors les résultats représentés sur la Figure 39. L'optimisation faite par MCR-ALS nous amène à des profils de spectres et de concentrations parfaitement identiques aux matrices initiales qui avaient permis de créer la matrice D, la résolution de ce système est ici relativement simple.

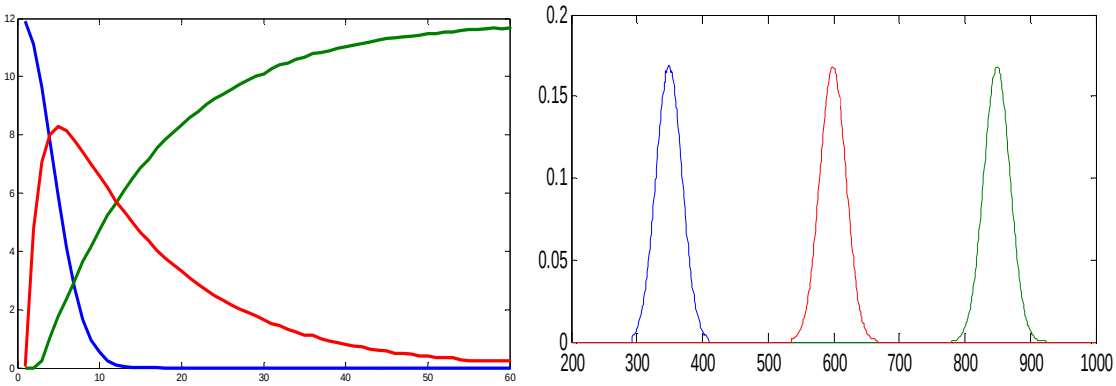


Figure 39 : Matrice C (à gauche) et Matrice S (à droite) obtenues par MCR-ALS à partir de la matrice D

En pratique, il arrive que le rang estimé par SVD soit inférieur au nombre d'espèces chimiques attendues, il s'agit alors d'une *déficience de rang*. Pour lever ces déficiences de rang, une méthode a été utilisée durant ce travail : l'augmentation de matrices [43, 44]. Cette méthode d'analyse multi-expériences consiste à regrouper des matrices provenant d'expériences différentes mais ayant en commun une ou plusieurs (voire la totalité) de leurs espèces chimiques. Cette analyse permet de renforcer les contributions des espèces présentes dans toutes les matrices et d'isoler les contributions présentes uniquement dans l'une d'entre elles. Dans notre cas, nous avons mis en commun des matrices impliquant des constituants communs mais avec un mécanisme réactionnel différent, on réalise alors une augmentation de matrice dite en colonne dans le sens des spectres comme cela est schématisé sur la Figure 40.

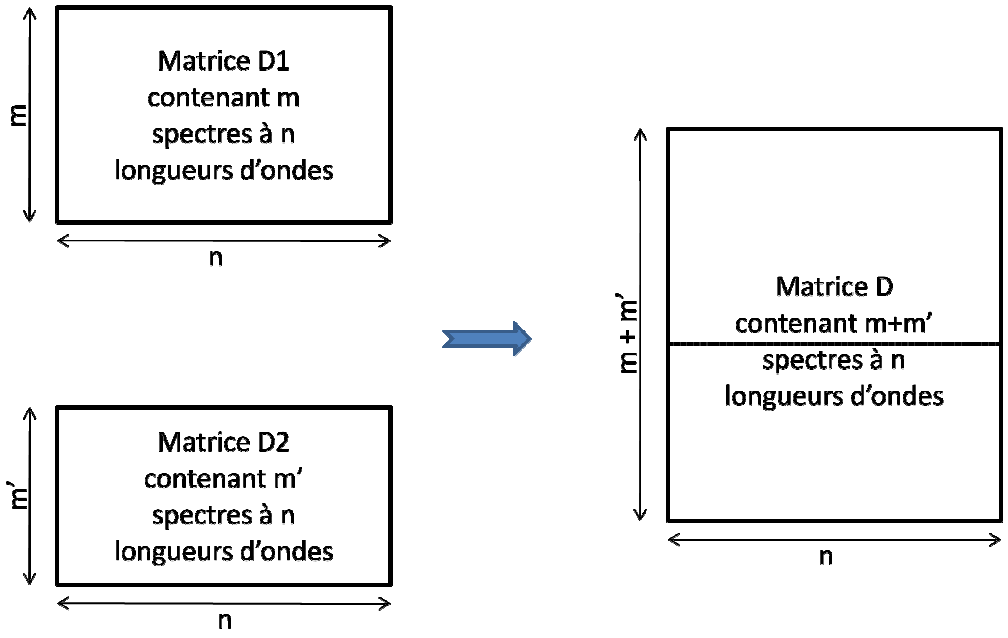


Figure 40 : Représentation schématique d'une augmentation de matrice dans le sens des spectres

Cet outil mathématique permet sans aucune connaissance *a priori* des mécanismes chimiques mis en jeux d'extraire des résultats discutables avec un sens physico-chimique notamment grâce à l'application de contraintes.

Bibliographie

(1) Higgins, J. B.; LaPierre, R. B.; Schlenker, J. L.; Rohrman, A. C.; Wood, J. D. Kerr, G. T.; Rohrbaugh, W. J. *Zeolites* **1988** *8*.

(2) Meier, W. M. *Zeitschrift für Kristallographie* **1961**, *115*, 439-450.

(3) Kokotailo, G. T.; Lawton, S. L.; Olson, D. H. *Nature* **1978**, *272,* 437-438

(4) Vaughan, P. A. *Acta Crystallographica* **1966**, *21*, 983-990.

(5) Tahri, Z.; Luchez, F.; Yordanov, I.; Poizat, O.; Moissette, A.; Valtchev, V.; Mintova, S.; Mostafavi, M.; De Waele, V. *Research on Chemical Intermediates* **2009**, *35*, 379-388.

(6) Hester, R. E.; Williams, K. P. J. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2 **1981**, *5*, 852-859.

(7) Sarata, G.; Noda, Y.; Sakai, M.; Takahashi, H. *Journal of Molecular Structure* **1997**, *413*, 49-59.

(8) Sarata, G.; Sakai, M.; Takahashi, H. *Journal of Raman Spectroscopy* **2000**, *31*, 785-790.

(9) Shine, H. J.; Thompson, D. R.; Veneziani, C. *Journal of Heterocyclic Chemistry* **1967**, *4*, 517-522.

(10) Wagner, E.; Filipek, S.; Kalinowski, M. K. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly* **1988**, *119*, 929-932.

(11) Boilet, L.; Buntinx, G.; Lefumeux, C.; Poizat, O. *The Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107*, 8506-8511.

(12) Boilet, L.; Buntinx, G.; Lefumeux, C.; Poizat, O. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2004**, *163*, 529-536.

(13) Bourkba, A.; Poizat, O.; Buntinx, G.; Deffontaine, A. *Journal of Molecular Structure* **1988**, *175*, 1-6.

(14) Guichard, V.; Bourkba, A.; Lautie, M. F.; Poizat, O. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1989**, *45*, 187-201.

(15) Poizat, O.; Bourkba, A.; Buntinx, G.; Deffontaine, A.; Bridoux, M. *The Journal of Chemical Physics* **1987**, *87*, 6379-6387.

(16) Amada, I.; Yamaji, M.; Tsunoda, S.; Shizuka, H. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1996**, *95*, 27-32.

(17) Cadogan, K. D.; Albrecht, A. C. *The Journal of Physical Chemistry* **1969**, *73*, 1868-1877.

(18) Halpern, A. M.; Forsyth, D. A.; Nosowitz, M. *Journal of physical chemistry* **1986**, *90*, 2677-2679.

(19) Saito, F.; Tobita, S.; Shizuka, H. *Journal of Photochemistry and Photobiology A* **1997**, *Chemistry 106*, 119-126.

(20) Shimamori, H.; Sato, A. *Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 13481-13485.

(21) Littleford, R. E.; Tackley, D. R.; Cherryman, J. C.; Dent, G.; Smith, W. E. *Journal of Molecular Structure* **2004**, *692*, 81-90.

(22) Lomoth, R.; Brede, O. *Chemical Physics Letters* **1998**, *288*, 47-51.

(23) Maroz, A.; Hermann, R.; Naumov, S.; Brede, O. *The journal of physical chemistry. A* **2005**, *109*, 4690.

(24) Shkrob, I. A.; Sauer Jr, M. C.; Liu, A. D.; Crowell, R. A.; Trifunac, A. D. *Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102*, 4976-4989.

(25) Zador, E.; Warman, J. M.; Luthjens, L. H.; Hummel, A. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* **1974**, *70*, 227-236.

(26) Kubelka, P.; Munk, F. *Zeitschrift für Technische Physik* **1931**, *12*, 593.

(27) Knops-Gerrits, P.-P.; De Vos, D. E.; Feijen, E. J. P.; Jacobs, P. A. *Microporous Materials* **1997**, *8*, 3-17.

(28) Dutta, P. K.; Puri, M. *Journal of Physical Chemistry* **1987**, *91*, 4329-4333.

(29) Olivier Delpoux, Thèse de l'Université Paris VI, 2009.

(30) Weil, J. A.; Bolton, J. R. Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications; Wiley, 2007.

(31) Olson, D. H.; Khosrovani, N.; Peters, A. W.; Toby, B. H. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 4844-4848.

(32) Beerdsen, E.; Dubbeldam, D.; Smit, B.; Vlugt, T. J. H.; Calero, S. a. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 12088-12096.

(33) Gener, I.; Buntinx, G.; Brémard, C. *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, *41*, 253-268.

(34) Karasawa, N.; Goddard, W. A., III *Journal of Physical Chemistry* **1989**, *93*, 7320-7327.

(35) Ewald, P. P. *Ann. d. Physik* **1921**, 253.

(36) Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. *Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 1087-1092.

(37) Tauler, R. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems **1995**, 30, 133-146.

(38) Lionel Blanchet, Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 2009.

(39) Golub, G. H.; Van Loan, C. F. *Matrix computations*; Johns Hopkins Univ Pr, 1996.

(40) Keller, H. R.; Massart, D. L. *Chemometrics and intelligent laboratory systems* **1992**, *12*, 209-224.

(41) Keller, H. R.; Massart, D. L.; Liang, Y. Z.; Kvalheim, O. M. *Analytica chimica acta* **1992**, *263*, 29-36.

(42) Windig, W.; Guilment, J. *Analytical Chemistry* **1991**, *63*, 1425-1432.

(43) Ruckebusch, C.; De Juan, A.; Duponchel, L.; Huvenne, J. P. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2006**, *80*, 209-214.

(44) Saurina, J.; Hernández-Cassou, S.; Tauler, R.; Izquierdo-Ridorsa, A. *Journal of Chemometrics* **1998**, *12*, 183-203.

Chapitre

2

Contexte bibliographique

CHAPITRE 2 : *CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE* 66

A. ADSORPTION ET IONISATION DANS LES ZEOLITHES 67

1) ADSORPTION DE MOLECULES DANS LES ZEOLITHES 67

2) PROCESSUS DE SEPARATION DE CHARGES INTRAZEOLITHIQUE 68

3) RECOMBINAISON DE CHARGES 71

B. LES AGREGATS D'ARGENT 72

1) PROPRIETES ET CARACTERISTIQUES 72

a) Généralités 72

b) La bande de plasmon 72

2) SPECTROSCOPIE DES CLUSTERS D'ARGENT EN SOLUTION 74

3) SPECTROSCOPIE DES CLUSTERS D'ARGENT EN MILIEU CONFINE DANS LES ZEOLITHES 76

Ce chapitre est destiné d'abord à préciser l'état des connaissances actuelles dans le domaine de l'adsorption de molécules aromatiques de forme tige dans les zéolithes et des réactions qui y sont associées puis à définir la notion de clusters et à établir leurs conditions de formation.

La première partie est donc consacrée à l'adsorption de molécules polycycliques au sein du réseau poreux de zéolithes sous forme de poudre. En particulier, nous nous intéressons aux processus d'ionisation, à la stabilisation sur de longues durées des états de charges séparées et enfin à leur recombinaison.

Dans la deuxième partie, nous présentons les travaux antérieurs relatifs aux mécanismes de formation et de caractérisation des clusters d'argent dans différents milieux tels que les solutions et les milieux confinés.

A. Adsorption et ionisation dans les zéolithes

1) Adsorption de molécules dans les zéolithes

Les zéolithes utilisées dans ce travail (ZSM-5, ferrierite, mordenite, beta) sont constituées par des réseaux de canaux. Après élimination des molécules structurantes et des molécules d'eau, elles se présentent sous la forme de solides pulvérulents blancs dont la taille est de l'ordre de quelques microns.

Les molécules à adsorber au sein du réseau poreux se présentent pour la plupart sous forme de poudre et ont été purifiées par des procédures de sublimation sous vide.

Pour procéder à l'adsorption des molécules, deux techniques s'offrent à nous :

- soit l'adsorption solide (zéolithe) / gaz (molécule)
- soit l'imprégnation du solide par l'intermédiaire d'une solution de molécules à adsorber

Cette deuxième méthode présente l'avantage de pouvoir introduire plus facilement des molécules à faible tension de vapeur. Cependant, elle comporte aussi un inconvénient majeur car elle nécessite l'ajout d'un solvant qu'il est alors extrêmement difficile d'éliminer sans altérer l'échantillon. De plus, la présence de molécules résiduelles de solvant au sein du réseau zéolithique est fortement préjudiciable pour étudier les mécanismes d'adsorption et de migration dans le volume poreux. Par conséquent, pour éviter toute réaction parasite, nous avons décidé de mettre en œuvre la première méthode sans solvant. Ainsi, des quantités

précisément déterminées de zéolithe et d'adsorbat sont introduites directement sous atmosphère sec d'argon dans un réacteur et mélangées mécaniquement; l'adsorption s'opère par sublimation.

Les mécanismes d'adsorption et de diffusion des molécules organiques dans les matrices poreuses résultent de la combinaison de l'adsorption et de la diffusion intra et inter cristalline [1]. La diffusion intracristalline s'opère à partir de la surface des particules de zéolithe vers l'intérieur du volume poreux alors que la diffusion intercristalline peut mettre en jeu trois types de migrations différentes :

- les molécules peuvent « sauter » d'une particule à une autre. La distance entre les cristaux, la température ainsi que la pression jouent alors des rôles importants dans ce phénomène.
- deux particules peuvent entrer physiquement en contact l'une avec l'autre engendrant ainsi une migration qui ne nécessite que peu ou pas d'énergie de désorption.
- enfin le troisième type de migration est possible si la tension de vapeur des molécules est telle qu'il y a un équilibre entre les molécules adsorbées et celles de la phase gaz.

2) Processus de séparation de charges intrazéolithique

Les zéolithes sont très souvent utilisées aussi bien pour leurs propriétés catalytiques que pour leur rôle potentiel dans la conversion de l'énergie lumineuse. Dans ce contexte, de nombreux exemples d'adsorption de molécules organiques dans le réseau poreux de diverses zéolithes sont décrits dans la littérature. Ces travaux portent notamment sur l'ionisation de ces molécules et la formation puis la stabilisation de radicaux [2, 3]. La synthèse de ces radicaux peut être initiée expérimentalement par photolyse, par radiolyse ou par électrochimie mais peut aussi avoir lieu spontanément lors de la mise en contact des molécules avec la zéolithe. Alors que la durée de vie de telles espèces est de l'ordre de la microseconde en solution, les radicaux peuvent être stabilisés pendant des durées beaucoup plus longues dans les zéolithes, allant parfois jusqu'à plusieurs mois. La mobilité réduite des molécules piégées dans le volume poreux limite la tendance de ces molécules à se dimériser ou à se recombiner.

La structure et la nature des centres responsables de la faculté des zéolithes à accepter des électrons sont encore aujourd'hui controversées. Initialement, cette propriété était attribuée à la présence d'impuretés telles que le fer [4]; cependant cette hypothèse n'explique pas l'activité de zéolithes synthétiques ne contenant aucune trace de fer. Une explication plus

probable relie l'ionisation à la présence de sites acides dans les zéolithes [5-9]. Certains proposent les sites d'acidité de Brønsted [10-12] alors que d'autres s'orientent vers les sites d'acidité de Lewis[13, 14]. D'autres travaux s'interrogent sur le rôle de l'oxygène lors de la création de sites actifs par déshydratation thermique [12]. Plusieurs études ont en effet montré qu'en présence d'oxygène, la concentration de radicaux cations augmentait [6, 11].

Certains des travaux publiés dans le domaine ont montré que la simple mise en contact de molécules de type hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) ou amine aromatique avec une zéolithe acide comme la HZSM-5 engendre la formation de radicaux cations ($HAP^{\bullet+}$) par éjection d'un électron célibataire suivant la réaction :

$$HAP + \text{zéolithe} \rightarrow HAP^{\bullet+}@\text{zéolithe}^{\bullet-}$$

où $HAP^{\bullet+}@\text{zéolithe}^{\bullet-}$ correspond au radical cation adsorbé dans le volume poreux de la zéolithe.

Récemment, les travaux réalisés au laboratoire ont démontré que l'ionisation spontanée et la stabilisation d'états de charges séparées pendant de longues durées étaient des propriétés intrinsèques de la surface interne du volume poreux des zéolithes [15]. En effet, le taux d'ionisation dépend à la fois du potentiel d'ionisation de la molécule adsorbée et du pouvoir ionisant du milieu hôte. Pour des molécules dont le potentiel d'ionisation est relativement bas comme l'anthracène (P.I. = 7,5 eV), le tétracène (P.I. = 6,97 eV) ou encore le TMPD (N,N,N'N'-tetramethyl-*p*-phenylenediamine, P.I. = 6,6 eV), l'ionisation spontanée se produit facilement dans des zéolithes acides simplement déshydratées sous argon à 700 K [16-18]. En revanche, pour des molécules présentant des énergies d'ionisation en phase gazeuse plus élevées comme le biphényle (P.I. =8,16 V), le naphtalène (P.I. = 8,14 eV) ou encore le benzène (P.I. = 9,24 eV), l'ionisation n'a lieu qu'après un traitement thermique énergique au dessus de 873 K ou sous flux d'O_2 [19-21]. Une étude très récente a en effet montré que le traitement thermique de la zéolithe jusqu'à 700 K sous une atmosphère de gaz inerte ne dégageait que de l'eau alors que le chauffage de la zéolithe au-delà de 800 K entraine la déshydrogénation d'une grande partie des sites acides de Brønsted pour créer des sites acides de Lewis supplémentaires. Ces sites ainsi formés sont des sites d'oxydation et donc probablement la destination des électrons arrachés aux molécules organiques lors de la formation du radical cation [22].

Le potentiel d'ionisation (PI) d'une molécule en phase condensée est décrite par Marquez [23] et se définit suivant :

$$PI = PI_0 - P_+ - V_0$$

avec PI_0 : énergie d'ionisation de la molécule en phase gaz,

P_+ : énergie de polarisation de l'environnement

V_0 : énergie de la bande de conduction dans la phase condensée

L'énergie de polarisation de l'environnement est étroitement liée à la force du champ électrostatique interne. Ce champ qui est particulièrement élevé dans les zéolithes riches en aluminium, est supposé être dû aux cations compensateurs de charges présents dans les canaux qui ne sont que partiellement écrantés [2, 3]. Le champ électrostatique dépend donc non seulement du rapport Si/Al mais aussi de la taille du cation compensateur de charge. Ainsi, même si dans les zéolithes acides, la liaison O-H est partiellement covalente, les petits protons H^+ induisent dans leur environnement un champ électrostatique plus fort que des ions plus gros comme Li^+, Na^+, …ou Cs^+ [24].

Dans les zéolithes acides, la forte énergie de polarisation de l'environnement liée aux sites acides de Brønsted et l'énergie de la bande de conduction V_0 de la zéolithe induisent donc un processus d'ionisation spontanée par l'abaissement du potentiel d'ionisation PI. L'électron éjecté lors de l'ionisation est supposé piégé autour des atomes d'oxygène de groupements $AlO_4H^{\bullet -}$. Ce résultat a notamment été confirmé grâce à des expériences de RPE en régime impulsionnel après l'ionisation spontanée de l'anthracène dans une zéolithe de type HZSM-5 [25].

Dans les zéolithes non acides pour lesquelles la taille du cation extra réseau est plus grande et donc la force du champ électrostatique interne plus faible, seul le processus d'adsorption est généralement observé selon :

$$\text{HAP} + \text{zéolithe} \rightarrow \text{HAP@zéolithe}.$$

L'ionisation spontanée des molécules adsorbées n'a alors pas lieu. Dans ce contexte, la formation du radical cation peut toutefois être initiée par voie photolytique selon :

$$\text{HAP@zéolithe} \xrightarrow{h\nu} \text{HAP}^{\bullet +}\text{@zéolithe}^{\bullet -}$$

Comme cela a été évoqué précédemment, la durée de vie des paires radical cation-électron photoinduites ne dépasse pas quelques microsecondes lorsque les molécules sont en solution car les réactions de recombinaison sont très rapides. Par contre, les études réalisées en milieu confiné ont démontré que la durée de vie des espèces formées par photolyse était augmentée de plusieurs ordres de grandeur par rapport à la solution [26]. En effet, la stabilisation d'états de charges séparées s'explique par une séparation (compartimentalisation) des électrons photogénérés et du site d'ionisation de la molécule. L'éloignement de l'électron

piégé par rapport au radical cation photoinduit ralentit très fortement la tendance à se recombiner [27].

Cependant, pour des molécules dont le potentiel d'ionisation est relativement bas, l'ionisation spontanée a aussi été observée dans des zéolithes non acides échangées avec des cations petits et polarisants [3]. L'énergie de polarisation du site d'adsorption est en effet intimement liée à la nature du cation compensateur de charge. Ainsi, dans le cas de l'anthracène adsorbé dans des zéolithes ZSM-5, le taux d'ionisation spontanée est quasi total avec H^+, de l'ordre de 30% lorsque la zéolithe est échangée avec Li^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, et nul avec Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ [28]. Dans le cas particulier du TMPD, dont le potentiel d'ionisation est très bas (P.I. = 6,6 eV), le processus d'ionisation spontanée a même été observé dans la silicalite-1, qui est une ZSM-5 totalement désaluminée [17].

La grande stabilité du radical cation ($RC^{\bullet+}$) et de l'électron piégé dans les pores de la zéolithe est notamment due au fait que le transport électronique sur des longues distances est couplé à la diffusion du radical cation dans le pore [16]. Ce sont les interactions électrostatiques à longue distance via le champ électrique résultant et le confinement serré du radical cation dans les pores qui gênent la diffusion. Le radical cation et l'électron se déplacent dans le volume poreux avec des vitesses équivalentes très lentes.

3) Recombinaison de charges

Les études précédentes ont également montré que cette paire radical cation-électron, qu'elle soit issue d'un processus photolytique ou formée par ionisation spontanée, pouvait se recombiner selon deux chemins réactionnels distincts. La première voie se traduit par la recombinaison directe de l'électron éjecté avec le radical cation selon la réaction suivante :

$$HAP^{\bullet+}@zéolithe^{\bullet-} \rightarrow HAP@zéolithe.$$

Cependant dans de nombreux cas, la recombinaison directe n'est pas privilégiée et la disparition du radical cation intervient préférentiellement par capture d'un autre électron de la zéolithe et création d'un défaut de charge sous la forme d'un trou positif selon la réaction :

$$HAP^{\bullet+}@zéolithe^{\bullet-} \rightarrow HAP@zéolithe^{\bullet+\bullet-}$$

Ce nouvel état de charges séparées de très longue durée de vie constitue une paire électron-trou. La formation de cette espèce est due au pouvoir oxydant du radical cation vis-à-vis de sites donneurs d'électrons de la zéolithe. Notons que les constantes de vitesse associées à ces transferts d'électrons dépendent de manière significative de la taille des canaux de la zéolithe : la formation de la paire électron trou est d'autant plus rapide que la largeur du canal

augmente. Cette paire électron-trou se caractérise par une bande de transfert de charge large et très intense dans le domaine spectral du visible qui est associée à une coloration intense de l'échantillon [18, 20, 26, 29].

B. Les agrégats d'argent

1) Propriétés et caractéristiques

a) Généralités

Un atome d'argent $^{108}_{47}Ag$ possède 47 électrons répartis suivant la configuration électronique suivante : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^1$.

Le terme agrégat, souvent désigné par l'anglicisme *cluster*, représente l'ensemble de plusieurs unités d'un même atome. Les agrégats d'argent peuvent prendre des tailles très variées regroupant de deux à plusieurs milliers d'atomes d'argent. Cependant suivant le nombre d'atomes mis en jeu, on distingue dans la littérature deux types d'agrégats :

- les clusters d'argent qui sont constitués d'un faible nombre d'atomes et qui ont une réponse optique inférieure à 300 nm
- les particules d'argent métallique qui constituent des agrégats beaucoup plus gros et qui se traduisent optiquement par la présence d'une bande large de plasmon de surface aux alentours de 400 nm.

b) La bande de plasmon

La bande de plasmon résulte de l'oscillation collective des électrons à la surface d'une particule métallique en interaction avec le champ électrique. La position spectrale de cette bande de plasmon dépend de nombreux paramètres tels que la taille, la forme et l'environnement des particules.

La plupart des modèles qui décrivent les bandes de plasmon d'argent sont basés sur la théorie de Mie décrite en 1908 par Gustav Mie [30]. Cette théorie s'intéresse à la diffusion de la lumière par des particules sphériques dans le cadre de l'optique classique en considérant que les particules et le milieu sont continus, homogènes et caractérisés par leur constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$. Elle s'applique pour des nanoparticules dont le diamètre D est très inférieur à la longueur d'onde optique λ : $D \leq \lambda/10$ [31].

Lorsqu'une onde électromagnétique excite un matériau métallique, elle induit des effets de polarisation ainsi que le déplacement des électrons de conduction. Ces processus

constituent la réponse optique du matériau et peuvent être caractérisés par la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$. Cette fonction diélectrique est complexe et peut donc s'écrire sous la forme $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i.\varepsilon_2(\omega)$. Une résonance apparaît lorsque la partie réelle de cette fonction est égale à $-2*\varepsilon'_m$, avec ε'_m constante diélectrique du milieu environnant. Il s'agit de la condition de résonance de Mie qui se traduit par $\varepsilon_1(\omega) + 2\,\varepsilon'_m = 0$ [32].

L'étude des agrégats permet, entre autres, de voir comment passer des propriétés de l'atome à celle du solide en passant d'une structure de niveaux d'énergies électroniques pour les atomes à des structures de bandes électroniques pour les solides.

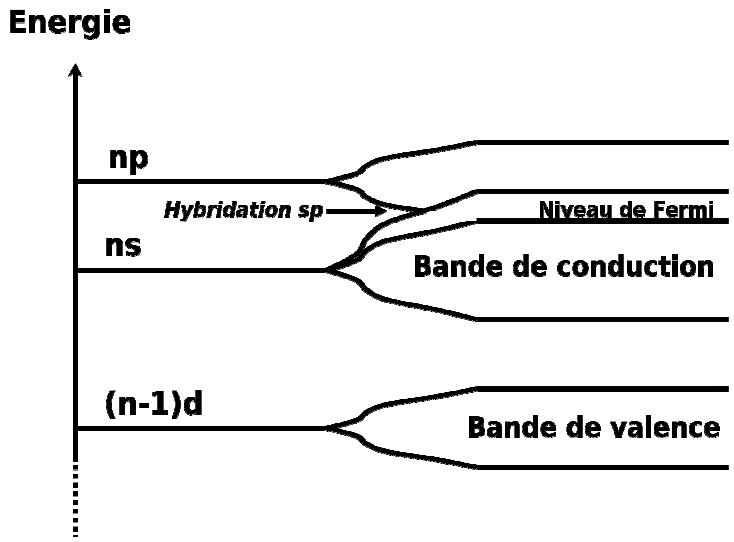


Figure 41 : Schéma simplifié du passage de la structure des niveaux d'énergie électroniques des atomes aux structures de bandes électroniques des solides massifs pour les métaux nobles

En réalité, dans le cas de l'argent, on observe un recouvrement de la bande de valence et de la bande de conduction [33]. Dans ce type de configuration, deux types de transitions électroniques sont alors possibles :

- le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction grâce à un faible apport énergétique, ce mécanisme décrit les transitions dites interbandes et met en jeu les électrons des couches $4d^{10}$
- le passage des électrons de la bande de conduction vers un état supérieur de cette même bande ce qui correspond aux transitions intrabandes, elles mettent en jeu les électrons des couches $5s^1$

Lorsque la taille des particules augmente, on trouve dans la littérature deux types de comportements pour la bande de plasmon:

- un déplacement vers les longueurs d'ondes plus élevées (« red-shift [34], ce déplacement bathochrome est dû notamment à l'augmentation de la concentration en Ag^+ qui charge ainsi la particule positivement [35]
- un déplacement hypsochrome vers les longueurs d'onde plus faibles (« blue-shift ») [36], qui s'explique en partie par le changement de la forme de la particule [35]

La taille des particules n'étant pas le seul facteur influençant la fréquence du plasmon, il n'est donc pas inconcevable d'observer des déplacements différents en fonction des conditions expérimentales utilisées. Néanmoins, au vu des ces résultats, il est difficile de prédire le déplacement de la bande de plasmon d'un cluster d'argent qui grossit au sein du volume poreux des zéolithes.

2) Spectroscopie des clusters d'argent en solution

De nombreuses études ont été menées sur l'identification et l'attribution des bandes des différents clusters notamment par spectroscopie d'absorption transitoire. La plupart des publications s'appuient sur les travaux réalisés par Ershov et Janata [37-39] dans les années 1990. Les premières étapes de la formation de ces clusters en solution aqueuse par radiolyse sont parfaitement établies :

$$Ag^+ + e^-_{aq} \rightarrow Ag^0$$
$$Ag^0 + Ag^+ \rightarrow Ag_2^+$$

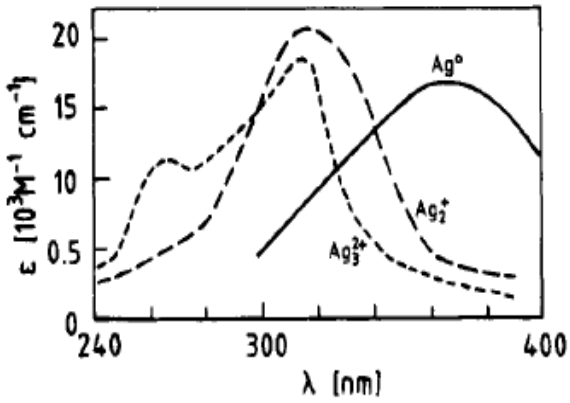


Figure 42 : Spectres d'absorption de Ag^0, Ag_2^+ et Ag_3^{2+} d'après Janata [39] où les clusters sont formés en solution aqueuse par radiolyse

Les bandes d'absorption des différents clusters obtenus sont référencées dans le tableau suivant :

Espèces	Bandes d'absorption	Références
Ag^0	360 nm	[37-40]
Ag_2^+	310 nm	[39, 40]
Ag_3^{2+}	310 et 265 nm	[38, 39]

Alors que les étapes de formation des premiers clusters sont bien connues, la formation des clusters un peu plus gros s'avère plus difficile à déterminer. En effet, les conditions expérimentales et notamment le milieu ont une influence non négligeable sur les bandes d'absorption de ces clusters. Jusqu'en 1993, le précurseur de la bande de plasmon semblait être Ag_8. Néanmoins, son spectre n'est pas clairement établi. En effet, suivant les publications, il présente une seule bande d'absorption à 325 nm [37] ou deux bandes d'absorption à 290 et 325 nm [38]. En 2005, Rodriguez-Sanchez et al ont identifié le précurseur du plasmon comme étant l'espèce Ag_4^{2+} avec une bande d'absorption à 250 nm dans l'acétonitrile [35]. En milieu aqueux, cette bande apparaît cependant plutôt entre 265 et 275 nm [37, 40]. Le mécanisme suivant est alors proposé pour la formation de nanoparticules d'argent :

$$Ag^+ + e^-_{aq} \rightarrow Ag^0$$
$$Ag^0 + Ag^+ \rightarrow Ag_2^+$$
$$2Ag_2^+ \rightarrow Ag_4^{2+}$$
$$Ag_4^{2+} + 2e^- \rightarrow Ag_4^0$$
$$Ag_4^0 + Ag^+ \rightarrow Ag_5^+$$
$$Ag_5^+ + e^- \rightarrow Ag_5$$
$$\dots$$
$$Ag_n^+ + e^- \rightarrow Ag_n$$

Ce mécanisme n'explique cependant pas la formation du trimère Ag_3^{2+} pourtant décrit par Janata dès 1994 [39] et détaillée dans une publication de 2003 [38]. Ce cluster possède en solution aqueuse deux bandes d'absorption à 265 et 310 nm comme le montre la Figure 42. La formation de ce trimère permettrait ainsi de régénérer des Ag^+ selon l'équation suivante :

$$Ag_3^{2+} + Ag_3^{2+} \rightarrow Ag_4^{2+} + 2Ag^+$$

et ainsi de poursuivre la croissance des clusters par réaction entre les Ag^+ et les clusters de plus grosse taille déjà formés.

3) Spectroscopie des clusters d'argent en milieu confiné dans les zéolithes

Il n'y a pas de limite au phénomène d'expansion de la taille des agrégats d'argent en solution. Par contre, la croissance des clusters d'argent dans des milieux confinés comme les zéolithes, étudiée depuis les années 1980 [41-48] est limitée stériquement par la taille des cavités (pores ou canaux) des zéolithes ce qui permet d'obtenir des clusters de petite taille. Le même phénomène peut être obtenu en solution en présence d'un agent surfactant (comme le sodium dodecyl sulfate SDS) qui génère une microémulsion [49] ou en milieu micellaire [50], ou encore en présence d'un agent stabilisant (comme le polymère PVP, ou le mélange de citrate et sel de bis(p-sulfanotophenyl)phentylphosphine dihydrate dipotassium) qui enrobe rapidement le cluster au début de la croissance et stoppe celle-ci [51].

En 1986, Michalik [45] s'est intéressé à la formation des clusters d'argent dans les zéolithes A (formées par des cages sodalites assemblées les unes aux autres) par irradiation γ en étudiant ces systèmes par Résonance Paramagnétique Electronique et par spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse ; il y démontre notamment la stabilité de trimères d'argent sous forme linéaire dans les cages sodalites, espèces n'apparaissant pas dans le mécanisme de formation des clusters en solution aqueuse. Ce même auteur s'est également intéressé à la zéolithe Rho (zéolithe à petit pores de diamètre 3.6 Å) et propose ainsi le mécanisme suivant pour la formation des clusters d'argent au sein des zéolithes échangées à l'argent [46]:

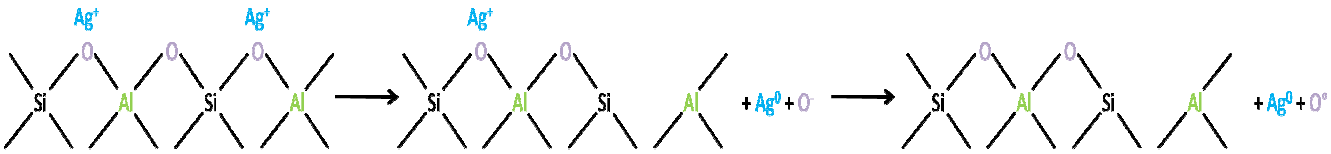
$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0$$

$$Ag^0 \xrightarrow{Ag^+} Ag_2^+ \xrightarrow{Ag^+} Ag_3^{2+} \xrightarrow{Ag^+} Ag_4^{3+}$$

Ce mécanisme coïncide parfaitement avec les résultats obtenus en solution aqueuse et met en jeu l'ensemble des clusters observés. La plus grosse différence consiste néanmoins dans la durée de vie des clusters. En effet la stabilisation des clusters peut durer plusieurs mois dans des zéolithes déshydratées à petits canaux ; la formation de ces clusters dépend notamment du nombre d'atomes d'argent présents dans les canaux de la zéolithe.

En 1994, Sun et Seff [48] ont résumé une grande partie des résultats concernant les clusters dans les zéolithes. Des techniques variées telles que la diffraction par rayons X, la spectroscopie infrarouge ou encore l'absorption UV-visible ont montré que les petits clusters d'argent, neutres ou chargés, se forment et sont stabilisés dans les canaux et les cages des zéolithes comme les faujasites, les chabazites, les mordénites, les zéolithes Rho et A. Les clusters d'argent se synthétisent facilement dans les cages et les canaux des zéolithes par différentes méthodes telles que la déshydratation, la réduction chimique ou l'irradiation γ. La

structure, la charge et la taille des clusters obtenus sont cependant très sensibles aux conditions de synthèse utilisées et à la structure des zéolithes étudiées. Un mécanisme, cohérent avec celui proposé par Michalik est proposé pour expliquer la formation d'agrégats tout en gardant la structure de la zéolithe neutre, ce mécanisme propose l'oxydation des atomes d'oxygène de la structure zéolithique suivant le schéma suivant :



Soit $2Ag^+$ + zéolithe → ½ O_2 + $2Ag_0$ + Z

Avec Z, zéolithe présentant un déficit de structure.

Bogdanchikova [42] est le premier auteur à évoquer la formation de clusters intrazéolithes et de particules à la surface des zéolithes. Ces études portent sur la mordénite, considérée comme zéolithe à larges pores et permettant ainsi d'obtenir de gros clusters dans les canaux zéolithiques. Elle met également en avant le fait que le rapport Si/Al change la concentration finale d'agrégats dans les canaux des zéolithes mais ne modifie nullement la forme ou la taille des clusters obtenus. Les processus d'agrégations intrazéolithe restent donc les mêmes quel que soit le taux de cations Ag^+ contenus dans la zéolithe [44]. En revanche, ce paramètre influence la forme des particules localisées sur la surface des zéolithes, on observe ainsi un déplacement de la bande de plasmon quand la teneur en argent varie.

La radiolyse et la déshydratation thermale sont les techniques les plus utilisées pour synthétiser les clusters dans les cavités zéolithiques [41, 43] mais à ce jour, aucune étude connue ne mentionne l'apport de la photolyse pour cette synthèse. Dans le cas de la radiolyse, les électrons permettant la réduction des cations proviennent de la radiolyse de l'eau. En utilisant la photochimie, les électrons proviennent non pas de l'eau mais d'une molécule donneuse d'électrons; cette technique permet donc une étude aussi bien en phase solide qu'en phase colloïdale. Elle permet également, en utilisant une excitation laser pulsée, de caractériser la dynamique de croissance des clusters en temps réel par spectroscopie d'absorption transitoire.

De nombreuses études ont démontré l'oxydation réversible des clusters d'argent [42, 47, 48], ainsi pour pouvoir obtenir des résultats cohérents sur la formation des clusters sans perturbation de réaction parasite, il convient de travailler sous atmosphère contrôlée.

Bibliographie

(1) Hashimoto, S.; Kiuchi, J. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 9763-9773.

(2) Garcia, H.; Roth, H. D. *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 3947-4008.

(3) Marquis, S.; Moissette, A.; Vezin, H.; Brémard, C. *Comptes Rendus Chimie* **2005**, *8*, 419-440.

(4) Kucherov, A. V.; Slinkin, A. A.; Kharson, M. S.; Bondarenko, T. N.; Minachev, K. H. M. *Kinetika i kataliz* **1989**, *30*, 193-201.

(5) Cano, M. L.; Corma, A.; Fornes, V.; Garcia, H. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 4241-4246.

(6) Corma, A.; Fornes, V.; Garcia, H.; Marti, V.; Miranda, M. A. *Chemistry of Materials* **1995**, *7*, 2136-2143.

(7) Khadzhiev, S. N.; Yaralov, N. G.; Shumovskii, Y. V. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1984**, *24*, 297-299.

(8) Loktev, M. I.; Slinkin, A. A. *Russian Chemical Reviews* **1976**, *45*, 807-822.

(9) Slinkin, A. A.; Emberson, S. C.; Derouane, E. G. *Kinetics and catalysis* **1994**, *35*, 102-105.

(10) Corma, A. *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 559-614.

(11) Ozin, G. A.; Godber, J. *The Journal of Physical Chemistry* **1989**, *93*, 878-893.

(12) Shih, S. *Journal of Catalysis* **1983**, *79*, 390-395.

(13) Chen, F. R.; Fripiat, J. J. *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 819-823.

(14) Harvey, G.; Prins, R.; Crockett, R.; Roduner, E. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1996**, *92*, 2027-2033.

(15) Moissette, A.; Marquis, S.; Gener, I.; Brémard, C. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, *4*, 5690-5696.

(16) Hureau, M.; Moissette, A.; Marquis, S.; Brémard, C.; Vezin, H. *Phys. Chem. Chem. Phys* **2009**, *11*, 6299 - 6307.

(17) Marquis, S.; Moissette, A.; Brémard, C.; Vezin, H. *Journal of Molecular Structure* **2003**, *651-653*, 305-314.

(18) Marquis, S.; Moissette, A.; Hureau, M.; Vezin, H.; Brémard, C. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 17346-17356.

(19) Bedilo, A. F.; Volodin, A. M. *Kinetics and Catalysis* **2009**, *50*, 314-324.

(20) Moissette, A.; Vezin, H.; Gener, I.; Bremard, C. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 8935-8945.

(21) Moissette, A.; Vezin, H.; Gener, I.; Patarin, J.; Brémard, C. *Angewandte Chemie* **2002**, *114*, 1289-1292.

(22) Nash, M. J.; Shough, A. M.; Fickel, D. W.; Doren, D. J.; Lobo, R. F. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 2460-2462.

(23) Marquez, F.; Zicovich-Wilson, C. M.; Corma, A.; Palomares, E.; Garcia, H. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 9973-9979.

(24) Hashimoto, S. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews **2003**, 4, 19-49.

(25) Vezin, H.; Moissette, A.; Brémard, C. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 5587-5591.

(26) Moissette, A.; Brémard, C.; Hureau, M.; Vezin, H. *The journal of physical chemistry* **2007**, *111*.

(27) Keirstead, A. E.; Schepp, N. P.; Cozens, F. L. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 14247-14252.

(28) Marquis, S.; Moissette, A.; Vezin, H.; Bremard, C. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 3723-3726.

(29) Moissette, A.; Belhadj, F.; Brémard, C.; Vezin, H. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 11022-11032.

(30) Mie, G. *Annalen der Physik* **1908**, *330*, 377-445.

(31) Lahmani, M.; Bréchignac, C.; Houdy, P. *Les nanosciences - Nanomatériaux et nanochimie*, 2006.

(32) Charlé, K. P.; Schulze, W.; Winter, B. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* **1989**, *12*, 471-475.

(33) Pierre Billaud, Thèse de l'université Claude Bernard, Lyon, **2006**.

(34) Sönnichsen, C.; Franzl, T.; Wilk, K.; von Plessen, G.; Feldmann, J. *New Journal of Physics* **2002**, *4*, 93.

(35) Rodriguez-Sanchez, M. L.; Rodriguez, M. J.; Blanco, M. C.; Rivas, J.; Lopez-Quintela, M. A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 1183-1191.

(36) Huang, W.-C.; Lue, J.-T. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1997**, *58*, 1529-1538.

(37) Ershov, B. G.; Janata, E.; Henglein, A. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 339-343

(38) Janata, E. The Journal of Physical Chemistry B **2003**, 107, 7334-7336.

39) Janata, E.; Henglein, A.; Ershov, B. G. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 10888-10890.

(40) Linnert, T.; Mulvaney, P.; Henglein, A.; Weller, H. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 4657-4664.

(41) Baker, M. D.; Ozin, G. A.; Godber, J. *The Journal of Physical Chemistry* **1985**, *89*, 305-311.

(42) Bogdanchikova, N. E.; P. Petranovskii, V.; Machorro M, R.; Sugi, Y.; Soto G, V. M.; Fuentes M, S. *Applied Surface Science* **1999**, *150*, 58-64.

(43) Gachard, E.; Belloni, J.; Subramanian, M. A. *Journal of Materials Chemistry* **1996**, 867-870.

(44) Gurin, V. S.; Bogdanchikova, N. E.; Petranovskii, V. P. *Journal of Physical Chemistry B-Condensed Phase* **2000**, *104*, 12105-12110.

(45) Michalik, J.; Kevan, L. *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 4247-4253.

(46) Michalik, J.; Sadlo, J.; Yu, J.-S.; Kevan, L. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1996**, *115*, 239-247.

(47) Shimizu, K.-i.; Sugino, K.; Kato, K.; Yokota, S.; Okumura, K.; Satsuma, A. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 1683-1688.

(48) Sun, T.; Seff, K. *Chemical Reviews* **1994**, *94*, 857-870.

(49) Kapoor, S.; Joshi, R.; Mukherjee, T. *Chemical Physics Letters* **2004**, *396*, 415-419.

(50) Borgarello, E.; Lawless, D.; Serpone, N.; Pelizzetti, E.; Meisel, D. *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 5048-5051.

(51) Popov, A. K.; Brummer, J.; Tanke, R. S.; Taft, G.; Loth, M.; Langlois, R.; Wruck, A.; Schmitz, R. *Laser Physics Letters* **2006**, *3*, 546-552.

Chapitre

3

Adsorption de la phénothiazine dans les zéolithes

CHAPITRE 3 : *ADSORPTION DE LA PHENOTHIAZINE (PTZ) DANS LES ZEOLITHES* 81

A. ADSORPTION DE PTZ DANS LES ZEOLITHES HnZSM-5 85

1) ADSORPTION DE PTZ DANS LA SILICALITE-1 (**n** = 0) 85

a) Absorption UV-visible par réflexion diffuse 85

b) Spectroscopie de diffusion Raman 88

c) Résonance Paramagnétique Electronique 89

2) ADSORPTION DE PTZ DANS LA ZEOLITHE $H_{3.4}$ZSM-5 89

a) Modélisation moléculaire 89

b) Absorption UV-visible par réflexion diffuse 90

c) Spectroscopie de diffusion Raman 94

d) Spectrométrie RPE 97

B. INFLUENCE DE LA TENEUR EN ALUMINIUM 100

C. INFLUENCE DE L'EFFET DE CONFINEMENT 104

1) ADSORPTION DE PTZ DANS H-FER 104

2) ADSORPTION DE PTZ DANS H-MOR 108

3) DISCUSSION COMPARATIVE DE L'ADSORPTION DE PTZ DANS TROIS ZEOLITHES ACIDES. 111

D. INFLUENCE DE LA LONGUEUR DE LA CHAINE ALKYLE SUR L'IONISATION DE LA PHENOTHIAZINE 115

1) ETUDE DU PROCESSUS D'ADSORPTION DANS LA ZEOLITHE $H_{6.6}$ZSM-5 117

2) ETUDE DU PROCESSUS D'ADSORPTION DANS LA FERRIERITE ET LA MORDENITE 121

E. ADSORPTION DE PTZ DANS LES ZEOLITHES NON ACIDES $M_{6.6}$ZSM-5 (M = Li^+, Na^+, Rb^+ ET Cs^+) 130

F. GENERATION DE CLUSTERS D'ARGENT 137

1) GENERATION DE CLUSTERS D'ARGENT DANS LA FERRIERITE 137

2) ETUDE COMPARATIVE AVEC LA ZSM-5 ET LA MORDENITE 138

3) GENERATION DE CLUSTERS D'ARGENT DANS LA BETA 141

G. CONCLUSION 142

L'objet de ce chapitre est d'identifier et d'étudier les paramètres influençant le phénomène de séparation de charges lors de l'adsorption d'une molécule polyaromatique dans le réseau hôte des zéolithes. Pour cela, nous avons choisi la phénothiazine, molécule de forme tige qui peut, *a priori*, s'adsorber sans difficulté dans les cavités des zéolithes étudiées. Cette molécule dotée d'un faible potentiel d'ionisation (6.74 eV), devrait engendrer facilement un phénomène d'ionisation. Le choix de la phénothiazine a également été orienté par le fait que cette molécule possède des dérivés N-substitués présentant des propriétés similaires mais se différenciant par leur encombrement stérique. Ainsi afin d'évaluer l'influence de la taille de la molécule, nous avons travaillé avec la méthyl-phénothiazine (M-PTZ), l'éthyl-phénothiazine (E-PTZ) et la propyl-phénothiazine (P-PTZ) décrites dans le premier chapitre. Ces trois molécules présentent un encombrement stérique croissant de la M-PTZ à la P-PTZ.

Dans un premier temps, nous avons réalisé une étude systématique de l'adsorption en l'absence de solvant de la phénothiazine dans des zéolithes de type M_nZSM-5, dans une large gamme de composition (n = 0, 0.7, 3.4 et 6.6) et avec différents cations compensateurs de charge (M = H^+, Li^+, Na^+, Rb^+, Cs^+ et Ag^+). L'influence de l'effet de confinement a également été étudiée en adsorbant la phénothiazine dans des zéolithes présentant des morphologies différentes (Mordénite, ZSM-5 et Ferriérite).

Au cours de ce chapitre, nous allons tout d'abord exposer les résultats obtenus suite à l'adsorption de PTZ dans des zéolithes de type ZSM-5. Ensuite nous nous intéresserons à l'influence de différents paramètres sur l'ionisation tels que la teneur en aluminium de la zéolithe, le confinement, la taille de l'adsorbat ou encore la nature du cation compensateur de charge. Finalement, dans une dernière partie, nous nous intéresserons à l'influence du confinement sur la formation des agrégats d'argent suite à l'adsorption de la phénothiazine.

A. Adsorption de PTZ dans les zéolithes H_nZSM-5

1) Adsorption de PTZ dans la silicalite-1 (n = 0)

a) Absorption UV-visible par réflexion diffuse

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'adsorption de la phénothiazine dans la silicalite-1, zéolithe purement silicique. Lorsqu'une quantité calculée de phénothiazine correspondant à une molécule par unité cellulaire de silicalite-1 est mélangée à

la zéolithe sous atmosphère contrôlée, aucun changement de couleur n'est observé durant les 24 heures suivant le mélange des deux produits. Nous avons suivi les migrations inter- et intra- cristallines de la molécule organique par spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse en continu pendant 24 heures après la mise en contact (Figure 43) puis régulièrement pendant plusieurs mois (Figure 44). Après trois mois, plus aucune évolution des spectres n'est observée. Rappelons que les bandes de la silicalite-1 sont automatiquement soustraites puisque la zéolithe pure est prise comme référence lors de la procédure expérimentale, elles n'interviennent donc pas dans les spectres obtenus.

La figure 43 montre deux bandes d'absorption à 255 et 322 nm qui augmentent au cours du temps, elles sont similaires à celles de PTZ dans le méthanol [1]. Le spectre de PTZ broyée et mélangée avec de la poudre de $BaSO_4$, a également été effectué, il est représenté en rouge sur la Figure 43. Rappelons que $BaSO_4$ est un matériau ne donnant aucune bande d'absorption dans la gamme UV-visible. Le spectre de PTZ dans $BaSO_4$ présente deux bandes à 235 et 350 nm, les bandes d'absorption du mélange de PTZ avec la silicalite-1 révèle donc un léger déplacement par rapport à ce dernier en raison de l'effet de confinement dans la zéolithe. L'augmentation de l'intensité de ces bandes est un phénomène qui se produit fréquemment lorsqu'une molécule polyaromatique est mélangée à une zéolithe, il est attribué à l'adsorption et à la diffusion de la molécule au sein du réseau poreux de la zéolithe étudiée (cf II.A.). L'étude de la partie visible du spectre montre que l'adsorption reste extrêmement faible en accord avec l'absence de changement de couleur de l'échantillon. Deux bandes de faible intensité apparaissent cependant à 514 et 660 nm, elles sont respectivement caractéristiques du signal du radical cation et du dication de la phénothiazine [2-6]. La présence de ces bandes traduit donc le processus d'ionisation spontanée qui a lieu suite à la mise en contact de la PTZ avec la silicalite-1. Le mécanisme réactionnel mis en jeu sera explicité dans la partie III.A.2.b de cette thèse. L'intensité peu élevée de ces bandes montre néanmoins que cette ionisation est faible.

L'examen de la Figure 44 indique que les bandes de la région UV continuent de croître jusqu'à atteindre un maximum après 3 mois de mélange ce qui indique que le processus d'adsorption de l'amine dans le réseau zéolithique est terminé. Le spectre d'absorption UV-visible montre également de faibles bandes dans la région visible du spectre entre 400 et 800 nm. Une bande large autour de 660 nm est notamment observée, elle correspond à la signature spectrale du dication de la molécule PTZ^{2+} par analogie au spectre obtenu pour ce dication lors du transfert d'électrons photoinduits de la phénothiazine vers la bande de conduction des semi-conducteurs [4]. En revanche, seule une bande extrêmement

faible à 514 nm, caractéristique du radical cation est ici décelée, la formation du dication semble donc prépondérante sur celle du radical cation après trois mois de mélange mais la faible intensité des bandes ne permet pas de le vérifier avec certitude.

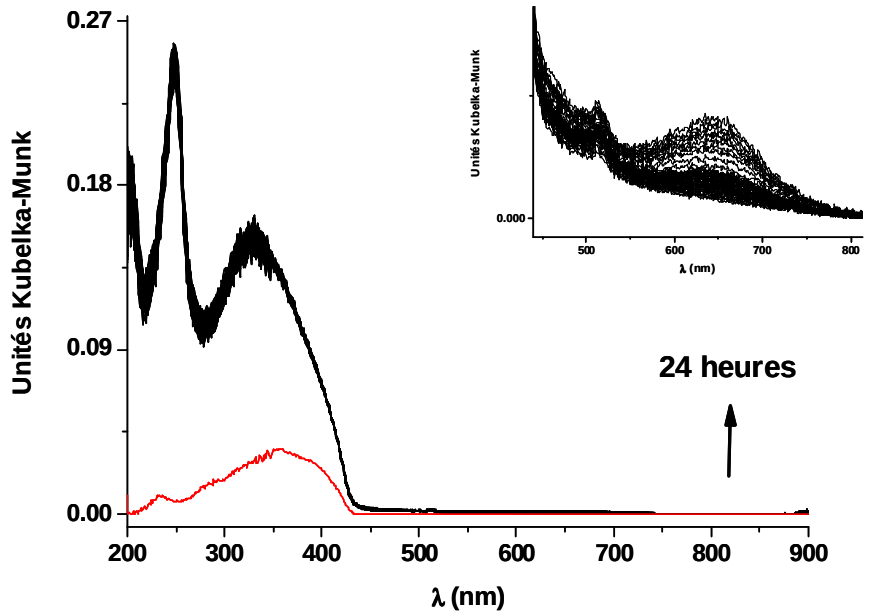


Figure 43 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés pendant 24 heures après la mise en contact sous argon de PTZ avec la silicalite-1 déshydratée.
En rouge : Spectre de la phénothiazine pure

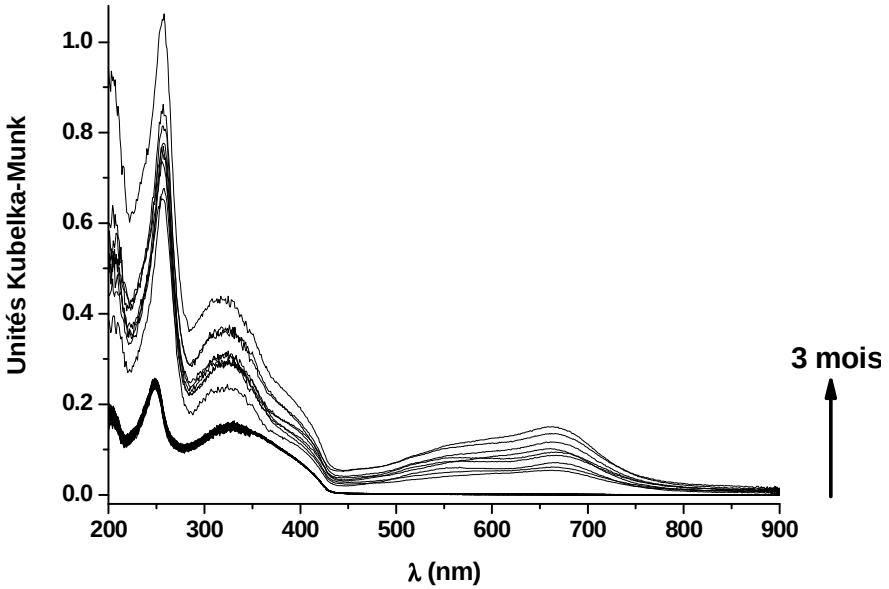


Figure 44 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés pendant 3 mois après la mise en contact sous argon de PTZ avec la silicalite-1 déshydratée

b) Spectroscopie de diffusion Raman

Le spectre Raman de la silicalite-1 (Figure 45a), enregistré avec une longueur d'onde excitatrice à λ = 1064 nm, se caractérise par deux bandes larges centrées à 381 et 802 cm^{-1}. Après une journée de mise en contact avec PTZ (Figure 45b), les s

pectres Raman montrent clairement les contributions de la zéolithe à 381 cm^{-1} et celles de PTZ[7, 8] à 345 cm^{-1} dont le spectre de référence est donné sur la Figure 45d. Les bandes de PTZ croissent continuellement au cours du temps pendant trois mois ; après cette durée, aucune évolution n'est observée. Ces données spectrocinétiques sont en accord avec celles obtenues par absorption UV-visible et confirment que l'équilibre est bien atteint après trois mois à température ambiante. Afin de caractériser plus précisément les espèces formées, le spectre Raman de l'échantillon a également été réalisé en utilisant une excitation à 632.8 nm (spectre non présenté ici), ce qui permet d'exciter de manière sélective, par effet de résonance Raman, le chromophore qui absorbe dans cette zone spectrale c'est-à-dire le dication. Ainsi, dans ces conditions de résonance, le spectre Raman de l'échantillon obtenu après deux mois de contact présente notamment deux bandes à 470 et 445 cm^{-1}. Nous verrons qu'elles correspondent au radical cation $PTZ^{\bullet+}$ et au dication PTZ^{2+} [4, 7-9]. L'attribution de ces bandes sera discutée dans le paragraphe I.A.1)c).

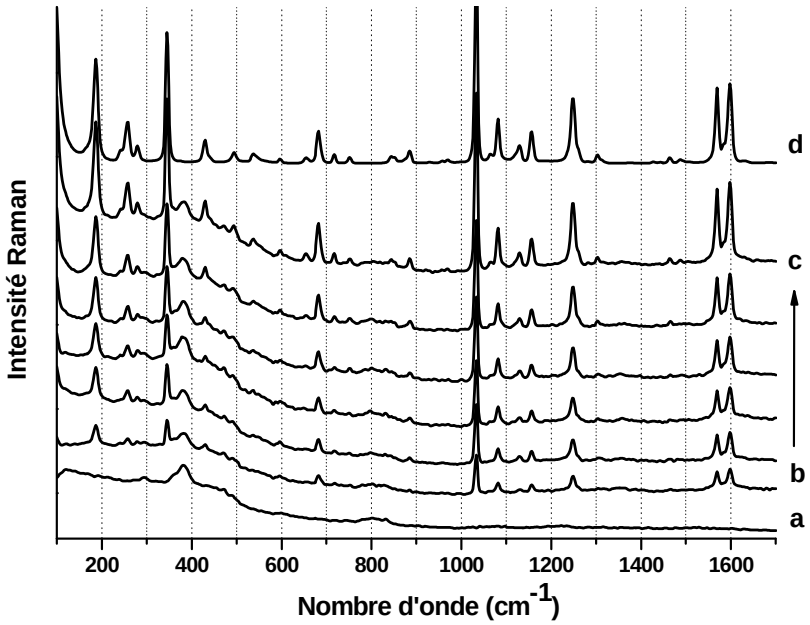


Figure 45 : Spectres FT-Raman (λ = 1064 nm) enregistrés en fonction du temps après le mélange de PTZ solide et de la silicalite-1 déshydratée à 723 K sous argon (1 PTZ / unité cellulaire de $(SiO_2)_{96}$). (a) silicalite-1, (b) 1 jour après le mélange, (c) 3 mois après le mélange, (d) PTZ solide pur

c) *Résonance Paramagnétique Electronique*

Le spectre RPE de la silicalite-1 ne montre aucune espèce paramagnétique détectable. L'adsorption de PTZ dans cette zéolithe n'entraîne aucune apparition de signal dans les quelques jours suivant le mélange. En revanche, après plusieurs semaines, un très faible signal est observé à température ambiante. Ce signal à g = 2 caractéristique du radical cation $PTZ^{\bullet+}$, confirme le phénomène d'ionisation spontanée de la molécule au sein du réseau zéolithique, déjà mis en évidence par spectroscopies optiques. Ce signal s'intensifie au cours du temps mais reste néanmoins peu intense même après 3 mois de mise en contact; l'ionisation spontanée est donc faible au sein de la silicalite-1.

En conclusion, l'ensemble des résultats obtenus par absorption UV-visible, diffusion Raman et RPE converge pour révéler la présence d'une ionisation spontanée faible au sein de la silicalite-1. Ce phénomène d'ionisation a lieu au cours de la diffusion de PTZ dans le réseau de la zéolithe pendant trois mois.

2) Adsorption de PTZ dans la zéolithe $H_{3.4}$ZSM-5

L'adsorption de la PTZ a également été effectuée dans la zéolithe $H_{3.4}$ZSM-5. Contrairement à la silicalite-1, cette zéolithe possède des atomes d'aluminium au sein de sa structure. Ces atomes engendrent des déficits de charges qui sont contrebalancés par la présence de protons au sein de la charpente zéolithique.

a) *Modélisation moléculaire*

Des études de simulation moléculaire ont été effectuées en utilisant la méthode Monte-Carlo afin de localiser les sites d'adsorption préférentiels de PTZ dans la zéolithe. Au préalable, la géométrie de PTZ a été établie et indique que la molécule n'est pas plane mais possède un angle de 158.5° au niveau de l'axe S-N [10]. Les procédures de minimisation d'énergie prenant en compte les interactions non liantes entre la phénothiazine considérée comme rigide et la structure de la zéolithe indiquent que la molécule pénètre dans le volume poreux. Le site d'adsorption préférentiel de PTZ se situe dans le canal droit à proximité des protons de la zéolithe (Figure 46)

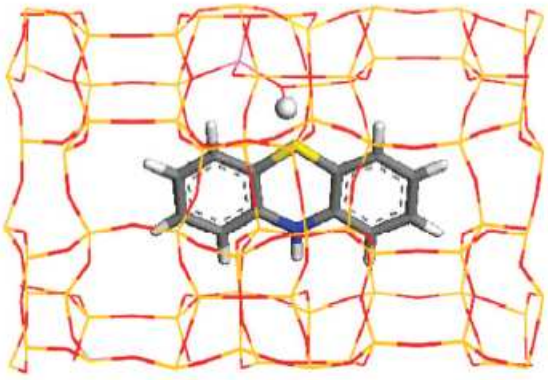


Figure 46 : Localisation par simulation Monte-Carlo de la PTZ dans le canal droit de la zéolithe H_4ZSM-5. Les traits rouges, jaunes et roses représentent respectivement les atomes d'oxygène, de silicium et d'aluminium de la structure de la zéolithe. Les bâtons gris et blancs représentent les atomes de carbone et d'hydrogène de PTZ et ceux bleu et jaune représentent l'azote et le soufre respectivement. La sphère blanche représente le cation compensateur de charge H^+

b) Absorption UV-visible par réflexion diffuse

La zéolithe $H_{3.4}$ZSM-5 est un solide pulvérulent de couleur blanche alors que la phénothiazine se présente sous forme de poudre jaune. Après déshydratation des zéolithes sous argon à 723 K, l'addition de PTZ (1PTZ / 1 unité cellulaire) provoque une coloration vert pâle quelques minutes après le mélange. Cette coloration s'intensifie au cours du temps pour prendre après plusieurs mois une couleur vert foncé. La Figure 47 présente les spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés en fonction du temps pendant 5 mois après le mélange. L'augmentation d'intensité du massif dans la région UV entre 200 et 370 nm traduit le lent processus d'adsorption de cette molécule dans les canaux de la zéolithe selon :

$$PTZ + H_{3.4}ZSM\text{-}5 \rightarrow PTZ@H_{3.4}ZSM\text{-}5$$

Les bandes d'absorption correspondent ainsi à PTZ adsorbée dans le réseau poreux.

Des bandes fines et intenses entre 400 et 550 nm ainsi que des bandes plus larges entre 700 et 850 nm apparaissent également de manière concomitante. Après une semaine, une nouvelle bande large apparaît clairement entre 620 et 680 nm. L'intensité de ces bandes continue à augmenter pendant plusieurs mois pour obtenir un maximum après 5 mois.

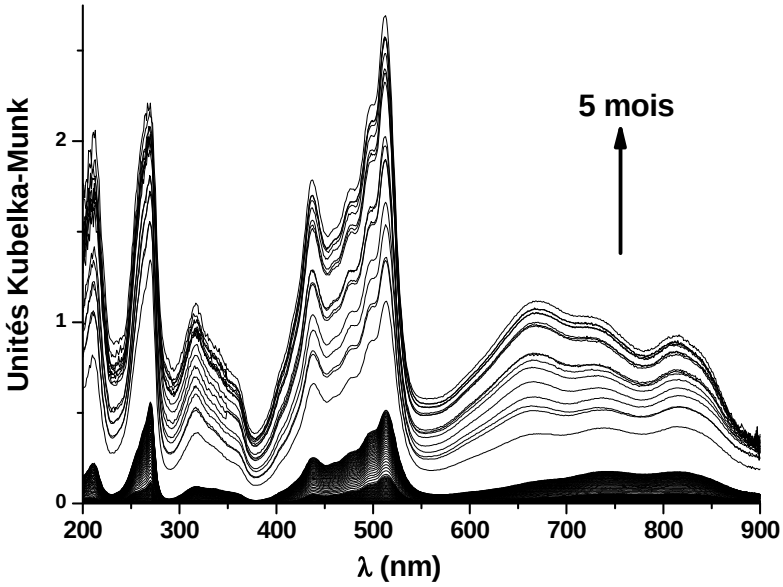


Figure 47 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés pendant 5 mois après la mise en contact sous argon de PTZ avec $H_{3.4}$ZSM-5

Afin de résoudre l'absorption spécifique de chaque espèce mise en jeu au cours de ce mélange, nous avons réalisé une analyse multivariée de l'ensemble de ces spectres. Pour cela, deux méthodes de résolution ont été utilisées. La première méthode nommée simplismax est un algorithme qui repose sur le concept de variable pure, c'est-à-dire une variable dont l'intensité n'est due qu'à un seul composé dans le mélange [11].

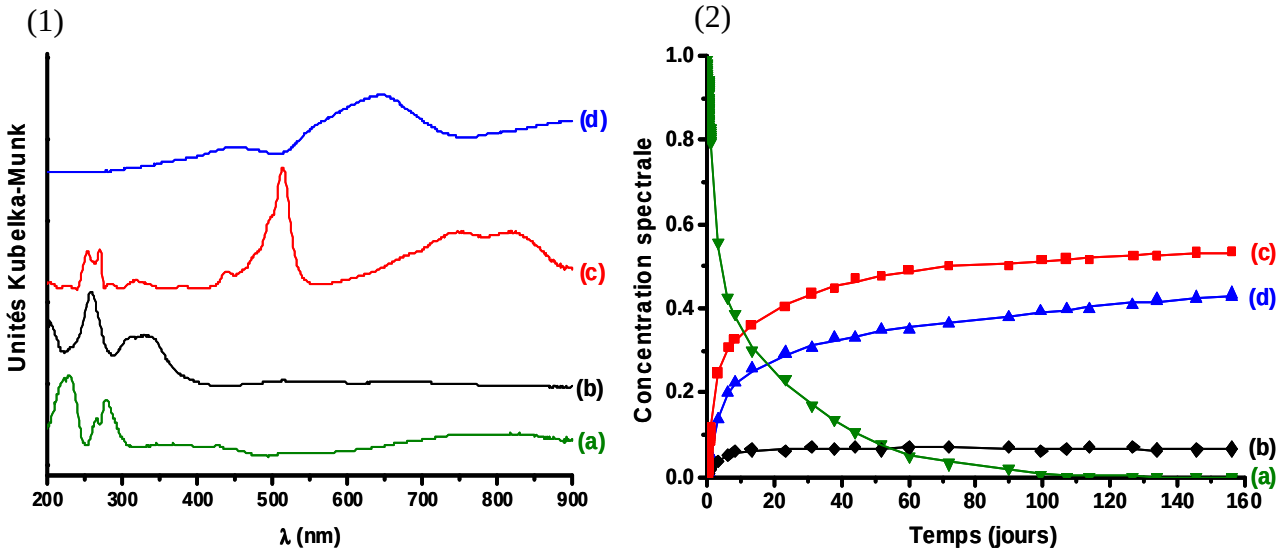


Figure 48 : (1) Spectres d'absorption UV-visible des espèces pures obtenus par Simplismax après la mise en contact de PTZ avec la zéolithe $H_{3.4}$ZSM-5 déshydratée (a) PTZ solide (b) PTZ@$H_{3.4}$ZSM-5, (c) $PTZ^{\bullet+}$@$H_{3.4}$ZSM-$5^{\bullet-}$, (d) PTZ^{2+}@$H_{3.4}$ZSM-5^{2-}

(2) Concentrations relatives obtenues à partir des profils de concentrations déterminés par Simplismax

Pour optimiser la solution trouvée par simplismax, une connaissance préalable du système est indispensable car lors de la résolution il convient d'indiquer la valeur d'un maximum d'absorption pour chaque espèce pure attendue. Les résultats de la résolution par simplismax des spectres du mélange de $H_{3.4}$ZSM-5 et de PTZ sont présentés sur la Figure 48.

La deuxième méthode utilisée est celle présentée dans le premier chapitre, il s'agit de la résolution par MCR-ALS. Cet algorithme ne requiert pas forcément de connaissance préalable du système. De plus, contrairement à l'approche Simplismax, l'utilisation de contraintes permet d'optimiser le système en tenant compte de critères chimiques tels que la non négativité des spectres ou l'unimodalité des profils de concentrations. Les résultats obtenus par MCR-ALS sont présentés sur la Figure 49.

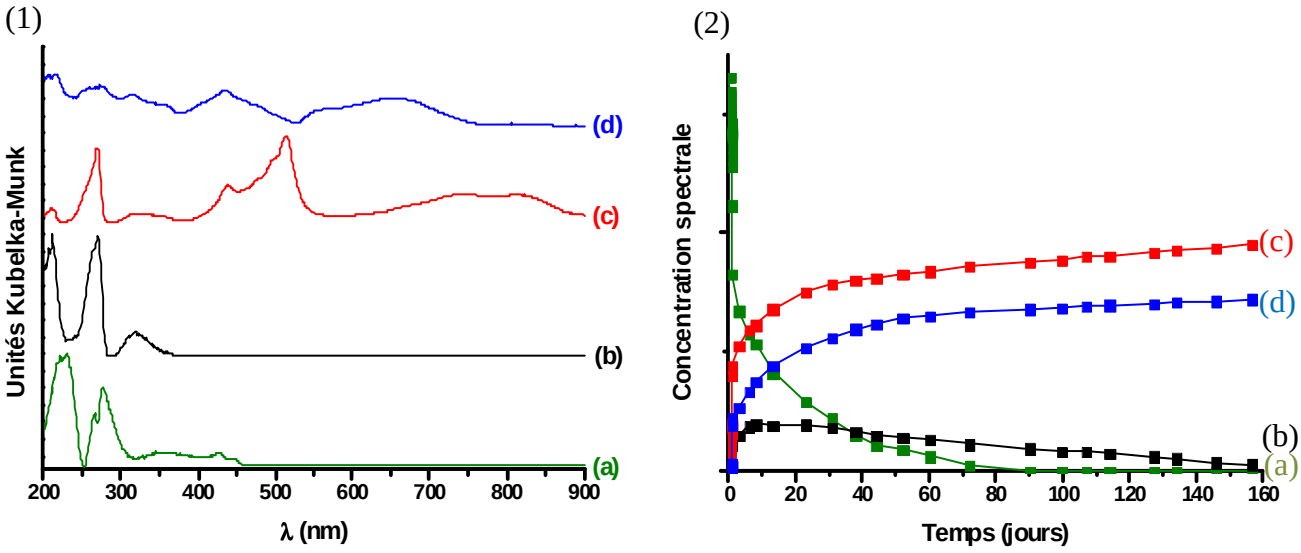


Figure 49 : (1) Spectres d'absorption UV-visible des espèces pures obtenus par MCR-ALS après la mise en contact de PTZ avec la zéolithe $H_{3.4}$ZSM-5 déshydratée(a) PTZ solide (b) PTZ@$H_{3.4}$ZSM-5, (c) $PTZ^{\bullet+}$@$H_{3.4}ZSM\text{-}5^{\bullet-}$, (d) PTZ^{2+}@$H_{3.4}ZSM\text{-}5^{2-}$
(2) Concentrations relatives obtenues à partir des profils de concentrations déterminés par MCR-ALS

Quelle que soit la méthode utilisée, deux ensembles très similaires de quatre spectres sont obtenus. La première espèce (a) présentant des bandes fines à 226, 265 et 278 nm et une bande large à 350 nm est attribuée à PTZ neutre à l'état solide en accord avec le spectre de PTZ en solution dans le méthanol [1]. De plus, il s'agit de la seule espèce présente dès le début de la réaction qui disparaît au cours du temps (Figure 48 et Figure 49, courbe verte), il ne peut donc s'agir que de PTZ solide. Le deuxième spectre (b) présente des bandes à 258 nm et à 323 nm très voisines de PTZ solide : il est donc attribué à PTZ adsorbée dans la zéolithe en

accord avec les résultats obtenus pour l'adsorption de PTZ dans la silicalite-1. Le spectre (c) qui présente une structure vibrationnelle fine entre 400 et 550 nm est attribué au radical cation $PTZ^{\bullet+}$ piégé dans le volume poreux de la zéolithe. Les bandes observées à 438, 476, 496, 514, 676, 742 et 817 nm correspondent à celles obtenues lors de la formation du radical cation de PTZ en solution dans l'acide sulfurique concentré ou l'acétonitrile [2, 3, 5, 6]. Le dernier spectre obtenu grâce à l'analyse chimiométrique (spectre d) présente deux bandes larges : une bande centrée à 650 nm et une plus faible autour de 440 nm. Ce spectre est attribué au dication de la phénothiazine PTZ^{2+} par analogie avec la silicalite-1 [4]. Cette espèce est également reportée en solution dans l'acide sulfurique concentré où sa formation provient de l'oxydation du radical cation [3, 5]. La détection du radical cation et du dication démontre l'existence d'un phénomène d'ionisation spontanée de la molécule aromatique dans les cavités zéolithiques. En revanche aucun spectre de l'électron éjecté n'est ici mis en évidence.

Notons que les quatre espèces extraites par simplismax ou par MCR-ALS montrent toutes des contributions spectrales entre 200 et 350 nm. Il est donc extrêmement difficile d'attribuer les bandes issues de la résolution chimiométrique de cette zone à une espèce plutôt qu'à une autre avec certitude. L'attribution des espèces se fait donc en accord avec les profils de concentrations obtenus. De plus, la connaissance que nous avons du système ainsi que l'analyse des spectres d'absorption UV-visible sont des atouts indispensables qui nous permettent de valider les résultats obtenus par chimiométrie.

Les profils de concentrations obtenus par simplismax et par MCR-ALS sont également très similaires. En effet, les Figure 48 (2) et Figure 49 (2) indiquent une décroissance très rapide durant les trois premiers jours suivant le mélange puis un déclin plus modéré de l'espèce (a) attribué à PTZ solide. Cette décroissance coïncide avec l'augmentation du radical cation. Alors que la formation du radical cation est extrêmement rapide durant les premiers jours suivant le mélange, la formation du dication est plus tardive. En effet, durant les premières heures suivant le mélange, cette espèce ne semble pas formée au sein du mélange. Cette observation coïncide avec plusieurs articles [5, 12] qui indiquent que la formation du dication découle de celle du radical cation par éjection d'un électron selon $PTZ^{\bullet+} \rightarrow PTZ^{2+} + e^-$. Comme nous l'avons explicité dans le deuxième chapitre, l'ionisation spontanée d'une molécule est une propriété intrinsèque liée à la surface interne des zéolithes, le phénomène d'adsorption préalable de la molécule est donc fortement présumé afin de permettre celui de l'ionisation spontanée. Or, la multiplication du profil de concentration de PTZ adsorbée par le

spectre associé indique que la présence de cette espèce (espèce b) est extrêmement minoritaire au début du mélange alors que la teneur en radical est importante, il semble donc que l'adsorption et l'ionisation soient ici deux phénomènes quasi-simultanés. Au cours du temps, les réorganisations internes des molécules adsorbées engendrent probablement un ralentissement de cette ionisation ce qui explique l'augmentation de la concentration de PTZ adsorbée, cette espèce reste néanmoins toujours inférieure au radical cation.

Au vu de ces résultats, il est alors possible d'établir le mécanisme suivant :

$PTZ\ (solide) + H_{3.4}ZSM\text{-}5 \rightarrow PTZ@H_{3.4}ZSM\text{-}5$ (1)

$PTZ@H_{3.4}ZSM\text{-}5 \rightarrow PTZ^{\bullet+}@H_{3.4}ZSM\text{-}5^{\bullet-}$ (2)

$PTZ^{\bullet+}@\ H_{3.4}ZSM\text{-}5^{\bullet-} \rightarrow PTZ^{2+}@H_{3.4}ZSM\text{-}5^{2-}$ (3)

La première équation est relative à l'adsorption de PTZ au sein du réseau poreux des zéolithes. Cette réaction est quasi simultanée avec le processus d'ionisation spontanée qui se traduit par l'équation (2). Enfin l'équation (3) indique que la formation du dication découle de celle du radical cation.

Les résultats obtenus suite à la résolution du système par MCR-ALS et par simplismax ne semblent pas présenter de différence fondamentale. Ainsi, dans la suite de ce manuscrit de thèse, la résolution par MCR-ALS sera la seule utilisée car elle permet une approche plus chimique du système grâce à l'utilisation de contraintes telles que la non-négativité des spectres ou l'unimodalité des concentrations (cf chapitre I.C.6). De plus, contrairement à Simplismax, il n'est pas indispensable d'indiquer le maximum d'absorption de chaque espèce pure pour aboutir à un résultat satisfaisant.

c) Spectroscopie de diffusion Raman

Le processus d'adsorption de PTZ dans $H_{3.4}ZSM\text{-}5$ a également été suivi par spectrométrie Raman en utilisant aussi bien un spectromètre Raman à transformée de Fourier (λ = 1064 nm) que des spectromètres Raman en mode dispersif (λ = 514.5 nm et 632.8 nm). La phénothiazine, de par sa géométrie non linéaire, ne possède qu'un seul élément de symétrie, le plan passant par les atomes S et N : elle appartient donc au groupe d'espace C_s et présente 63 modes normaux (33 A' + 30 A'') [7-9]. Le radical cation de la phénothiazine appartient également au groupe C_s et présente donc une activité Raman et infrarouge proche de celle de la molécule neutre.

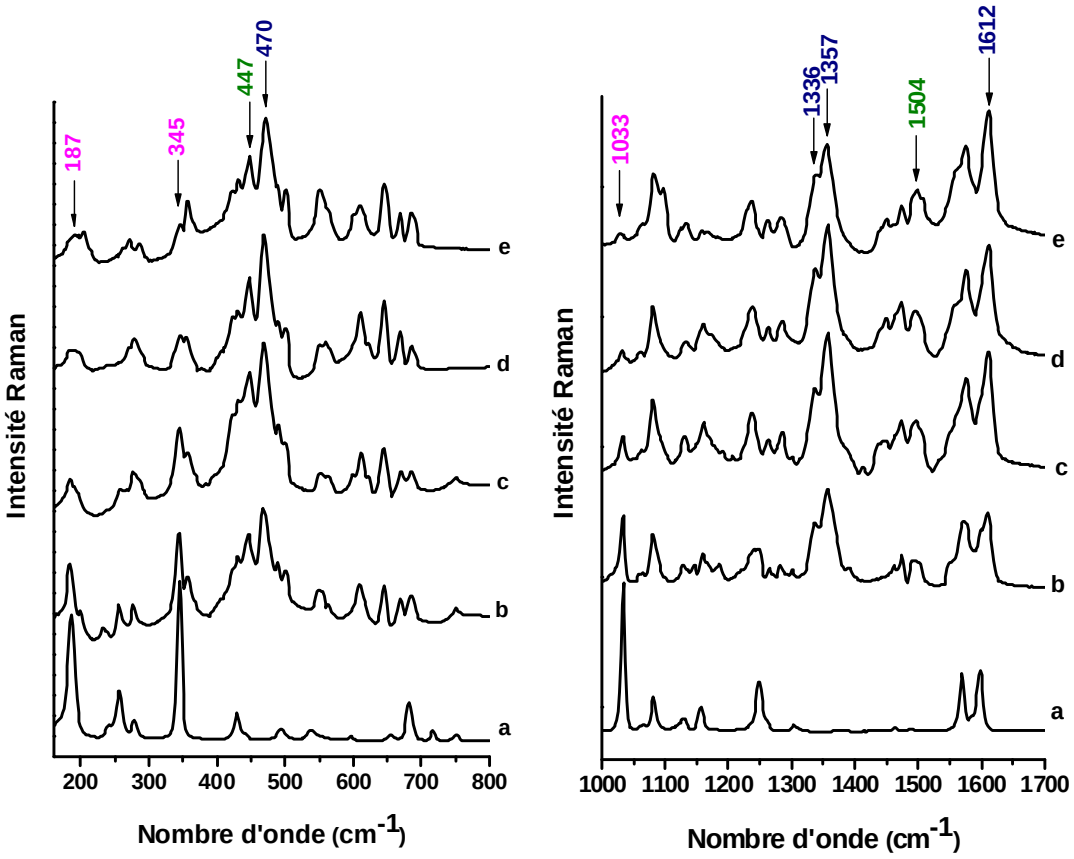


Figure 50 : Spectres Raman (λ_{ex} = 1064 nm) enregistrés en fonction du temps après le mélange de PTZ solide et de $H_{3.4}$ZSM-5 déshydratée (a) PTZ solide, (b) une semaine, (c) 1.5 mois, (d) 3 mois et (e) 5 mois après le mélange.

La Figure 50 présente les spectres Raman enregistrés au cours du temps après le mélange de PTZ avec $H_{3.4}$ZSM-5. La zone entre 800 et 1000 cm^{-1} étant très bruitée et ne contenant pas d'information particulière ne figure pas sur ce spectre. L'attribution des sept bandes les plus intenses de la phénothiazine (spectre a) effectuée d'après la littérature [7, 8] est regroupée dans le Tableau 2.

Nombres d'ondes (cm^{-1}) relevés sur le spectre Raman de PTZ solide	Attribution
187	Déformation bateau du cycle central
256	Balancement HCCH
345	Déformation chaise du cycle central
1033	Respiration du cycle benzénique

1249	Elongation symétrique CNC
1569	Elongation CC du cycle benzénique
1598	Elongation CC du cycle benzénique

Tableau 2 : Attribution des bandes principales de vibration de PTZ solide

L'évolution de ces spectres montre que l'intensité des bandes caractéristiques de PTZ solide diminue au cours du temps. La bande la plus intense de PTZ solide à 1033 cm^{-1} devient très faible après 5 mois (spectre e) ce qui démontre que l'ionisation de l'amine est quasiment totale. Ces observations sont en parfait accord avec les mécanismes d'adsorption et d'ionisation spontanée mis en lumière grâce aux spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse.

Des analyses par spectrométrie Raman de résonance ont également été effectuées en utilisant une longueur d'onde excitatrice à 514.5 nm. Cette valeur correspond à une bande d'absorption du radical cation $PTZ^{\bullet+}$ et permet donc d'exciter cette espèce de manière sélective. Le spectre obtenu est présenté sur la Figure 51 b et montre des contributions à 220, 473, 683, 946,1030, 1102, 1159, 1262, 1343, 1484 et 1603 cm^{-1}. Ces bandes sont identiques en termes de position et d'intensité relative au spectre Raman de résonance (λ = 514.5 nm) de $PTZ^{\bullet+}$ pur obtenu dans le méthanol oxygéné[13, 14]. Ces remarques démontrent le faible effet du champ électrostatique présent dans les canaux zéolithiques sur les propriétés vibrationnelles du radical cation.

Afin d'exalter le signal du chromophore PTZ^{2+}, des spectres Raman utilisant une longueur d'onde excitatrice à 632.8 nm ont également été effectués (Figure 51 c et d). Les spectres obtenus révèlent des contributions de $PTZ^{\bullet+}$ et de PTZ^{2+} mais l'intensité relative de ces deux espèces dépend du temps de mise en contact. Une journée après le mélange (spectre c), l'intensité de la bande à 473 cm^{-1}, caractéristique du radical cation, indique la prédominance de cette espèce. Après dix jours, la bande à 445 cm^{-1} qui traduit la présence du dication a considérablement augmenté, devenant ainsi plus intense que celle à 473 cm^{-1} ($PTZ^{\bullet+}$). Cette observation dénote l'augmentation de la concentration du dication après dix jours.

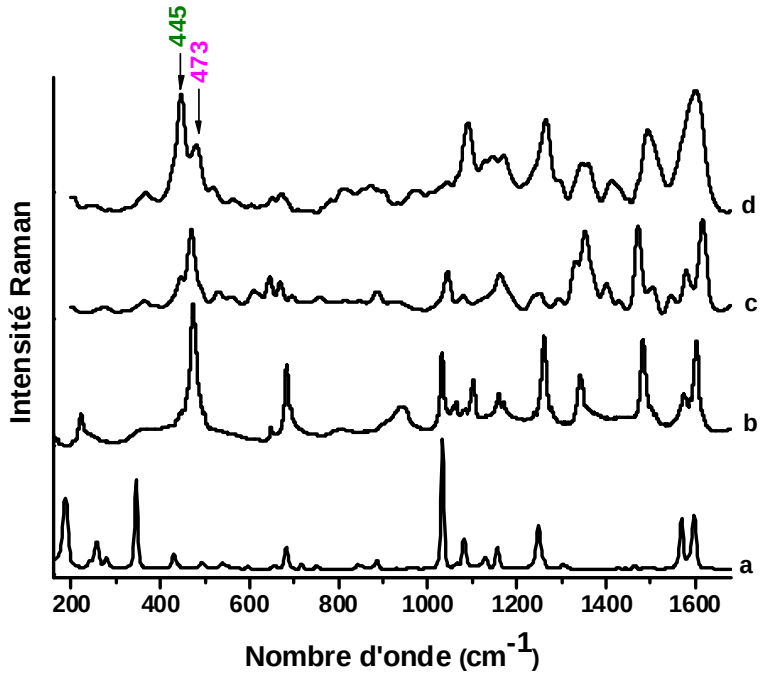


Figure 51 : Spectres Raman de résonance enregistrés en fonction du temps après le mélange de PTZ solide et de $H_{3.4}$ZSM-5 déshydratée (a) PTZ solide ; (b) un jour après le mélange (λ_{ex} = 514.5 nm); (c) un jour après le mélange (λ_{ex} = 632.8 nm) ; (d) dix jours après le mélange (λ_{ex} = 632.8 nm)

d) Spectrométrie RPE

L'évolution du mélange de PTZ et de $H_{3.4}$ZSM-5 a ensuite été caractérisée par résonance paramagnétique électronique en onde continue (cf. I.C.4.a). La mise en contact de PTZ solide et de $H_{3.4}$ZSM-5 engendre immédiatement l'apparition d'un signal détectable en RPE à température ambiante. Ce signal centré à g = 2.0053 est caractéristique de $PTZ^{\bullet+}$ en accord avec le signal détecté pour ce radical cation dans des zéolithes de type faujasite [15] ou après formation par photoionisation dans des phosphates de zirconium [16]. Le signal obtenu pour ce radical est cependant moins bien résolu qu'en solution d'acide sulfurique [5] ou qu'après photoionisation dans une solution micellaire [17]. Cela s'explique par la superposition du signal du radical cation et de celui des électrons éjectés dont le signal, large, est également centré à g = 2.

L'évolution cinétique du signal a été suivie par RPE en onde continue. L'intensité de ce signal augmente très rapidement au cours du temps jusqu'à atteindre un palier après 5 mois. Le signal maximal obtenu reste ensuite stabilisé pendant plus de 6 mois (Figure 52). L'augmentation de la quantité de radical cation obtenue par RPE corrobore les résultats obtenus par spectroscopie d'absorption UV-visible.

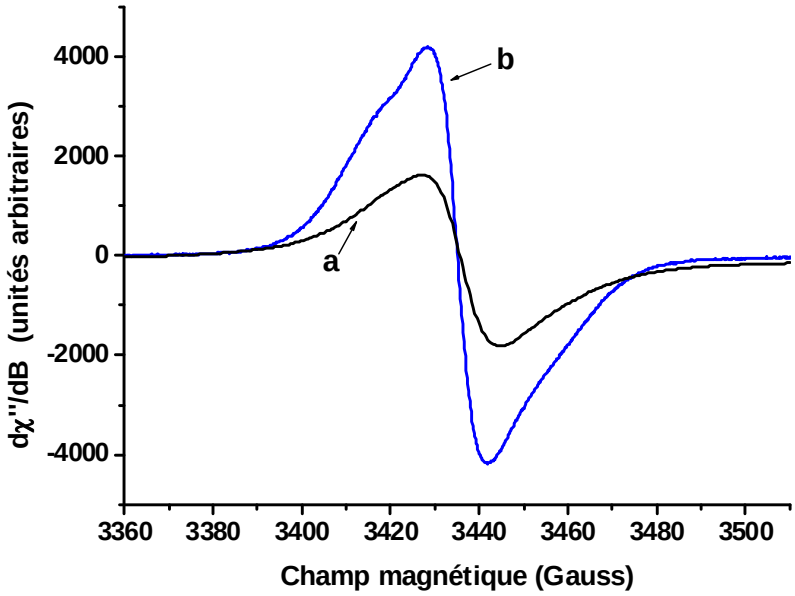


Figure 52 : Spectres RPE en onde continue enregistrés à température ambiante (a) 96 H et (b) 1 an après le mélange de PTZ solide et de $H_{3.4}$ZSM-5 déshydratée

Les spectres d'absorption UV-visible et Raman indiquent également la présence du dication PTZ^{2+} au sein de l'échantillon. Des calculs de simulation ont montré que cette espèce ne convergeait pas vers un état de symétrie brisée ce qui signifie que le dication se présente sous la forme d'une espèce diamagnétique. Ainsi sa détection par RPE n'est pas possible, le signal obtenu est donc attribuable uniquement au radical cation et aux électrons éjectés.

Afin de déterminer l'environnement des électrons paramagnétiques de l'échantillon, des expériences ont également été réalisées en onde impulsionnelle (cf. I.C.4.b). Le spectre HYSCORE enregistré à température ambiante 6 mois après le mélange de PTZ et de $H_{3.4}$ZSM-5 à g = 2.0053 est présenté sur la Figure 53.

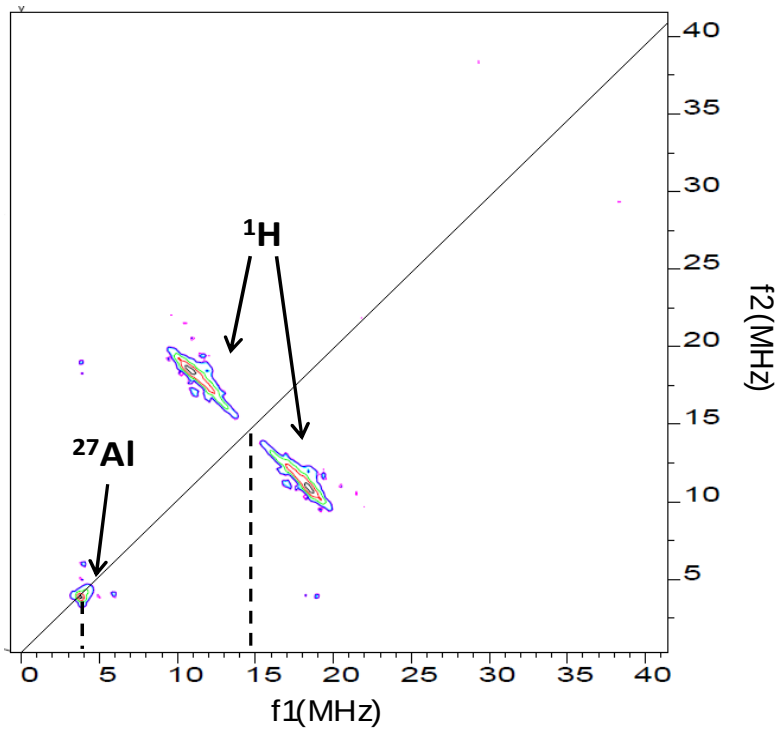


Figure 53 : Spectre 2D HYSCORE du mélange entre PTZ et $H_{3.4}$ZSM-5 à g = 2 enregistré à température ambiante 6 mois après le mélange

Ce spectre montre clairement deux massifs dont les coordonnées sont (9.1-20.1, 20.1-9.1 MHz) et centré à 14.5 MHz ce qui correspond à la fréquence nucléaire de Larmor du proton ^{1}H, l'éclatement de part et d'autre de la diagonale est caractéristique d'un couplage fort. L'étendue de ce massif est de 5 MHz de chaque côté de la diagonale, cette valeur représente le tenseur hyperfin dipolaire qui peut s'écrire

$$T = \frac{g_e g_n \beta_e \beta_n}{4\ \pi h r^3}$$

Avec g_e = facteur g de l'électron

g_n = facteur g de l'élément mis en jeu

β_e = magnéton de Bohr

β_n = facteur spectroscopique nucléaire

h = constante de Planck

r = distance entre l'électron et l'élément mis en jeu

Cette formule permet d'évaluer la distance effective entre les protons et les électrons non appariés du système à 2.5 Å.

Au sein de l'échantillon étudié les protons sont de deux types : soit ils appartiennent à la structure zéolithique et sont présents sous forme de cations compensateurs de charges, soit

ils sont localisés sur la molécule de PTZ. Au vu des résultats obtenus, il est délicat de savoir avec quel type de proton sont liés les électrons responsables du signal RPE. Notons cependant que lors de l'étude sur l'adsorption du trans-Stilbène dans la $H_{3.4}$ZSM-5 [18], la même distance effective avait été établie. Elle avait alors été attribuée à un électron délocalisé sur le groupement Al-(OH)-Si à proximité de la molécule. La valeur de 2.5 Å déterminée ici pourrait donc correspondre à la distance entre $PTZ^{\bullet+}$ et le groupement Al-OH-Si. Cela confirmerait les résultats de la modélisation moléculaire qui prédisait la localisation de PTZ à proximité des protons de la zéolithe.

Cette hypothèse est renforcée par la présence d'un pic centré à 3.9 MHz ce qui correspond à la fréquence nucléaire de Larmor de l'aluminium. Ce pic ne présente pas d'éclatement de part et d'autre de la diagonale ce qui révèle un couplage faible entre les noyaux de l'aluminium et les électrons non appariés.

Comme pour la silicalite-1, l'ensemble des résultats obtenus par absorption UV-visible, Raman et RPE pour le mélange entre PTZ et $H_{3.4}$ZSM-5 met en évidence un phénomène d'ionisation spontanée qui conduit à la formation du radical cation puis du dication de la phénothiazine. Ce processus est cette fois loin d'être négligeable et l'espèce majoritaire est ici le radical cation. Le seul paramètre divergeant entre l'adsorption de PTZ réalisée dans la silicalite-1 et celle effectuée dans la $H_{3.4}$ZSM-5 est la présence d'atomes d'aluminium et donc de protons. Ainsi, dans le paragraphe suivant, nous nous sommes intéressés à l'influence de la teneur en aluminium sur l'ionisation spontanée lors de l'adsorption de la phénothiazine dans des zéolithes acides de type ZSM-5.

B. Influence de la teneur en aluminium

Plusieurs publications récentes ont démontré l'influence du taux d'aluminium sur le phénomène d'ionisation spontanée de molécules aromatiques polycycliques insérées dans des zéolithes [19, 20]. Ce taux est directement lié à la teneur en cation compensateur de charges de la zéolithe. Afin de préciser le rôle de l'aluminium dans le processus d'ionisation de la phénothiazine, des travaux similaires ont été réalisés selon un protocole strictement identique avec des zéolithes acides ne se différenciant de $H_{3.4}$ZSM-5 que par leur teneur en aluminium : la zéolithe $H_{6.6}$ZSM-5 plus chargée en aluminium et donc présentant une concentration plus élevée en proton et la zéolithe $H_{0.7}$ZSM-5, dont la teneur en aluminium et donc en proton est plus faible.

Le mélange à température ambiante de PTZ et $H_{6.6}$ZSM-5 déshydratée entraîne immédiatement une coloration verte plus foncée que celle observée avec $H_{3.4}$ZMS-5. En revanche, avec $H_{0.7}$ZSM-5, la coloration verte observée est nettement moins intense. Tous les échantillons ont été analysés par spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse pendant environ 40 jours après la mise en contact de PTZ et de la zéolithe. Les spectres d'absorption UV-visible enregistrés au terme des 40 jours et présentés sur la Figure 54 montrent que l'ionisation spontanée a lieu pour les trois teneurs en aluminium. La silicalite-1 présentant une ionisation négligeable après 40 jours est également présentée en noire sur la Figure 54.

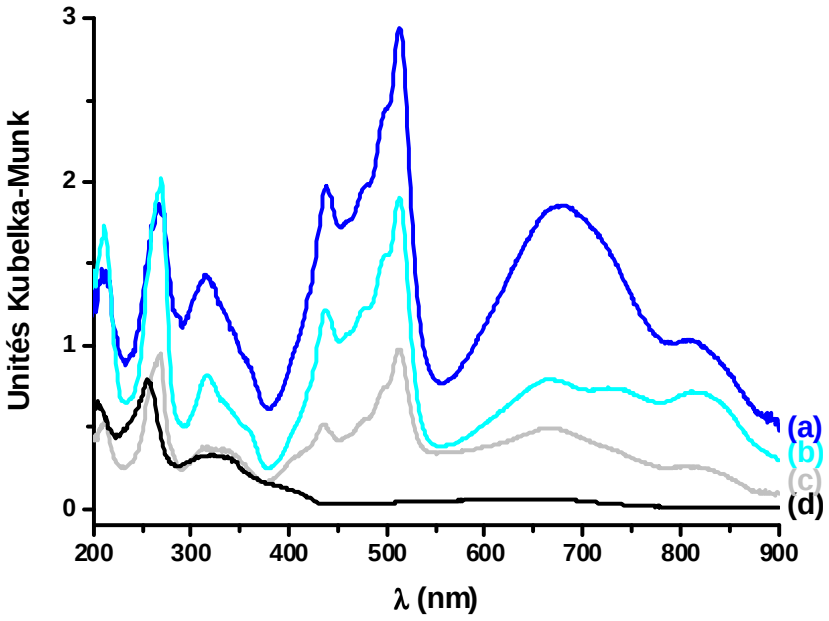


Figure 54 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse obtenus 40 jours après la mise en contact de PTZ avec H_nZSM-5, (a) n = 6.6, (b) n = 3.4, (c) n = 0.7 et (d) n = 0

Bien que l'évolution des spectres indique des bandes identiques en termes de position à celles observées pour $H_{3.4}$ZSM-5, l'intensité de ces bandes dépend néanmoins de manière significative du rapport Si/Al. En particulier la concentration en radical cation et en dication augmente très nettement avec la teneur en aluminium du réseau comme en témoigne l'intensité des bandes observées entre 400 et 550 nm relatives au radical cation $PTZ^{\bullet+}$ et à 660 nm attribuée au dication PTZ^{2+} : les bandes des ces espèces sont plus intenses avec $H_{6.6}$ZSM-5 qu'avec $H_{3.4}$ZSM-5 puis avec $H_{0.7}$ZSM-5 et enfin avec la silicalite-1.

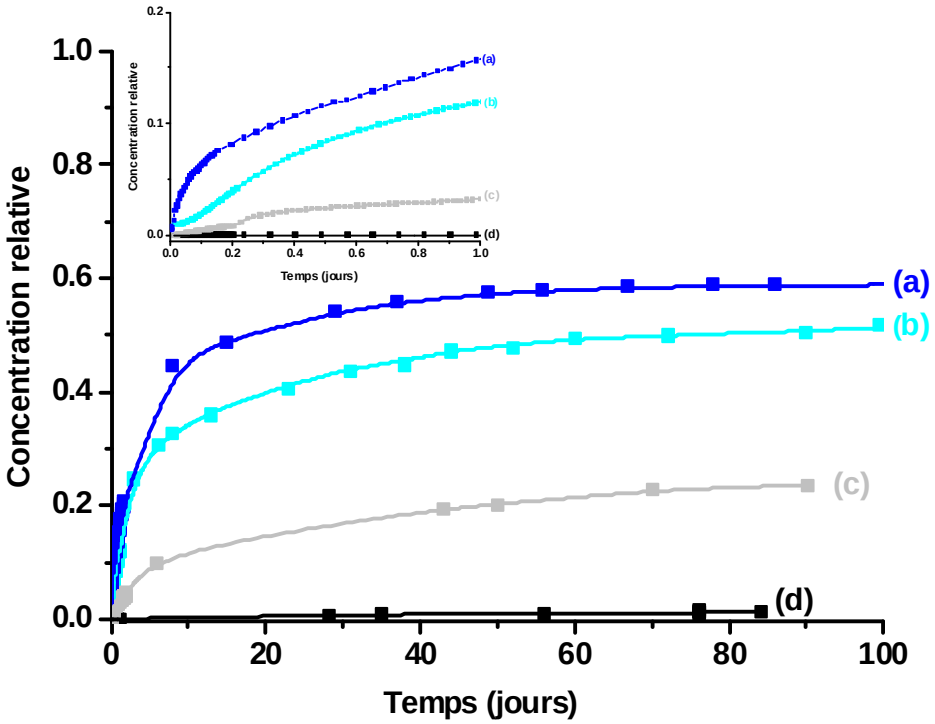


Figure 55 : Concentrations relatives de $PTZ^{\bullet+}@H_nZSM\text{-}5^{\bullet-}$ en fonction du temps après le mélange de PTZ solide et de (a) $H_{6.6}ZSM\text{-}5$, (b) $H_{3.4}ZSM\text{-}5$, (c) $H_{0.7}ZSM\text{-}5$ et (d) silicalite-1 (n=0)

La Figure 55 représente la quantité de radical cation formé suite à l'adsorption de PTZ dans les zéolithes $H_nZSM\text{-}5$ (n = 0 ; 0.7 ; 3.4 et 6.6). Cette quantité est déterminée à partir de l'intensité de la bande à 512 nm, caractéristique du radical cation. Lors de l'adsorption de la PTZ dans les zéolithes $H_nZSM\text{-}5$ (n = 0 ; 0.7 ; 3.4 et 6.6), le seul paramètre qui change d'une expérience à l'autre est la teneur en aluminium. Plus la zéolithe est chargée en proton, plus l'encombrement stérique des canaux est grand, l'adsorption est donc probablement plus lente dans la $H_{6.6}ZSM\text{-}5$ que dans la $H_{3.4}ZSM\text{-}5$, puis dans la $H_{0.7}ZSM\text{-}5$ et enfin dans la silicalite-1. La morphologie de la zéolithe étant identique, l'adsorption de la molécule devrait se dérouler avec une vitesse quasiment identique pour ces quatre échantillons. Or, la quantité de radical cation formé est plus importante quand la teneur en aluminium est grande ($H_{6.6}ZSM\text{-}5$) (Figure 55a), il semble donc que la formation du radical soit liée à la teneur en aluminium de la zéolithe. Ce résultat coïncide avec les résultats dans une étude antérieure lors de l'adsorption de l'anthracène dans les cavités des zéolithes acides de type ZSM-5 [19]. Ce résultat est visible dès les premières heures qui suivent le mélange où il apparaît clairement que la formation du radical cation est plus efficace quand la teneur en proton est grande (encart de la Figure 55).

Remarquons également que la concentration en radical cation tend vers un palier commun pour $H_{6.6}$ZSM-5 et $H_{3.4}$ZSM-5 après une centaine de jours. Dans le deuxième chapitre de ce manuscrit, nous avons évoqué le fait que les sites acides de la zéolithe constituent un paramètre important lors de la formation d'états de charges séparées : plus une zéolithe contient des sites acides, plus elle va induire un champ polarisant important. Ainsi, plus une zéolithe contient de protons, plus elle est susceptible d'ioniser facilement la phénothiazine. Rappelons que la même procédure expérimentale est utilisée pour toutes les zéolithes, la quantité de molécules mélangées à la zéolithe correspond à une molécule par unité cellulaire. Ainsi quand l'ionisation est totale comme c'est le cas pour $H_{3.4}$ZSM-5, le fait d'induire un champ polarisant plus intense en augmentant le nombre de protons ($H_{6.6}$ZSM-5) permet d'augmenter la vitesse de formation des radicaux cations mais pas leur nombre qui est déjà maximal. Ce palier n'est nullement atteint pour $H_{0.7}$ZSM-5 et pour la silicalite-1 qui présentent une ionisation partielle.

Notons que la présence d'aluminium extra-réseau dans les canaux de la zéolithe est parfois évoquée pour expliquer les processus d'ionisation spontanée [21-23]. Ainsi, pour évaluer l'influence de ces atomes d'aluminium, des études en RMN de ^{27}Al ont été réalisées afin de déterminer le pourcentage d'aluminium extra-réseau par rapport à l'ensemble des aluminiums présents dans la zéolithe. Ces résultats sont regroupés dans le Tableau 2.

Zéolithe	Rapport Si/Al	Pourcentage d'aluminium extra-réseau
$H_{6.6}$ZSM-5	13.5	5.1
$H_{3.4}$ZSM-5	27	2.7
$H_{0.7}$ZSM-5	140	< 0.5

Tableau 3 : Evaluation du pourcentage d'aluminium extra-réseau par RMN de ^{27}Al

L'analyse de ce tableau montre que plus la teneur en aluminium de la zéolithe est importante (donc plus le rapport Si/Al est petit), plus le pourcentage d'aluminium extra-réseau augmente. Cependant ce pourcentage reste minoritaire par rapport à l'ensemble des aluminiums et ne permet pas d'expliquer à lui seul l'augmentation de l'ionisation quand la teneur en aluminium de la zéolithe augmente. De plus, le mélange de PTZ et de la silicalite-1 présente lui aussi des bandes caractéristiques de l'ionisation spontanée alors qu'aucun

aluminium n'est présent au sein de la structure de la silicalite-1. L'augmentation du pouvoir ionisant de la zéolithe est donc majoritairement attribuée à la présence d'aluminium situé dans la structure zéolithique.

Quelle que soit la teneur en aluminium de la ZSM-5, les expériences réalisées mettent toutes en lumière un processus d'ionisation spontanée qui engendre la formation d'un radical cation puis d'un dication. Le mécanisme réactionnel proposé pour l'adsorption de PTZ dans la $H_{3.4}$ZSM-5 reste donc valable quand le rapport Si/Al varie :

PTZ (solide) + H_nZSM-5 → PTZ@H_nZSM-5 (1)

PTZ@H_nZSM-5 → $PTZ^{\bullet+}$@H_nZSM-$5^{\bullet-}$ (2)

$PTZ^{\bullet+}$@ H_nZSM-$5^{\bullet-}$ → PTZ^{2+}@H_nZSM-5^{2-} (3)

Notons cependant que la vitesse de formation du radical cation augmente avec la teneur en aluminium. Ce même résultat peut être établi pour le dication. Ces résultats sont directement liés à la quantité de protons présents dans l'échantillon. En effet, le proton est un élément très polarisant, plus sa concentration est grande, plus le champ polarisant qu'il induit est important. L'influence du champ sur le processus d'ionisation spontanée sera plus amplement développée dans la partie I.E. de cette thèse.

C. Influence de l'effet de confinement

Il s'agit dans cette partie d'étudier l'influence de l'effet de confinement sur les mécanismes réactionnels en étudiant l'adsorption d'une même molécule dans trois zéolithes à canaux qui ne se différencient que par les dimensions de leurs pores. Pour cela, deux autres morphologies de zéolithes à canaux ont été étudiées, il s'agit de la ferriérite (H-FER) qui présente des canaux plus étroits et de la mordénite (H-MOR) qui présente des canaux plus larges. Les résultats obtenus pour la H-FER (Si/Al = 10) et la H-MOR (Si/Al = 10) seront comparés avec ceux obtenus pour la $H_{6.6}$ZSM-5 présentant un rapport Si/Al = 13.5 peu différent.

1) Adsorption de PTZ dans H-FER

La Ferriérite utilisée est une zéolithe acide présentant un rapport Si/Al de 10. Bien que plus petits que ceux de la ZSM-5, les canaux de la ferriérite sont suffisamment grands pour permettre l'adsorption de la phénothiazine. Les simulations effectuées par modélisation moléculaire par Monte Carlo puis minimalisation de l'énergie ont confirmé ce résultat et sont représentées sur la Figure 56.

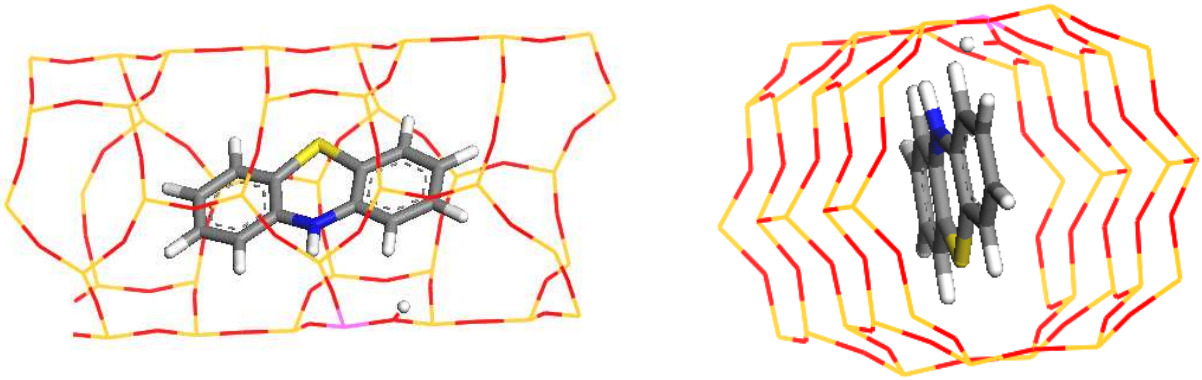


Figure 56 : Localisation par simulation Monte-Carlo de la PTZ dans le canal de la ferriérite

La zéolithe H-FER se présente sous forme de poudre blanche et son mélange sous atmosphère inerte avec la phénothiazine solide engendre une coloration vert pâle. En accord avec cet aspect visuel, les spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés immédiatement après le mélange montrent de nouvelles bandes d'absorption dans le domaine visible entre 400 et 550 nm (Figure 57). Ces bandes sont caractéristiques du radical cation de PTZ, elles traduisent le phénomène d'ionisation spontanée qui se déroule au sein de l'échantillon.

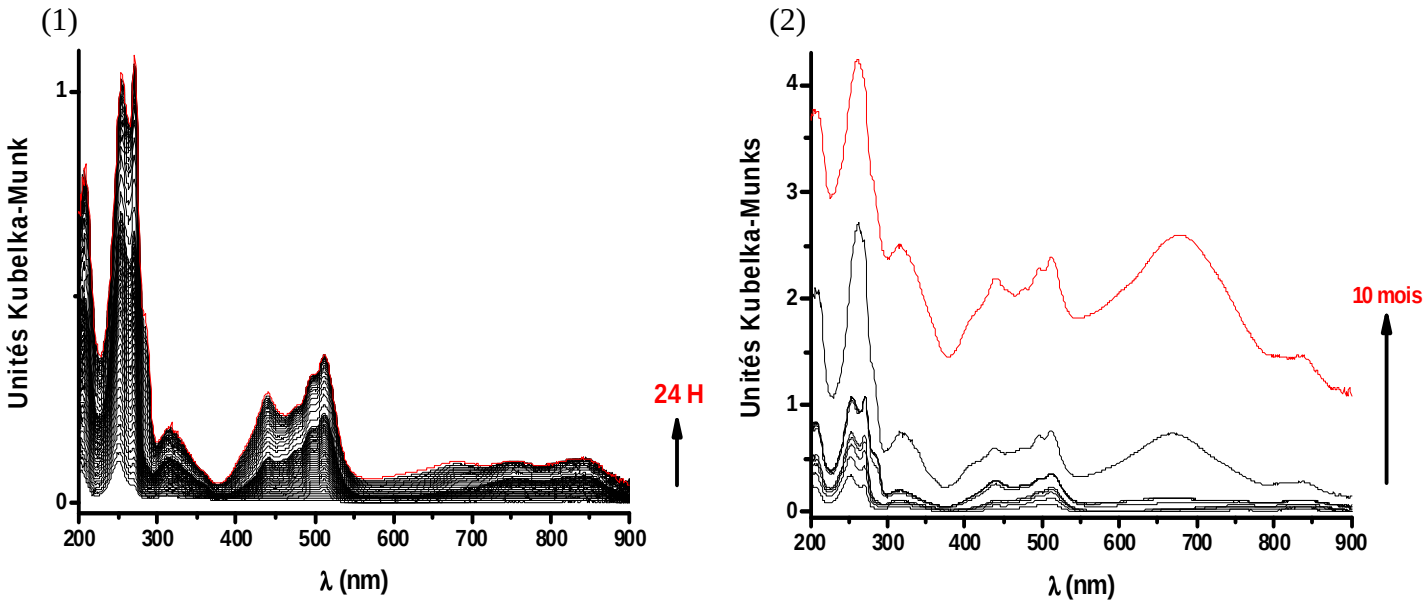


Figure 57 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés (1) pendant 24 heures puis (2) pendant 10 mois après la mise en contact sous argon de PTZ avec H-FER déshydratée

L'ensemble des spectres enregistrés pendant plusieurs mois a été analysé par MCR-ALS, ce qui a permis d'extraire les 4 spectres de la Figure 58. Afin de mieux visualiser chaque spectre, un décalage en ordonnées a été effectué.

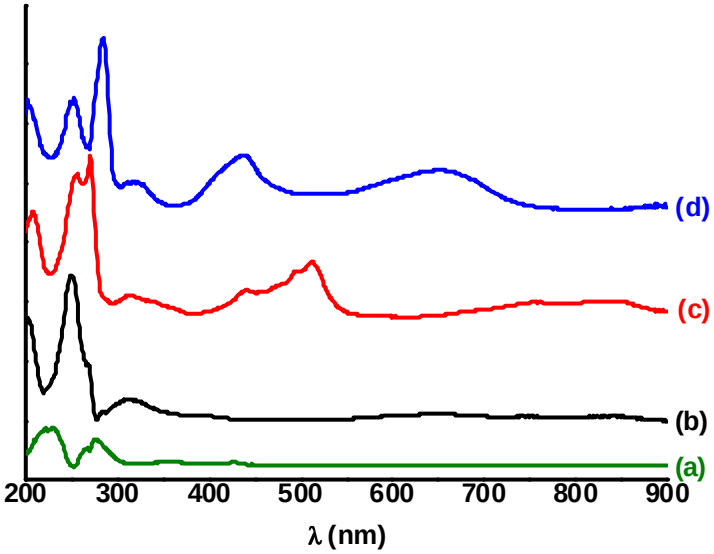


Figure 58 : Spectres d'absorption UV-visible extraits par MCR-ALS lors de l'adsorption de PTZ dans H-FER, (a) PTZ solide (b) PTZ@H-FER, (c) $PTZ^{\bullet+}$@H-$FER^{\bullet-}$, (d) PTZ^{2+}@H-FER^{2-}

Les quatre spectres obtenus présentent de grandes similitudes avec ceux obtenus lors de l'analyse chimiométrique réalisée pour le mélange de PTZ et de $H_{3.4}$ZSM-5. Ainsi le spectre (a) qui présente des bandes à 226 et 278 nm est attribué à PTZ solide. Le spectre (b) montre des bandes à 350 et 314 nm, il est caractéristique de PTZ adsorbée dans le volume poreux de la zéolithe. Le spectre (c) est analogue à celui du radical cation obtenu dans la zéolithe $H_{3.4}$ZSM-5 mais il présente néanmoins quelques différences : la bande à 512 nm est en effet plus fine que celle obtenue dans la $H_{3.4}$ZSM-5 et les bandes larges entre 700 et 900 nm sont légèrement décalées vers les grandes longueurs d'ondes. Le spectre (d) présente deux bandes d'absorption dans le visible à 437 et 650 nm caractéristiques du dication PTZ^{2+}.

Notons que l'ensemble des espèces pures extraites présente des bandes d'absorption dans la partie UV de la gamme spectrale. Comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, cette zone présente de nombreuses contributions et il est ainsi délicat d'isoler les bandes de chaque espèce pure avec certitude. Notre interprétation est donc essentiellement basée sur les bandes observées dans le visible caractéristiques d'une seule espèce ainsi que sur notre connaissance du système étudié.

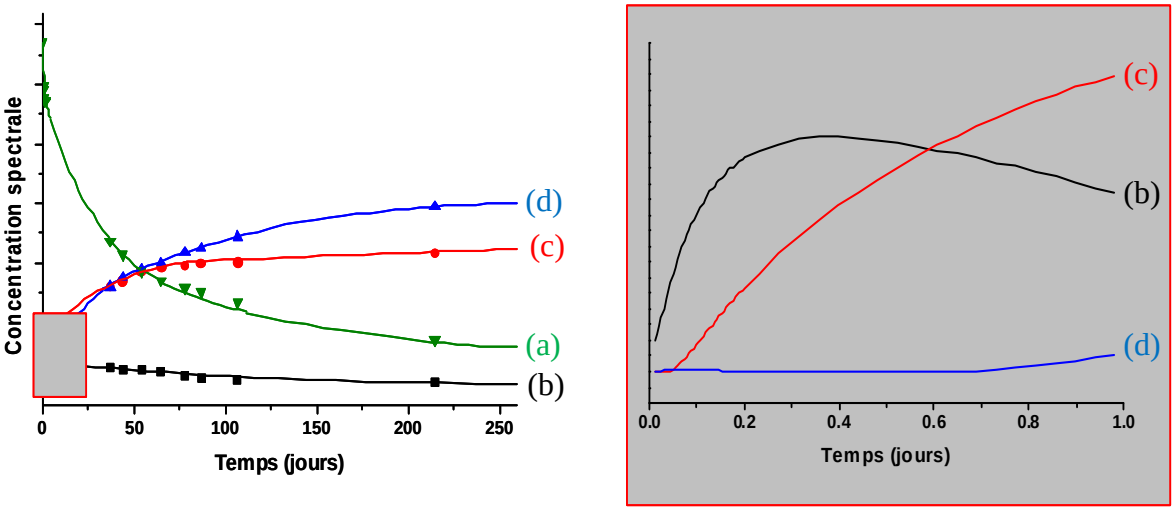


Figure 59 : (1) Profils de concentrations obtenus par MCR-ALS après la mise en contact de PTZ avec H-FER : (a) PTZ solide (b) PTZ@H-FER, (c) $PTZ^{\bullet+}$@$H\text{-}FER^{\bullet-}$, (d) PTZ^{2+}@$H\text{-}FER^{2-}$ (2) agrandissement des profils de concentrations

Les spectres reconstruits à partir des profils de concentration (Figure 59) et des spectres des espèces pures (Figure 58) obtenus par MCR-ALS indique une formation rapide du radical cation (courbe rouge). La formation du dication (courbe bleue) ne commence qu'après une journée de mélange. En revanche, après une cinquantaine de jours, ce dication devient prépondérant devant le radical cation. Ces évolutions cinétiques sont en bon accord avec les spectres d'absorption UV-visible où la bande à 660 nm du dication devient plus intense que celle à 512 nm du radical cation.

Remarquons également qu'après 250 jours, la teneur en solide (courbe verte) est d'environ 10%, ce résultat suggère que l'ionisation de PTZ n'est pas totale. Quel que soit le temps de mise en contact, les spectres Raman (λ_{ex} = 1064 nm) obtenus pour ce mélange montrent systématiquement une bande à 1033 cm^{-1} caractéristique de la phénothiazine neutre. Ce résultat en accord avec les spectres d'absorption indique que l'ionisation de PTZ dans la ferriérite pourrait ne pas être totale. De plus, l'observation des spectres UV-visible montre que les bandes du massif situé entre 200 et 350 nm restent toujours très intenses relativement aux bandes du radical cation dans le domaine visible. Ces bandes intenses qui englobent des contributions de PTZ (solide ou adsorbée), de $PTZ^{\bullet+}$ et de PTZ^{2+} pourraient témoigner d'un phénomène d'ionisation partielle.

Plusieurs mois après le mélange, le radical cation et le dication continuent d'évoluer lentement au sein du système et aucune recombinaison n'est observée, l'état de charges

séparés semble donc être particulièrement stable suite à l'adsorption de PTZ dans le volume poreux de H-FER.

2) Adsorption de PTZ dans H-MOR

La mordénite utilisée est une zéolithe acide (H-MOR) possédant un rapport Si/Al de 10 identique à celui de la ferriérite et proche de la $H_{6.6}$ZSM-5. La mordénite est également une zéolithe constituée de canaux mais avec une ouverture plus grande que la Ferriérite et que la ZSM-5. L'adsorption de PTZ dans cette zéolithe est donc aisée ce qui est confirmé par modélisation moléculaire par Monte Carlo.

La H-MOR est un solide blanc de nature pulvérulente. Son mélange avec la phénothiazine solide de couleur jaune engendre immédiatement une coloration verte intense de l'échantillon. Les spectres d'adsorption UV-visible par réflexion diffuse de PTZ avec la zéolithe H-MOR enregistrés durant 24 heures sont reportés sur la Figure 60. Très rapidement, des bandes fines apparaissent entre 400 et 550 nm ce qui traduit la formation du radical cation de PTZ par ionisation spontanée.

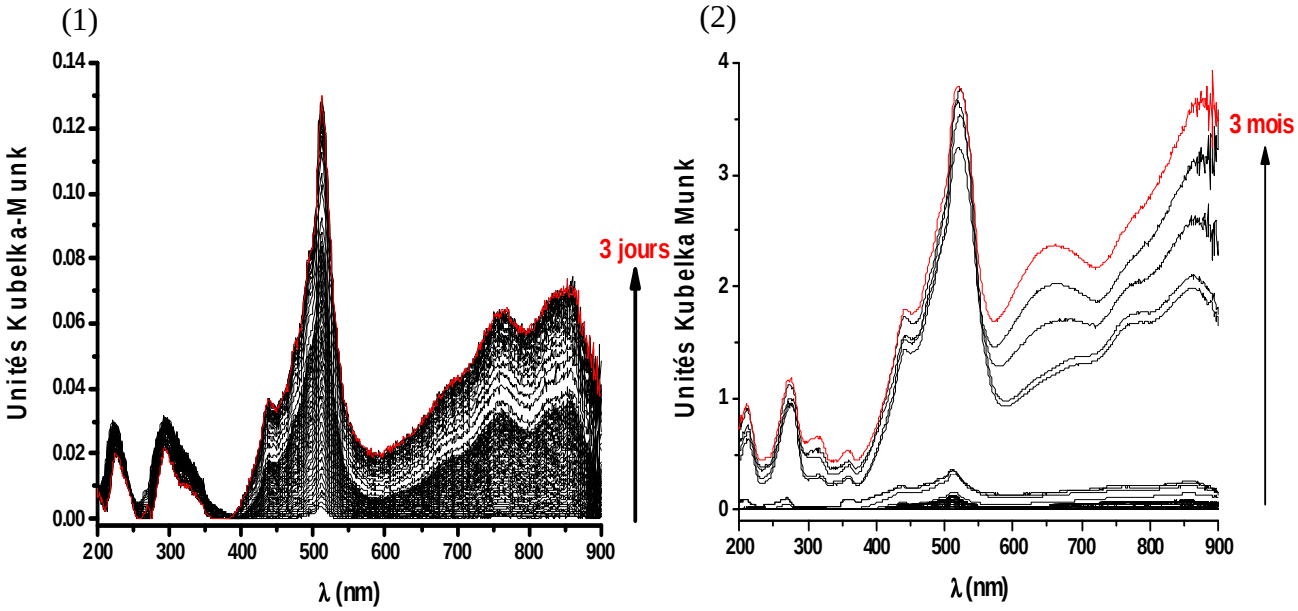


Figure 60 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés pendant (1) 3 jours puis pendant (2) 3 mois après la mise en contact sous argon de PTZ avec H-MOR déshydratée

L'analyse par MCR-ALS de l'ensemble des spectres enregistré pendant plusieurs mois met en évidence trois espèces distinctes représentées sur la Figure 61. Afin de faciliter leur

observation, un décalage en ordonnées a été effectué. Les profils de concentrations relatifs à ces espèces sont présentés sur la Figure 62.

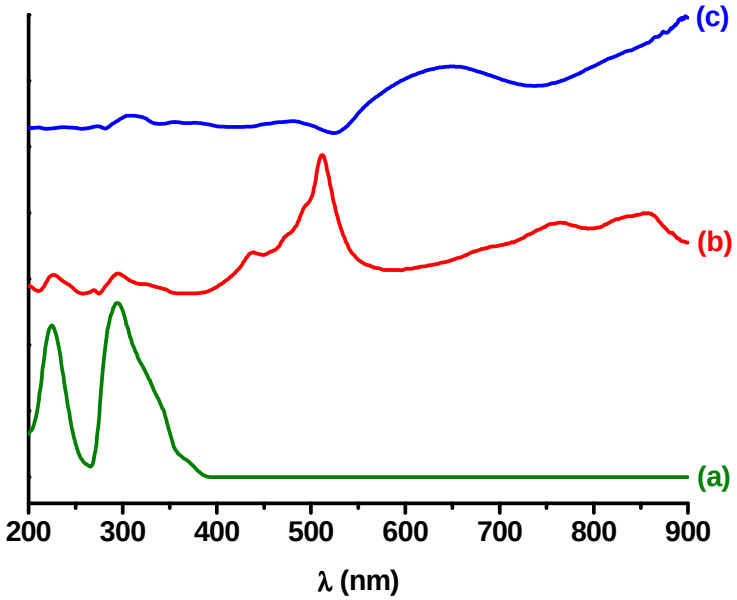


Figure 61 : Spectres d'absorption UV-visible extraits par MCR-ALS lors de l'adsorption de PTZ dans H-MOR : (a) PTZ solide (b) $PTZ^{\bullet+}$@$HMOR^{\bullet-}$ et (c) PTZ^{2+}@$H\text{-}MOR^{2-}$

Le premier spectre extrait (a) présente uniquement des bandes dans l'UV analogues à celles obtenues pour PTZ solide dans $H_{3.4}$ZSM-5. De plus, son profil de concentration diminue au cours du temps (Figure 62 a) jusqu'à devenir nulle, ce spectre est donc attribué à PTZ solide. Le spectre (b) présente des bandes analogues à celui du radical cation obtenu dans la ZSM-5 ou dans la Ferriérite, avec néanmoins des bandes plus larges que précédemment, ce spectre est donc attribué au radical cation. Enfin, le dernier spectre extrait présente essentiellement une bande large aux alentours de 650 nm et est ainsi représentatif du dication par comparaison avec les spectres obtenus dans la ZSM-5 et la Ferriérite. La phénothiazine adsorbée dans le volume poreux de la zéolithe n'est ici pas mise en évidence, cela pourrait s'expliquer par une adsorption et une ionisation quasi-simultanée de la phénothiazine solide comme c'est le cas pour la $H_{3.4}$ZSM-5.

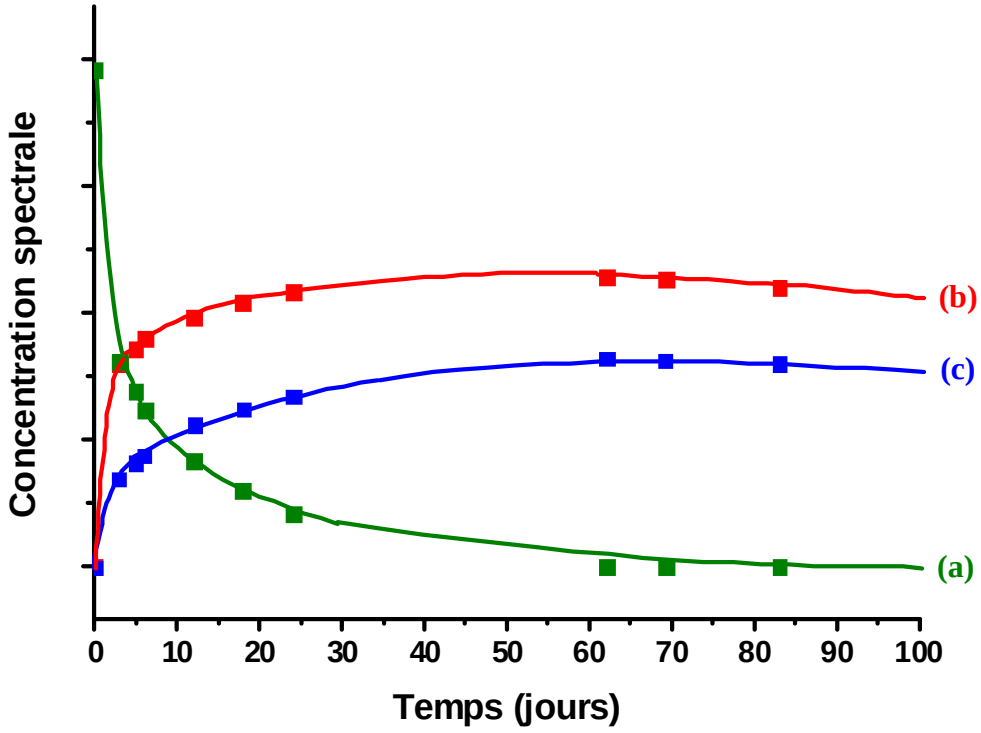


Figure 62 : Profils de concentrations obtenus par MCR-ALS suite à la mise en contact de PTZ solide et de H-MOR déshydratée : (a) PTZ solide (b) $PTZ^{\bullet+}$@$HMOR^{\bullet-}$ et (c) PTZ^{2+}@$H\text{-}MOR^{2-}$

L'analyse des profils de concentrations (Figure 62) montre que le radical cation reste toujours l'espèce majoritaire du mélange. De plus, les teneurs en radical cation et en dication augmentent pendant une cinquantaine de jours puis une diminution de leur concentration est observée ce qui traduit la recombinaison des espèces radicalaires. La concentration de PTZ solide devient nulle après environ 50 jours, les molécules sont présentes au sein de l'échantillon uniquement sous forme de radical cation et de dication ce qui traduit l'ionisation totale de la molécule. Ces résultats sont confirmés par la spectrométrie Raman (Figure 63) qui montre la diminution jusqu'à disparition totale de la bande à 1033 cm^{-1} caractéristique de PTZ solide. La présence des bandes à 478 cm^{-1} et à 1612 cm^{-1} traduit la présence de $PTZ^{\bullet+}$ dans l'échantillon. Le spectre Raman enregistré à une longueur d'onde excitatrice de 632.8 nm (spectre c) afin d'exalter le signal de PTZ^{2+} montrent également deux bandes intenses à 445 et 1504 cm^{-1} ce qui caractérise la présence du dication au sein du mélange.

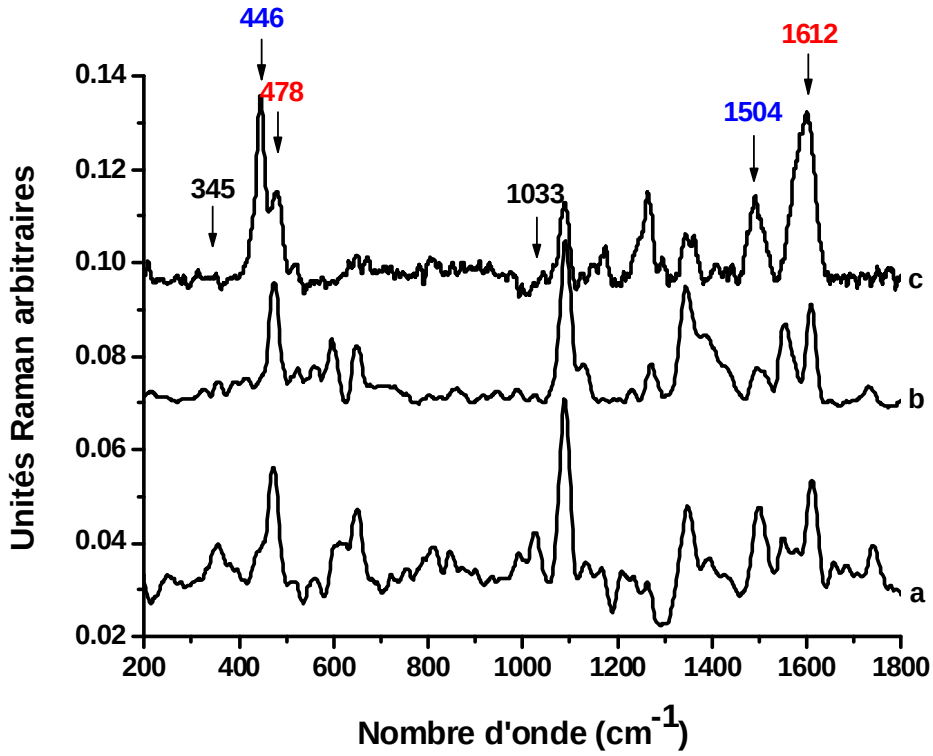


Figure 63 : Spectres Raman enregistrés pour le mélange de PTZ solide et de H-MOR déshydratée (a) 5 jours (λ_{ex} = 1064 nm), (b) 50 jours (λ_{ex} = 1064 nm) et (c) 60 jours après le mélange (λ_{ex} = 632.8 nm)

L'adsorption de la PTZ a ainsi été effectuée dans la mordénite, la ZSM-5 et la ferriérite qui présentent des ouvertures de pore différentes. Les spectres d'absorption UV-visible et de diffusion Raman ont permis de mettre en évidence une réaction d'ionisation spontanée systématique avec formation de $PTZ^{\bullet+}$ et PTZ^{2+}. Certaines différences peuvent cependant être mises en avant, la comparaison des résultats obtenus pour ces trois zéolithes est ainsi étudiée dans le paragraphe suivant.

3) Discussion comparative de l'adsorption de PTZ dans trois zéolithes acides.

Ionisation spontanée. L'examen des spectres d'absorption UV-visible obtenus après la mise en contact de PTZ avec les trois types de zéolithes montre l'apparition rapide d'un massif entre 400 et 550 nm caractéristique de $PTZ^{\bullet+}$. La présence de ce massif traduit l'ionisation spontanée qui a lieu quelle que soit la zéolithe. Ce phénomène est cependant plus rapide et important dans la mordénite que dans la ZSM-5 et enfin dans la ferriérite. En effet, l'examen de la Figure 64 montre clairement qu'après trois mois de mise en contact entre PTZ et la zéolithe déshydratée, les bandes caractéristiques du radical cation (entre 400 et 550 nm)

et du dication (660 nm) sont plus intenses pour la mordénite (spectre bleu) que pour la ZSM-5 (spectre noir) et enfin pour la ferriérite (spectre rouge).

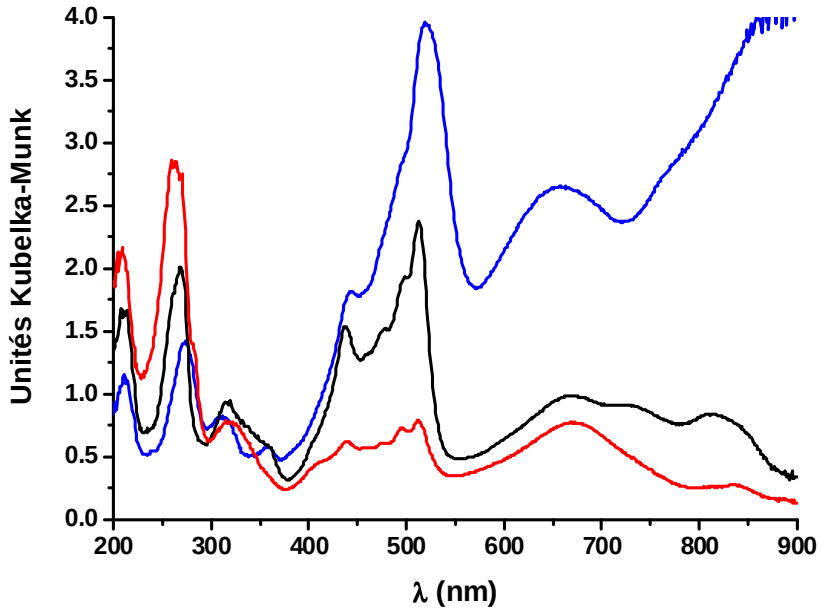


Figure 64 : Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés 3 mois après la mise en contact de PTZ et de H-MOR (spectre bleu), de $H_{6.6}$ZSM-5 (spectre noir) et de H-FER (spectre rouge)

De manière générale, pour les molécules dont le potentiel d'ionisation est relativement élevé (>7,5 eV), le taux d'ionisation dans les zéolithes acides est directement corrélé à la teneur en aluminium. Même si le proton du groupement Al-$O^-(H^+)$-Si n'est pas transféré spontanément sur les molécules, l'effet polarisant associé à ces groupements présents à l'intérieur des canaux accessibles aux molécules peut engendrer un processus d'ionisation spontanée (cf chapitre 2). Dans cette situation, l'accessibilité aux différents sites acides est un paramètre fondamental qu'il faut prendre en considération dans l'étude de l'ionisation. Ainsi, pour la ferriérite qui présente des ouvertures de pores à 10 atomes et à 8 atomes d'oxygène, différentes techniques d'adsorption ont non seulement montré que les canaux dont l'ouverture est constituée par 10 atomes étaient les seuls accessibles à des molécules de forme tige mais aussi que ces canaux correspondaient approximativement à seulement 40% des sites acides [24].

Dans le cas de la ZSM-5, les mesures d'adsorption de pyridine ont montré que tous les sites acides résidaient dans les canaux avec une ouverture de pores à 10 atomes. En supposant une distribution aléatoire de ces sites entre les canaux droits et sinusoïdaux, il est raisonnable d'estimer qu'au moins 60% des sites acides sont localisés dans les canaux droits et/ou à

l'intersection avec les canaux sinusoïdaux et ainsi facilement accessibles aux molécules de forme tige.

Pour la mordénite, la distribution des groupements OH dans les canaux dont l'ouverture de pore est constituée par 12 atomes est de 40% alors qu'elle est de 60% dans les canaux non accessibles dont l'ouverture est de 8 atomes [25].

A la lumière de ces considérations, le taux d'ionisation souvent élevé à l'intérieur des canaux droits de la ZSM-5 est difficilement comparable avec l'ionisation dans les canaux d'ouverture à 10 atomes de la ferriérite et d'ouverture à 12 atomes de la mordénite même si la quantité globale de sites acides et polarisants est similaire.

Dans le cas présent, l'ionisation est quasi-totale pour la ZSM-5 et la mordénite. Par conséquent, même si les sites acides sont fortement impliqués dans les processus d'ionisation, on peut supposer que le faible potentiel d'ionisation de PTZ lui permet de s'ioniser dans des environnements moins polarisants. L'ionisation de PTZ dans la silicalite-1 qui ne possède pas de protons traduit d'ailleurs ce phénomène.

L'effet de confinement est aussi démontré dans le mécanisme de formation des radicaux. Ainsi, dans la mordénite dont les pores sont plus larges, la cinétique de formation est plus rapide mais en raison du faible confinement, les radicaux évoluent peu vers le dication. La ferriérite présente un comportement inverse.

Formation du dication. Pour les trois zéolithes étudiées, la formation du dication est également observée. La proportion relative des espèces formées au sein du réseau zéolithique dépend aussi de la taille des canaux. En effet, la stabilisation de l'état de charges séparées apparait directement liée au diamètre des pores. Les spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse obtenus avec la ferriérite (Figure 57) mettent en évidence l'émergence assez rapide des bandes caractéristiques du dication. L'évolution cinétique obtenue à partir du traitement chimiométrique des données (Figure 59) confirme la formation de cette espèce et montre même qu'elle devient prépondérante après environ 50 jours. La formation du dication est également observée dans la ZSM-5 (Figure 47) mais sa concentration reste néanmoins légèrement plus faible que celle du radical cation. En revanche, l'oxydation du radical cation semble moins favorisée dans la mordénite où la concentration relative en dication reste toujours nettement inférieure à celle du radical cation (Figure 60 et Figure 62). Ces résultats démontrent le rôle essentiel de l'effet de confinement sur la deuxième oxydation de PTZ. En effet, plus le confinement est grand, plus la formation du dication est efficace devenant ainsi l'espèce majoritaire du mélange.

Stabilité des états de charges séparées et recombinaison. Enfin, les spectres enregistrés après plusieurs mois mettent également en évidence la grande stabilité des espèces formées au sein du réseau poreux. Alors que le dication et le radical semblent stabilisés dans la ferriérite et, dans une moindre mesure dans la ZSM-5, une recombinaison partielle de ces espèces est observée dans la mordénite. Ce phénomène s'explique par la diffusion de la molécule qui continue lorsque celle-ci se trouve sous sa forme radicalaire. Plus la molécule est confinée (ferriérite), plus sa diffusion au sein du réseau est lente et ainsi plus le radical cation est stable. Dans le cas de la mordénite, la mobilité des molécules dans les canaux est plus importante et la probabilité de rencontre entre l'électron et le radical cation est donc plus grande ce qui peut expliquer la recombinaison plus rapide dans cette zéolithe que dans la ZSM-5 et la ferriérite.

Ce processus de recombinaison se traduit par un transfert électronique de l'électron vers le radical cation. Cette recombinaison n'est pas observée dans la ferriérite ni dans la ZSM-5 après plus d'un an. Au contraire, les courbes d'évolution cinétique montrent que la recombinaison se produit partiellement dans la mordénite après une cinquantaine de jours. Même si nous n'avons pas d'information directe en termes de valeurs numériques, nous pouvons essayer d'expliquer qualitativement nos résultats expérimentaux à l'aide d'un modèle. Selon la théorie du transfert électronique non adiabatique développée par Marcus [26], la constante de la vitesse de transfert électronique s'exprime suivant :

$$k = \nu_0.K.\exp\left[-(\Delta G^0 + \lambda)^2/(4.\lambda.k_B.T)\right]$$

où K représente le coefficient de transmission électronique, k_B la constante de Boltzmann, T la température, ν_0 une fréquence de collision, ΔG^0 l'énergie libre du système et λ l'énergie de réorganisation. L'énergie libre du système ΔG^0 correspond à la différence entre l'énergie des niveaux de Fermi (bande de valence la plus haute occupée) de la zéolithe et le potentiel d'oxydoréduction de la molécule adsorbée soit $\Delta G^0 = E_{Fermi} - E_0$. Malheureusement, il n'existe que peu d'informations sur les niveaux d'énergie de la zéolithe, il a cependant été montré que plus le taux d'aluminium est important au sein de la structure, plus l'énergie de Fermi est petite [27, 28]. L'énergie de réorganisation λ est un terme qui provient principalement des réactifs (molécule organique + zéolithe) et fait intervenir l'énergie nécessaire au système pour se réorganiser suite à la réaction de recombinaison. Ainsi dans notre cas, deux facteurs sont susceptibles d'influencer la vitesse de recombinaison : ΔG^0 et λ. Comme les trois zéolithes étudiées présentent des rapports Si/Al relativement proches, les valeurs de ΔG^0 sont supposées analogues pour les trois types de structure. λ est donc le paramètre clé qui module

la recombinaison de charge selon les contraintes liées à la surface interne des canaux. La valeur faible de l'énergie de recombinaison λ dans les canaux étroits de la Ferriérite et de la ZSM-5 ralentit la recombinaison de charge. Au contraire, une valeur relativement plus élevée de λ dans la mordénite va engendrer une recombinaison légèrement plus rapide.

Pour résumer, si le processus de formation du radical cation est plus rapide dans la mordénite, il décroit également plus rapidement, l'état de charges séparées est ainsi plus stable dans la ferriérite que dans la ZSM-5 que dans la mordénite. L'effet de confinement stabilise donc pendant plus longtemps cet état de charges séparées et favorise la formation du dication.

D. Influence de la longueur de la chaîne alkyle sur l'ionisation de la phénothiazine

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats de l'adsorption de quatre dérivés de la phénothiazine dans trois familles de zéolithes acides : la mordénite, la ZSM-5 et la ferriérite. Les molécules étudiées sont la phénothiazine, la méthyl-phénothiazine (M-PTZ), l'éthyl-phénothiazine (E-PTZ) et la propyl-phénothiazine (P-PTZ). Ces quatre amines présentent des propriétés similaires et un potentiel d'ionisation particulièrement faible. En revanche, elles se différencient par une augmentation de la longueur de la chaîne alkyle rattachée à l'atome d'azote. Ce groupement alkyle n'influence que très faiblement les propriétés électroniques des molécules comme en témoignent les spectres d'absorption UV-visible de ces quatre molécules tous très similaires. Il en est de même pour les spectres de leur radical cation qui ne présentent que peu de différences. Le Tableau 4 donne les tailles de ces différentes molécules relativement au diamètre des zéolithes étudiées ainsi que les possibilités d'adsorption attendues en fonction de ces paramètres.

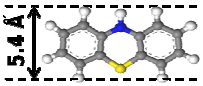
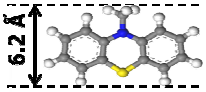
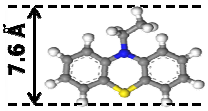
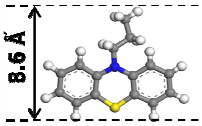
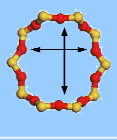
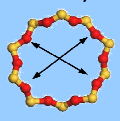
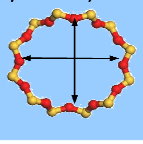
	PTZ	M-PTZ	E-PTZ	P-PTZ
				
Ferriérite 4,2 Å x 5,4 Å 	*Adsorption attendue*	*Adsorption non attendue*	*Adsorption non attendue*	*Adsorption non attendue*
ZSM-5 5.3 Å x 5,6 Å 	*Adsorption attendue*	*Adsorption non attendue*	*Adsorption non attendue*	*Adsorption non attendue*
Mordénite 6,5 Å x 7,0 Å 	*Adsorption attendue*	*Adsorption attendue*	*Adsorption non attendue*	*Adsorption non attendue*

Tableau 4 : Correspondances entre la taille des molécules de la famille des phénothiazines et leur insertion possible ou non dans les canaux des différentes zéolithes

Des calculs de modélisation moléculaire par la méthode Monte Carlo ont été effectués pour vérifier l'existence de sites d'adsorption préférentiels pour ces molécules au sein des trois zéolithes. Le Tableau 5 présente les résultats de ces simulations.

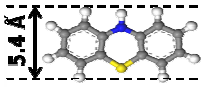
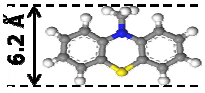
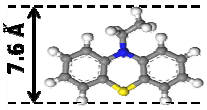
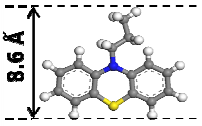
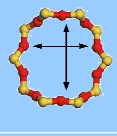
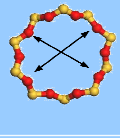
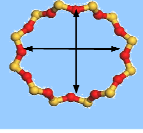
	PTZ	M-PTZ	E-PTZ	P-PTZ
				
Ferriérite 4,2 Å x 5,4 Å 	*Converge vers une adsorption*	*Ne converge pas*	*Ne converge pas*	*Ne converge pas*
ZSM-5 5.3 Å x 5,6 Å 	*Converge vers une adsorption*	*Converge vers une adsorption*	*Converge vers une adsorption*	*Ne converge pas*
Mordénite 6,5 Å x 7,0 Å 	*Converge vers une adsorption*	*Converge vers une adsorption*	*Converge vers une adsorption*	*Ne converge pas*

Tableau 5 : Résultats des simulations effectuées par Monte-Carlo quant à l'adsorption de la PTZ, la M-PTZ, l'E-PTZ et la P-PTZ dans la mordénite, la ZSM-5 et la ferriérite

En se basant sur les dimensions des ouvertures de pores des trois zéolithes étudiées, la PTZ est supposée s'adsorber dans chacune d'elle alors que l'adsorption de la M-PTZ n'est attendue que pour la mordénite (Figure 65). De par leurs dimensions, l'E-PTZ et la P-PTZ ne peuvent *a priori* pas s'adsorber dans le volume poreux des zéolithes. Cependant les calculs de modélisation moléculaires par la méthode Monte Carlo ont mis en évidence l'existence de sites d'adsorption préférentiels pour la M-PTZ et l'E-PTZ dans la ZSM-5 ainsi que pour l'E-PTZ dans la mordénite. Ces sites sont localisés à l'intersection du canal droit et du canal sinusoïdal pour la ZSM-5, la molécule étant parallèle au canal droit alors que la chaine alkyle pointe dans le canal sinusoïdal. Pour la mordénite, la molécule réside dans le canal dont l'ouverture est constituée par 12 atomes d'oxygène, les chaines alkyles étant orientées dans les ouvertures à 8 atomes d'oxygène. Notons que les calculs de modélisation moléculaire réalisés consistent à introduire de façon aléatoire une molécule dans une boîte de simulation et ne prennent pas en considération la pénétration et la diffusion de la molécule dans les canaux. Par conséquent, ces données théoriques ne nous apportent des informations qu'en termes de sites d'adsorption mais en aucun cas en termes d'adsorption à l'ouverture des pores et de diffusion. Ainsi, la déformation de la chaine alkyle comme celle de l'ouverture des pores des canaux doit être envisagée mais n'est pas pris en compte lors de la simulation.

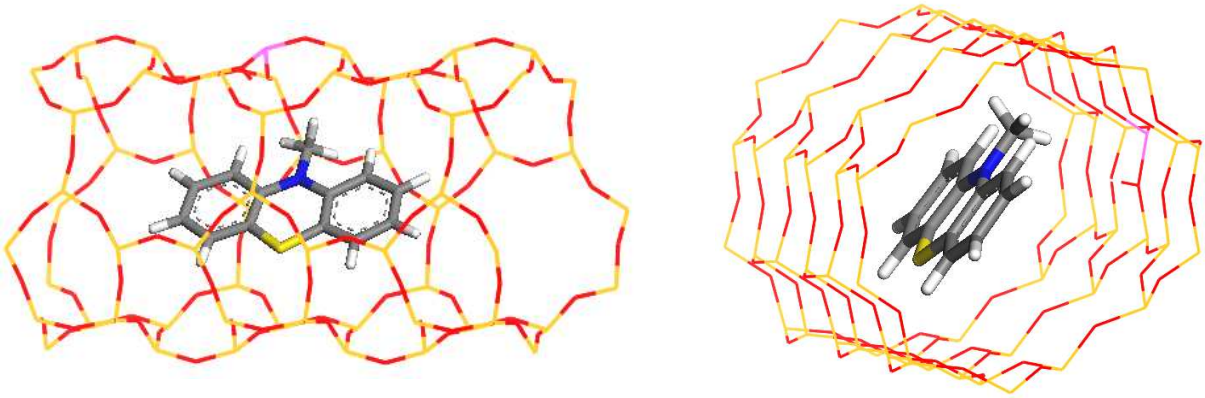


Figure 65 : Localisation par simulation Monte Carlo de la M-PTZ dans le volume poreux de la mordénite

1) Etude du processus d'adsorption dans la zéolithe $H_{6.6}$ZSM-5

Dans ce paragraphe, nous comparons les résultats obtenus pour la zéolithe $H_{6.6}$ZSM-5 après mise en contact avec les quatre dérivés de la PTZ. Les évolutions des spectres d'absorption UV-visible obtenues pour chaque molécule sont représentées sur la Figure 66.

Quelle que soit la molécule considérée, les bandes du radical cation sont observées entre 400 et 550 nm ce qui traduit un phénomène d'ionisation spontanée. La formation du dication est également clairement observée dans le cas de la PTZ et de la M-PTZ avec la présence d'une bande très large centrée à 660 nm. L'émergence de cette même bande est également observée pour l'E-PTZ mais reste néanmoins très faible.

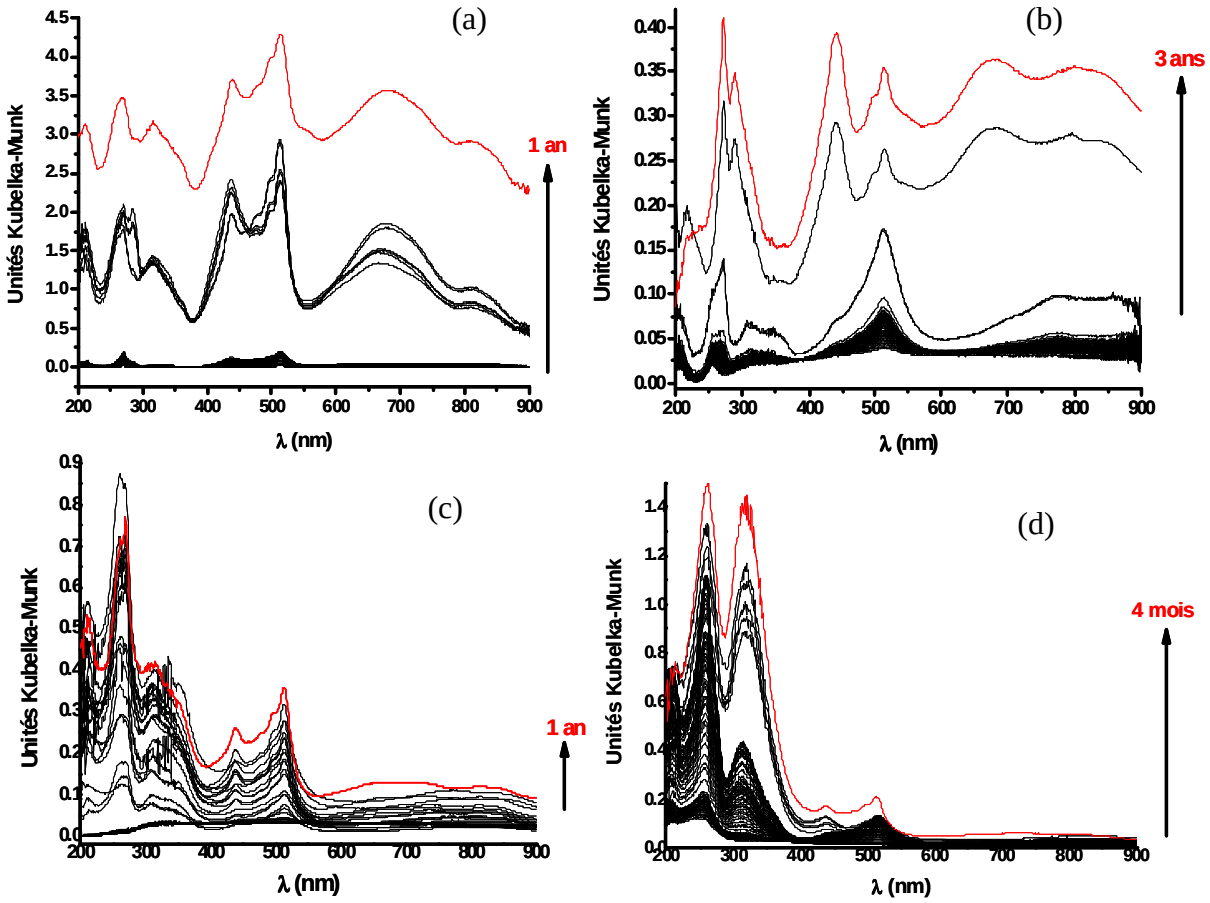


Figure 66 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après la mise en contact sous argon de (a) PTZ, (b) M-PTZ, (c) E-PTZ et (d) P-PTZ avec la $H_{6.6}$ZSM-5 déshydratée

L'analyse des données par MCR-ALS a permis d'isoler la contribution du radical cation pour chaque mélange. Les évolutions de ces radicaux cations au cours du temps sont représentées sur la Figure 67 pour chaque dérivé de PTZ. Il apparaît clairement que la teneur en radical cation est liée à la taille de la chaîne alkyle de la molécule. En effet, pour la PTZ, de forme tige, ne possédant pas d'encombrement stérique latéral, l'ionisation se fait très rapidement et avec un taux élevé. Pour la M-PTZ, ce taux d'ionisation est inférieur mais reste

néanmoins conséquent. L'E-PTZ et la P-PTZ sont également ionisées mais dans des proportions beaucoup plus faibles (100 fois inférieur).

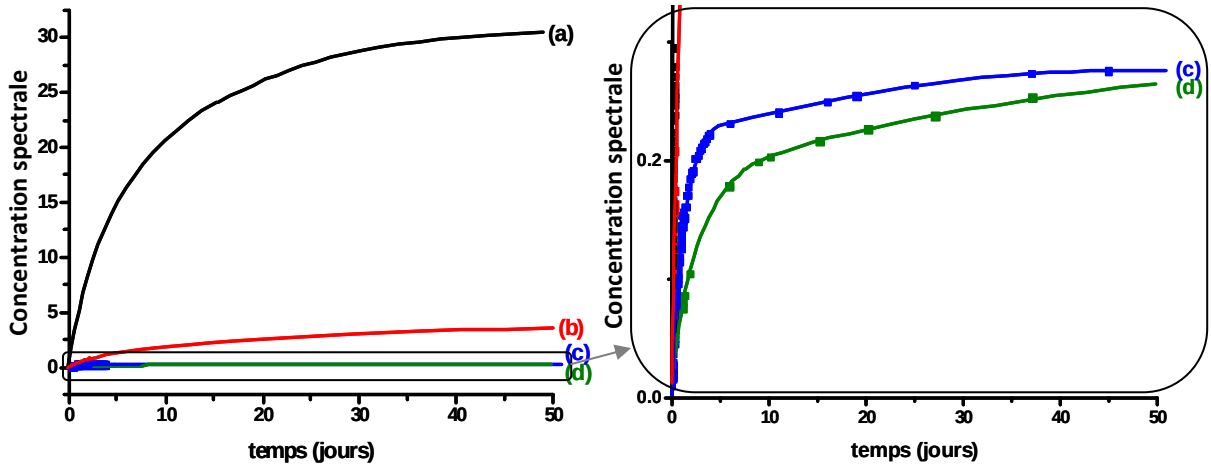


Figure 67 : Evolution cinétique de (a) $PTZ^{\bullet+}$, (b) $M\text{-}PTZ^{\bullet+}$, (c) $E\text{-}PTZ^{\bullet+}$ et (d) $P\text{-}PTZ^{\bullet+}$ après la mise en contact sous argon avec $H_{6.6}$ZSM-5 déshydratée

Les calculs de modélisation moléculaire par la méthode Monte Carlo montrent que la PTZ, la M-PTZ et l'E-PTZ peuvent s'adsorber dans les pores de la ZSM-5. Cependant, la vitesse de formation du radical cation décroit de la PTZ à l'E-PTZ ce qui démontre que l'encombrement stérique lié à la présence du groupement alkyle ralentit de manière non négligeable la formation du radical cation.

De plus, la présence du dication est détectée avec ces trois molécules mais dans des proportions différentes. Dans le cas de PTZ, le radical cation reste l'espèce majoritaire du mélange. Pour le mélange avec la M-PTZ, l'analyse des évolutions spectrales met en évidence la prépondérance du dication sur le radical cation à long terme. En effet, le spectre enregistré après trois ans montre clairement la plus grande intensité des bandes du dication à 440 et 675 nm par rapport à celle du radical cation observée à 513 nm (Figure 66 b). Or comme cela a été démontré dans le paragraphe précédent (I.C), la formation du dication n'est observée que lorsque l'effet de confinement est suffisamment important, il semble donc que M-PTZ soit plus confiné que PTZ dans les canaux de la ZSM-5. La grande stabilité de ces espèces ionisées ($M\text{-}PTZ^{\bullet+}$ et $M\text{-}PTZ^{2+}$) tend également à confirmer cette hypothèse.

En revanche, dans le cas de l'E-PTZ, la teneur en dication est faible après un an et demeure inférieure à celle du radical cation. Alors que l'E-PTZ a une envergure plus grande que la M-PTZ, il semble que le confinement ne soit pas suffisamment important pour favoriser la formation du dication. La position de E-PTZ dans le canal de la ZSM-5 proposée par la modélisation moléculaire indique effectivement que la molécule est à l'intersection du

canal droit et du canal sinusoïdal, le confinement est donc moins important que lorsque toute l'envergure de la molécule est piégée dans le canal droit comme c'est le cas pour PTZ et M-PTZ dans la ZSM-5. Un autre paramètre pouvant expliquer la faible teneur en dication est que l'encombrement stérique lié à l'alkyle ralentit les cinétiques, la formation du radical cation E-$PTZ^{\bullet+}$ est plus lente que celle de M-$PTZ^{\bullet+}$ et que $PTZ^{\bullet+}$. Il est donc probable que la cinétique de formation du dication soit elle aussi extrêmement lente.

Une réaction d'ionisation spontanée est aussi observée avec P-PTZ, dans des proportions plus faibles mais non négligeables. L'examen des spectres pendant plusieurs mois montre que seul le radical cation est observé et que cette espèce tend à se recombiner plutôt que de conduire au dication. Comme les calculs de modélisation moléculaire le montrent, les molécules de P-PTZ ne sont pas supposées pouvoir pénétrer dans les canaux. Ces résultats doivent être interprétés en se basant sur ceux acquis lors de l'adsorption de l'anthracène (ANT), du diméthyl-anthracène (DMA) et du phénanthrène (PHEN) dans cette même zéolithe HZSM-5 [29]. Au cours de cette étude antérieure, il a été montré que le DMA et le PHEN, bien qu'ayant des dimensions trop importantes pour pénétrer dans les canaux de la zéolithe, s'ionisent spontanément en très faible proportion. Le faible taux d'ionisation a été attribué à l'adsorption partielle des molécules à l'entrée des pores et à l'impossibilité pour le DMA comme pour le PHEN d'accéder au volume poreux de la zéolithe. L'observation d'une réaction d'ionisation suggère que l'environnement chimique de l'ouverture des pores est favorable à une ionisation spontanée. En revanche, l'adsorption non spécifique en surface de la zéolithe ne conduit pas à l'ionisation de DMA et de PHEN. Contrairement à ce qui a été observé pour le DMA et le PHEN, l'ionisation de la P-PTZ bien que faible est loin d'être négligeable. Par conséquent, il est probable que, en plus des molécules bloquées à l'entrée des pores, l'adsorption non spécifique de celles sur la surface externe de la zéolithe entraine leur ionisation. Ce résultat nouveau montre donc que pour les molécules dont le potentiel d'ionisation est bas (environ 6.7 eV), l'ionisation peut avoir lieu sans avoir besoin de l'environnement polarisant que l'on retrouve à l'intérieur des canaux de la zéolithe. Ceci n'est pas observé avec les molécules de la famille de l'ANT qui présentent un potentiel d'ionisation d'environ 7.5 eV. Le fait que le dication ne soit pas observé et que la recombinaison du radical cation le soit confirme notre hypothèse puisque, comme évoqué précédemment, le dication requiert un environnement fortement confiné pour se former.

2) Etude du processus d'adsorption dans la ferriérite et la mordénite

Lorsque le potentiel d'ionisation des molécules est relativement bas comme c'est le cas pour PTZ et les molécules de sa famille, nous avons montré que l'accessibilité à des sites acides n'est plus indispensable pour engendrer l'ionisation spontanée. En revanche, le rôle de l'effet de confinement reste essentiel. Afin de compléter cette étude, nous avons finalement couplé les influences de l'effet de confinement et de la longueur de la chaîne alkyle sur le processus d'ionisation spontanée. Les Figure 68 et Figure 69 présentent les spectres enregistrés après la mise en contact de la PTZ, M-PTZ, E-PTZ et P-PTZ avec les zéolithes ferriérite et mordénite et complètent la Figure 66 dans laquelle sont reportés les spectres obtenus dans la ZSM-5. Une étude comparative étant effectuée entre tous ces échantillons, un tableau récapitulatif de l'ensemble de ces expériences est présenté sur les pages 128 et 129.

L'ensemble des spectres obtenus avec la ferriérite et la mordénite présente également les bandes caractéristiques du radical cation entre 400 et 550 nm, l'ionisation spontanée a donc lieu quelles que soit la molécule et la zéolithe utilisée. Néanmoins l'intensité des bandes relatives au radical cation varie d'une expérience à l'autre.

Notons que les calculs de modélisation moléculaire par la méthode Monte Carlo montrent que parmi les quatre molécules PTZ, M-PTZ, E-PTZ et P-PTZ, seule la PTZ est susceptible de pénétrer dans les pores de la ferriérite sans évoquer la déformation de la chaine alkyle ou un élargissement de l'ouverture des pores (Tableau 5). Dans le cas de la mordénite, des sites d'adsorption préférentiels sont mis en évidence pour la PTZ, la M-PTZ et l'E-PTZ.

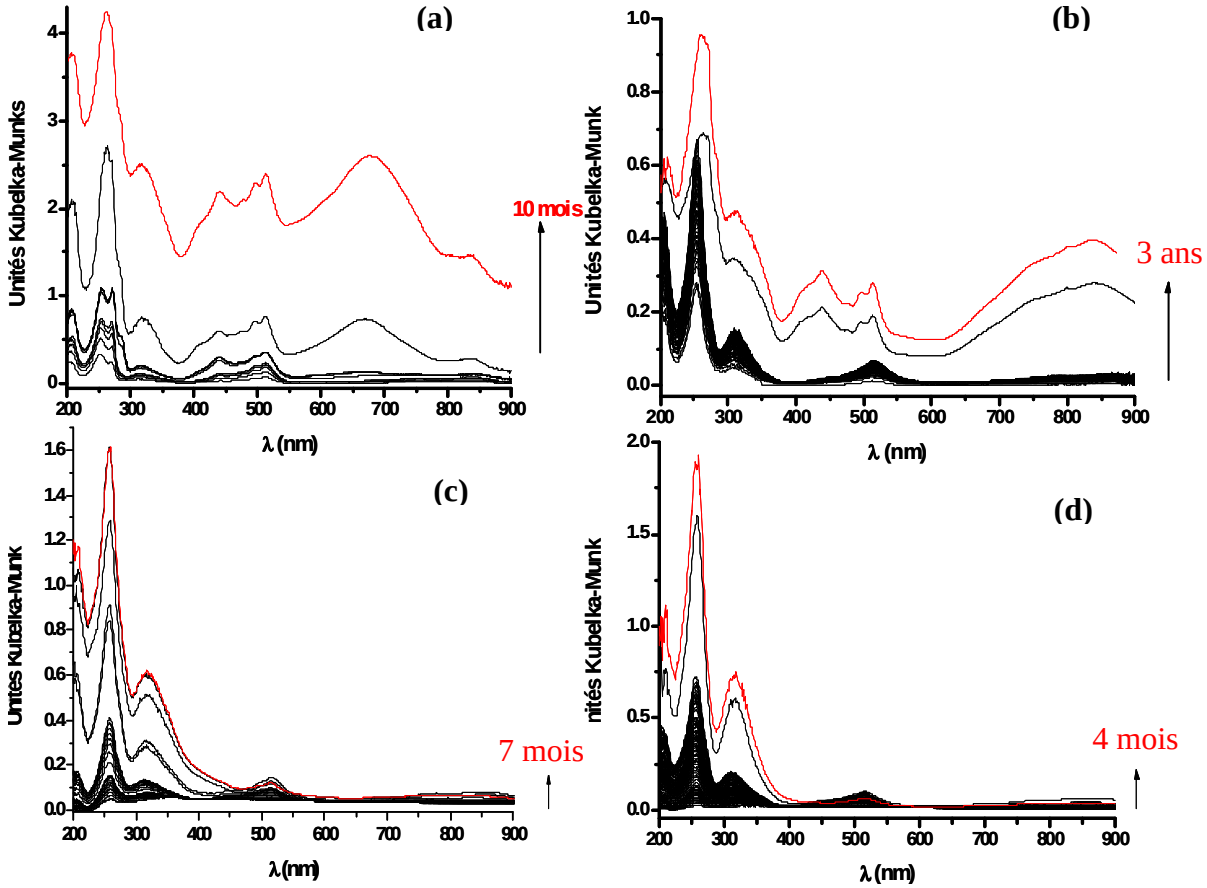


Figure 68 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après la mise en contact sous argon de (a) PTZ, (b) M-PTZ, (c) E-PTZ et (d) P-PTZ avec la H-FER déshydratée

Dans un premier temps, nous avons décidé d'examiner le comportement de la P-PTZ, molécule la plus volumineuse, après mélange avec les trois zéolithes (quatrième colonne sur les pages 128/129). Les faisceaux de spectres obtenus démontrent clairement deux comportements différents entre la ferriérite et la ZSM-5 d'une part et la mordénite d'autre part. Dans la ferriérite et la ZSM-5, le radical cation formé tend à se recombiner après environ 20 jours. Dans le mordénite en revanche, la concentration en radical cation continue à augmenter après 120 jours. De plus, l'intensité des bandes caractéristiques du radical cation dans la ferriérite est très faible. Il semble donc que lorsque l'ouverture des pores se rétrécit, la formation du radical cation ne soit pas favorisée.

Afin d'expliquer ces données, des mesures d'adsorption de N_2 par la technique BET ont permis de quantifier la microporosité et la mésoporosité pour les trois zéolithes utilisées. Les isothermes d'adsorption de N_2 sont présentées sur la Figure 70 et les valeurs des surfaces et volumes issues de ces courbes sont reportées dans le Tableau 6.

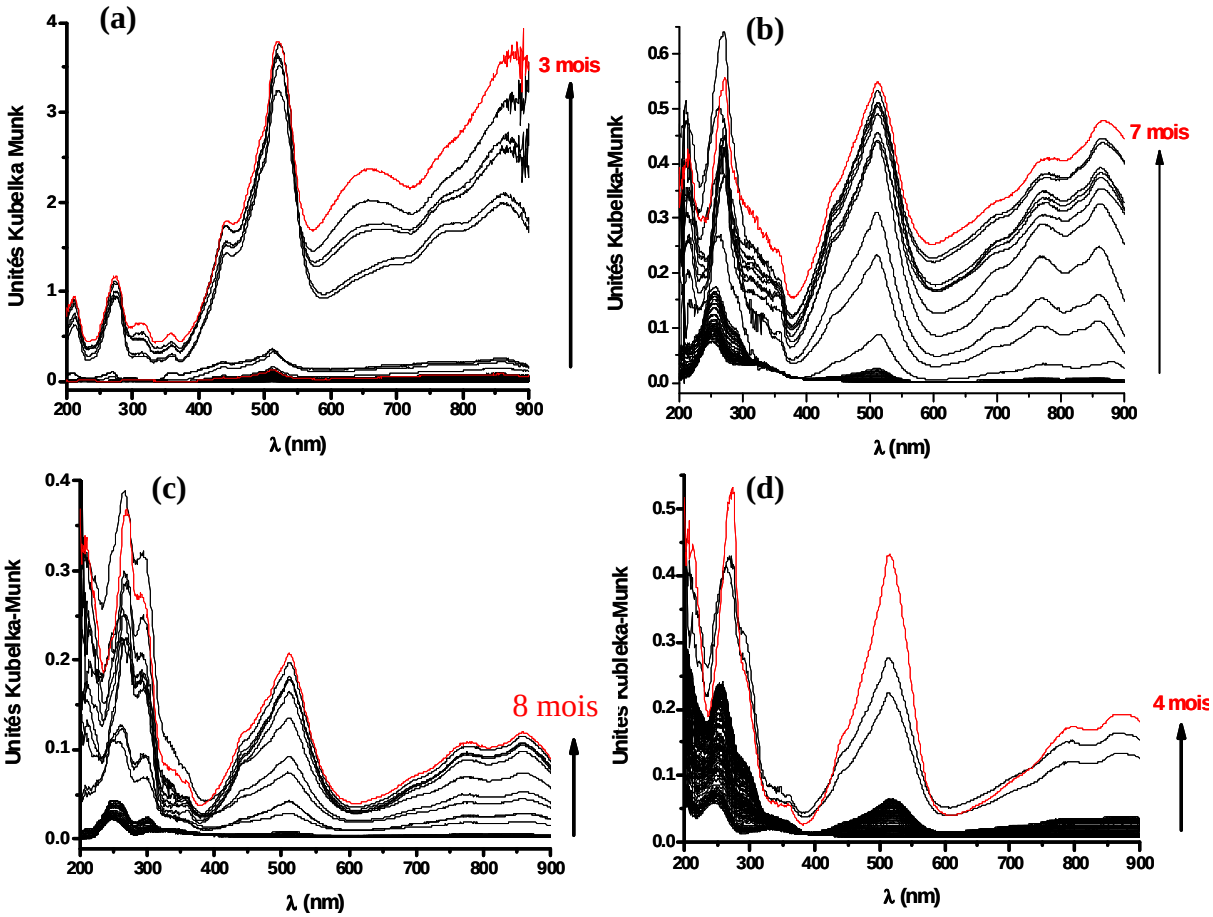


Figure 69 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après la mise en contact sous argon de (a) PTZ, (b) M-PTZ, (c) E-PTZ et (d) P-PTZ avec la H-MOR déshydratée

Comme cela a été rappelé précédemment, les zéolithes ferriérite et ZSM-5 possèdent des ouvertures de pores à 10 atomes d'oxygène tandis que la mordénite a des ouvertures de pores à 12 atomes d'oxygène. Aussi, les pores de la ferriérite et de la zéolithe ZSM-5 semblent être trop petits pour permettre l'entrée de la molécule de P-PTZ au cœur du volume poreux. Néanmoins, comme l'indique le Tableau 6, ces zéolithes possèdent une mésoporosité résiduelle vraisemblablement issue de leur mode de préparation. Cette mésoporosité pourrait permettre un pseudo confinement des molécules de P-PTZ en bouche de pore sans réelle diffusion de celles-ci dans le volume poreux ce qui expliquerait la formation du radical cation. En effet, il a été montré que des matériaux microporeux qui présentaient des désordres structuraux et une part de mésoporosité voyaient la nature et la distribution des sites acides catalytiques modifiées de manière significative par l'augmentation de la stabilité et de la sélectivité dans la transformation de grosses molécules. Ainsi, pour tirer parti de l'effet combiné d'une plus grande acidité et de la plus grande accessibilité et donc obtenir des

matériaux plus performants, plusieurs études ont été consacrées à l'optimisation des contributions mésoporeuses et microporeuses dans le matériau, en particulier lors de traitements alcalins [30-32].

Cependant, il apparait sur les spectres que la quantité de radical cation formé est plus élevée dans la ZSM-5, en dépit de la valeur quatre fois plus faible de son volume mésoporeux. L'explication de ce résultat pourrait être associée au nombre plus important d'ouvertures de pores à 10 atomes d'oxygène dans la ZSM-5 accessibles pour les molécules (canal droit et canal sinusoïdal) dans lesquels l'ionisation spontanée pourrait avoir lieu par adsorption partielle à l'entrée des pores.

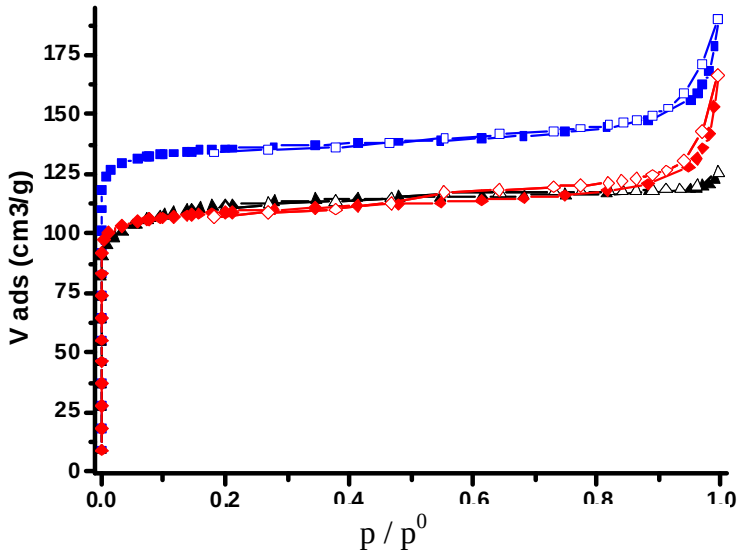


Figure 70 : Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (contours des symboles) de N_2 à 77 K de la mordénite (courbes bleues), de la ZSM-5 (courbes noires) et de la Ferriérite (courbes rouges)

Echantillon	Surface BET	Surface externe m²/g	% surface externe	Volume poreux total cm^3/g	Volume micro poreux cm^3/g	Volume méso poreux cm^3/g	% Volume micro poreux
HFER	433	32	7,4	0,258	0,155	0,103	60,1
HZSM5	426	9,4	2,2	0,194	0,172	0,022	88,7
HMOR	546	29	5,3	0,294	0,198	0,096	67,3

Tableau 6 : Calculs de surface et de volume des zéolithes obtenus à partir des isothermes d'adsorption de N_2

Dans le cas de la zéolithe mordénite, les ouvertures des pores sont plus grandes. Malgré l'encombrement stérique de la molécule de P-PTZ, les quantités de radicaux cation formées sont plus grandes et la recombinaison des espèces radicalaires plus tardive pour cette zéolithe. Cette observation tend à indiquer que l'accès à la microporosité de la zéolithe mordénite par la molécule de P-PTZ est meilleur que pour les deux zéolithes précédentes. En effet, cette zéolithe a des pores plus larges que les zéolithes ferriérite et ZSM-5 ainsi qu'une mésoporosité résiduelle qui peut faciliter la diffusion des molécules au sein du volume poreux. De plus, la déformation de la chaîne alkyle peut également avoir un effet positif pour l'adsorption du P-PTZ au sein de la microporosité de la zéolithe mordénite.

La recombinaison plus lente des espèces radicalaires dans la mordénite que dans les deux autres zéolithes implique aussi un meilleur confinement dans le volume poreux de la zéolithe. La présence du dication n'est pas clairement mise en évidence dans la mordénite mais elle pourrait être soit masquée par la largeur des massifs observés sur les spectres de la mordénite soit absente compte tenu de l'encombrement stérique de ce type d'espèces ou d'une dispersion trop grande des espèces cationiques dans le volume poreux.

Le comportement observé pour P-PTZ lors de sa mise en contact avec les ferriérite, ZSM-5 et mordénite est analogue à celui obtenu pour E-PTZ et M-PTZ avec les trois zéolithes (colonnes 2 et 3 sur les pages 128/129). Pour E-PTZ, le taux d'ionisation reste très faible dans la ferriérite et équivalent à celui obtenu pour P-PTZ ce qui confirme que le taux d'ionisation observé est lié à l'accessibilité des ouvertures de pores micro et mésoporeux et que la mobilité des chaines éthyle et propyle ne permet pas aux molécules de pénétrer dans les canaux de la ferriérite.

Pour la M-PTZ avec la ferriérite, le spectre obtenu plus d'un an après la mise en contact montre que l'intensité de la bande à 439 nm devient plus forte que celle à 513 nm attribuée au radical cation. Or, comme cela a été discuté précédemment, la bande à 439 nm du dication peut être superposée à une contribution du radical cation et même si la bande caractéristique du dication à 660 nm n'est pas clairement observée, cela pourrait témoigner d'une réaction de deuxième oxydation partielle qui entraine la formation du dication. Comme la formation du dication requiert un environnement fortement confiné, ce résultat nous incite à penser qu'une partie des molécules M-PTZ a pu pénétrer au sein du réseau de la ferriérite grâce à la mobilité de la chaîne alkyle contrairement à ce qu'indiquent les calculs de modélisation moléculaire.

Les résultats issus de la modélisation moléculaire couplés aux spectres d'absorption UV-visible confortent l'hypothèse selon laquelle la chaine alkyle se déformerait pour

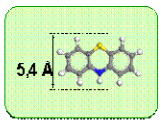
permettre le passage des molécules dans les canaux. La déformation de la structure zéolithique doit également être envisagée lors de l'adsorption comme nous l'avions évoqué suite à l'analyse du Tableau 5.

dication

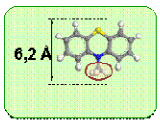
radical

Longueur de la chaine alkyle

Phénothiazine (PTZ)



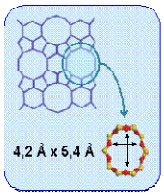
Méthylphénothiazine (M-PTZ)

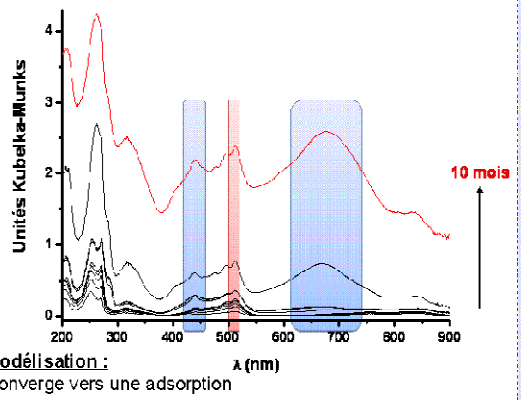


Taille des pores

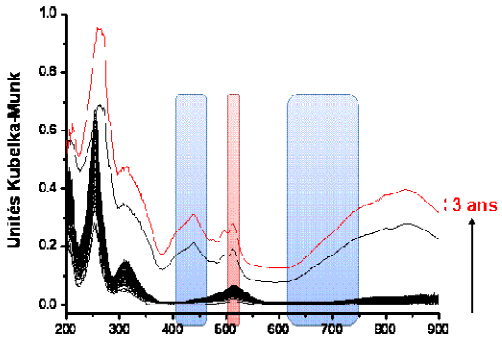
Ferrierite (FER)

$H_n[(AlO_2)_n(SiO_2)_{36-n}]\cdot yH_2O$





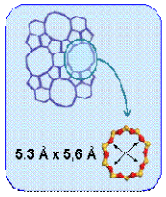
Modélisation :
Converge vers une adsorption

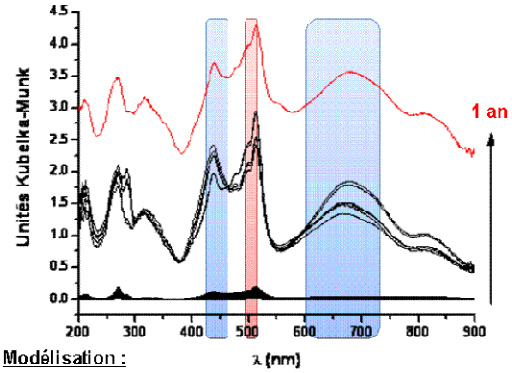


Modélisation :
Ne converge pas vers une adsorption

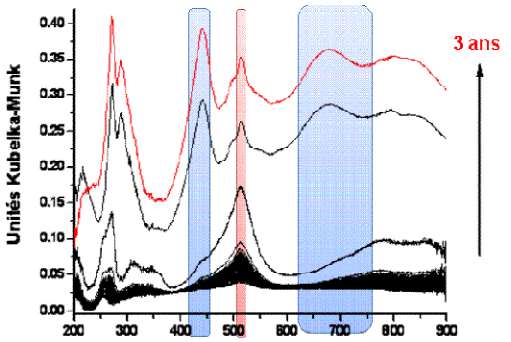
ZSM-5

$H_n[(AlO_2)_n(SiO_2)_{96-n}]\cdot yH_2O$





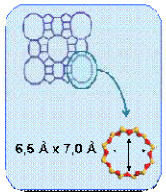
Modélisation :
Converge vers une adsorption

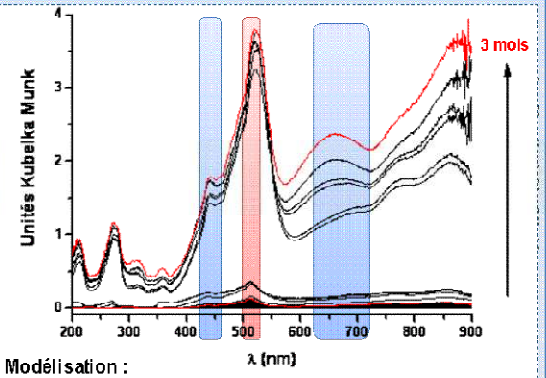


Modélisation :
Converge vers une adsorption

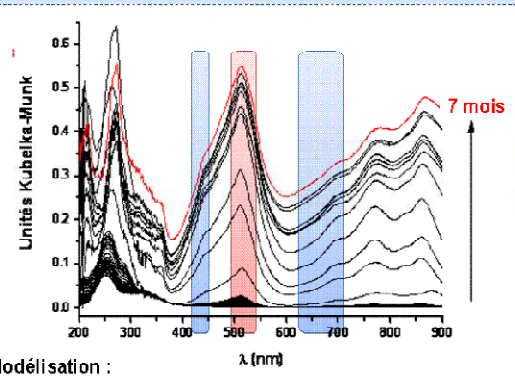
Mordénite (MOR)

$H_n[(AlO_2)_n(SiO_2)_{48-n}]\cdot yH_2O$





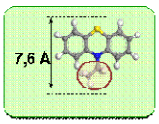
Modélisation :
Converge vers une adsorption



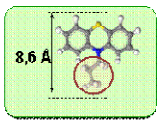
Modélisation :
Converge vers une adsorption

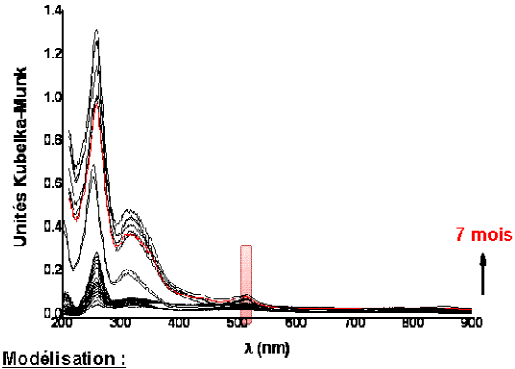
Longueur de la chaine alkyle

Ethylphénothiazine (E-PTZ)

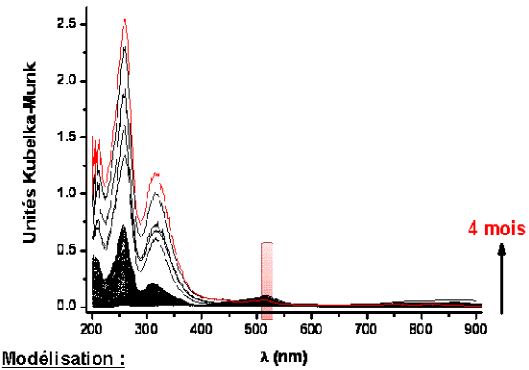


Propylphénothiazine (P-PTZ)

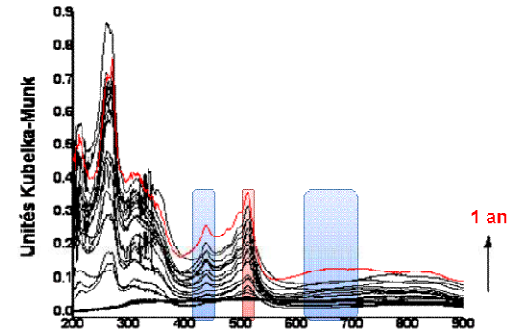




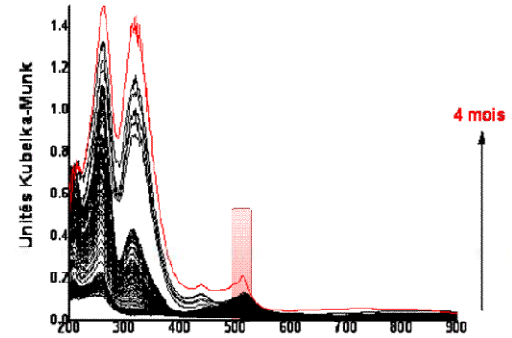
Modélisation :
Ne converge pas vers une adsorption



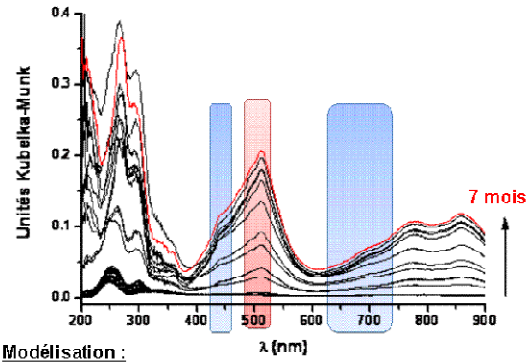
Modélisation :
Ne converge pas vers une adsorption



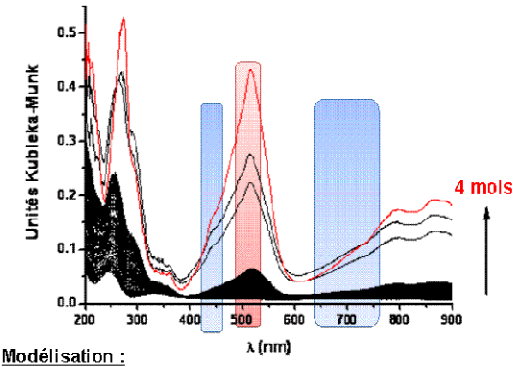
Modélisation :
Converge vers une adsorption



Modélisation :
Ne converge pas vers une adsorption



Modélisation :
Converge vers une adsorption



Modélisation :
Ne converge pas vers une adsorption

E. Adsorption de PTZ dans les zéolithes non acides $M_{6.6}$ZSM-5 (M = Li^+, Na^+, Rb^+ et Cs^+)

Dans le but de déterminer l'effet du cation extra-réseau sur le processus d'ionisation spontanée, une série d'expériences a été entreprise en utilisant des zéolithes de type ZSM-5 dans lesquelles les protons ont été substitués par des cations de la famille des alcalins suivant le processus décrit dans le premier chapitre. Des travaux ont donc été réalisés toujours avec le même protocole en utilisant cette fois les zéolithes suivantes : $Li_{6.6}$ZSM-5, $Na_{6.6}$SZSM-5, $Rb_{6.6}$ZSM-5 et $Cs_{6.6}$ZSM-5.

Les mélanges, à température ambiante, de PTZ avec les différentes zéolithes $M_{6.6}$ZSM-5 déshydratées entraînent tous des colorations vertes. Néanmoins, l'intensité de la coloration diminue très nettement du lithium au césium. L'ensemble des échantillons a été analysé par spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse. Les spectres d'absorption UV-visible de PTZ avec $Li_{6.6}$ZSM-5 (cation le plus petit) et avec $Cs_{6.6}$ZSM-5 (cation le plus gros) sont représentés respectivement sur les Figure 71 et Figure 72. Des évolutions similaires sont obtenues lors du mélange de PTZ avec $Na_{6.6}$ZSM-5 et avec $Rb_{6.6}$ZSM-5.

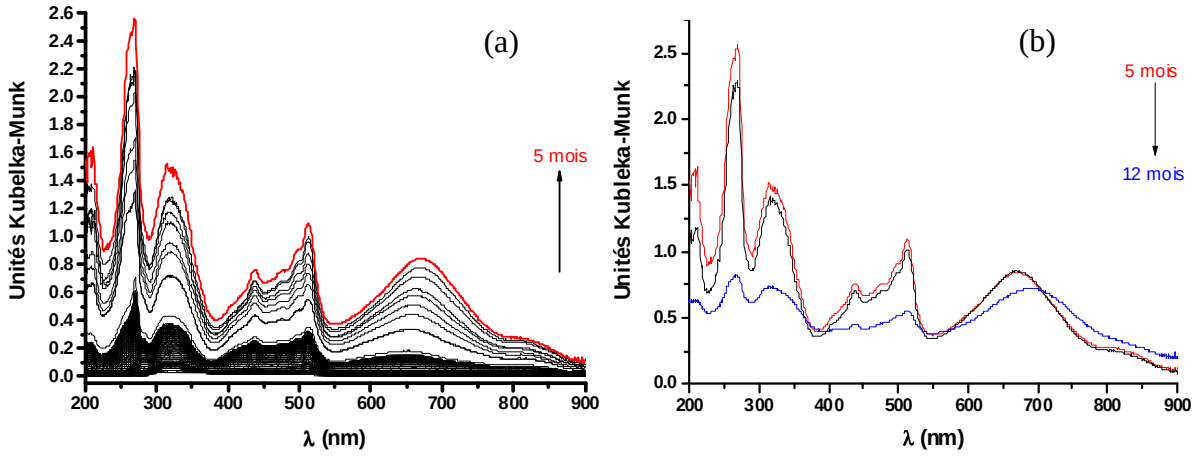


Figure 71 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après la mise en contact sous argon de PTZ avec la $Li_{6.6}$ZSM-5 déshydratée

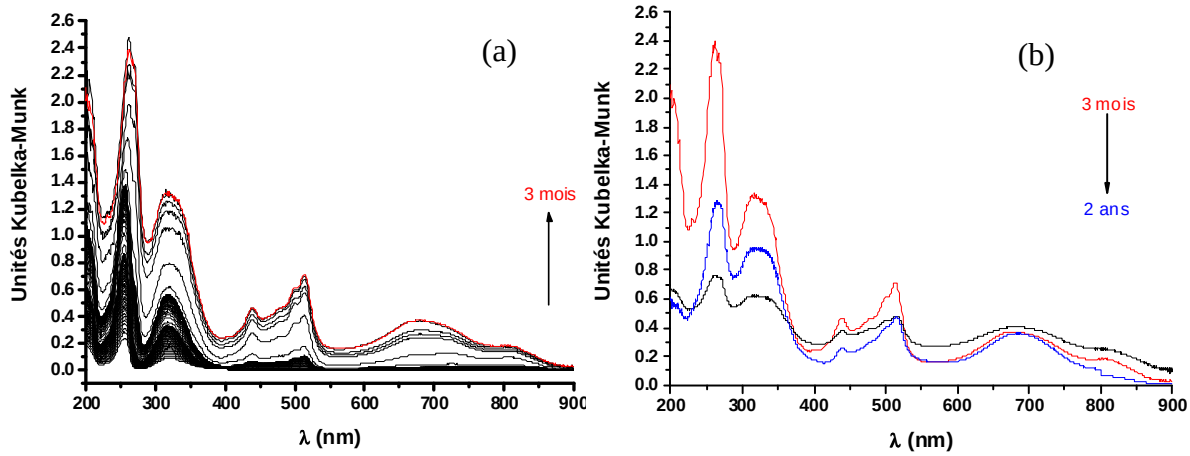


Figure 72 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après la mise en contact sous argon de PTZ avec la $Cs_{6.6}$ZSM-5 déshydratée

Quelle que soit la zéolithe utilisée, les spectres présentent des bandes caractéristiques du radical cation de PTZ avec un massif compris entre 400 et 550 nm. De plus, la présence d'une bande large aux alentours de 660 nm est caractéristique du dication. Les spectres (a) des Figure 71 et Figure 72 montrent une augmentation au cours du temps des bandes caractéristiques de ces deux espèces, ce qui traduit la formation de $PTZ^{\bullet+}$ et de PTZ^{2+} au sein du mélange. Le même mécanisme réactionnel que pour l'adsorption de PTZ dans H_nZSM-5 est alors proposé :

PTZ + $M_{6.6}$ZSM-5 → PTZ@$M_{6.6}$ZSM-5 (adsorption)

PTZ@$M_{6.6}$ZSM-5 → $PTZ^{\bullet+}$@$M_{6.6}$ZSM-$5^{\bullet-}$ (ionisation spontanée)

$PTZ^{\bullet+}$@$M_{6.6}$ZSM-$5^{\bullet-}$ → PTZ^{2+}@$M_{6.6}$ZSM-5^{2-} (formation du dication)

Les spectres (b) (Figure 71 et Figure 72) montrent une diminution du massif caractéristique du radical cation puis de la bande large du dication. Ces observations traduisent la recombinaison de charges au sein du système selon :

$PTZ^{\bullet+}$@$M_{6.6}$ZSM-$5^{\bullet-}$ → PTZ@$M_{6.6}$ZSM-5 (recombinaison)

PTZ^{2+}@$M_{6.6}$ZSM-5^{2-} → PTZ@$M_{6.6}$ZSM-5 (recombinaison)

Les mécanismes observés dans les différentes zéolithes sont identiques. En revanche, le taux d'ionisation maximum estimé à partir des intensités relatives des différentes bandes et les cinétiques de formation des différentes espèces dépendent clairement de la nature du cation. La Figure 73 reprend les spectres correspondant au taux d'ionisation maximal obtenu pour chaque cation.

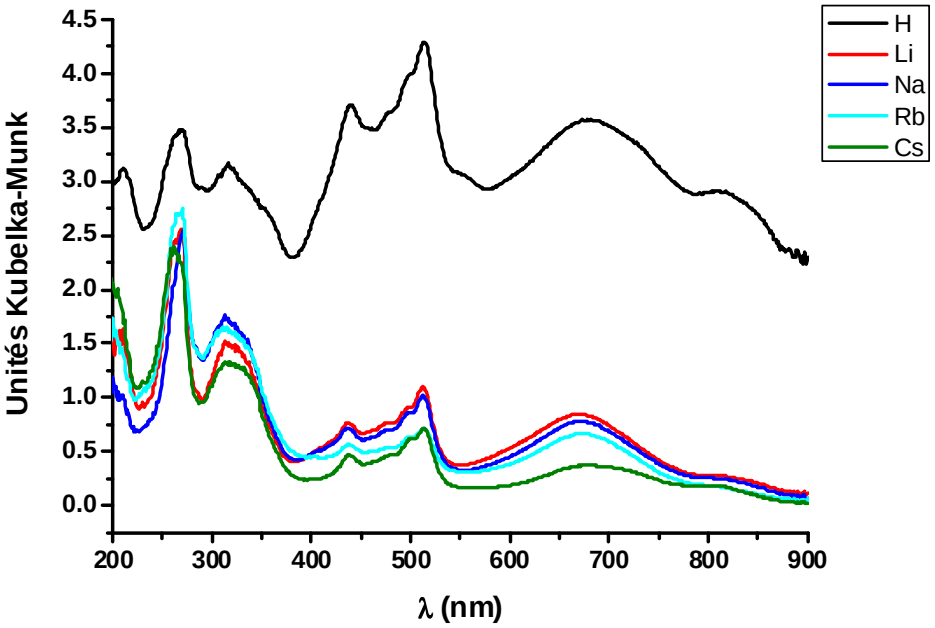


Figure 73: Spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse du mélange PTZ avec $M_{6.6}$ZSM-5 avec M = H^+, Li^+, Na^+, Rb^+ et Cs^+, lorsque le maximum d'ionisation est atteint

Il apparait clairement sur la Figure 73 que l'ionisation est plus importante pour le mélange de PTZ avec $H_{6.6}$ZSM-5 qu'avec les autres cations. Le traitement des données spectrales par MCR-ALS a permis l'extraction d'au moins deux espèces pures pour chaque mélange. Ces espèces pures sont le radical cation et le dication de PTZ adsorbés dans la zéolithe. Les Figure 74 et Figure 75 montrent l'évolution des profils de concentrations de ces deux espèces au cours du temps. Pour tous les cations étudiés, l'intensité des bandes du radical cation est toujours plus grande que celle des bandes du dication, le radical cation semble donc être l'espèce prépondérante.

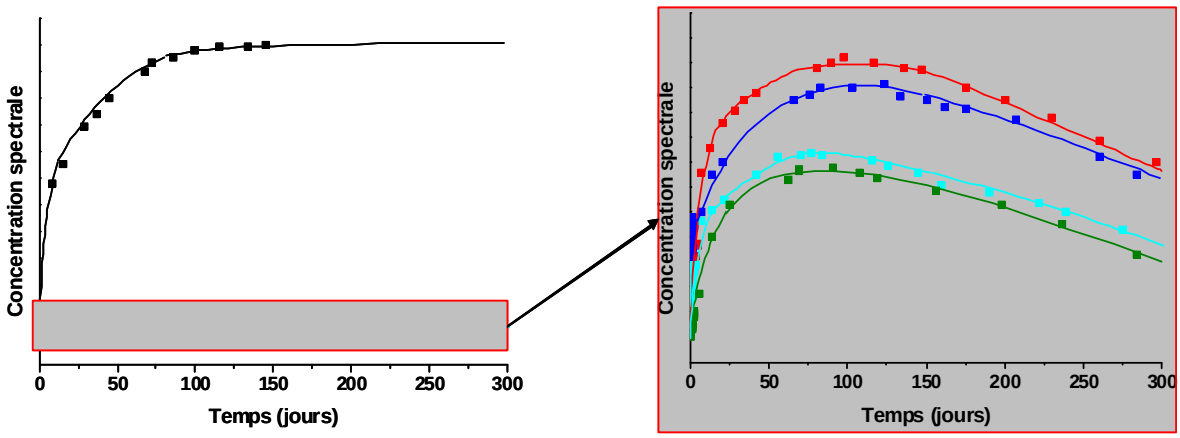


Figure 74 : Evolution cinétique du radical cation $PTZ^{\bullet+}$@$M_{6.6}$ZSM-$5^{\bullet-}$ avec M = H^+ (courbe noire), Li^+ (courbe rouge), Na^+ (courbe bleue), Rb^+ (courbe turquoise) et Cs^+ (courbe verte)

L'examen de la Figure 74 indique une quantité en radical cation très importante pour le proton. La teneur en radical est similaire pour les zéolithes échangées au lithium et au sodium, d'une part et pour celles échangées au césium et au rubidium, d'autre part. Le rendement de première ionisation de la PTZ permet de classer l'influence des zéolithes suivant la nature du cation : r (H^+) >> r (Li^+) ≈ r (Na^+) > r (Rb^+) ≈ r (Cs^+).

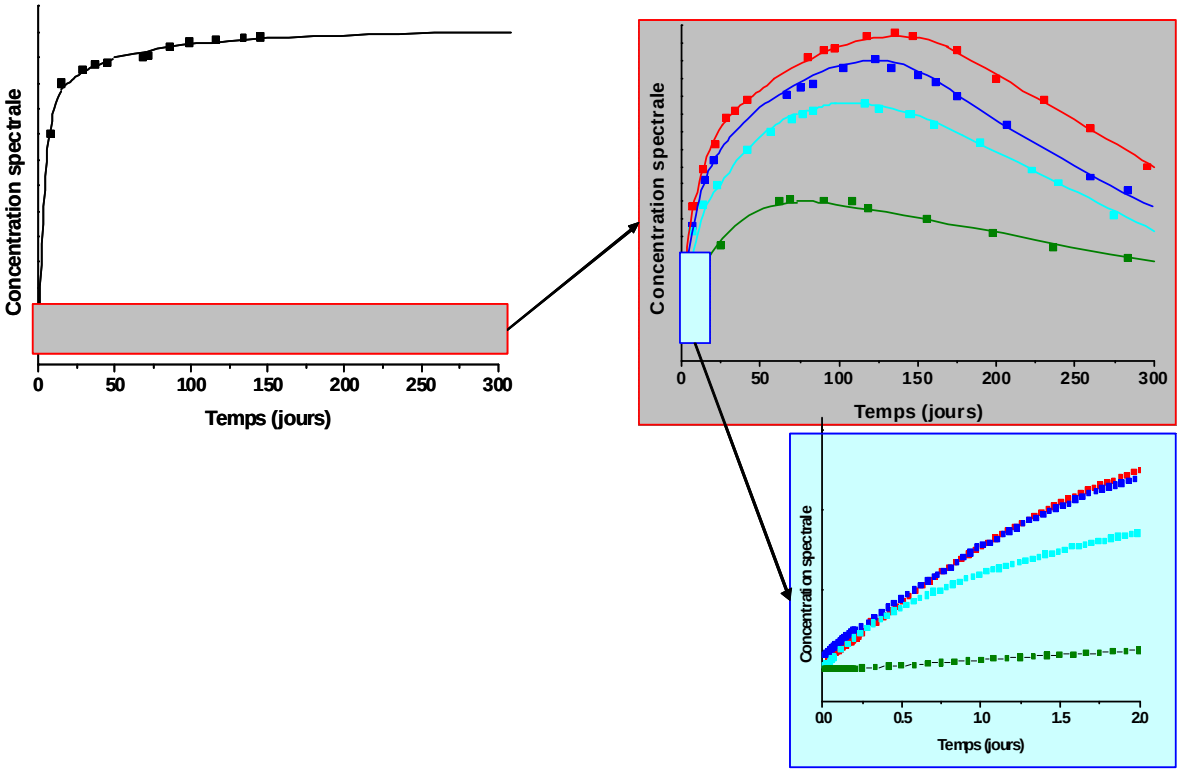


Figure 75 : Evolution cinétique du dication $PTZ^{2+}@M_{6.6}ZSM\text{-}5^{2-}$ avec M = H^+ (courbe noire), Li^+ (courbe rouge), Na^+ (courbe bleue), Rb^+ (courbe turquoise) et Cs^+ (courbe verte)

Les cinétiques de la Figure 75 permettent d'établir les vitesses de deuxième ionisation de PTZ. Elles indiquent très clairement que la formation du dication est très nettement favorisée pour le proton puis pour le lithium et le sodium, un peu plus faible pour le rubidium, et beaucoup plus faible pour le césium.

Taux d'ionisation

Le radical cation et le dication de la phénothiazine représentent respectivement les espèces issues de la première et la deuxième oxydation de la molécule. En ajoutant les concentrations de ces deux espèces, la concentration totale obtenue est alors représentative de la quantité de phénothiazine ionisée. Le Tableau 7 regroupe les pourcentages d'ionisation

maximaux obtenus pour chaque cation compensateur de charge, ce pourcentage est ici estimé par l'intensité des bandes de la Figure 73 par rapport au rendement d'ionisation totale (100%) de PTZ dans la zéolithe acide $H_{6.6}$ZSM-5 (Figure 47). Cette estimation est ici possible car le taux de chargement des zéolithes est le même pour toutes les expériences réalisées soit une molécule par unité cellulaire.

L'ionisation partielle de PTZ dans les zéolithes $M_{6.6}$ZSM-5 est confirmée par les spectres Raman. En effet, ces derniers indiquent la présence du radical cation et du dication au sein du système mais la présence de PTZ sous sa forme neutre est également identifiée avec notamment la présence d'une bande très intense à 1033 cm^{-1} même plusieurs mois après le mélange.

Alcalins	Rayon ionique (pm)	% ionisation
Li^+	76	24
Na^+	102	22
Rb^+	161	17
Cs^+	174	13

Tableau 7 : Rendement d'ionisation des espèces ionisées de PTZ adsorbées dans les zéolithes $M_{6.6}$ZSM-5 ($M = Li^+, Na^+, Rb^+$ et Cs^+)

L'analyse du Tableau 7 indique clairement qu'il existe une corrélation entre la taille du cation compensateur de charge de la zéolithe et le pourcentage d'ionisation : plus le rayon ionique du cation est petit, plus l'ionisation est importante. La présence de ces cations au sein du réseau poreux induit une grande énergie de polarisation (P_+) ce qui permet d'abaisser le potentiel d'ionisation de la molécule selon

$$PI = PI_0 - V_0 - P_+ \text{ (cf II.A.2)}$$

Le court rayon ionique de petits cations tels que Li^+ ou Na^+ induit un plus grand champ électrostatique local que les cations plus gros ce qui explique l'ionisation plus importante avec les petits cations.

Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus avec l'anthracène lors de sa mise en contact avec $Li_{6.6}$ZSM-5. En effet, les mesures réalisées par RPE et spectroscopie d'absorption UV-visible ont également mis en évidence un processus d'ionisation spontanée avec formation du radical cation. Le taux d'ionisation mesuré par double intégration du signal

RPE a été estimé à 20% [33]. Ce résultat comme ceux obtenus pour PTZ démontrent que l'ionisation spontanée n'est pas une propriété intrinsèque des fonctions acides du matériau et dépend à la fois du potentiel d'ionisation de la molécule et de l'énergie de polarisation du matériau hôte au niveau des sites d'adsorption. Ainsi dans le cas de l'anthracène (PI = 7.5eV) [33], seul Li^+ est capable d'induire suffisamment d'énergie de polarisation pour engendrer l'ionisation spontanée pendant l'adsorption. Pour des molécules dont le potentiel d'ionisation est plus élevé, comme le naphtalène, le biphényle ou le para-terphényle, l'ionisation spontanée n'a jamais été observée avec des zéolithes échangées avec des alcalins, même avec les cations Li^+, petits et fortement polarisants. L'ionisation de ces molécules au sein du réseau poreux des zéolithes n'a été obtenue que par excitation photonique [34-36]. Cependant, notons que l'évolution des espèces transitoires formées par photolyse est analogue à ce qui est observé après le processus d'ionisation spontanée. Quelle que soit la molécule, les résultats expérimentaux convergent pour montrer que la durée de vie du radical cation formé diminue lorsque la taille du cation compensateur de charge M^+ augmente. En effet, la plus courte distance entre le cation M^+, les atomes d'oxygène du réseau et le radical cation (ou dication) associée avec le plus grand champ électrostatique à proximité des petits cations peut expliquer la stabilité inattendue des états de charges séparées.

Recombinaison des états de charges séparées

Quel que soit le cation compensateur de charge de la zéolithe, la formation du radical cation puis du dication est observée après l'ionisation spontanée de PTZ. Bien que ces états de charges séparées soient stabilisés pendant plusieurs mois, les courbes des Figure 74 et Figure 75 montrent la présence d'un maximum d'ionisation puis une diminution de la concentration en radical cation et en dication. Ce phénomène traduit la recombinaison des états de charges séparées par l'intermédiaire d'un transfert électronique. La recombinaison est plus rapide pour les zéolithes possédant des gros cations. Ainsi l'état de charges séparées est plus stable dans $Li_{6.6}$ZSM-5 que dans $Na_{6.6}$ZSM-5 puis dans $Rb_{6.6}$ZSM-5 et enfin dans $Cs_{6.6}$ZSM-5 (Tableau 8).

Alcalins	Rayon ionique (pm)	Maximum de 1ère ionisation	Maximum de 2ème ionisation
Li^+	76	120 jours	135 jours
Na^+	102	100 jours	132 jours
Rb^+	161	100 jours	100 jours
Cs^+	174	100 jours	90 jours

Tableau 8 : Durée d'obtention des maximums d'ionisation de PTZ après mise en contact avec les zéolithes M_nZSM-5 avec M = Li^+, Na^+, Rb^+ et Cs^+

Cette recombinaison de charge peut s'expliquer par la théorie de Marcus où la constante de la vitesse de recombinaison s'exprime suivant :

$$k = \nu_0.K.\exp\left[-(\Delta G^0 + \lambda)^2/(4.\lambda.k_B.T)\right]$$

Comme nous l'avons vu précédemment, les seuls paramètres influençant cette vitesse sont ΔG^0 et λ. Rappelons que le terme ΔG^0 représente la différence entre l'énergie des niveaux de Fermi (E_{Fermi}) et le potentiel d'oxydoréduction de la molécule adsorbée (E_0). Dans le cas de notre étude, E_0 est évidemment constant mais en revanche, E_{Fermi} varie suivant le cation utilisé. Les autres termes de la constante de vitesse de recombinaison sont considérés comme constants. Des études sur les électrures[1] inorganiques dans la zéolithe ITQ-4 en présence de différents alcalins permettent d'accéder par analogie à une estimation relative des niveaux de Fermi des différentes zéolithes utilisées [27, 28, 37, 38]. Ainsi, il est possible par extrapolation des niveaux de Fermi de comparer les valeurs absolues de ΔG^0 correspondant aux différents cations. Pour un taux d'aluminium constant, il en ressort l'ordre suivant :

$$|\Delta G^0\ (Li^+)| < |\Delta G^0\ (Na^+)| < |\Delta G^0\ (Rb^+)| < |\Delta G^0\ (Cs^+)|$$

La vitesse de recombinaison entre les espèces ionisées et les électrons est donc plus importante dans le cas du césium que dans le cas du sodium, plus le rayon ionique du cation est petit, plus la vitesse de recombinaison est lente. En extrapolant ces résultats à notre étude, nous obtenons pour un taux d'aluminium identique :

$$v\ (Li^+) < v\ (Na^+) < v\ (Rb^+) < v\ (Cs^+)$$

Ainsi, la théorie de transfert d'électron non adiabatique de Marcus confirme la stabilisation des états de charges séparées dans les zéolithes possédant des cations compensateurs de charges de petite taille.

[1] Electrures : composés ioniques dans lesquels les cations sont complexés par des cryptands ou des éthers couronnes et les anions des électrons piégés

F. Génération de clusters d'argent

L'ensemble des résultats précédents nous a permis d'établir les différents paramètres influençant les processus d'ionisation spontanée et de mettre en évidence les différentes espèces formées lors de ces réactions. L'un des principaux enjeux de cette thèse étant la formation d'agrégats d'argent au sein du réseau zéolithique, voyons maintenant si l'insertion de PTZ dans des zéolithes échangées à l'argent permet d'une part d'engendrer l'ionisation spontanée de cette molécule et d'autre part de conduire à la formation de clusters d'argent. Pour cela, des expériences ont été mises en œuvre avec les trois zéolithes étudiées précédemment : la mordénite ($Ag_{4.4}$MOR), la ZSM-5 ($Ag_{6.6}$ZSM-5) et la ferriérite ($Ag_{3.3}$FER). De plus, l'adsorption de PTZ dans une zéolithe Beta échangée à l'argent présentant des canaux légèrement plus grand que la mordénite sera également évaluée.

1) Génération de clusters d'argent dans la ferriérite

La Figure 76 montre l'évolution des spectres d'absorption UV-visible obtenus après la mise en contact de PTZ solide et de la ferriérite déshydratée contenant soit des protons (Figure 76 a) soit échangée à l'argent (Figure 76 b). Pour les deux zéolithes, l'observation de cette évolution spectrale indique très clairement la formation du radical cation et du dication comme en témoignent respectivement les bandes fines entre 450 et 550 nm et la contribution large à 660 nm. En revanche, dans le cas de la zéolithe échangée à l'argent, une nouvelle bande large centrée à 468 nm est observée, masquant ainsi les contributions du radical cation. L'intensité relative des bandes indique également que le dication est majoritaire par rapport au radical cation.

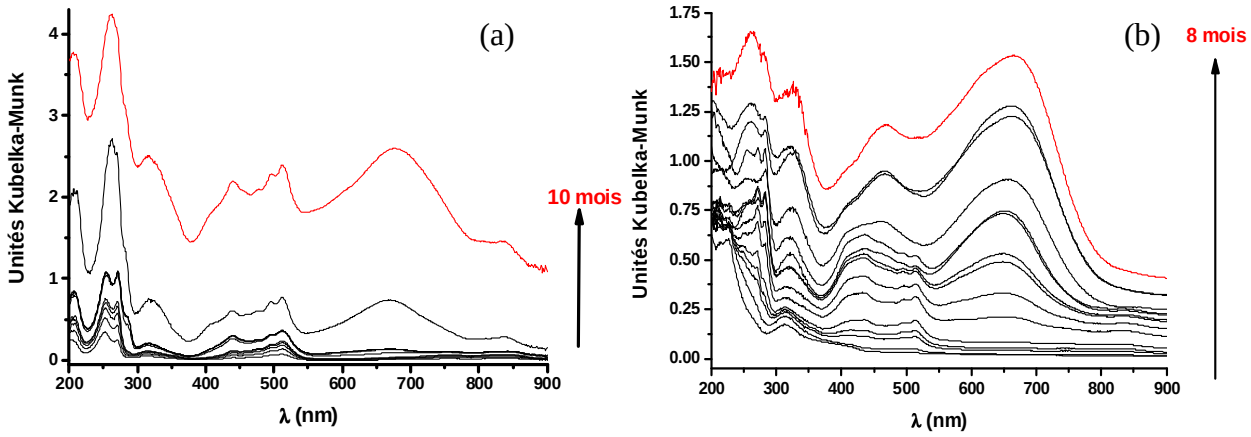


Figure 76 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après la mise en contact sous argon de PTZ avec (a) H-FER et (b) Ag-FER déshydratée

Les atomes d'argent étant plus volumineux que les protons, l'espace disponible dans les canaux de la H-FER est plus important que celui dans les canaux de la Ag-FER. La prépondérance du dication sur le radical cation déjà discuté dans le paragraphe I.C de ce chapitre confirme l'importance du confinement sur la deuxième oxydation de PTZ. La bande large observée entre 400 et 500 nm avec Ag-FER est attribuée à une bande de plasmon d'argent, en accord avec la littérature [39-44]. Il est cependant extrêmement difficile d'identifier parfaitement cette bande. En effet, la zone spectrale comprise entre 400 et 500 nm est susceptible de contenir des contributions du radical cation, du dication et du plasmon d'argent. L'analyse chimiométrique de ces données n'a malheureusement pas permis d'isoler les spectres des espèces pures.

2) Etude comparative avec la ZSM-5 et la mordénite

Les mêmes expériences comparatives entre une zéolithe contenant des protons comme cations compensateurs de charges et la même zéolithe échangée à l'argent ont été réalisées avec la ZSM-5 (Figure 77) et la mordénite (Figure 78).

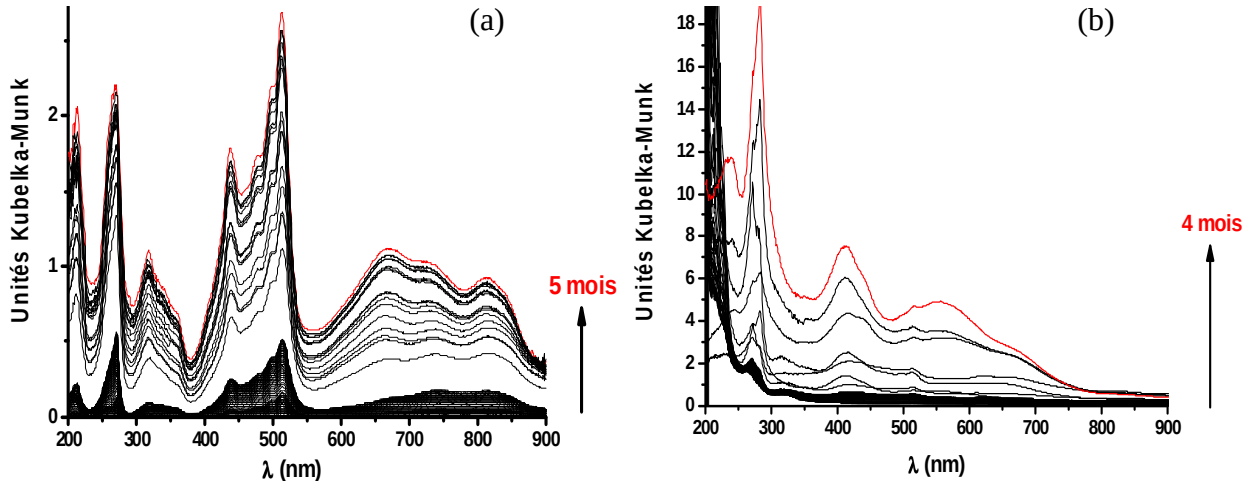


Figure 77 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après la mise en contact sous argon de PTZ avec (a) H-ZSM-5 et (b) Ag-ZSM-5 déshydratée

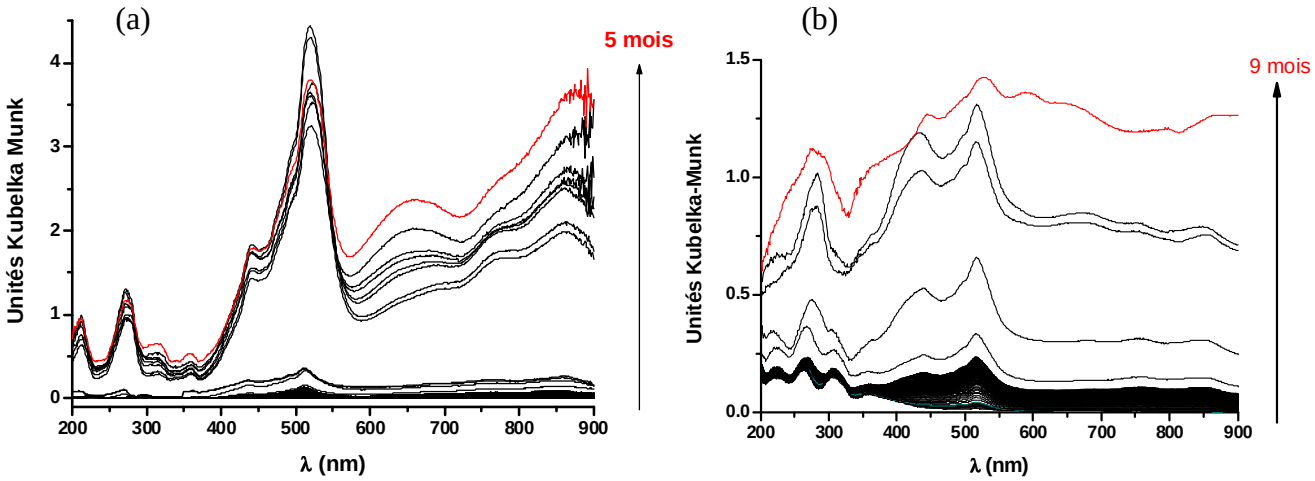


Figure 78 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après la mise en contact sous argon de PTZ avec (a) H-MOR et (b) Ag-MOR déshydratée

Les évolutions spectrales des mélanges réalisés entre PTZ solide et M-ZSM-5 (avec M = H^+ ou Ag^+) d'une part et M-Mordénite (avec M = H^+ ou Ag^+) d'autre part, indiquent également la formation du radical cation et du dication. Pour les deux zéolithes, le radical cation reste l'espèce majoritaire du mélange. De plus, dans le cas de la mordénite, le dication est particulièrement faible à cause du faible effet de confinement (cf. I.C)

Pour les zéolithes échangées à l'argent, une bande large et intense est observée autour de 420 nm pour Ag-ZSM-5 et de 440 nm pour Ag-MOR. Cette bande, absente avec H-ZSM-5 et H-MOR est reliée à la présence de l'argent dans le réseau de la zéolithe. De plus, la structure fine des bandes électroniques du radical cation n'est plus visible, masquée par la présence d'une bande plus large. Comme dans le cas de la ferriérite, l'analyse chimiométrique ne permet pas d'isoler les spectres purs et il est délicat d'attribuer les bandes à une espèce plutôt qu'à une autre du fait des contributions multiples au sein d'une même zone spectrale.

En revanche, dans le cas de la ZSM-5, l'analyse de ces deux échantillons par résonance paramagnétique électronique nous permet d'accéder à certaines informations complémentaires. La Figure 79 représente les spectres RPE obtenus en onde continue à 20 K pour ces deux zéolithes une semaine après leur mélange avec PTZ solide.

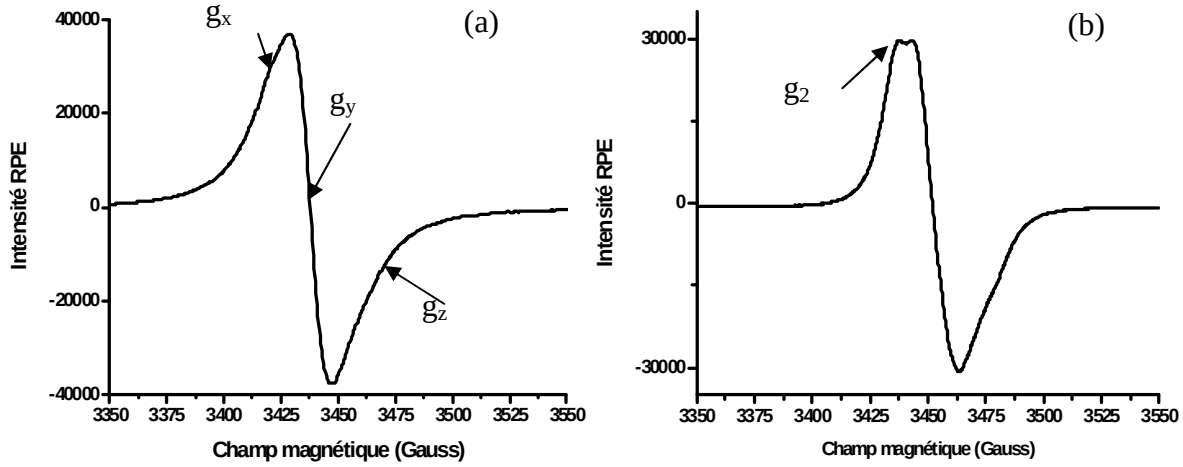


Figure 79 : Spectres RPE en onde continue enregistrés à 20 K une semaine après le mélange de PTZ solide et de (a) H-ZSM-5 et (b) Ag-ZSM-5

L'examen de ces deux signaux met en évidence un comportement différent pour les deux zéolithes. En effet, dans le cas de H-ZSM-5, le signal obtenu pour une valeur de g = 2.0053 est caractéristique du radical cation et de l'électron éjecté. Dans le cas de Ag-ZSM-5, ce signal est superposé à une autre contribution centrée à g_2. L'argent étant la seule espèce paramagnétique supplémentaire par rapport au mélange avec H-ZSM-5, ce signal est attribué aux clusters d'argent. Cependant, comme le signal du radical cation est confondu avec celui de l'argent, il est délicat d'identifier le facteur g de l'argent et ainsi d'attribuer le type de clusters associé à ce signal. De plus, des études des clusters d'argent dans des zéolithes de type faujasite (A, X et Y) ont pu montrer que suivant l'environnement et plus particulièrement le type de zéolithe utilisé, la valeur du facteur g oscille entre 1.989 et 2.034 [45, 46].

Ce signal obtenu nous permet donc de confirmer la présence de clusters d'argent dans le mélange mais ne permet pas d'identifier de manière certaine le type de clusters obtenus.

Des études en RPE pulsées en utilisant la séquence de pulses HYSCORE ont également été réalisées sur ces deux échantillons, les résultats sont présentés sur la Figure 80.

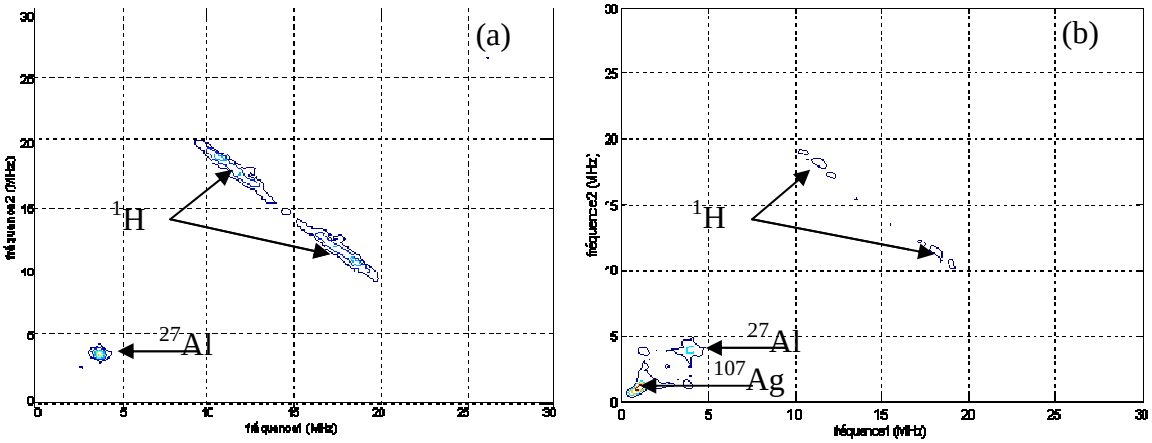


Figure 80 : Spectres 2D-HYSCORE enregistrés à 4K à g = 2.0053 une semaine après le mélange entre PTZ et (a) H-ZSM-5 et (b) Ag-ZSM-5

Pour le mélange entre PTZ solide et H-ZSM-5, un massif de coordonnées (9-20, 20-9 MHz) et centré à 14.5 MHz est représentatif du couplage avec le proton (Figure 80 a). L'éclatement de part et d'autre de la diagonale est caractéristique d'un couplage important. Notons cependant que nous ne pouvons discerner à ce niveau le couplage avec le proton compensateur de charge de la zéolithe de celui de la molécule. La présence d'un massif à 3.9 MHz indique le couplage avec les aluminiums du réseau zéolithique.

Comparativement, le spectre 2D-HYSCORE correspondant à Ag-ZSM-5 et présenté Figure 80 b indique des changements dans les différents couplages mis en jeu. Le couplage avec le proton est ici nettement plus faible alors que le couplage avec l'aluminium est identique à celui observée pour H-ZSM-5. De plus, un nouveau massif caractéristique de l'argent est observé à 0.9 MHz. Les analyses élémentaires de la zéolithe Ag-ZSM-5 ont montré que l'hydrogène était présent dans la zéolithe à hauteur de 0.83 %. La faible teneur de cet élément au sein de la structure zéolithique ne permet donc pas a priori d'observer un couplage même faible. La présence du signal du proton enregistré dans le cas du mélange entre PTZ solide et Ag-ZSM-5 indique que les atomes d'hydrogène de la molécule de phénothiazine contribuent à ce couplage.

3) Génération de clusters d'argent dans la BETA

Une quatrième zéolithe a également été étudiée, il s'agit de la BETA (BEA). L'intérêt d'utiliser cette zéolithe, non présente au début de l'étude et peu différente de la mordénite au niveau de l'ouverture des canaux, sera explicité dans le cinquième chapitre de cette thèse consacré à la synthèse par voie photolytique de clusters d'argent dans cette même zéolithe.

Les spectres d'absorption UV-visibles par réflexion diffuse du mélange entre PTZ solide et Ag-BEA sont reportés sur la Figure 81. Comme pour les autres zéolithes, l'évolution spectrale montre clairement la formation du radical cation. Le dication quant à lui n'est pas observé même après trois mois, ce qui est logique, au vu du faible confinement de PTZ dans BEA (plus faible que celui de la mordénite). La présence de la bande large autour de 350 nm correspond très probablement au plasmon d'argent.

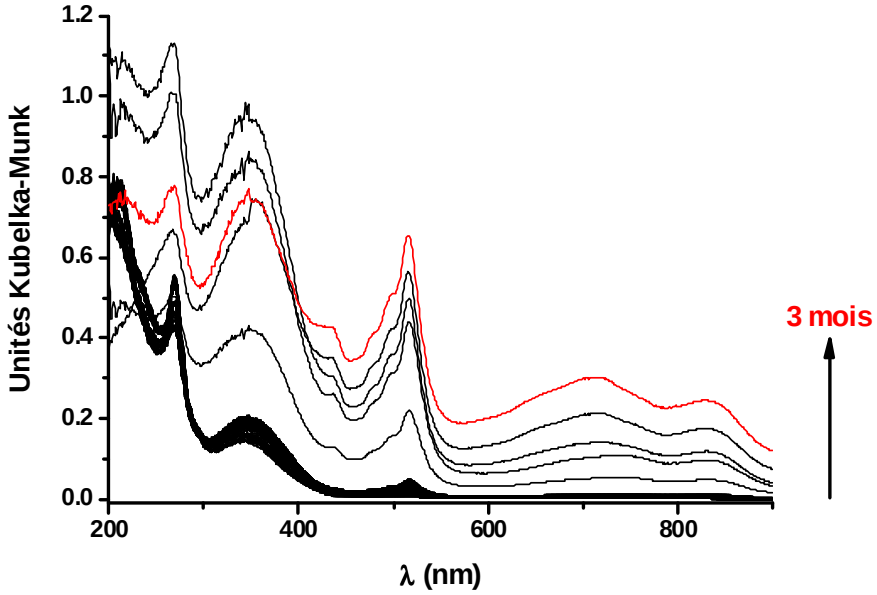


Figure 81 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après la mise en contact sous argon de PTZ avec la Ag-BEA déshydratée

G. Conclusion

Quelle que soit la zéolithe utilisée l'ensemble des études réalisées avec la phénothiazine montre qu'un phénomène d'ionisation spontanée a lieu engendrant ainsi la formation du radical cation $PTZ^{\bullet+}$ et du dication PTZ^{2+} selon le mécanisme suivant :

PTZ + $M_n$zéolithe → PTZ@$M_n$zéolithe (adsorption)

PTZ@$M_n$zéolithe → $PTZ^{\bullet+}$@$M_n$zéolithe $^{\bullet-}$ (ionisation spontanée)

$PTZ^{\bullet+}$@$M_n$zéolithe $^{\bullet-}$ → PTZ^{2+}@$M_n$zéolithe $^{2-}$ (formation du dication)

Même s'il est difficile de quantifier la proportion de radical cation formé pour chaque expérience, il est néanmoins évident d'après l'intensité des bandes caractéristiques du radical cation en absorption UV-visible que cette quantité varie d'un échantillon à l'autre.

Le processus d'ionisation spontanée est lié au potentiel d'ionisation particulièrement faible de la phénothiazine. En effet, plus ce dernier est bas, plus il est facile de l'abaisser et d'obtenir ainsi un radical cation spontanément. Cependant au cours de ce chapitre, nous avons montré que certains paramètres favorisent l'ionisation spontanée de la molécule.

Tout d'abord, l'étude sur l'influence du taux d'aluminium de la zéolithe nous a permis de démontrer que plus la teneur en aluminium est importante, plus l'ionisation spontanée est facilitée. Ce paramètre est lié à la quantité de sites acides de la zéolithe. Rappelons que les sites acides sont des sites d'adsorption préférentiels de la molécule au sein du réseau poreux, ils permettent d'induire un champ polarisant intense grâce à la présence des protons et favorisent ainsi la création du radical cation. Ainsi, plus la teneur en aluminium est grande, plus les sites acides sont nombreux et permettent le processus d'ionisation spontanée. Nous avons en outre démontré que même si les sites acides sont fortement impliqués dans le processus d'ionisation, le faible potentiel d'ionisation de la PTZ lui permet de s'ioniser dans des environnements moins polarisants

Le deuxième paramètre étudié est l'influence de l'effet de confinement. Nous avons vu que l'adsorption de PTZ dans trois zéolithes (mordénite, ZSM-5 et ferriérite) se différenciant par la taille de leurs pores engendrait des mécanismes réactionnels identiques : ionisation spontanée avec création du radical cation puis formation du dication. Cependant les cinétiques réactionnelles observées varient. L'ionisation spontanée est plus conséquente dans la mordénite que dans la ZSM-5 et enfin que dans la ferriérite. La diffusion des molécules est en effet plus aisée lorsque l'ouverture des canaux est grande (mordénite) et elles peuvent ainsi atteindre plus rapidement les sites acides d'adsorption préférentielle. Dans la zéolithe qui présente les canaux les plus étroits (ferriérite), la diffusion est plus lente ce qui engendre une ionisation spontanée moins rapide. En revanche, la formation du dication est favorisée avec la ferriérite. En effet, plus la molécule est confinée, plus la deuxième oxydation de la molécule est importante. De plus, aucune recombinaison de charges n'est observée avec la ferriérite, les états de charges séparées sont également plus stables quand le confinement est grand. Cela s'explique par une mobilité restreinte des molécules dans les canaux de la ferriérite, la probabilité de rencontre entre la molécule ionisée et un électron est ainsi plus faible, la durée de vie du radical cation et du dication est donc plus grande.

L'effet de la chaine alkyle sur l'ionisation a également été étudié en analysant les réactions obtenues suite au mélange de la M-PTZ, de l'E-PTZ et de la P-PTZ avec la mordénite, la ZSM-5 et la ferriérite. Les résultats expérimentaux montrent qu'un processus d'ionisation spontanée systématique a lieu quelle que soit la molécule ou la zéolithe utilisée. En revanche, la formation du dication n'est pas observée pour tous les mélanges. Même si la déformation de la chaine alkyle et de la structure hôte peuvent dans certains cas autoriser l'adsorption dans le volume microporeux, les molécules présentant un fort encombrement stérique comme la P-PTZ restent adsorbées sur la surface externe ou piégées à l'entrée des

pores. L'ionisation observée est donc liée à un phénomène de surface. Comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, les molécules de PTZ et ses dérivés possèdent un potentiel d'ionisation particulièrement bas et l'environnement polarisant présent dans les canaux zéolithiques n'est pas indispensable pour ioniser ces molécules. Une ionisation spontanée de surface a ainsi lieu créant le radical cation en faible quantité. Au contraire, la formation du dication nécessite un confinement important, elle n'est donc observée que lorsque la molécule est adsorbée dans le réseau zéolithique.

L'influence du cation compensateur de charge joue également un rôle crucial lors de l'ionisation spontanée. Plus le cation est petit, plus il induit un champ polarisant important favorisant ainsi la création des radicaux cations et des dications. De plus, l'état de charges séparées est favorisé, ce résultat s'explique par la théorie de Marcus dans laquelle la constante de vitesse de recombinaison dépend de l'énergie de Fermi du cation selon

$$k = \nu_0.K.\ \exp\left[-(E_{Fermi}-E_0) + \lambda)^2/(4.\lambda.k_B.T)\right]$$

Plus le cation est petit, plus son énergie de Fermi est petite entrainant une constante de vitesse plus grande, la recombinaison de charges observée est donc plus lente.

Enfin concernant l'étude de la formation des clusters d'argent suite à l'adsorption de PTZ dans des zéolithes échangées à l'argent (Ag-FER, Ag-ZSM-5, Ag-MOR et Ag-BEA), la spectroscopie d'absorption UV-visible et la résonance paramagnétique électronique ne nous permettent d'obtenir que peu d'informations. Cela est essentiellement dû aux multiples contributions spectrales et chevauchement des bandes d'absorption dans la zone susceptible de contenir la bande de plasmon (entre 300 et 500 nm). Afin de s'affranchir de cet inconvénient, nous décidons d'étudier la formation de clusters d'argent avec une autre molécule possédant des propriétés similaires à la phénothiazine mais dont les caractéristiques spectrales, connues, ne risquent pas d'interférer avec celle de la bande de plasmon. Il s'agit de la tétraméthyl-phénylène diamine (TMPD). Cette amine de forme tige a également un potentiel d'ionisation très bas (6.6 eV) mais présente des bandes de radical cation entre 500 et 700 nm.

Bibliographie

(1) VanAllan, J. A.; Reynolds, G. A.; Adel, R. E. *The Journal of Organic Chemistry* **1962**, *27*, 1659-1664.

(2) Brede, O.; Maroz, A.; Hermann, R.; Naumov, S. *Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109*, 8081-8087.

(3) Chapman, D. M.; Buchanan Iii, A. C.; Smith, G. P.; Mamantov, G. *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 654–663.

(4) Jian, H.; Xiang, J.; Sun, K.; Sun, J.; Chen, C.; Zhou, B.; Liu, Y.; Xu, G. *Journal of colloid and interface science* **2000**, *229*, 212-216.

(5) Shine, H. J.; Mach, E. E. *The Journal of Organic Chemistry* **1965**, *30*, 2130-2139.

(6) Wagner, E.; Filipek, S.; Kalinowski, M. K. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly* **1988**, *119*, 929-932.

(7) Hester, R. E.; Williams, K. P. J. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2 **1981**, 9, 852-859.

(8) Pan, D.; Phillips, D. L. *The Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103*, 4737-4743.

(9) Wu, L. M.; Lü, J. M.; Wen, X. L.; Jia, X. Q.; Liu, Y. C.; Liu, Z. L. *Journal of Physical Organic Chemistry* **199**, *10*, 152-158.

(10) McDowell, J. J. H. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry **1976**, 32, 5-10.

(11) Windig, W.; Antalek, B.; Lippert, J. L.; Batonneau, Y.; Bremard, C. *Analytical Chemistry* **2002**, *74*, 1371-1379.

(12) Uchida, T.; Seki, H.; Ito, M.; Nakano, C. K.; Hoshizaki, T.; Kozawa, K. *Chemistry Letters* **1986**, *15*, 999-1002.

(13) Sarata, G.; Noda, Y.; Sakai, M.; Takahashi, H. *Journal of Molecular Structure* **1997**, *413*, 49-59.

(14) Sarata, G.; Sakai, M.; Takahashi, H. *Journal of Raman Spectroscopy* **2000**, *31*, 785-790.

(15) Caldararu, H.; Caragheorgheopol, A.; Russu, R. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1993**, *72*, 37-41.

(16) Krishna, R. M.; Prakash, A. M.; Kurshev, V.; Kevan, L. *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1*, 4119-4124.

(17) Turro, N. J.; Khudyakov, I. V.; van Willigen, H. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 12273-12280.

(18) Vezin, H.; Moissette, A.; Hureau, M.; Brémard, C. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 2474-2477.

(19) Hureau, M.; Moissette, A.; Marquis, S.; Brémard, C.; Vezin, H. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 6299-6307.

(20) Marquis, S.; Moissette, A.; Brémard, C.; Vezin, H. *Journal of Molecular Structure* **2003**, *651-653*, 305-314.

(21) Brunel, D.; Nagy, J. B.; Daelen, G.; Derouane, E. G.; Geneste, P.; Vanderveken, D. J. *Applied Catalysis A: General* **1993**, *99*, 9-20.

(22) Chen, F. R.; Fripiat, J. J. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 5796-5797.

(23) Ramamurthy, V.; Caspar, J. V.; Corbin, D. R. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 594-600.

(24) Domokos, L.; Lefferts, L.; Seshan, K.; Lercher, J. A. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, *162*, 147-157.

(25) Bhan, A.; Allian, A. D.; Sunley, G. J.; Law, D. J.; Iglesia, E. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 4919-4924.

(26) Marcus, R. A.; Sutin, N. *Biochimica et biophysica acta* **1985**, *811*, 265-322.

(27) Ichimura, A. S.; Dye, J. L.; Camblor, M. A.; Villaescusa, L. A. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 1170-1171.

(28) Li, H.; Mahanti, S. D. *Physical Review Letters* **2004**, *93*, 216406.

(29) Moissette, A.; Marquis, S.; Gener, I.; Brémard, C. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, *4*, 5690-5696.

(30) Dimitrova, R.; Gündüz, G.; Spassova, M. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *243*, 17-23.

(31) Groen, J. C.; Peffer, L. A. A.; Moulijn, J. A.; Pérez-Ramírez, J. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *69*, 29-34.

(32) Ivanova, II; Kuznetsov, A. S.; Yuschenko, V. V.; Knyazeva, E. E. *Pure and Applied Chemistry* **2004**, *76*, 1647-1658.

(33) Marquis, S.; Moissette, A.; Vezin, H.; Bremard, C. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 3723-3726.

(34) Gener, I.; Moissette, A.; Brémard, C. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, *6*, 3732-3738.

(35) Moissette, A.; Belhadj, F.; Brémard, C.; Vezin, H. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 11022-11032.

(36) Moissette, A.; Marquis, S.; Cornu, D.; Vezin, H.; Brémard, C. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 15417-15428.

(37) Li, Z.; Yang, J.; Hou, J. G.; Zhu, Q. *Chemistry - A European Journal* **2004**, *10*, 1592-1596.

(38) Wernette, D. P.; Ichimura, A. S.; Urbin, S. A.; Dye, J. L. *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 1441-1448.

(39) Hilger, A.; Cüppers, N.; Tenfelde, M.; Kreibig, U. The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics **2000**, 10, 115-118.

(40) Kreibig, U.; Genzel, L. *Surface Science* **1985**, *156*, 678-700.

(41) Kreibig, U.; Vollmer, M. *Optical properties of metal clusters*; Springer Verlag, 1995.

(42) Kresin, V. V. *Physical Review B* **1995**, *51*, 1844.

(43) Sönnichsen, C.; Franzl, T.; Wilk, T.; Plessen, G. v.; Feldmann, J. *New Journal of Physics* **2002**, *4*, 93.

(44) Temgire, M. K.; Joshi, S. S. *Radiation Physics and Chemistry* **2004**, *71*, 1039-1044.

(45) Gachard, E.; Belloni, J.; Subramanian, M. A. *Journal of Materials Chemistry* **1996**, 867-870.

(46) Michalik, J.; Sadlo, J.; Yu, J.-S.; Kevan, L. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1996**, *115*, 239-247.

Chapitre

4

Adsorption de la tétraméthylphénylènediamine dans les zéolithes

CHAPITRE 4 : *ADSORPTION DE LA TETRAMETHYL-P-PHENYLENEDIAMINE (TMPD) DANS LES ZEOLITHES*.....149

A. ADSORPTION DU TMPD DANS LES ZEOLITHES DE TYPE ZSM-5 153

1) MODELISATION MOLECULAIRE DES SITES D'ADSORPTION 153

2) SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV-VISIBLE PAR REFLEXION DIFFUSE 154

B. ADSORPTION DU TMPD DANS LA FERRIERITE ET LA MORDENITE.....159

1) ADSORPTION DU TMPD DANS LA FERRIERITE 159

2) ADSORPTION DU TMPD DANS LA MORDENITE..... 162

C. ETUDE COMPARATIVE ENTRE LA MORDENITE, LA ZSM-5 ET LA FERRIERITE.....164

D. CONCLUSION.....166

De nombreux travaux sur la photoionisation de la tétraméthyl-p-phénylènediamine (TMPD) dans des solvants organiques ainsi que dans des verres organiques ont déjà été publiés [1-3]. Des travaux plus récents ont également mis en évidence l'ionisation spontanée du TMPD lors de son adsorption dans des zéolithes de type ZSM-5 [4, 5]. En accord avec ces travaux et du fait du potentiel d'ionisation peu élevé (6.6 eV) de cette molécule, l'ionisation spontanée de cette amine est attendue suite à son adsorption dans le réseau poreux des zéolithes. Cette ionisation doit conduire à la formation du radical cation dont la signature spectrale est comprise entre 500 et 700 nm [4, 5]. Ainsi, dans le cas des zéolithes échangées à l'argent, l'observation du plasmon d'argent aux alentours de 400 nm devrait *a priori* être plus facile qu'avec la phénothiazine. De ce fait, nous avons focalisé les travaux présentés dans cette partie sur l'ionisation du TMPD dans des zéolithes échangées à l'argent pour bien caractériser la réduction de cet ion métallique et son évolution vers la formation de particules au sein du réseau zéolithique.

A. Adsorption du TMPD dans les zéolithes de type ZSM-5

1) Modélisation moléculaire des sites d'adsorption

L'adsorption de TMPD dans la zéolithe ZSM-5, à un taux de chargement de 1 TMPD/1 UC a été modélisée en utilisant la simulation Monte Carlo, la molécule étant considérée rigide et le réseau fixe. Comme attendu, les molécules de TMPD, de dimension 9.6 * 4.7 $Å^2$, ont accès au volume poreux de la zéolithe (5.3 * 5.6 $Å^2$). Les procédures de minimalisation de l'énergie permettent de prédire la position du TMPD dans la structure zéolithique. Celui-ci se situe dans le canal droit, les liaisons C –N étant parallèles au canal (Figure 82).

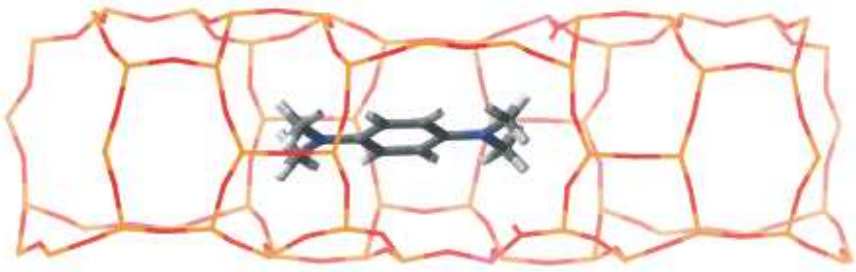


Figure 82 : Localisation du TMPD dans la zéolithe HZSM-5

2) Spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse

Afin de pouvoir mettre en évidence les contributions spectrales spécifiques liées à la formation d'argent, l'adsorption du TMPD a été effectuée suivant le même protocole dans une zéolithe acide (HZSM-5) et dans la même zéolithe échangée à l'argent (AgZSM-5).

HZSM-5. Le mélange à température ambiante de TMPD solide et de la HZSM-5 provoque un changement de couleur de l'échantillon qui prend une coloration violette. Les spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après la mise en contact sont présentés sur la Figure 83.

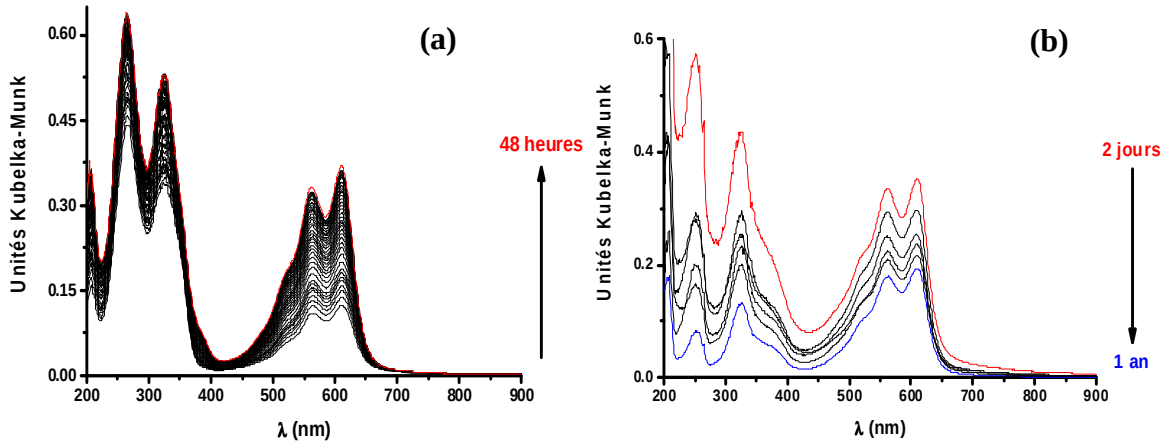


Figure 83 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après la mise en contact sous argon de TMPD solide avec la HZSM-5 déshydratée

Les spectres sont caractérisés par deux massifs d'absorption. Le massif apparaissant en 48 heures entre 500 et 650 nm, présentant des maxima à 611, 562 et 518 nm est caractéristique du cation $TMPD^{\bullet+}$ [4, 5]. En parallèle, une augmentation significative d'un second massif en dessous de 400 nm avec notamment des bandes à 265 et 325 nm est également observée pendant les deux premiers jours. La bande à 325 nm est essentiellement due au $TMPD^{\bullet+}$ alors que celle à 265 nm provient du TMPD [6].

En accord avec cette description, l'analyse multivariée des spectres obtenus pendant les deux premiers jours après la mise ont contact a permis d'identifier deux espèces qui sont le radical cation et le TMPD. En revanche, l'analyse par MCR-ALS ne permet pas de distinguer les contributions du TMPD solide et du TMPD adsorbé dans la zéolithe. Notons toutefois que l'augmentation du massif en dessous de 400 nm traduit l'adsorption et la diffusion de la molécule au sein du réseau. Ces réactions d'adsorption et d'ionisation spontanée quasi-simultanées peuvent être décrites par le mécanisme suivant :

TMPD (solide) + HZSM-5 → TMPD@HZSM-5 (adsorption)

TMPD@HZSM-5 → $TMPD^{\bullet+}$@$HZSM\text{-}5^{\bullet-}$ (ionisation spontanée)

Le spectre d'absorption du radical cation augmente pendant les deux premiers jours qui suivent la mise en contact (Figure 83 a) puis décroit au cours du temps (Figure 83 b) sur plus d'un an indiquant ainsi une recombinaison partielle de l'espèce selon :

$TMPD^{\bullet+}$@$HZSM\text{-}5^{\bullet-}$ → TMPD@HZSM-5 (recombinaison)

AgZSM-5. Le mélange à température ambiante de TMPD solide et de AgZSM-5 entraine un changement de couleur de l'échantillon qui prend alors une coloration grise. Les spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après la mise en contact sont présentés sur la Figure 84.

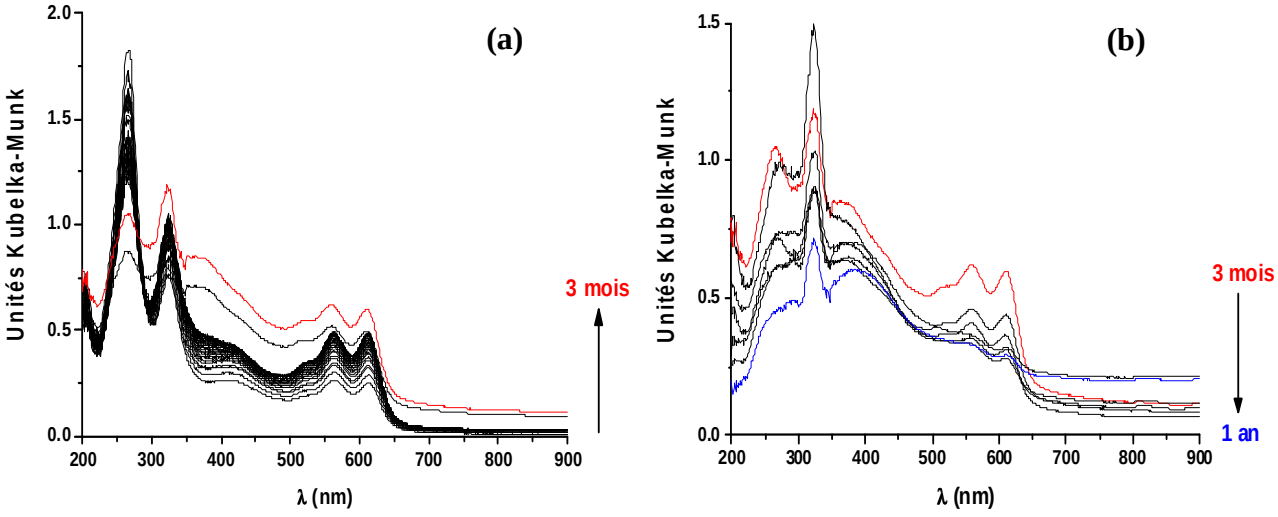


Figure 84 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après la mise en contact sous argon de TMPD solide avec la AgZSM-5 déshydratée

L'évolution de ces spectres d'absorption UV-visible montre l'émergence des deux mêmes massifs que pour HZSM-5 : d'une part le massif situé entre 500 et 650 nm, caractéristique de $TMPD^{\bullet+}$ et d'autre part, le massif situé entre 200 et 350 nm présentant des contributions à la fois de $TMPD^{\bullet+}$ et du TMPD. De plus, une nouvelle bande absente dans le cas de HZSM-5 est observée autour de 400 nm. Cette bande large correspond au plasmon d'argent attendu et indique la formation de particules d'argent dans la zéolithe.

L'analyse des données par SVD permet de détecter trois contributions au sein du mélange avec l'argent. Cependant la résolution par MCR-ALS ne permet pas d'extraire trois profils spectraux ayant une signification chimique. En effet, la bande du plasmon d'argent

n'est jamais isolée des autres contributions du mélange. Nous décidons donc de réaliser une analyse multi-expériences, méthode consistant à rassembler au sein d'une même matrice différentes expériences qui impliquent des espèces chimiques similaires. Ainsi dans notre cas, les données concernant l'adsorption du TMPD dans HZSM-5 et dans AgZSM-5 sont regroupées dans une même matrice (M-ZSM-5) afin de renforcer les contributions des espèces présentes dans les deux cas (TMPD solide et radical cation) et d'isoler la contribution de l'argent présente uniquement dans la deuxième expérience. Lors de la résolution, il est possible d'indiquer le nombre d'expériences (sous-matrice) introduites dans la matrice augmentée ainsi que les espèces chimiques communes attendues pour chaque sous-matrice comme en témoigne le schéma de la Figure 85.

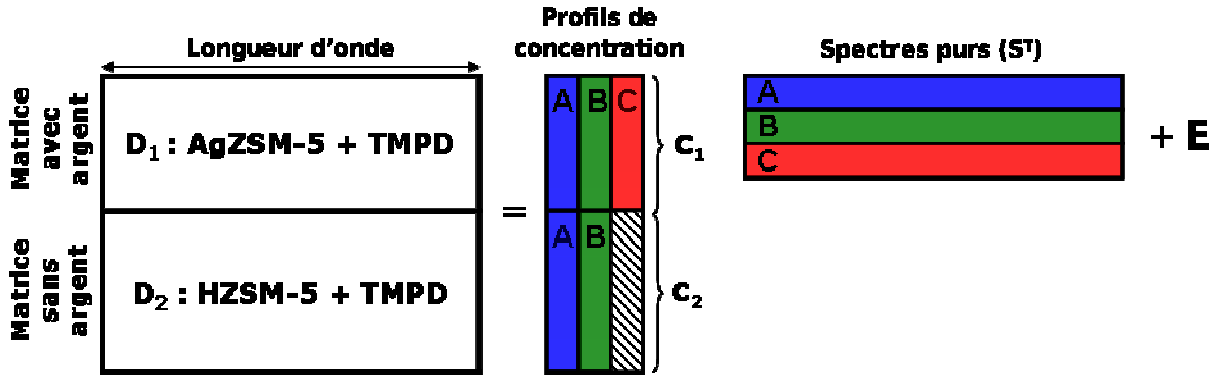


Figure 85 : Schématisation de l'analyse par MCR-ALS multi-expériences – application aux expériences relatives à l'adsorption du TMPD dans les zéolithes M-ZSM-5 (M = H et Ag)

Après le mélange, le système évoluant rapidement, l'échantillon est maintenu dans le spectromètre et les spectres sont enregistrés rapidement à des intervalles de temps très proches. Lorsque l'échantillon évolue plus lentement, il est stocké à l'abri de la lumière et réintroduit dans le spectromètre pour chaque nouvelle mesure. Cette manipulation de la cellule entraîne malheureusement un changement de ligne de base difficilement contrôlable. Lors de l'analyse par MCR-ALS, ce changement de ligne de base entraine une variance non négligeable du spectre, généralement modélisée comme une contribution supplémentaire par l'algorithme de MCR-ALS. Afin de s'affranchir de l'effet de la ligne de base sur l'analyse, seuls les spectres enregistrés pendant les deux jours qui suivent le mélange ont été utilisés pour la résolution par MCR-ALS.

Les profils de concentrations obtenus pour les trois espèces dans les systèmes AgZSM-5 et HZSM-5 sont présentés respectivement dans les zones C_1 et C_2 de la Figure 86

a. Les spectres des espèces pures issus de l'analyse par MCR-ALS par augmentation de matrices sont présentés sur la Figure 86 b.

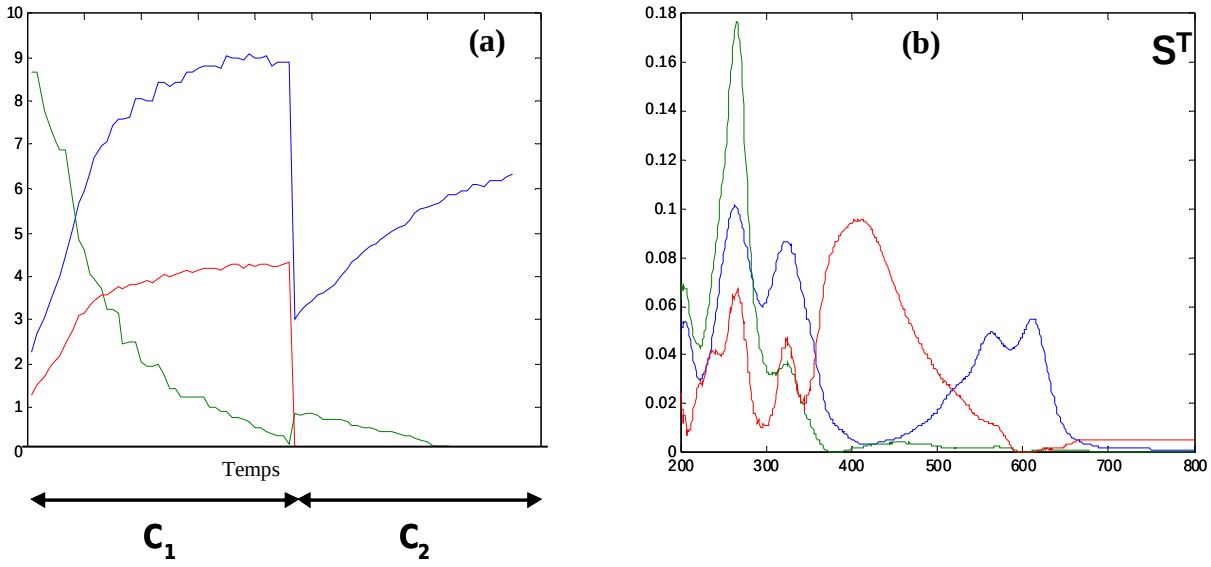


Figure 86 : Résultats de la décomposition par MCR-ALS de la matrice M-ZSM-5 (M = H^+ et Ag^+) en (a) profils de concentrations et (b) spectres des espèces pures

A partir de ces données, la reconstruction de la matrice de mélange en différenciant les contributions de chaque espèce s'effectue en multipliant chaque spectre d'espèce pure par le profil de concentration qui lui est associé. L'évolution des spectres des espèces pures recalculés est présentée sur la Figure 87.

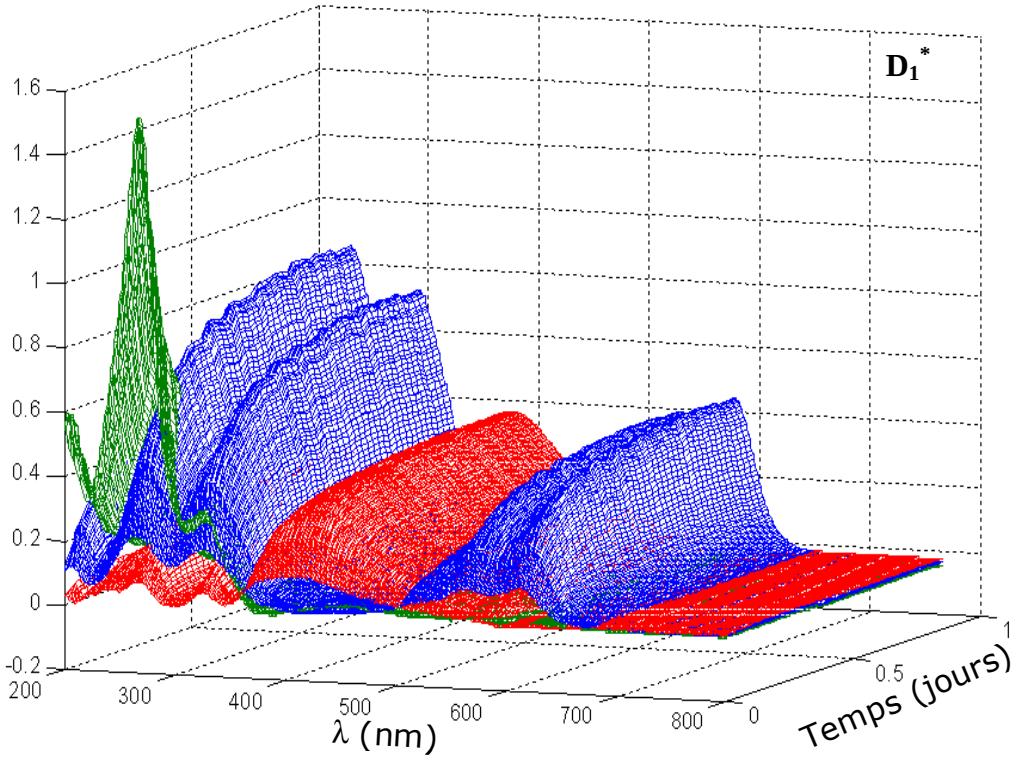


Figure 87 : Spectres reconstruits représentatifs de l'évolution des espèces présentes au sein du mélange suite à la mise en contact entre AgZSM-5 et TMPD solide

L'observation des spectres des espèces pures extraits suite à l'analyse par MCR-ALS permet d'isoler trois espèces au sein du mélange. Tout d'abord, les deux espèces communes aux matrices avec argent et sans argent sont identifiées. Il s'agit du TMPD solide qui présente des bandes d'absorption à 265 et 325 nm (courbes vertes) et du radical cation $TMPD^{\bullet+}$ caractérisé par les bandes à 518, 562 et 611 nm (courbes bleues). De plus, une troisième espèce présente uniquement avec AgZSM-5 montre une bande large autour de 410 nm. Cette espèce qui augmente au cours du temps est caractéristique du plasmon de surface des agrégats d'argent. En effet, comme cela a été développé dans le deuxième chapitre de cette thèse, la réponse optique d'une particule d'argent est caractérisée par une bande large aux alentours de 400 nm. Cependant, plusieurs paramètres tels que la taille, la forme ou l'environnement de la particule peuvent influencer la position, la largeur et la forme de la bande de plasmon. Il est donc extrêmement délicat d'ajuster une courbe théorique à cette bande de plasmon. Plusieurs auteurs [7-9] ont cependant montré que le spectre du plasmon adopte généralement un profil quasi-lorentzien. Nous nous baserons donc sur ce modèle mathématique dans la suite de nos interprétations.

L'évolution des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse montre clairement la formation du plasmon d'argent et le déplacement du maximum de cette bande vers les basses longueurs d'onde. Un tel déplacement est généralement caractéristique d'un accroissement de taille des agrégats d'argent. Il révèle la croissance des particules d'argent au sein du réseau zéolithique [8, 10]. Le spectre du plasmon d'argent obtenu par MCR-ALS ne présente qu'une seule bande large. Cette dernière correspond à la réponse moyenne de l'ensemble des agrégats formés, regroupant ainsi des tailles et des formes de particules variées. Des calculs basés sur cette bande de plasmon pour estimer la taille des agrégats ne seraient donc pas révélateurs de la disparité totale qui existe au sein de la population des particules formées.

Le mécanisme réactionnel proposé pour la formation de ces particules d'argent est le suivant :

$TMPD + ZSM\text{-}5 \rightarrow TMPD@ZSM\text{-}5$ (adsorption)

$TMPD@ZSM\text{-}5 \rightarrow TMPD^{\bullet+}@ZSM\text{-}5^{\bullet-}$ (ionisation spontanée quasi simultanée)

$ZSM\text{-}5^{\bullet-} + Ag^{+} \rightarrow Ag^{0} + ZSM\text{-}5$ (formation de clusters)

$Ag^{0} + Ag^{+} \rightarrow Ag_2^{+} \rightarrow \ldots \rightarrow Ag_{n+1}^{n+}$ (croissance des clusters)

B. Adsorption du TMPD dans la ferriérite et la mordénite

Afin de mettre en évidence une possible corrélation entre la taille des canaux des zéolithes et le dynamisme d'apparition de la bande de plasmon d'argent, l'adsorption du TMPD a également été réalisée dans la mordénite (canaux plus larges) et dans la ferriérite (canaux plus étroits). Comme pour la ZSM-5, l'adsorption a été réalisée dans la zéolithe acide et dans la même zéolithe échangée à l'argent, de manière à bien identifier la contribution des espèces liées à l'argent.

1) Adsorption du TMPD dans la ferriérite

H-FER. La ferriérite acide (H-FER) se présente sous forme de poudre blanche, son mélange avec le TMPD entraîne une coloration violette de l'échantillon. L'évolution du mélange a été suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse durant 7 mois (Figure 88).

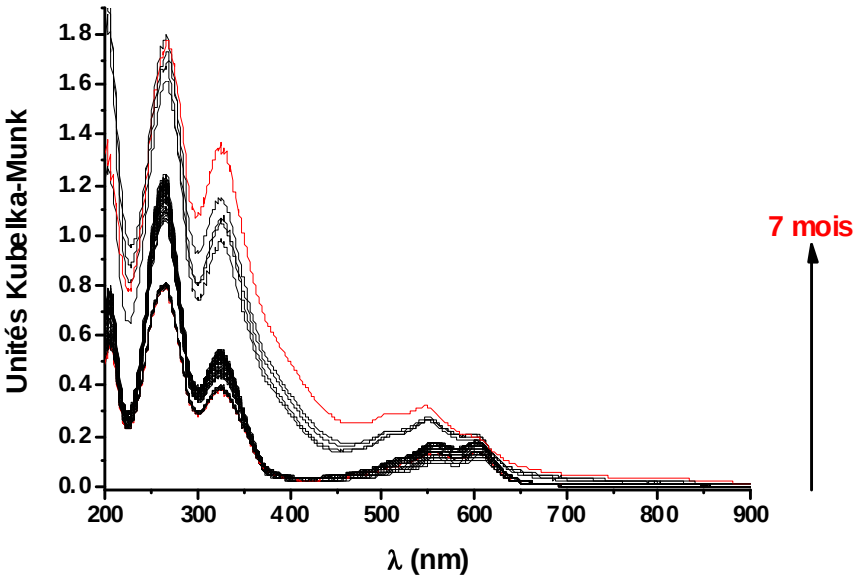


Figure 88 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après la mise en contact sous argon de TMPD solide avec la H-FER déshydratée

Ag-FER. Le même mélange effectué avec la zéolithe Ag-FER entraine une coloration grise de l'échantillon. L'évolution des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après la mise en contact et pendant six mois sont présentés sur la Figure 89. Notons que ces spectres présentent une variation de la ligne de base, ce qui n'était pas le cas de la ZSM-5, cette variation de ligne de base entraine une variance plus importante des données, la matrice de données à traiter par la procédure MCR-ALS est donc ici plus complexe que pour la ZSM-5.

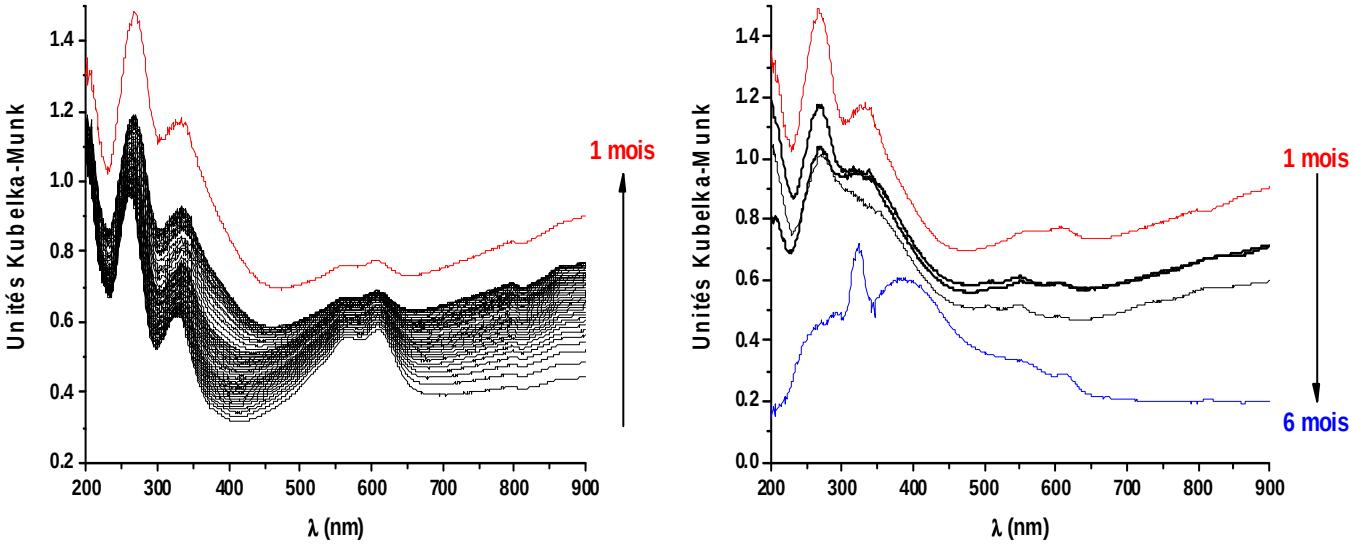


Figure 89 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après la mise en contact sous argon de TMPD solide avec la Ag-FER déshydratée

L'analyse chimiométrique des spectres d'absorption UV-visible du mélange du TMPD avec H-FER permet de mettre en évidence deux espèces : le TMPD solide et le radical cation $TMPD^{\bullet+}$. Comme pour la ZSM-5, l'analyse par SVD du mélange du TMPD solide et de Ag-FER met en évidence trois contributions. Cependant, la modélisation par MCR-ALS ne permet pas d'aboutir à un résultat significatif. L'analyse multi-expériences par augmentation de matrices est alors utilisée en assemblant les spectres issus du mélange de TMPD et de la H-FER d'une part et du TMPD et de la Ag-FER d'autre part. Cette matrice augmentée est nommée M-FER. Les spectres des espèces pures résultant de cette analyse sont présentés sur la Figure 90.

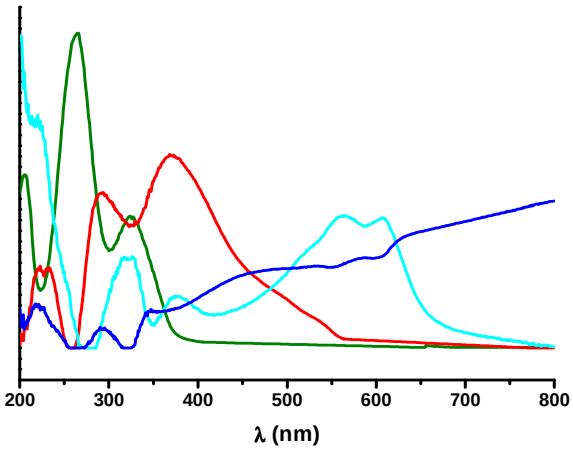


Figure 90 : Spectres des espèces pures obtenus suite à la décomposition par MCR-ALS de la matrice M-FER (M = H^+ et Ag^+)

L'examen de la Figure 90 permet de constater que quatre contributions sont nécessaires pour décrire la variance des données de la matrice. La première espèce (courbe verte) présente des bandes à 264 et 324 nm caractéristiques du TMPD. La deuxième espèce (courbe turquoise) montre essentiellement des contributions à 562 et 611 nm, il s'agit donc du $TMPD^{\bullet+}$. La troisième espèce (courbe rouge), observée uniquement pour le mélange contenant de l'argent, présente une bande large autour de 375 nm ; cette bande est caractéristique du plasmon de surface des particules d'argent. La quatrième contribution (courbe bleue), également observée uniquement pour le mélange contenant de l'argent, ne présente pas de bandes particulières. Elle semble être significative de la variation de la ligne de base. Cette composante chimique ne correspond pas à une espèce chimique impliquée et

elle ne participe donc pas au mécanisme réactionnel proposé mais reste cependant indispensable pour décrire, de manière convenable, l'ensemble de la matrice de données.

2) Adsorption du TMPD dans la mordénite

Les mêmes expériences ont été renouvelées avec la mordénite. La Figure 91 présente les spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés suite à la mise en contact du TMPD solide avec la H-MOR alors que la Figure 92 présente les spectres obtenus après le mélange du TMPD solide et de la Ag-MOR.

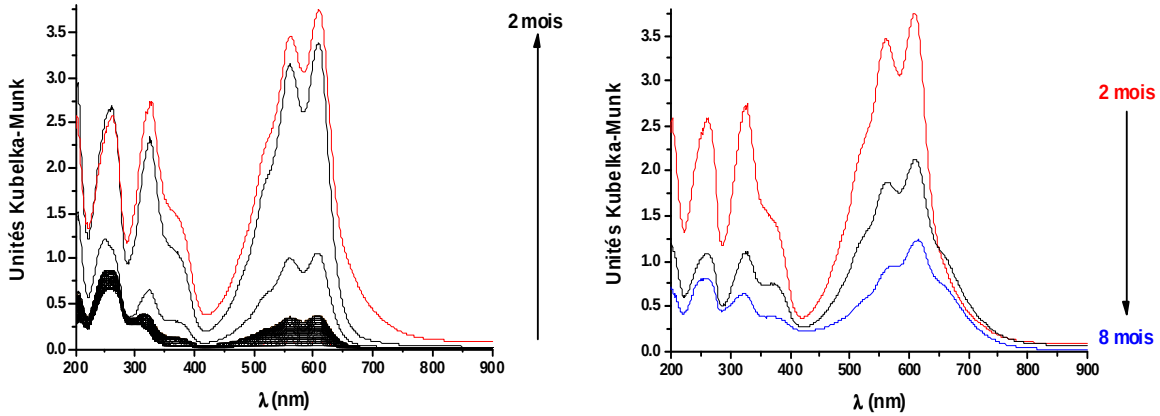


Figure 91 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après la mise en contact sous argon de TMPD solide avec la H-MOR déshydratée

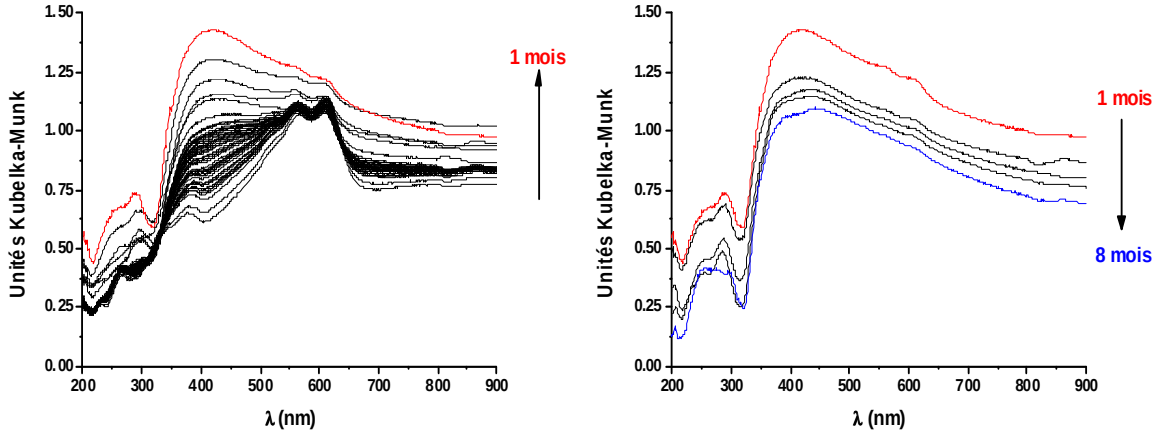


Figure 92 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après la mise en contact sous argon de TMPD solide avec la Ag-MOR déshydratée

Comme pour la ferriérite et la ZSM-5, l'augmentation de matrices a été nécessaire pour extraire les spectres des espèces pures présentes dans le mélange. La matrice étudiée (M-MOR) regroupe donc les spectres issus du mélange de TMPD solide avec H-MOR et avec Ag-MOR. Notons que cette fois encore, une variation de ligne de base entre les deux expériences est observable, cette variation n'étant pas uniforme au cours du temps, il est difficile d'utiliser une correction de ligne de base pour s'en affranchir.

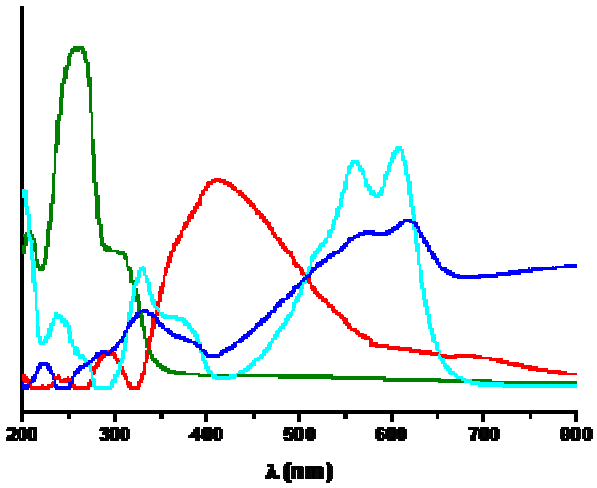


Figure 93 : Spectres des espèces pures obtenus suite à la décomposition par MCR-ALS de la matrice M-MOR (M = H^+ et Ag^+)

L'analyse de la Figure 93 montre que quatre contributions sont encore nécessaires pour décrire la matrice des spectres enregistrés suite au mélange du TMPD solide et de la M-Mordénite (M = H^+ et Ag^+). La première espèce extraite (courbe verte) présente une bande à 260 et un épaulement à 307 nm, ce spectre est donc attribué à TMPD. La deuxième espèce (courbe turquoise) montre essentiellement des bandes à 560 et 607 nm, ces bandes sont attribuées au $TMPD^{\bullet+}$. La troisième espèce (courbe rouge), présente uniquement pour le mélange contenant de l'argent, possède une bande large centrée à 411 nm caractéristique du plasmon de surface des particules d'argent. La quatrième contribution (courbe bleue) observée uniquement dans le cas de Ag-MOR est structurée, elle présente notamment des bandes à 560 et 607 nm attribuées à $TMPD^{\bullet+}$. Remarquons que cette espèce est très similaire au premier spectre enregistré pour le mélange, le radical cation étant déjà formé de manière non négligeable. Cette espèce est attribuée à une contribution d'ajustement de la ligne de base même si des contributions du radical cation y sont également présentes. La résolution obtenue n'est ici pas parfaite mais elle permet cependant d'isoler la contribution spectrale de

la bande de plasmon d'argent. Cela peut s'expliquer par la complexité des données spectrales obtenues : la variation de ligne de base qui existe entre les expériences avec argent et sans argent ajoute une variance non négligeable au système qu'il est difficile de modéliser.

C. Etude comparative entre la mordénite, la ZSM-5 et la ferriérite

L'analyse multi-expériences par MCR-ALS a permis, pour chaque zéolithe, d'extraire le spectre du plasmon d'argent. Comme nous l'avons évoqué précédemment, ce plasmon présente généralement une forme quasi-lorentzienne [7, 11]. Afin de pouvoir comparer les différentes bandes de plasmon obtenues pour chaque zéolithe, l'ajustement d'une courbe lorentzienne a été effectué pour chaque bande de plasmon.

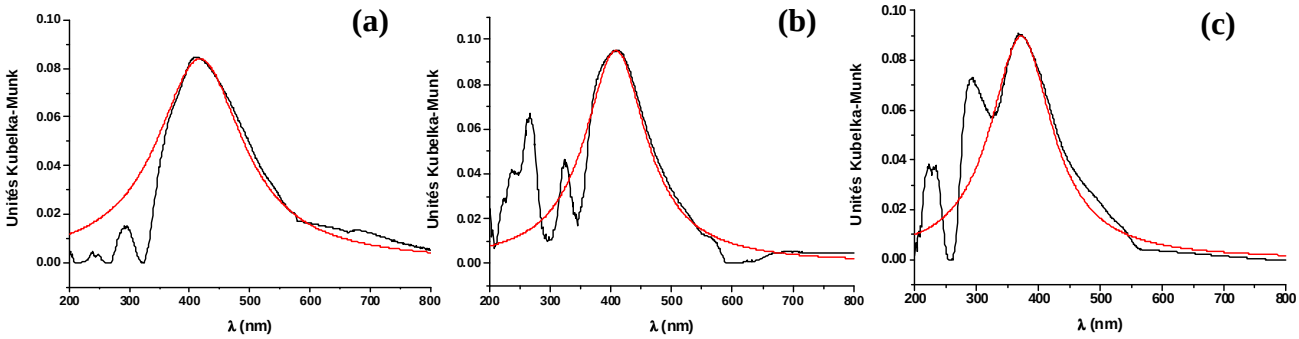


Figure 94 : Ajustement d'une courbe de tendance de type lorentzienne aux bandes de plasmon obtenues par MCR-ALS pour la (a) mordénite, (b) ZSM-5 et (c) ferriérite

Les courbes lorentziennes s'expriment suivant :

$$L(x) = \frac{2\,A}{\pi}\,\frac{\omega}{4\,(x - x_0)^2 + \omega^2}$$

Avec A = amplitude de la courbe

ω = largeur à mi-hauteur de la courbe

x_0 = maximum d'absorption

Les paramètres de chaque lorentzienne sont regroupés dans le Tableau 9.

	Mordénite	*ZSM-5*	*Ferriérite*
ω (nm)	175	124	122
x_0 (nm)	417	408	372

Tableau 9 : paramètres des lorentziennes obtenues pour chaque zéolithe

L'étude de ce tableau montre facilement que quand la taille des pores diminue (de la mordénite à la ferriérite), la largeur à mi-hauteur (ω) de la bande de plasmon diminue également. Or, il est connu que la largeur de la bande de plasmon d'argent augmente avec la dimension des particules [9, 10, 12, 13]. Les résultats présentés dans le tableau 9 démontrent que les particules d'argent sont de plus grande taille dans la mordénite que dans la ZSM-5 et enfin dans la ferriérite. L'évolution de la taille des particules suit donc celle de l'ouverture des pores des zéolithes.

Comme nous l'avions évoqué dans le deuxième chapitre, la littérature évoque également, selon les conditions expérimentales, l'existence de déplacements bathochrome ou hypsochrome de la bande de plamson lorsque la taille des particules croît. Dans le cas présent, un effet bathochrome est observé lorsque le diamètre des pores augmente de la ferriérite à la mordénite.

Enfin, l'analyse par MCR-ALS permet également d'accéder aux profils de concentrations de cette espèce et donc d'observer l'évolution de la bande de plasmon dans le temps (Figure 95)

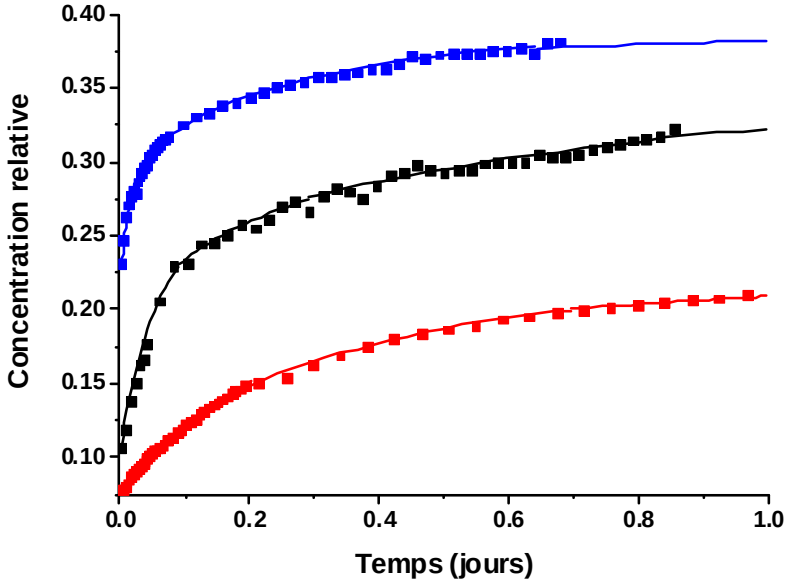


Figure 95 : Profils de concentrations normalisés des plasmons d'argent obtenus par MCR-ALS pour la mordénite (courbe bleue), la ZSM-5 (courbe noire) et la ferriérite (courbe rouge)

Ces profils de concentrations montrent clairement que la formation des clusters d'argent est plus rapide et plus importante dans la mordénite que dans la ZSM-5 et la

ferriérite. Ainsi, plus la zéolithe présente des larges ouvertures de pores (mordénite), plus la formation des clusters est rapide et importante.

D. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donc démontré que la formation des particules d'argent avait lieu suite à l'adsorption du TMPD dans le volume poreux des zéolithes suivant :

$$TMPD + zéolithe \rightarrow TMPD@zéolithe \qquad (adsorption)$$

Cette adsorption est suivie quasi instantanément par un phénomène d'ionisation spontanée qui engendre le radical cation $TMPD^{\bullet+}$ et libère un électron.

$$TMPD@zéolithe \rightarrow TMPD^{\bullet+}@zéolithe^{\bullet-} \qquad (ionisation\ spontanée)$$

Cet électron ainsi éjecté est alors disponible pour réduire Ag^{+}, le cation compensateur de charge :

$$zéolithe^{\bullet-} + Ag^{+} \rightarrow Ag^{0} + ZSM\text{-}5 \qquad (formation\ de\ clusters)$$

Cette réaction initiale de formation de clusters Ag^{0}, permet ensuite de former des clusters de plus en plus gros au sein du réseau zéolithique suivant :

$$Ag^{0} + Ag^{+} \rightarrow Ag_{2}^{+} \rightarrow \ldots \rightarrow Ag_{n+1}^{n+} \qquad (croissance\ des\ clusters)$$

L'étude chimiométrique par augmentation de matrices a permis d'extraire les bandes de plasmon d'argent pour chaque zéolithe. Nous avons ainsi montré que la taille des pores de la zéolithe jouait un rôle important dans la formation des particules d'argent. En effet, plus la zéolithe possède des pores larges, plus la formation des agrégats métalliques est rapide et plus les clusters formés sont gros. Les bandes de plasmon obtenues traduisent la réponse optique des grosses particules d'argent formées. Les étapes initiales de formation sont supposées d'après la littérature, mais nullement vérifiées. Afin d'accéder au mécanisme de nucléation des premiers agrégats d'argent, des études par spectroscopie d'absorption UV-visible résolue en temps doivent être mises en œuvre et feront l'objet du chapitre suivant.

Bibliographie

(1) Boilet, L.; Buntinx, G.; Lefumeux, C.; Poizat, O. *The Journal of Physical Chemistry A* 2003, *107*, 8506-8511.

(2) Moeckel, H.; Yuen, J.; Kevan, L. *International Journal for Radiation Physics and Chemistry* 1975, *7*, 251-263.

(3) Tadjikov, B.; Smirnov, S. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2001, *3*, 204-212.

(4) Marquis, S.; Moissette, A.; Brémard, C.; Vezin, H. *Journal of Molecular Structure* 2003, *651-653*, 305-314.

(5) Moissette, A.; Gener, I.; Brémard, C. *Journal of Raman Spectroscopy* 2002, *33*, 381-389.

(6) Lee, M.; Jang, D.-J.; Kim, D.; Lee, S. S.; Boo, B. H. *Bulletin Korean of the Chemical Society* 1991, *13*, 17-20.

(7) Salhem Marhaba, Thèse de l'Université Claude Bernard, Lyon, 2009.

(8) Rodriguez-Sanchez, M. L.; Rodriguez, M. J.; Blanco, M. C.; Rivas, J.; Lopez-Quintela, M. A. *The Journal of Physical Chemistry B* 2005, *109*, 1183-1191.

(9) Sönnichsen, C.; Franzl, T.; 1, T. W.; 2, G. v. P.; Feldmann, J. *New Journal of Physics* 2002, *4*, 93.

(10) Kreibig, U.; Genzel, L. *Surface Science* 1985, *156*, 678-700.

(11) Pierre Billaud, Thèse de l'Université Claude Bernard, Lyon, 2006.

(12) Hövel, H.; Fritz, S.; Hilger, A.; Kreibig, U.; Vollmer, M. *Physical Review B* 1993, *48*, 18178.

(13) Kreibig, U.; Hilger, A.; Hovel, H.; Quinten, M. *NATO ASI Series E Applied Sciences-Advanced Study Institute* 1996, *313*, 475-494.

Chapitre

5

Adsorption de la diéthylamine dans les zéolithes

CHAPITRE 5 : *ADSORPTION DE LA DIETHYLANILINE (DEA) DANS LES ZEOLITHES* 172

A. ADSORPTION DE LA DIETHYLANILINE DANS DES ZEOLITHES SOUS FORME DE POUDRE MICROCRISTALLINE 173

1) ADSORPTION DE LA DIETHYLANILINE DANS LES ZEOLITHES DE TYPE ZSM-5 174

2) ADSORPTION DE LA DIETHYLANILINE DANS LES ZEOLITHES DE TYPE FERRIERITE ET MORDENITE 175

3) ADSORPTION DE LA DIETHYLANILINE DANS LA ZEOLITHE BETA 177

4) CARACTERISATION DES PARTICULES D'ARGENT PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE 180

B. PHOTOIONISATION DE LA DIETHYLANILINE ADSORBEE DANS LES ZEOLITHES MICROCRISTALLINES 183

C. FORMATION DE NANOCLUSTERS D'ARGENT DANS DES NANOPARTICULES DES ZEOLITHES EN SOLUTIONS COLLOÏDALES : ETUDE PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION TRANSITOIRE 187

1) ETUDE PRELIMINAIRE DE LA PHOTOPHYSIQUE DU PHOTOREDUCTEUR DEA EN SOLUTION 188

2) PREMIERES ETAPES DE FORMATION DES NANOAGREGATS D'ARGENT 192

3) EFFET STERIQUE : INFLUENCE DE LA TAILLE DU DONNEUR D'ELECTRON 198

a) Etude préliminaire du photoréducteur : la triphénylamine (TPA) 199

b) Etude du mélange entre la TPA et Ag-BEA sous forme de solution colloïdale..... 200

4) CARACTERISATION DES CLUSTERS D'ARGENT 201

D. CONCLUSION. 204

Le travail présenté dans ce chapitre a pour but essentiel d'établir les premières étapes de formation des clusters d'argent au sein du réseau poreux des zéolithes. Pour cela, des zéolithes de type Beta sous forme de particules de taille nanométrique en solution colloïdale (cf I.A.1.b), synthétisées au Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie de Caen dans le cadre d'une collaboration, ont été utilisées afin d'augmenter la surface d'échange de ces matériaux et donc leur réactivité. Nous avons adopté une double approche au cours de ce travail.

La première partie de ce chapitre porte sur la formation de clusters d'argent dans des échantillons de zéolithes sous forme de poudre microcristalline analogues à celles utilisées jusqu'à présent dans ce manuscrit.

La deuxième partie est consacrée à la formation des nanoclusters d'argent dans les nanoparticules de zéolithe Beta dispersées en solution colloïdale. L'utilisation de la tétraméthyl-phénylène-diamine est dans ce cas proscrite car sa mise en solution dans l'eau conduit spontanément à la formation partielle du bleu de Wurster, forme oxydée du TMPD[1, 2]. D'autre part, l'usage de la phénothiazine est également exclu car cette molécule n'est pas soluble dans l'eau. Son mélange avec la solution colloïdale de Ag-BEA ne permet donc pas d'obtenir une solution homogène. Nous avons donc décidé de travailler avec la diéthylaniline (DEA), molécule de forme tige de dimension 4.7 * 8.6 $Å^2$. La DEA se caractérise comme les molécules étudiées précédemment par un faible potentiel d'ionisation (6.98 eV) et des dimensions qui lui permettent *a priori* une adsorption aisée dans les canaux des zéolithes étudiées. De plus, cette molécule, liquide dans les conditions normales de température et de pression, est insoluble dans l'eau pure mais soluble dans l'éthanol et les mélanges eau-éthanol, permettant ainsi d'être utilisée dans des solutions colloïdales mixtes [3].

A. Adsorption de la diéthylaniline dans des zéolithes sous forme de poudre microcristalline

Afin d'établir une corrélation entre les expériences réalisées précédemment concernant la formation d'agrégats d'argent dans des échantillons de zéolithes en poudre microcristalline suite à l'insertion et l'ionisation des amines PTZ et TMPD, et la formation des agrégats d'argent dans des nanoparticules de zéolithes en solution colloïdale en présence d'amine DEA, l'adsorption de la DEA a également été étudiée dans des poudres microcristallines de zéolithes. Ces résultats préalables font l'objet de ce paragraphe.

Pour mettre en lumière la contribution de l'argent dans ces systèmes, les expériences ont été réalisées avec des zéolithes acides et avec ces mêmes zéolithes échangées à l'argent.

Comme pour la phénothiazine ou la tétraméthyl-phénylènediamine, les zéolithes étudiées sont la mordénite, la ZSM-5 et la ferriérite, qui se différencient par les dimensions de leurs pores. L'adsorption a également été étudiée dans la zéolithe Beta sous forme de poudre microporeuse afin d'établir un parallèle avec les expériences réalisées en solution colloïdale.

1) Adsorption de la diéthylaniline dans les zéolithes de type ZSM-5

Le mélange sous argon de DEA et de la zéolithe H-ZSM-5 déshydratée ne provoque aucune coloration de l'échantillon. En revanche, la mise en contact de DEA et la zéolithe Ag-ZSM-5 entraîne une coloration grise de l'échantillon. Les spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse obtenus pour ces deux mélanges sont présentés sur la Figure 96. Pour une meilleure visualisation de la formation de la bande de plasmon, les spectres issus du mélange entre Ag-ZSM-5 et DEA ont été décalés en ordonnées. Les traits horizontaux indiquent la position initiale réelle de chacun des spectres.

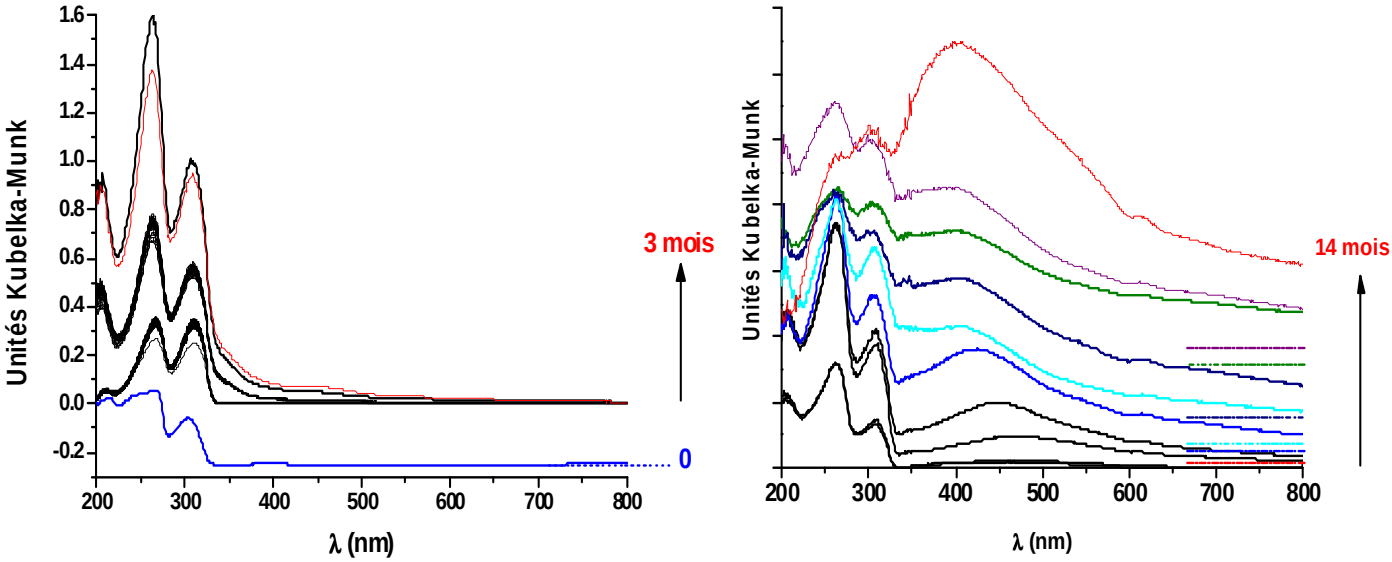


Figure 96 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après la mise en contact de DEA avec H-ZSM-5 (à gauche) et Ag-ZSM-5 (à droite)

L'évolution spectrale de la Figure 96a montre la croissance d'un massif avec deux bandes d'absorption à 264 et 309 nm. Ces bandes sont caractéristiques de la diéthylaniline par analogie avec le spectre obtenu pour la DEA en solution dans l'éthanol (spectre bleu). Un faible déplacement des bandes est néanmoins observé, il est lié à l'effet de confinement. Les bandes d'absorption à 264 et 309 nm sont donc caractéristiques de DEA adsorbée dans le réseau poreux de la zéolithe. L'augmentation d'intensité de ces bandes traduit l'adsorption et la diffusion de la molécule au sein du réseau poreux de la zéolithe Au vu du faible potentiel

d'ionisation de la molécule et par analogie avec les chapitres précédents de ce manuscrit, l'ionisation spontanée était ici attendue et il est surprenant qu'aucune bande relative au radical cation ne soit observée. Notons que la signature spectrale de ce radical cation devrait se traduire par la présence d'une bande intense autour de 470 nm comme en témoigne le spectre de $DEA^{\bullet+}$ obtenu dans le cyclohexane et dans l'eau [3].

Concernant le mélange avec Ag-ZSM-5, les bandes caractéristiques de DEA à 264 et 309 nm sont encore observées. Un massif large entre 400 et 500 nm apparaît également. Centré vers 470 nm au début de l'évolution, sa position semble correspondre à l'absorption du radical cation $DEA^{\bullet+}$, nous verrons grâce à l'apport de la spectroscopie Raman (cf V.A.3) que l'attribution de cette bande est en réalité un peu plus complexe. Une seconde composante croit ensuite de manière importante vers 400 nm et correspond au plasmon d'argent. Elle traduit donc la formation des particules métalliques au sein de l'échantillon. La Figure 96 à droite montre que cette bande se déplace vers les basses longueurs d'onde (de ~430 à 400 nm) sur 14 mois. Or, il est connu qu'en absence de stabilisant, la bande de plasmon d'argent s'atténue très rapidement en solution [4] ; le milieu zéolithique est donc particulièrement favorable à la stabilisation des particules d'argent.

D'après la littérature [5,6], ce type de déplacement peut être corrélé à l'accroissement de la taille des particules. Notons qu'il est difficile de séparer les contributions du radical cation et de la bande plasmon dont les signatures spectrales se superposent entre 400 et 500 nm [7]. En revanche, l'étude par spectrométrie Raman de DEA mélangé à AgZSM-5 montre clairement la formation d'un radical cation. Les spectres Raman permettant d'interpréter cette réaction d'ionisation spontanée sont plus amplement détaillés dans la partie A.3 de ce chapitre.

2) Adsorption de la diéthylaniline dans les zéolithes de type ferriérite et mordénite

Cas de la ferriérite. L'adsorption de la DEA a également été suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse dans la ferriérite acide (Figure 97 à gauche) et dans celle échangée à l'argent (Figure 97 à droite).

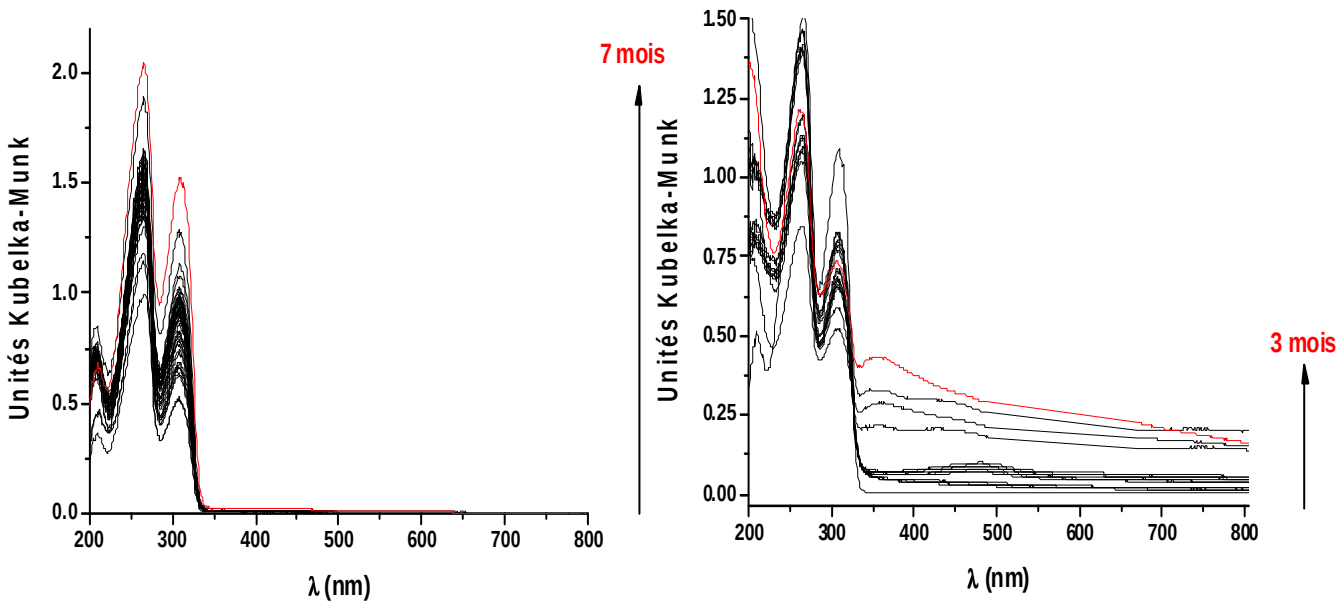


Figure 97 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après la mise en contact de DEA avec H-FER (à gauche) et Ag-FER (à droite)

Comme pour la ZSM-5, des bandes caractéristiques de DEA sont observées avec la ferriérite (H-FER et Ag-FER) entre 200 et 350 nm (Figure 97), ces bandes situées à 262 et 309 nm traduisent l'adsorption et la diffusion des molécules dans le réseau zéolithique. Pour la ferriérite acide, aucune bande relative au radical cation n'est visible, le phénomène d'ionisation n'est donc pas observé ici. En revanche, le mélange avec Ag-FER montre dans un premier temps l'apparition d'une bande de faible intensité autour de 470 nm que l'on peut attribuer à la formation du radical cation $DEA^{\bullet+}$, puis d'une nouvelle composante croissant au cours du temps vers 370 nm, caractéristique de la formation et de la croissance d'agrégats d'argent. Cette bande est nettement plus faible en intensité, plus étroite et située à plus haute énergie que celle observée dans le cas de Ag-ZSM-5.

Cas de la mordénite. La DEA a également été mise en contact avec la mordénite acide et la mordénite échangée à l'argent. Les spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse qui suivent l'évolution de ces deux mélanges sont présentés sur la Figure 98 à gauche et à droite, respectivement. Comme précédemment, les spectres relatifs à l'argent sont présentés avec un décalage en ordonnées.

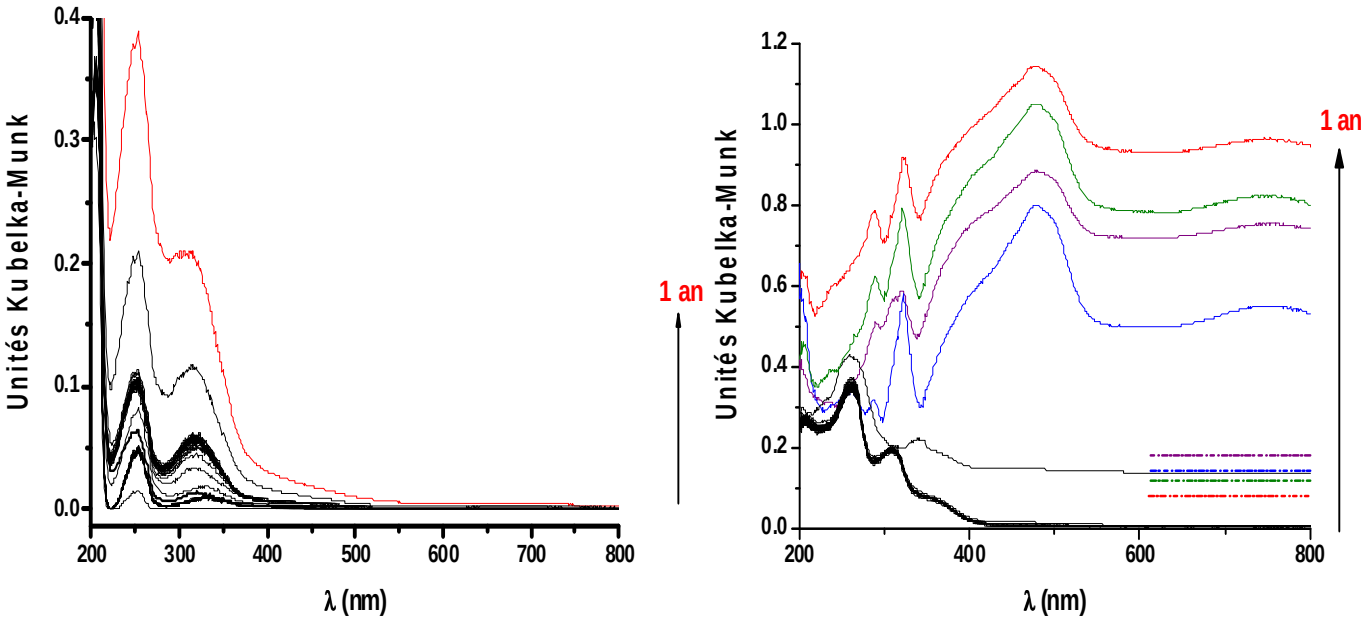


Figure 98 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après la mise en contact de DEA avec H-MOR (à gauche) et Ag-MOR (à droite)

Comme pour la ZSM-5 et la ferriérite, les spectres présentent des bandes d'absorption entre 200 et 350 nm, caractéristiques de l'adsorption et de la diffusion de la molécule au sein du réseau poreux. Les spectres présentés sur la Figure 98 à droite montrent également l'apparition d'une bande large et intense centrée à 485 nm, dotée d'un épaulement vers 400 nm et s'étendant très largement dans tout le domaine visible. Ce signal recouvre probablement les contributions du radical cation de l'amine et de la bande de plasmon d'argent. Sa très grande largeur semble indiquer la formation de particules d'argent de tailles supérieures à celles dans les zéolithes précédentes. En outre, notons que l'intensité des bandes correspondant à la DEA dans le domaine UV tend à diminuer au cours du temps. Après trois mois, la bande de plasmon n'évolue plus et l'échantillon semble avoir atteint un équilibre.

Les spectres Raman du mélange de la mordénite échangée à l'argent avec DEA mettent également en évidence la formation du radical cation.

3) Adsorption de la diéthylaniline dans la zéolithe Beta

Parmi les zéolithes étudiées au cours de cette thèse, la Beta est celle possédant les canaux les plus larges. Avec une ouverture de 6.6 * 7.7 $Å^2$, ses canaux sont légèrement supérieurs à ceux de la mordénite. Les spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés suite au mélange de la DEA et de la zéolithe Beta déshydratée échangée à l'argent sont présentés sur la Figure 99.

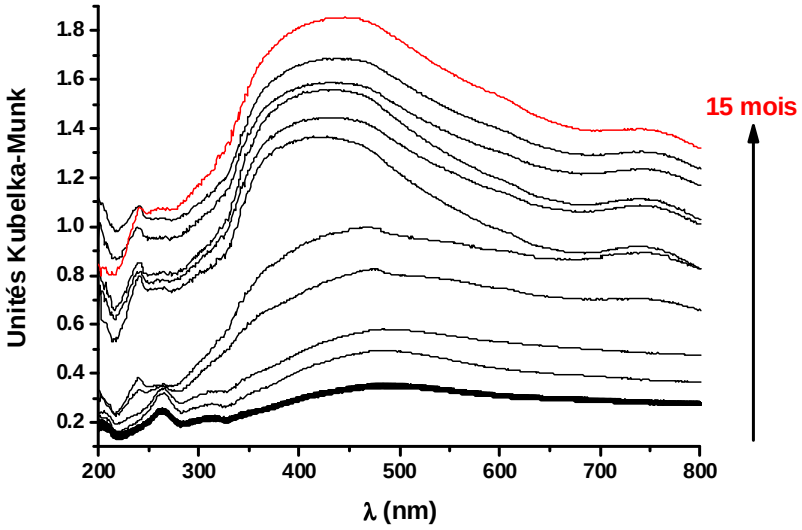


Figure 99 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés après la mise en contact de DEA avec Ag-BEA

La Figure 99 indique clairement la formation d'une bande large entre 350 et 600 nm, attribuée au plasmon d'argent. Une contribution non résolue du radical cation de l'amine est certainement aussi présente. Là encore, la très grande largeur de cette bande de plasmon qui couvre tout le domaine visible suggère la formation de particules d'argent de tailles supérieures à celles générées dans les zéolithes FER et ZSM-5. Remarquons que le maximum du plasmon se déplace vers les basses longueurs d'onde (effet hypsochrome) avant de se stabiliser après environ 6 mois.

Comme cela a été évoqué précédemment, la largeur et la forte intensité de cette bande de plasmon rendent impossible l'observation de la signature spectrale du radical cation. Afin de vérifier la présence de cette espèce dans le mélange, des analyses par spectrométrie Raman ont été effectuées. En vue d'identifier les contributions des différentes espèces présentes dans le mélange, le spectre Raman obtenu pour le mélange de la DEA et de Ag-BEA (Figure 100b) est comparé à celui de la zéolithe Ag-BEA (Figure 100a) et à celui de la molécule DEA (Figure 100d).

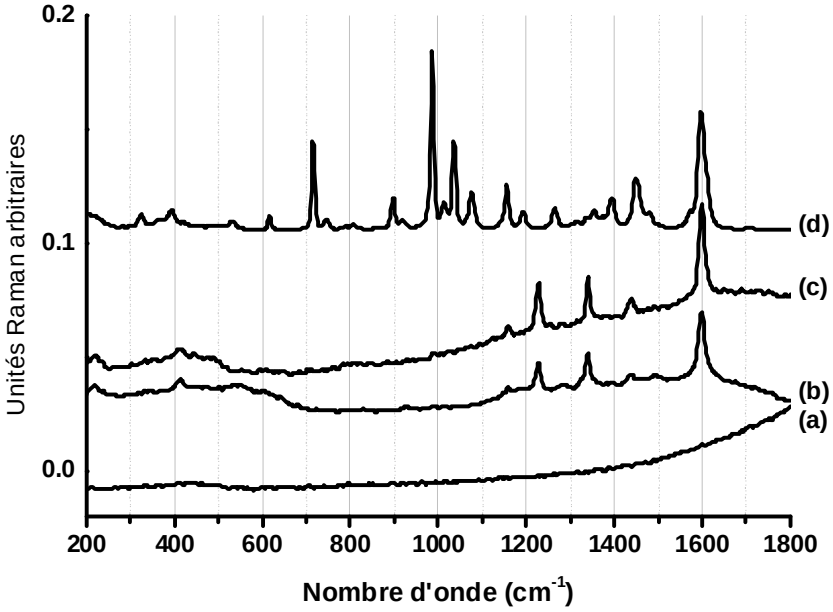


Figure 100 : Spectres FT Raman(λ_{ex} = 1064 nm) (a) de la zéolithe Ag-BEA, (b) du mélange entre DEA et Ag-BEA, (c) du mélange entre TEB et Ag-BEA et (d) de la molécule DEA

Le spectre b enregistré après le mélange de la DEA avec Ag-BEA ne présente plus les caractéristiques spectrales de la molécule de DEA, la molécule neutre initiale n'est donc plus présente au sein du mélange. Ce spectre diffère également de celui du radical cation ($DEA^{\bullet+}$) obtenu en solution dans l'acétonitrile [8]. Pour identifier l'espèce formée dans ce mélange, des études bibliographiques ont alors été menées et il apparaît selon différents auteurs [9-11, 12 , 13] que le radical cation $DEA^{\bullet+}$ se dimèrise rapidement pour engendrer la formation de la tétraéthylbenzidine (TEB) (Figure 101) selon le processus :

$$DEA^{\bullet+} + DEA^{\bullet+} \rightarrow TEB + 2H^{+}$$

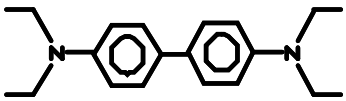


Figure 101 : Représentation du tétraéthylbenzidine (TEB)

Le potentiel d'ionisation de TEB étant inférieur à celui de DEA, on peut supposer que cette molécule s'ionise spontanément dès sa formation au sein de la zéolithe pour conduire au radical cation $TEB^{\bullet+}$. Afin de vérifier cette hypothèse et d'obtenir le spectre Raman de $TEB^{\bullet+}$, l'adsorption du TEB dans la zéolithe Ag-BEA est réalisée dans les mêmes conditions expérimentales que l'adsorption de DEA. Le spectre Raman relatif à cet échantillon est

représenté sur la Figure 100 c. Ce spectre présente notamment des modes de vibration à 1600, 1439 et 412 cm^{-1} caractéristiques du $TEB^{\bullet+}$. Le spectre du mélange du TEB et de Ag-BEA étant en tout point similaire à celui de DEA et de Ag-BEA, la formation de $TEB^{\bullet+}$ suite au mélange de DEA et de Ag-BEA est donc confirmée indiscutablement. Le mécanisme réactionnel suivant est alors proposé pour décrire la formation des particules d'argent dans la zéolithe Ag-BEA :

DEA + Ag-BEA → DEA@Ag-BEA	(adsorption)
DEA@Ag-BEA → $DEA^{\bullet+}$@$Ag\text{-}BEA^{\bullet-}$	(ionisation)
$DEA^{\bullet+}$@$Ag\text{-}BEA^{\bullet-}$ + $DEA^{\bullet+}$@$Ag\text{-}BEA^{\bullet-}$ → TEB@Ag-BEA	(dimérisation)
TEB@Ag-BEA → $TEB^{\bullet+}$@$Ag\text{-}BEA^{\bullet-}$	(ionisation)
$Ag^+ + BEA^{\bullet-} \rightarrow Ag^0$	(réduction Ag^+)
$Ag^0 + Ag^+ \rightarrow Ag_2^+$…	(formation agrégats)

Ce mécanisme peut être généralisé à l'ensemble des zéolithes étudiées. Il apparait donc évident que, dans tous les cas (ZSM-5, FER, MOR et BEA) et contrairement à l'attribution proposée précédemment dans les paragraphes V.A.1 et V.A.2, le radical cation formé et observé sur les spectres d'absorption sous forme d'une bande vers 470 nm n'est pas l'espèce $DEA^{\bullet+}$ mais le dimère $TEB^{\bullet+}$, dont le spectre d'absorption est très similaire et présente aussi une bande à 470 nm [8].

Notons cependant que les vitesses de réaction varient d'une zéolithe à une autre comme nous l'avons montré dans le chapitre IV avec l'adsorption du TMPD : plus les canaux de la zéolithe sont larges, plus la formation des clusters devrait être rapide et efficace. La taille et la forme de ces clusters doivent aussi très probablement varier avec les paramètres géométriques des canaux, comme en témoigne la variation de la forme de bande plasmon (position du maximum, largeur) d'une zéolithe à l'autre.

4) Caractérisation des particules d'argent par microscopie électronique

Afin d'essayer d'obtenir des informations sur la morphologie et la taille des clusters d'argent obtenus, la microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée. Les clichés MEB des mélanges de la DEA avec la ferriérite, la ZSM-5, la mordénite et la beta sont présentés sur la Figure 102. Les zones blanches sur ces clichés correspondent aux particules d'argent formées.

Pour toutes les zéolithes utilisées, les particules métalliques ainsi observées sont essentiellement sphériques, le présence de quelques agrégats plus elliptiques est également observée. La taille de ces particules varie entre 10 et 300 nm, quelle que soit la nature de la zéolithe. Il ne semble donc pas y avoir de corrélation entre la taille des canaux de la zéolithe et la taille des particules observées. En effet, après examen des clichés MEB, aucune différence significative n'est mise en évidence. Or la réponse optique correspondante varie d'une zéolithe à une autre. Notons que ces particules sont beaucoup plus volumineuses que la taille des canaux intra-zéolithiques et sont situées sur la surface externe des grains de zéolithes. La résolution du microscope n'étant pas suffisante, il est inenvisageable de chercher à sonder l'intérieur des canaux et de mettre en évidence les clusters situés dans le volume poreux. La présence de clusters intrazéolithes ne peut cependant nullement être exclue. La réponse optique obtenue sur les spectres d'absorption UV-visible traduit donc la réponse moyenne des agrégats en surface et de ceux dans le volume poreux. La taille des clusters situés sur le volume externe ne présentant pas de différence significative, il semble que la forme et la largeur de la réponse optique dépendent essentiellement des clusters piégés dans le volume zéolithique. Suivant la taille des canaux, des clusters de taille et de morphologie différentes sont susceptibles de se former ce qui pourrait expliquer les différentes formes obtenues pour la bande de plasmon d'argent.

Au vu des nombreux agrégats présents sur la surface externe, il est impossible de déterminer si la réduction de l'argent dans les canaux est suivie d'un processus intra-zéolithique de formation de nano-clusters qui migrent ensuite vers la surface externe où ils s'agglomèrent pour former les gros agrégats observés par MEB, ou si le processus d'agrégation a lieu uniquement en surface du matériau poreux. Cet aspect sera étudié dans la partie V.C.3 de ce manuscrit.

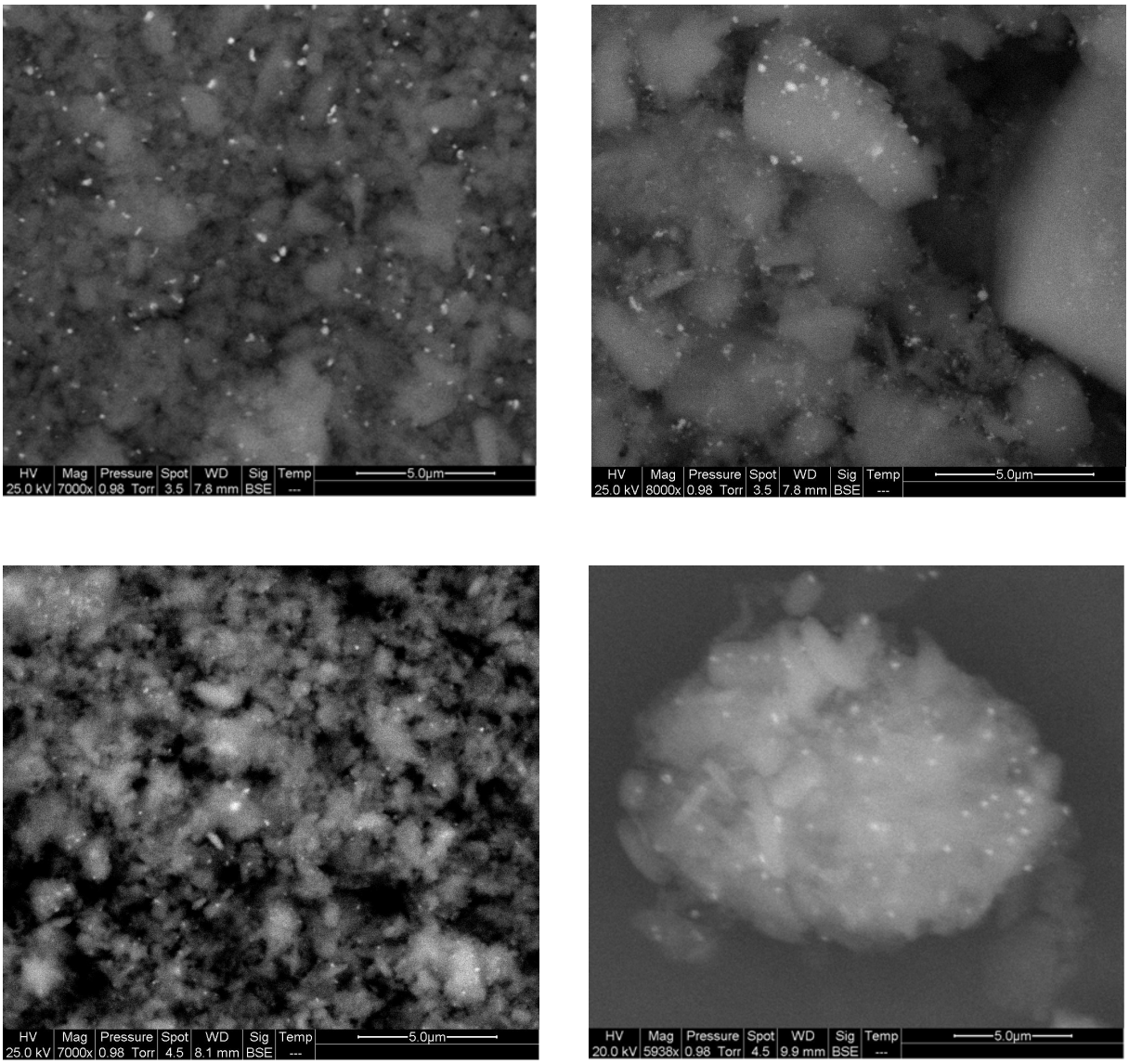


Figure 102 : Clichés MEB du mélange de DEA avec la (a) Ag-FER, (b) Ag-ZSM-5, (c) Ag-MOR et (d) la Ag-BEA après plusieurs mois

La présence de clusters d'argent a été décelée dans les zéolithes échangées à l'argent suite à l'insertion et l'ionisation spontanée de la DEA. En revanche, dans le cas des zéolithes acides, leur mélange avec la diéthylaniline ne nous permet pas d'affirmer que ce même mécanisme d'ionisation a lieu. Afin d'accéder à ces informations, des mesures de spectroscopies d'absorption UV-visible par réflexion diffuse résolues en temps ont été effectuées, elles sont présentées dans le paragraphe suivant.

B. Photoionisation de la diéthylaniline adsorbée dans les zéolithes microcristallines

L'ionisation spontanée de l'amine aromatique DEA a été mise en évidence par spectrométrie Raman après son adsorption dans les zéolithes échangées à l'argent. En revanche, dans le cas des zéolithes acides, ce phénomène n'a pas été observé. Deux hypothèses peuvent être considérées: soit l'ionisation et la recombinaison sont extrêmement rapides et l'échelle temporelle utilisée pour le suivi cinétique de ces mélanges ne permet pas de rendre compte de cette ionisation, soit l'ionisation spontanée n'a pas lieu. Or, au vu du faible potentiel d'ionisation de la diéthylaniline, il semble peu probable que cette réaction ne se produise pas. De plus, dans la partie III du manuscrit, nous avons mis en évidence le fait que plus le cation compensateur était petit, plus il induisait un champ polarisant important et favorisait l'ionisation spontanée des molécules adsorbées. Ainsi le proton, plus ionisant que l'argent, devrait *a priori* davantage engendrer l'ionisation spontanée de DEA. On peut donc supposer que la recombinaison après ionisation est très rapide et que les techniques spectroscopiques stationnaires classiques ne permettent pas d'observer le phénomène. Aussi, afin d'essayer de mettre en évidence un processus réactionnel ultra-rapide dans le cas des mélanges de DEA avec les zéolithes acides, des mesures par spectroscopie résolue en temps à l'échelle des nano- micro-secondes ont été mises en œuvre. Pour cela, des spectres d'absorption UV-visible transitoire en réflexion diffuse ont été enregistrés en fonction du temps après photoexcitation de l'échantillon par une impulsion laser à 266 nm, longueur d'onde se situant dans la bande d'absorption de la DEA. Cette procédure, par laquelle l'ionisation de l'amine n'a pas lieu spontanément mais est générée photolytiquement, de manière instantanée (pendant la durée de l'impulsion laser), à partir des états excités S_1 et T_1 de cette amine, permet d'accéder à la résolution temporelle nécessaire au suivi des processus ultra-rapides qui s'ensuivent (cf partie I.C.1.a).

Précisons que la réalisation de ces analyses a été particulièrement difficile à mettre en œuvre. En effet, le signal d'absorption transitoire obtenu pour ces échantillons après l'excitation laser s'est révélé extrêmement faible et instable. Les mesures ont été focalisées sur une gamme spectrale réduite comprise entre 400 et 500 nm, susceptible de contenir la signature du radical cation. Les spectres d'absorption résolus en temps obtenus pour les mélanges de la DEA avec la H-MOR, la H-ZSM-5 et la H-FER sont représentés respectivement sur les Figure 103, Figure 104 et Figure 105.

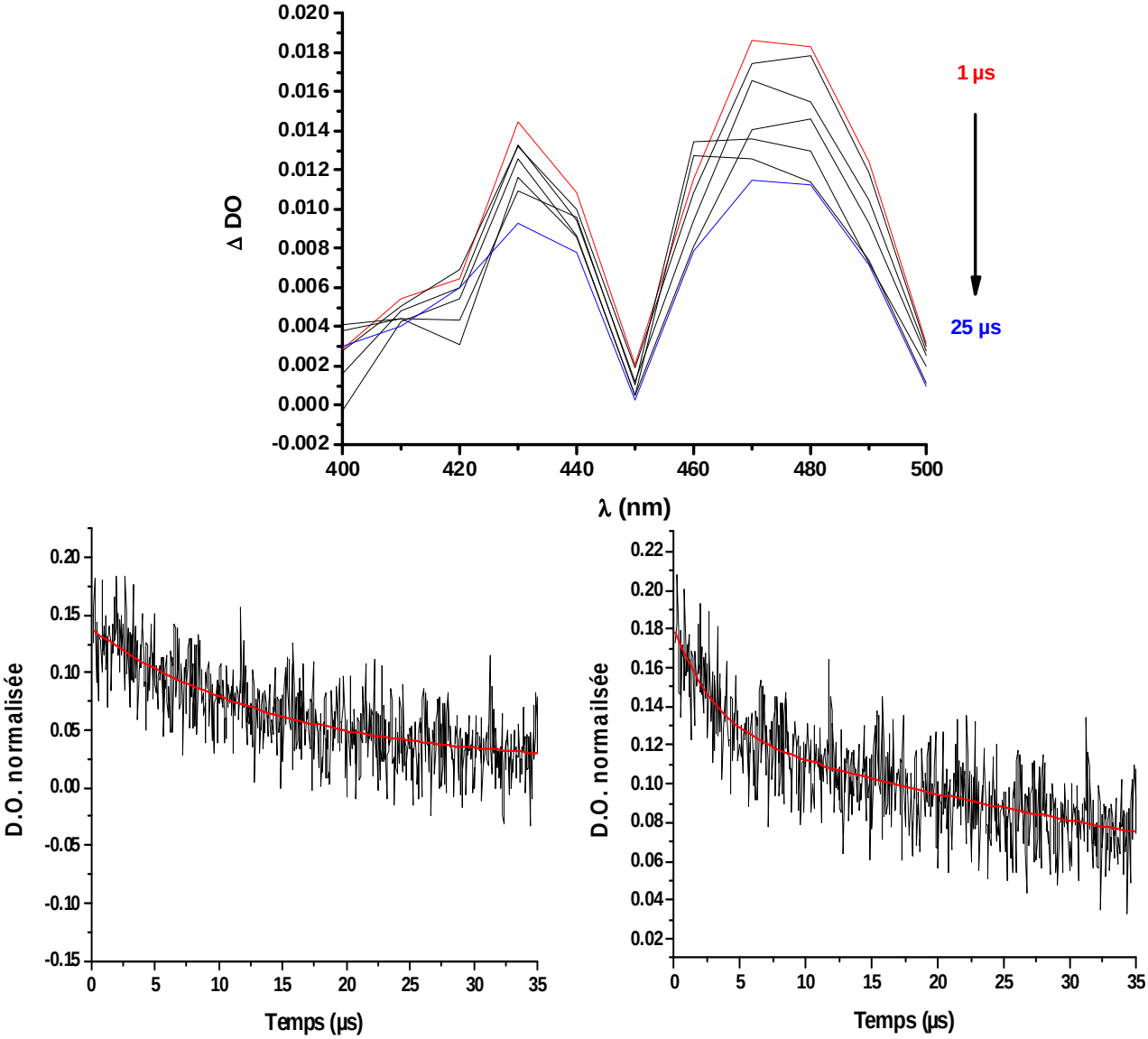


Figure 103 : Spectre d'absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse du mélange de DEA et de H-MOR enregistrés entre 1 et 25 µs après excitation laser à 266 nm (en haut) ainsi que les déclins d'absorption transitoire associés à 430 nm (à gauche) et à 470 nm (à droite)

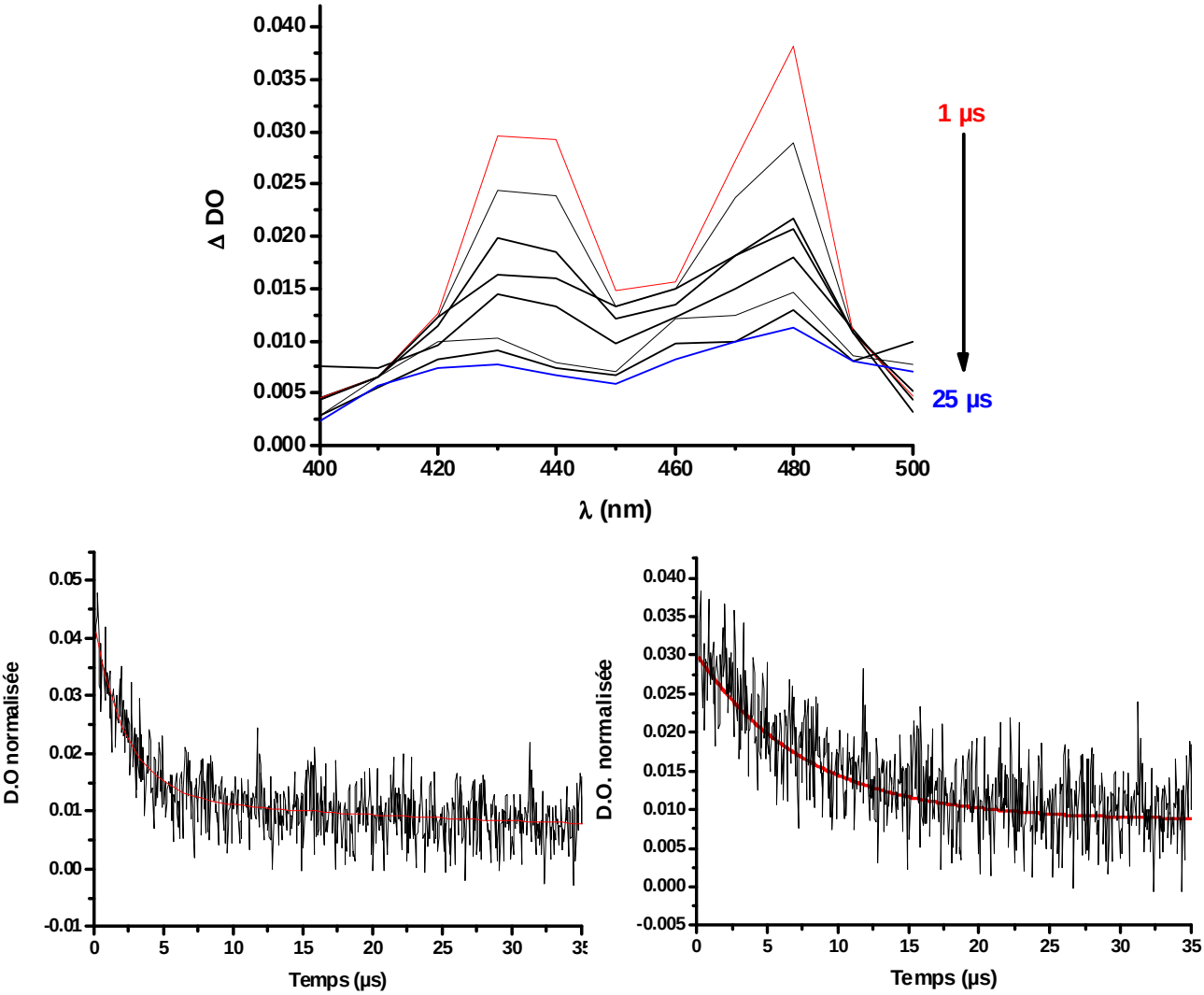


Figure 104 : Spectre d'absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse du mélange de DEA et de H-ZSM-5 enregistrés entre 1 et 25 µs après excitation laser à 266 nm (en haut) ainsi que les déclins d'absorption transitoire associés à 430 nm (à gauche) et à 470 nm (à droite)

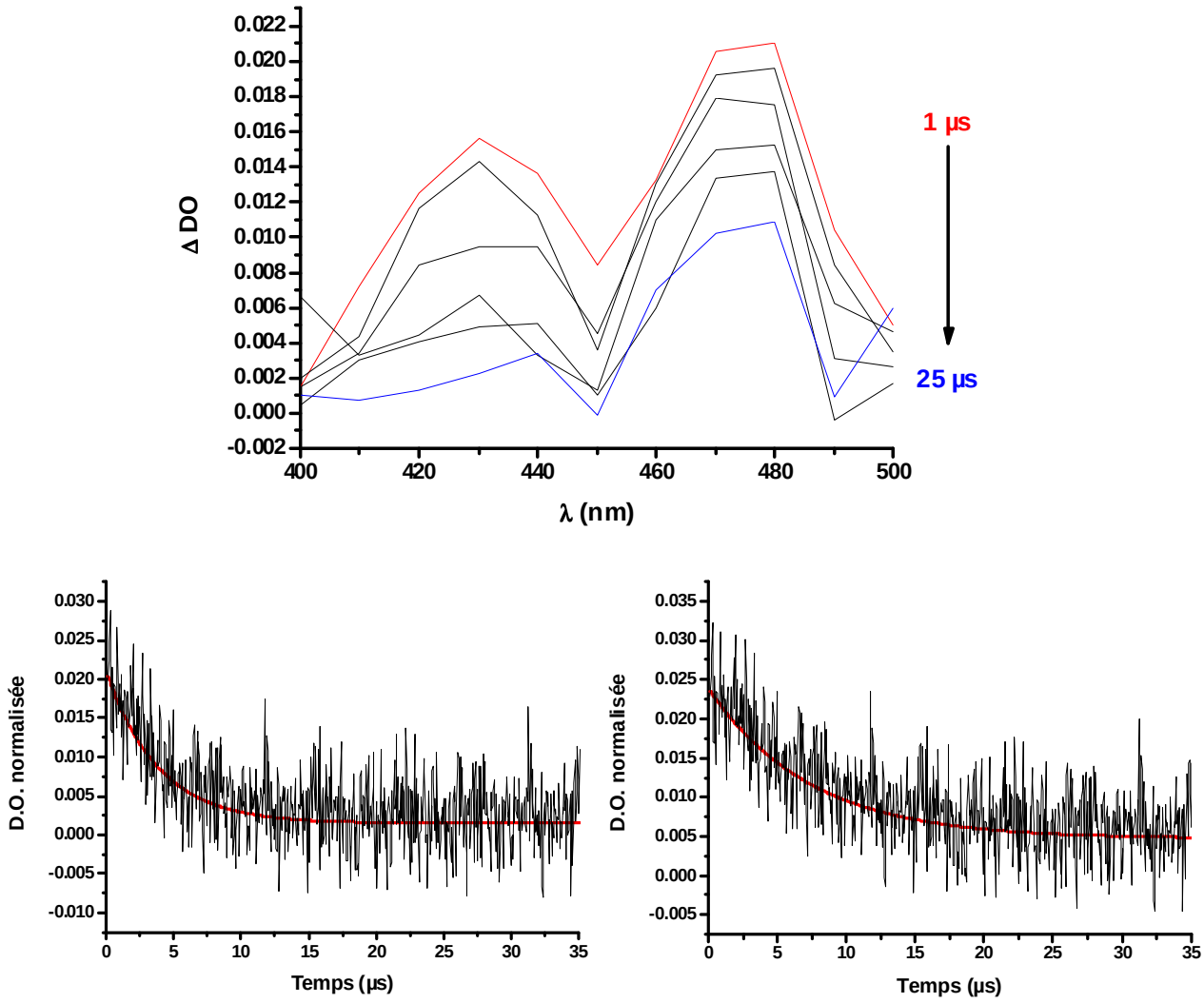


Figure 105 : Spectre d'absorption UV-visible transitoire par réflexion diffuse du mélange de DEA et de H-FER enregistrés entre 1 et 25 µs après excitation laser à 266 nm (en haut) ainsi que les déclins d'absorption transitoire associés à 430 nm (à gauche) et à 470 nm (à droite)

Quelle que soit la zéolithe utilisée, les spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse résolus en temps mettent en évidence une bande assez large maximisant vers 470-480 nm, avec une structure probable vers 430-440 nm ; la bande à 480 nm peut être attribuée au radical cation $DEA^{\bullet+}$ ou $TEB^{\bullet+}$. Par analogie avec les résultats obtenus par spectroscopie d'absorption résolue en temps exposés un peu plus loin (V.C.1), les spectres obtenus correspondent très probablement à $TEB^{\bullet+}$. Notons cependant que les radicaux cations de DEA et TEB ayant une signature spectrale voisine, il est délicat d'attribuer ces bandes avec certitude. La décroissance rapide de cette bande (cf déclins des Figures 103, 104 et 105) indique que cette espèce possède une courte durée de vie, de l'ordre de quelques

microsecondes. Le spectre d'absorption UV-visible stationnaire par réflexion diffuse enregistré une minute après cette excitation laser ne présente plus aucune contribution du radical cation. Ces mesures confirment l'impossibilité de détecter cette espèce par spectroscopie stationnaire. Il est donc plausible, comme nous l'avons suggéré plus haut, que l'ionisation spontanée de DEA ait effectivement lieu lors de son insertion dans les zéolithes acides du fait de son faible potentiel d'ionisation, mais que la durée de vie trop courte du radical cation formé interdise son observation par les techniques de spectroscopie stationnaires utilisées.

En résumé, nous venons d'étudier l'adsorption de DEA dans des zéolithes acides (H-MOR, H-ZSM-5 et H-FER) et dans ces mêmes zéolithes échangées à l'argent (Ag-MOR, Ag-ZSM-5 et Ag-FER). En comparant les résultats obtenus pour une même famille de zéolithe, MOR, ZSM-5 ou FER, le seul paramètre structural qui diffère au sein de chaque couple d'échantillons est la nature du cation compensateur de charge. En effet, la molécule adsorbée est la même dans tous les cas, caractérisée par un très faible potentiel d'ionisation, et les réseaux zéolithiques présentent des dimensions de canaux et une teneur en aluminium identiques. Ces informations laissent à penser que le même phénomène d'ionisation spontanée devrait avoir lieu quel que soit le cation compensateur de charge de la zéolithe.

Nous suggérons donc que pour les zéolithes acides, une réaction d'ionisation spontanée très rapide conduit à la formation d'un radical cation et d'un électron. Cette réaction est suivie par une recombinaison également très rapide des deux espèces, empêchant ainsi leur détection par les techniques spectroscopiques classiques.

Dans les zéolithes échangées à l'argent, la même réaction d'ionisation spontanée a lieu mais l'électron éjecté est rapidement capturé et stabilisé par les atomes d'argent présents dans la zéolithe, qui s'agrègent et engendrent la formation de clusters d'argent. Ce processus empêche la recombinaison du radical cation. Celui-ci a donc une durée de vie très longue et sa détection est alors possible.

C. Formation de nanoclusters d'argent dans des nanoparticules des zéolithes en solutions colloïdales : étude par spectrométrie d'absorption transitoire

La formation de particules d'argent suite à la mise en contact entre une molécule aromatique de forme tige présentant un faible potentiel d'ionisation et une zéolithe échangée à l'argent, à l'état de poudre microcristalline, a été établie à plusieurs reprises au cours de cette thèse. En revanche, les étapes initiales de formation de ces particules n'ont pas encore été

investies. Afin d'accéder à ces premières étapes de formation, l'utilisation de la spectroscopie résolue en temps est indispensable. Pour cela, nous avons de nouveau opté pour un déclenchement photoinduit du processus réactionnel, selon une configuration pompe-sonde, qui permet de suivre l'évolution du système avec une bonne résolution temporelle. Nous avons choisi d'utiliser deux molécules photoréductrices caractérisées par des potentiels d'ionisation voisins, la diéthylaniline (DEA) et la triphénylamine (TPA). La première possède une taille réduite facilitant son insertion dans le réseau zéolithique expérimenté, la seconde a une taille nettement plus importante interdisant son insertion. Pour ce qui est du système nanoporeux, nous avons choisi de travailler avec la zéolithe Beta échangée à l'argent sous forme de nanoparticules en suspension dans une solution colloïdale. L'avantage des solutions colloïdales est leur excellente qualité optique qui permet, comme en solution, de travailler directement par absorption transitoire. Cette technique est beaucoup plus aisée à mettre en œuvre et plus sensible que la réflexion diffuse résolue en temps réservée aux échantillons solides.

1) Etude préliminaire de la photophysique du photoréducteur DEA en solution

Afin de faciliter l'interprétation des évolutions spectrales complexes observées pour les solutions colloïdales et, notamment, de bien identifier les contributions de l'argent lors de ces expériences, il s'est avéré important de caractériser rigoureusement la photophysique de la molécule photoréductrice en solution, en absence de zéolithe. Une étude préliminaire de la photoréactivité de l'amine DEA a donc été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales que celles effectuées en présence de zéolithe. Comme DEA n'est pas soluble dans l'eau pure, les mesures ont été réalisées dans l'éthanol pur et dans des solutions eau-éthanol (99 :1 et 75 :25) à 1.10^{-3} M.

L'évolution dans le domaine nano-microseconde des spectres d'absorption UV-visible résolus en temps obtenus dans l'éthanol après excitation laser à 266 nm est présentée sur la Figure 106. A temps courts (70 ns), ces spectres montrent deux bandes maximisant à 350 et 485 nm, caractéristiques de l'état excité triplet T_1 de DEA ^{3}. A 510 nm, longueur d'onde où seul l'état triplet possède une contribution spectrale, le temps de déclin mesuré (Figure 107) passe de 240 ns en absence d'air (dégazage N_2) à 40 ns en présence d'air, confirmant l'attribution à un état triplet. En fin de déclin (spectre 1700 ns), une bande résiduelle à 470 nm, étroite et asymétrique, est attribuée au radical cation produit par ionisation

monophotonique à partir de l'état T_1. Sa durée de vie est de 6±1 µs, indépendamment de la présence d'oxygène dans la solution.

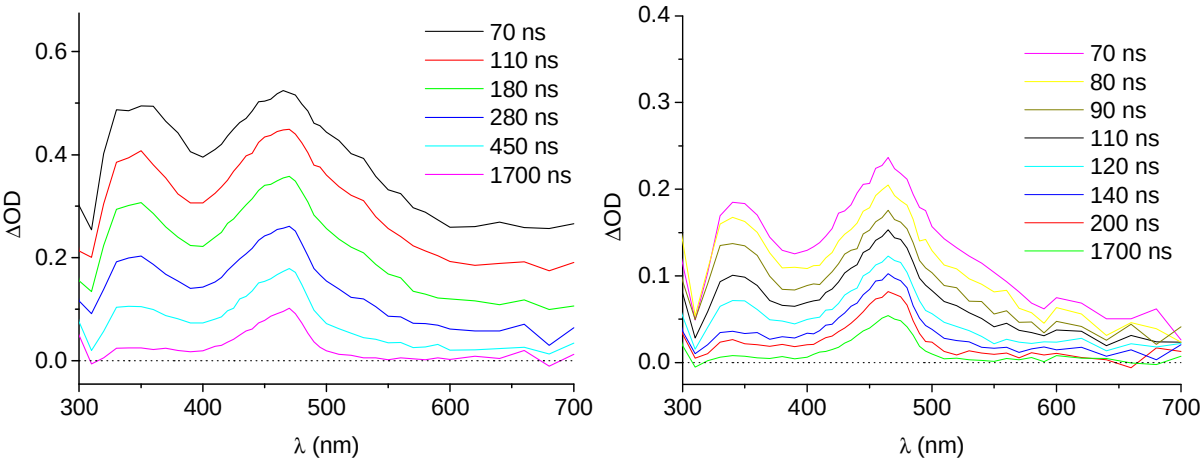


Figure 106 : Spectres d'absorption transitoire de la diéthylaniline dans l'éthanol après excitation laser à 266 nm sous atmosphère de N_2 (à gauche) et d'air (à droite)

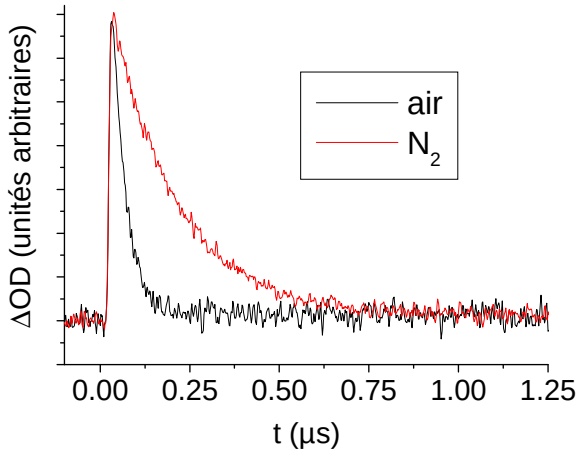


Figure 107 : Déclin d'absorption transitoire de la diéthylaniline dans l'éthanol après excitation laser à 266 nm, mesuré à 510 nm, sous atmosphère de N_2 (trace rouge) et d'air (trace noire)

Lorsque l'on rajoute de l'eau dans la solution (mélange eau/éthanol 25:75), l'évolution spectrale après excitation à 266 nm, représentée sur la Figure 108, est proche de celle observée dans l'éthanol pur mais la quantité de radical cation présent en fin de déclin de l'état T_1 est supérieure. Ceci est conforme au fait que le rendement d'ionisation des amines aromatiques croît avec la polarité du solvant.

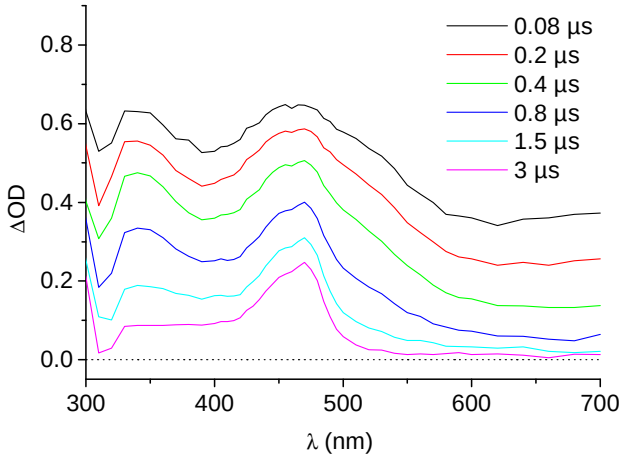


Figure 108 : Spectres d'absorption transitoire de la diéthylaniline dans un mélange eau/éthanol (25:75) après excitation laser à 266 nm sous atmosphère de N_2

Dans l'eau presque pure (1% éthanol), l'évolution spectrale en absence d'air, représentée sur la Figure 109, montre une bande très large entre 400 et 700 nm, maximisant au-delà de 700 nm, et une autre bande plus structurée centrée à 470 nm. Ces signaux correspondent respectivement à la signature spectrale de l'électron solvaté (λ_{max} = 720 nm dans l'eau pure [3] et à celle du radical cation $DEA^{\bullet+}$ [7, 14]. Notons également une bande très peu intense vers 350 nm indiquant une faible contribution, aux temps courts (< 10 µs), de l'état triplet T_1 de DEA. La présence de T_1 aux temps courts est confirmée par soustraction des spectres obtenus à 0.35 et 2 µs (Figure 109) qui montre nettement, en plus du spectre de l'électron couvrant tout le domaine spectral, les bandes de l'état triplet vers 350 et 485 nm.

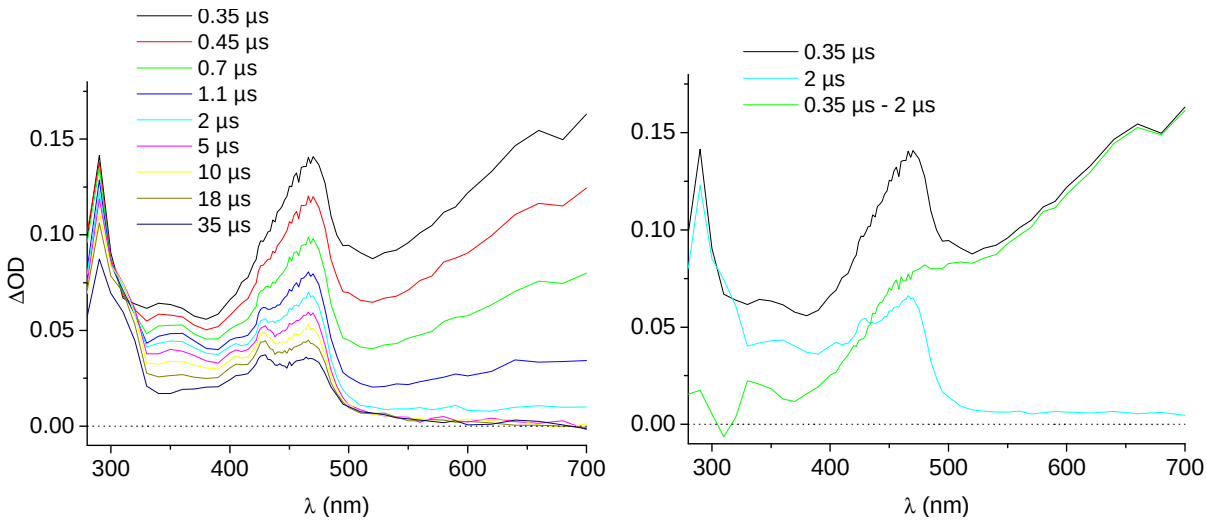


Figure 109 : Spectres d'absorption transitoire de la diéthylaniline en solution eau-éthanol 99:1 après excitation laser à 266 nm sous atmosphère de N_2 (à gauche) et spectre obtenu par soustraction des spectres enregistrés à 0,5 et 2 µs (à droite)

La forte intensité du spectre de l'électron solvaté à 0,35 µs suggère qu'une importante partie des électrons résulte d'ionisation biphotonique directe de l'eau. Cette hypothèse est confirmée par des mesures de photoexcitation similaires réalisées dans l'eau pure, en absence de tout soluté : un intense signal d'électron solvaté est observé dans ces conditions.

Le déclin de $DEA^{\bullet+}$ au cours du temps s'accompagne d'une modification de la forme de la bande à 470 nm, avec apparition d'une composante à 430 nm. Nous attribuons cette modification au processus de formation par dimérisation du radical cation $TEB^{\bullet+}$, par analogie avec le spectre de $TEB^{\bullet+}$ dans l'acétonitrile [7]. Comme nous l'avons déjà mentionné lors des études avec les zéolithes microcristallines, la dimérisation de l'amine DEA à l'état de radical cation pour former la tétraéthylbenzidine (TEB) est un processus diffusionnel de second ordre couramment rencontré.

Les déclins cinétiques à 680 et 470 nm relatifs à l'électron solvaté et à $DEA^{\bullet+}$ respectivement sont représentés sur la Figure 110, ils sont ajustés à l'aide d'une double-exponentielle et d'un talon résiduel. Les deux temps de décroissance s'élèvent à 0.5±0.1 µs et 14±2 µs. Le temps court, observé sur toute la plage spectrale est caractéristique du déclin de l'électron. Le temps long, observé spécifiquement pour la bande située à 470 nm, est attribué au déclin du radical cation $DEA^{\bullet+}$. Enfin le talon résiduel correspondant au spectre final (35 µs sur la Figure 109) est corrélé au radical cation $TEB^{\bullet+}$ stable sur cette échelle de temps. Le déclin de l'électron a lieu avec une cinétique plus rapide que celle du radical cation de l'amine, indiquant que les deux espèces évoluent indépendamment. De nombreux processus sont répertoriés comme contribuant au déclin de l'électron solvaté en solution aqueuse [15]. Parmi eux deux réactions majeures sont la désactivation par un proton et l'auto-désactivation de type électron-électron :

$e^-_{aq} + H_3O^+ \rightarrow H^+ + H_2O \quad (k = 2{,}3 \times 10^{10} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})$

$e^-_{aq} + e^-_{aq} \rightarrow H_2 + 2\ OH^- \quad (k = 5{,}4 \times 10^{9} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})$

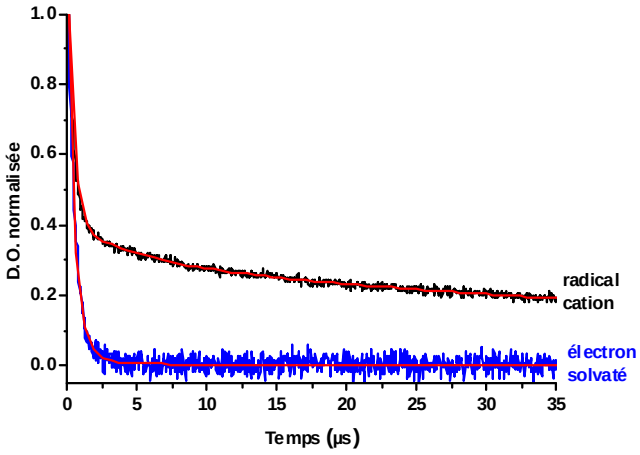


Figure 110 : Cinétiques expérimentales enregistrées à 470 nm (courbe noire) et à 680 nm (courbe bleue) après excitation laser à 266 nm et modélisation par un déclin biexponentiel

En présence d'air, le déclin de l'électron est raccourci à 0,16 µs du fait de sa désactivation par l'oxygène, mais la cinétique du radical cation $DEA^{\bullet+}$ n'est pas modifiée significativement.

2) Premières étapes de formation des nanoagrégats d'argent

Des mesures similaires, dans des conditions expérimentales identiques, ont été réalisées en présence d'une solution colloïdale de nanoparticules de zéolithe Beta échangée à l'argent à 10^{-3}M. La concentration en DEA ajoutée est identique à celle de l'argent soit 10^{-3}M. La solution colloïdale utilisée est réalisé à partir d'un mélange eau/éthanol 75:25. Les spectres d'absorption UV-visible résolus en temps du système obtenus en absence d'air après excitation laser à 266 nm sont présentés sur la Figure 111. La solution prend peu à peu une coloration jaune qui s'intensifie au cours de l'irradiation. Quelques heures après la réalisation des spectres transitoires, un dépôt brun est présent au fond de la cuve échantillon. Les spectres obtenus pour la même solution en présence d'air sont également présentés sur la figure 111 par comparaison.

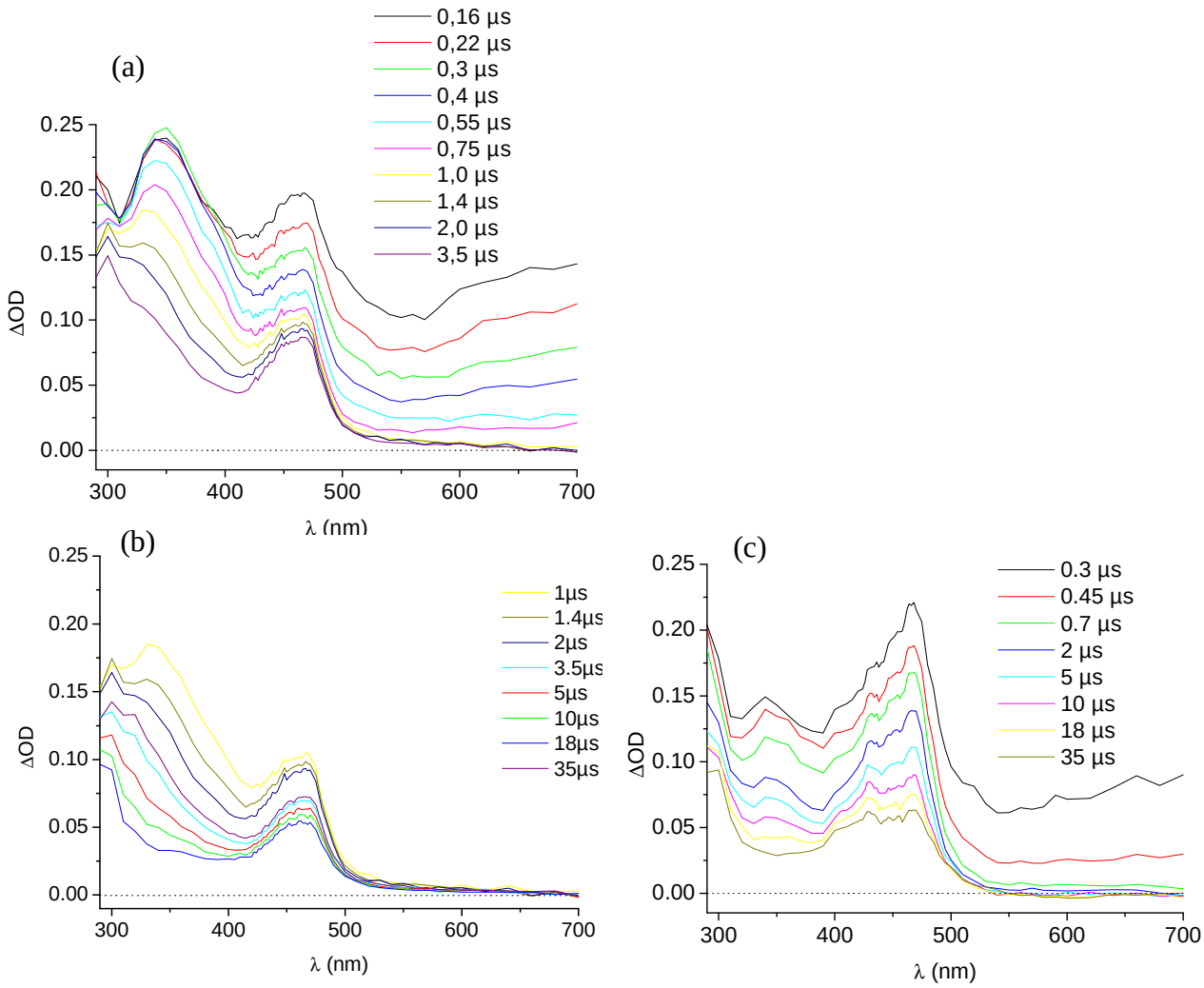


Figure 111 : Spectres d'absorption transitoire obtenus à différents temps entre 0,16 et 35 µs après excitation laser à 266 nm d'un mélange de DEA et d'une solution colloïdale eau/éthanol (75:25) de Ag-BEA sous atmosphère de N_2 (a et b) et en présence d'air (c)

L'analyse de ces spectres met en évidence trois zones d'intérêt. La première zone située entre 500 et 700 nm montre une bande très large, maximisant au-delà de 700 nm, similaire à celle obtenue lors de la photoionisation de la DEA seule, qui correspond au spectre de l'électron solvaté. La signature typique de ce dernier est en effet bien caractérisée par soustraction des spectres enregistrés par exemple à 0,16 et 0,4 µs (Figure 112).

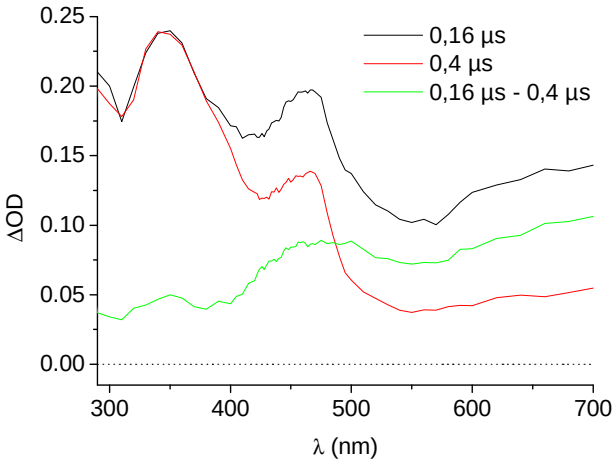


Figure 112 : spectre obtenu par soustraction des spectres d'absorption transitoire enregistrés à 0,16 et 0,4 µs sous atmosphère de N_2 présentés dans la Figure 111

La seconde zone d'intérêt des spectres de la Figure 111 est la région centrale qui comprend une bande autour de 470 nm. Il s'agit essentiellement du radical cation $DEA^{\bullet+}$. Pour la solution aérée, le spectre de $DEA^{\bullet+}$ décroit en conduisant en fin de déclin au spectre de $TEB^{\bullet+}$, comme cela a été observé plus haut (Figure 109). Pour la solution dégazée, la présence de $TEB^{\bullet+}$ ne peut être exclue mais n'est pas clairement visible du fait du faible rapport signal/bruit (les spectres de $DEA^{\bullet+}$ et $TEB^{\bullet+}$ sont très voisins). Par ailleurs, toujours dans le cas de la solution dégazée, la base de la bande située à 470 nm est plus large aux temps très courts (spectres à 0,16 et 0,22 µs sur la Figure 111), et se rétrécit ensuite, comme cela apparait clairement sur la soustraction spectrale présentée sur la Figure 112. En plus du signal de l'électron cette soustraction fait apparaitre une bande faible centrée à 480 nm, analogue à celle observée pour DEA en solution dans le mélange eau/éthanol 75:25 en absence de zéolithe (spectre à 0,08 µs de la Figure 108), que l'on peut attribuer à l'état triplet T_1 précurseur du radical cation. Pour la solution aérée, cette composante est beaucoup plus faible, en accord avec la forte réactivité des états triplets vis-à-vis de l'oxygène.

Enfin, pour la solution colloïdale dégazée, la zone entre 280 et 400 nm présente de nouvelles contributions non observées dans l'évolution spectrale de la DEA en absence de zéolithe. Dans les premiers temps (0,45 µs), une bande très intense maximisant à 350 nm décroit rapidement en se décalant vers les hautes énergies pour conduire à une nouvelle bande située vers 310 nm et dont le pied s'étend jusqu'à 400 nm. Cette bande disparaît ensuite à son tour au profit de nouvelles absorptions encore davantage décalées vers l'UV, dont le maximum se situe à plus haute énergie que le domaine spectral investigué. Notons que la zéolithe BEA échangée à l'argent, testée en absence d'amine DEA dans les mêmes

conditions, ne présente aucun signal d'absorption transitoire perceptible. Les bandes observées sur la Figure 111 entre 280 et 400 nm sont donc indiscutablement liées à la formation de nouvelles espèces photoinduites appartenant au réseau zéolithique. Elles sont générées parallèlement au radical cation de l'amine lors de la photoionisation de celle-ci. Il s'agit vraisemblablement d'espèces réduites dues à l'action de l'électron photo-éjecté de l'amine.

Comme nous l'avons déjà évoqué dans le deuxième chapitre de cette thèse, les clusters d'argent de faible nucléarité ont une signature spectrale située entre 200 et 350 nm. Dans un premier temps, le spectre enregistré à 0.16 µs montre une bande à 350 nm, cette bande correspond à l'espèce Ag^0 par comparaison au spectre obtenu en solution par radiolyse de cette même espèce [16, 17]. L'observation de la Figure 111 indique que cette bande décroit au cours du temps pour laisser place à une nouvelle composante vers 310 nm qui elle aussi décline rapidement. La bande à 310 nm est attribuable à l'espèce Ag_2^+, premier dérivé de nucléation de Ag^0 [16, 17]. Le déclin de cette bande associée à Ag_2^+ s'accompagne d'un déplacement de l'absorption vers l'UV, hors de la zone investiguée dans notre expérience. Ce déplacement est en accord avec le fait que les clusters de plus grosse taille que Ag_2^+ formés dans la progression du processus de nucléation, tels que Ag_2^{2+}, Ag_4^{2+}, … ont des bandes d'absorption en-dessous de 300 nm [16]. Notons que les signaux observés dans la zone 300-400 nm, attribués aux premiers produits de réduction de l'argent, sont beaucoup moins intenses et disparaissent très rapidement dans la solution aérée (Figure 111, à droite), en accord avec la très grande réactivité de Ag^0 à l'oxygène qui conduit à sa réoxydation.

Afin de préciser davantage le processus réactionnel, examinons maintenant les cinétiques pour obtenir les temps caractéristiques des différentes étapes mises en jeu. Les évolutions cinétiques mesurées à quatre longueurs d'onde représentatives, correspondant aux spectres obtenus pour la solution colloïdale dégazée mélangée à DEA (Figure 111, à gauche), sont présentées sur la Figure 113 et ajustées à l'aide de fonctions multiexponentielles.

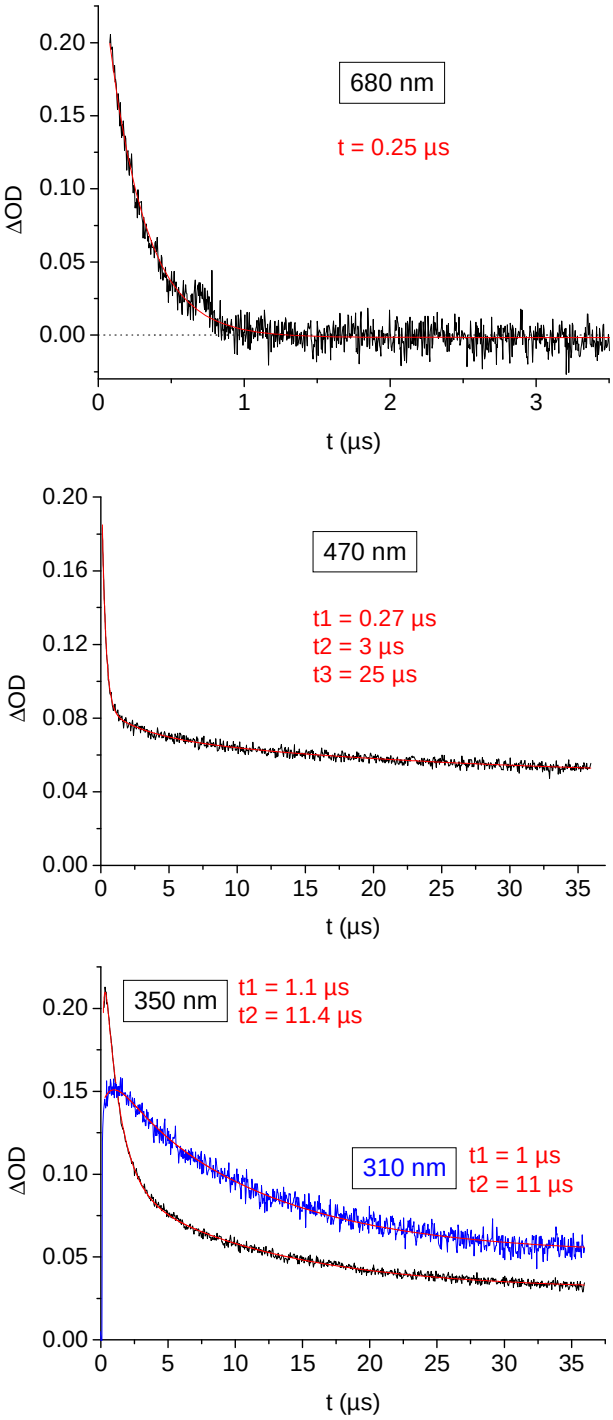


Figure 113 : Cinétiques expérimentales enregistrées à 470 nm (radical cation), à 680 nm (électron solvaté), à 350 nm (Ag^0) et à 310 nm (Ag_2^+) après excitation laser à 266 nm (solution dégazée) et modélisation par des fonctions multi-exponentielles. Les temps caractéristiques déterminés dans ces modélisations sont indiqués pour chaque cinétique

Le déclin de 250 ns observé à 680 nm correspond exclusivement à la disparition de l'électron solvaté. Ce déclin est présent dans tout le domaine spectral situé entre 400 et 700

nm, sous forme d'une composante comprise entre 240 et 280 ns, conformément au spectre très étendu de l'électron solvaté. En présence d'air, ce temps de déclin est abaissé à 150 ns.

A 470 nm, outre une composante à 0.27 µs due, comme nous venons de le stipuler, au déclin de l'électron, au minimum deux composantes additionnelles (3 et 25 µs), d'amplitudes très faibles, sont présentes, ainsi qu'un talon résiduel indiquant la présence d'une espèce finale stable à cette échelle de temps. L'analyse de cette évolution est compliquée du fait de la présence de nombreuses espèces ayant des absorptions superposées dans cette région : état excité T_1, radical cation $DEA^{\bullet+}$, radical cation $TEB^{\bullet+}$, espèces Ag^0 et Ag_2^+. Quoiqu'il en soit, la stabilité du radical cation résiduel de l'amine contraste avec son déclin de quelques microsecondes observé en solution. Cette stabilité suggère que le radical cation est inséré dans les canaux de la zéolithe Béta où il est stabilisé.

Le déclin enregistré à 350 nm correspond principalement à l'évolution de l'espèce Ag^0 mais contient aussi une contribution de l'espèce Ag_2^+ dont le pied de bande est superposé. Son ajustement par une biexponentielle décroissante conduit aux deux temps caractéristiques de 1.1 µs et 11.4 µs, respectivement. De même, la cinétique enregistrée à 310 nm correspond à la superposition de contributions des deux espèces Ag^0 et Ag_2^+. L'examen de cette cinétique montre une première partie croissante avec un temps caractéristique de 1.0 µs puis une composante décroissante avec un temps caractéristique de 11 µs. Toutes les cinétiques observées dans le domaine spectral 300-400 nm peuvent être ainsi paramétrées par une double exponentielle caractérisée par les deux même temps de 1.1 ± 0.1 µs et 11.0 ± 0.5 µs. Nous attribuons le temps le plus court à la disparition de l'espèce Ag^0 concomitante à la croissance d'Ag_2^+, confirmant en cela que la formation d'Ag_2^+ provient de Ag^0 selon le processus : $Ag^0 + Ag^+ \rightarrow Ag_2^+$. On peut noter que la formation de Ag^0 est plus rapide que le déclin du signal de l'électron solvaté. Ces deux évènements sont donc indépendants et il est donc probable que l'électron solvaté n'est pas formé au voisinage des ions Ag^+. Cette observation suggère que l'électron solvaté est formé dans la solution par ionisation biphotonique du solvant et non pas dans le réseau zéolithique. La rapidité de formation des ions Ag^+, antérieure à la résolution temporelle de notre expérience, indique qu'il s'agit d'un processus intra-zéolithe, mettant en jeu des molécules de DEA ayant pénétré les canaux. Cette assertion sera confirmée dans le paragraphe V.C.3 par l'étude de la réactivité en présence d'un donneur d'électron trop volumineux pour pénétrer dans les canaux. Deux mécanismes de production des ions Ag^0 peuvent être envisagés. Une première possibilité est la réduction directe de ces ions par l'état excité de l'amine : l'excitation à 266 nm des molécules de DEA insérées conduit à la

formation de leur état triplet T_1 (via l'état singulet S_1) qui réagit directement au contact des ions Ag^+ pour les réduire selon un processus de photoréduction classique :

$$DEA + h\nu \rightarrow DEA(T_1)$$
$$DEA(T_1) + Ag^+ \rightarrow DEA^{\bullet +} + Ag^0$$

Un second mécanisme envisageable implique deux étapes successives : l'ionisation de DEA à partir de l'état excité donne lieu à la formation du radical cation de cette dernière d'un électron qui se localise dans un premier temps dans le réseau zéolithique, puis cet électron réduit dans un deuxième temps un ion Ag^+ :

$$DEA + h\nu \rightarrow DEA(T_1)$$
$$DEA(T_1) \rightarrow DEA^{\bullet +} + e^-$$
$$e^- + Ag^+ \rightarrow Ag^0$$

Le deuxième temps caractéristique mesuré dans le domaine 300-400 nm peut être attribué au déclin de Ag_2^+ pour former des clusters plus importants, probablement Ag_3^+, Ag_3^{2+}et Ag_4^{2+}. La gamme spectrale de notre étude ne permet pas de visualiser l'apparition de ces nouvelles espèces et donc de les identifier. Ces résultats conduisent à proposer le mécanisme global suivant pour la formation des premiers clusters d'argent suite à la photoexcitation du mélange de DEA et de Ag-BEA :

$$DEA + Ag^+ \rightarrow DEA^{+\bullet} + Ag^0$$
$$Ag^0 + Ag^+ \rightarrow Ag_2^+$$
$$\left.\begin{array}{l} Ag_2^+ + Ag^0 \\ Ag_2^+ + Ag^+ \\ Ag_2^+ + Ag_2^+ \end{array}\right\} \rightarrow \left\{\begin{array}{l} Ag_3^+ \\ Ag_3^{2+} \\ Ag_4^{2+} \end{array}\right.$$

Ce mécanisme est généralisable à l'ensemble des zéolithes étudiées avec cependant des vitesses de réactions différentes en fonction de leur nature et morphologie.

3) Effet stérique : influence de la taille du donneur d'électron

Nous venons de montrer que la formation d'agrégats d'argent intra-zéolithe est possible par voie photochimique et que la spectroscopie transitoire permet d'accéder aux premières étapes de formation de ces agrégats. Cependant, comme nous l'avons évoqué lors de l'analyse des clichés MEB des expériences réalisées avec des poudres microporeuses, il n'est pas possible de savoir si ces réactions sont initiées et se déroulent à l'intérieur des canaux des zéolithes ou à la surface des particules. Pour accéder à cette information, nous avons réalisé une étude de la réactivité photoinduite en utilisant la triphénylamine (TPA)

comme molécule photoréductrice. Cette molécule possède un potentiel d'ionisation et des propriétés similaires à la DEA. Néanmoins, elle se différencie par des dimensions plus importantes (9.9 * 10.2 $Å^2$) qui ne lui permettent pas de s'insérer dans le volume interne de la zéolithe BEA.

a) Etude préliminaire du photoréducteur : la triphénylamine (TPA)

Comme pour la diéthylaniline, une étude préliminaire de l'amine en solution est réalisée afin de pouvoir isoler les contributions liées à l'argent par la suite. Des mesures de spectroscopie d'absorption UV-visible résolue en temps ont été réalisées avec une solution de triphénylamine à 1.10^{-3} M dans l'éthanol saturée en azote. L'évolution spectrale obtenue après excitation laser est présentée sur la Figure 114.

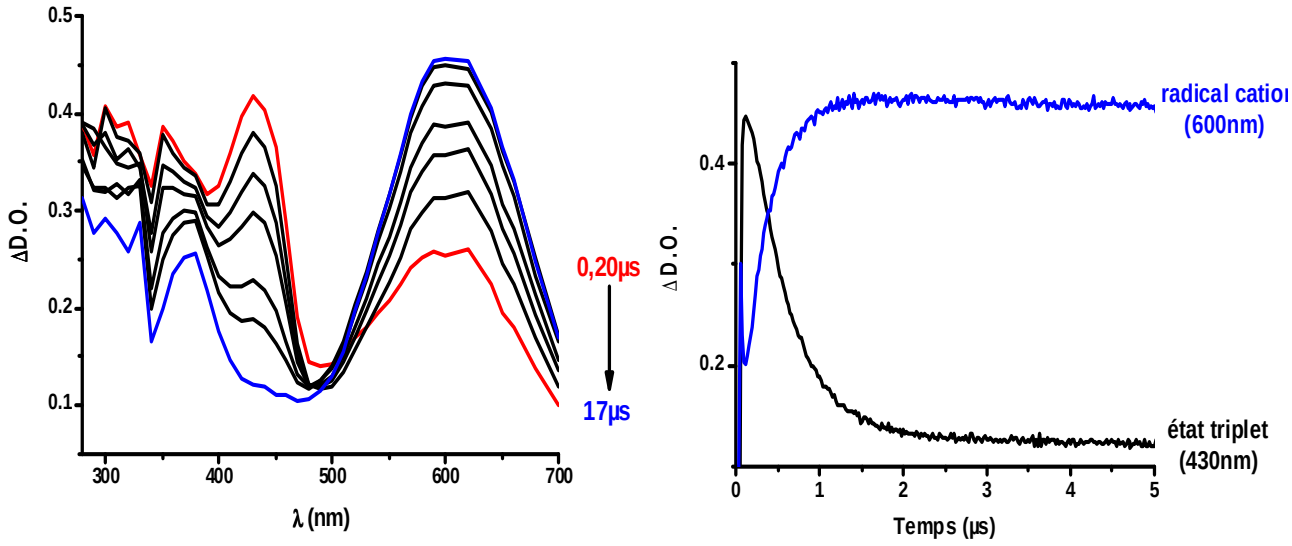


Figure 114 : Spectres d'absorption transitoire de la triphénylamine (10^{-3} M) dans une solution d'éthanol dégazée après excitation laser à 266 nm (à gauche) et cinétiques mesurées à 430 et 600 nm (à droite)

L'analyse de cette évolution met en évidence la présence de deux bandes principales : une bande large centrée à 600 nm qui croit au cours du temps et une bande centrée à 430 nm qui diminue au cours du temps. La première correspond à la formation du radical cation de l'amine ($TPA^{+\bullet}$) alors que la deuxième correspond au déclin de son état triplet T_1 [18-21]. Les cinétiques mesurées pour ces deux bandes (Figure 114 à droite) sont identiques, révélant que l'état triplet est le précurseur du radical cation. En accord avec la bibliographie, le mécanisme suivant est proposé :

$$TPA\ (S_0) \rightarrow TPA\ (T_1)$$

$$TPA\ (T_1) \rightarrow TPA^{+\bullet} + e^-$$

b) Etude du mélange entre la TPA et Ag-BEA sous forme de solution colloïdale

Des mesures similaires de spectroscopie d'absorption UV-visible résolue en temps du mélange de la TPA avec la zéolithe Ag-BEA en solution colloïdale ont ensuite été réalisées ; elles sont présentées sur la Figure 115.

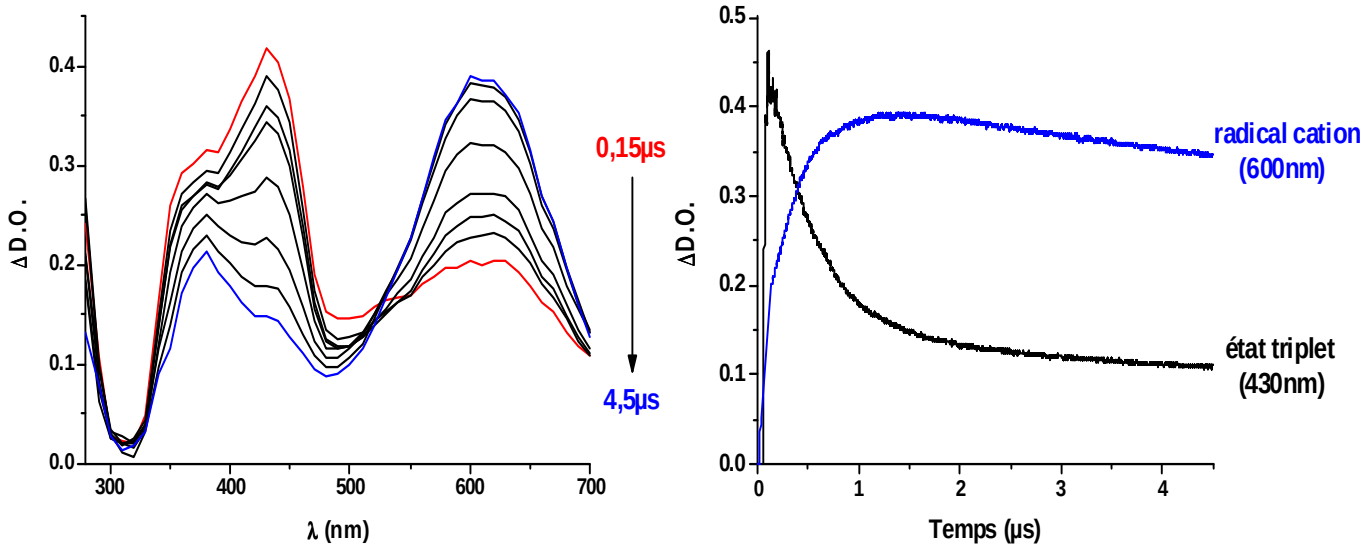


Figure 115 : Spectres d'absorption transitoire du mélange de TPA et de Ag-BEA en solution colloïdale aqueuse dégazée après excitation laser à 266 nm (à gauche) et cinétiques mesurées à 430 et 600 nm (à droite)

Sur ces spectres, les deux bandes larges obtenues pour la TPA dans l'éthanol sont également visibles et présentent la même évolution temporelle qu'en absence de zéolithe. Entre 280 et 350 nm, aucune bande supplémentaire n'est détectée. Les bandes caractéristiques de Ag^0 et Ag_2^+ ne sont pas observées. Par conséquent, contrairement à ce qui était observé en utilisant la DEA comme photoréducteur, il n'y a pas de photoréduction des ions argent dans le cas de TPA. La seule différence entre les expériences effectuées avec DEA et TPA est le fait que le donneur d'électron peut pénétrer dans les canaux dans le premier cas mais pas dans le second cas. Ce résultat indique que la formation de clusters d'argent est conditionnée par l'insertion du photoréducteur dans les canaux, donc qu'il s'agit d'une réaction intrazéolithique. Nous suggérons que les premières étapes de nucléation sont initiées à l'intérieur des cavités zéolithiques, conduisant à la formation de nanoclusters d'argent, et que ceux-ci migrent vers la surface externe des particules de zéolithes où ils s'agglomèrent pour former des particules de taille micrométrique comme le révèlent les clichés MEB décrits précédemment. Cette conclusion est encore renforcée par des études réalisées en parallèle par Z. Tahri et V. DeWaele au Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay. En effet, ces travaux ont

montré que, en utilisant la zéolithe CH-Y-HMP échangée à l'argent (zéolithe dont les canaux ont des ouvertures suffisamment larges pour permettre l'adsorption du TPA), la photoréduction des ions Ag^+ a lieu et conduit effectivement à la formation de clusters d'argent.

4) Caractérisation des clusters d'argent

Différentes études spectroscopiques complémentaires d'absorption UV-visible stationnaire, de RPE et de diffusion Raman ont été réalisées pour compléter la caractérisation des nanoparticules d'Ag-BEA photoréduites en présence de DEA.

Spectroscopie d'absorption UV-visible. Les spectres obtenus par spectroscopie d'absorption UV-visible stationnaire pendant plusieurs heures après mise en contact de DEA avec Ag-BEA sont présentés sur la Figure 116. La solution obtenue après une dizaine d'heures a pris une coloration jaune et un dépôt brun est visible au sein de l'échantillon.

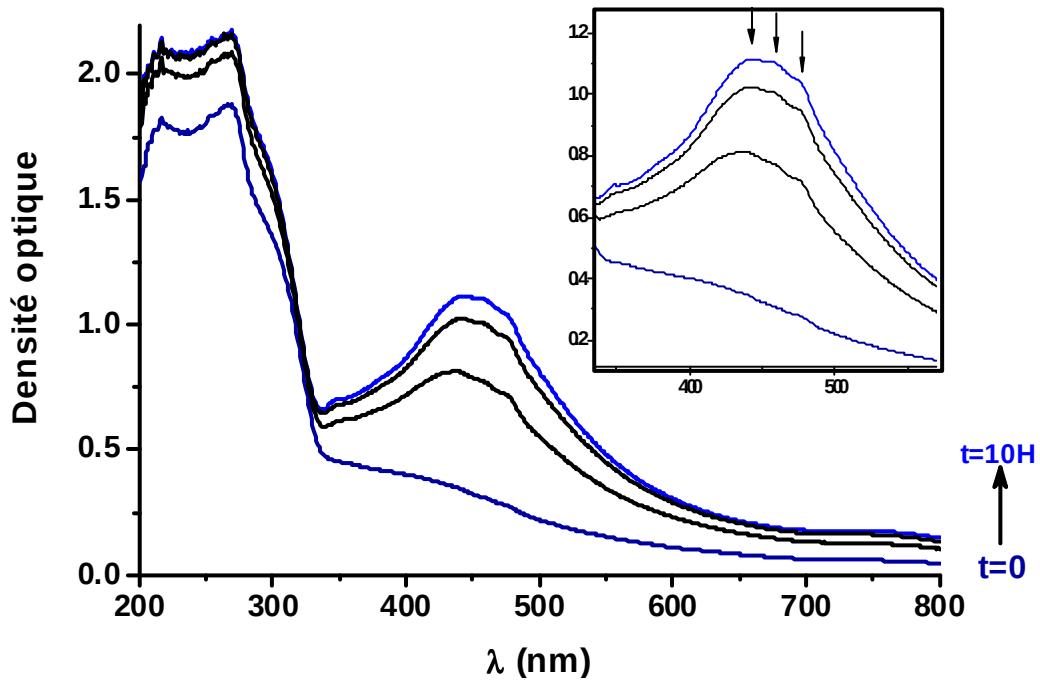


Figure 116 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible enregistrés après la mise en contact de DEA avec la Ag-BEA

Dans ce cas précis, aucune irradiation n'a été effectuée. L'analyse de ces spectres montre deux zones d'intérêt : une première zone située entre 200 et 350 nm traduit l'adsorption et la diffusion de la DEA au sein du volume poreux. De plus, une bande large

apparait également autour de 450 nm, cette bande correspond au plasmon d'argent et traduit donc la formation des particules métalliques au sein du réseau zéolithique. Une structure fine présentant des bandes à 470, 455 et 432 nm se superpose également à cette bande de plasmon, reflétant la réponse optique du radical cation du TEB. Ces résultats montrent qu'un phénomène d'ionisation spontanée lent a lieu dans les solutions colloïdales de zéolithe Béta en présence d'amine aromatique comme c'était le cas pour les poudres microcristallines étudiées dans les chapitres précédents. En conclusion, nos résultats ont montré que la formation des clusters d'argent peut être induite dans les zéolithes dopées à l'argent en présence de photoréducteur selon deux phénomènes : un phénomène de photoionisation (cf V.C.2) et un phénomène d'ionisation spontanée (V.C.4). Ces résultats sont confirmés par RPE.

Résonance paramagnétique électronique. Comme nous l'avons vu précédemment, notamment dans le chapitre relatif à la phénothiazine, le radical cation et les clusters d'argent sont des espèces qui possèdent un signal paramagnétique. La Figure 117 présente le signal obtenu avant et après irradiation laser à 266 nm d'un mélange de la DEA dans une solution colloïdale de Ag-BEA.

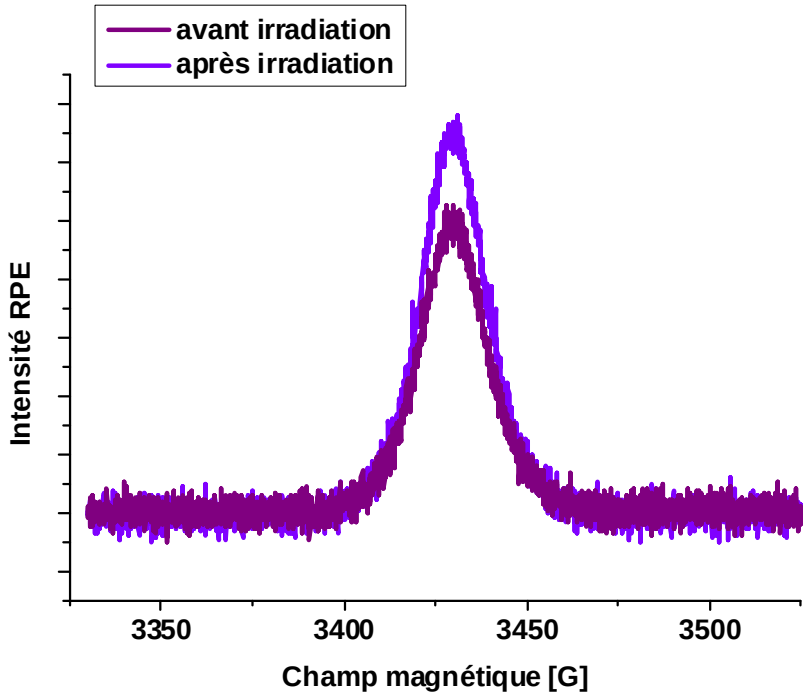


Figure 117 : Spectres RPE du mélange de la DEA et de Ag-BEA colloïdale avant et après irradiation à 266 nm

L'examen de ces spectres indique clairement que le mélange avant irradiation possède un signal RPE non négligeable à g = 2, qui traduit la présence du radical cation de l'amine et/ou de clusters d'argent. Cela confirme donc l'existence d'un phénomène d'ionisation spontanée qui a lieu au sein du système. Le signal RPE après irradiation est identique mais plus intense mettant donc en évidence le processus photoinduit qui permet également de former les particules métalliques.

Spectrométrie Raman. Afin de mieux analyser s'il existait des différences entre les expériences réalisées avec la zéolithe Ag-BEA sous forme de poudre microcristalline et à l'état de nanoparticules en solution colloïdale, nous avons également réalisé une étude par spectrométrie Raman du mélange de DEA avec ces deux formes de zéolithe. Les spectres correspondants figurent sur la Figure 118. A titre de comparaison, le spectre du mélange entre TEB et Ag-BEA est également présent sur cette figure (spectre c).

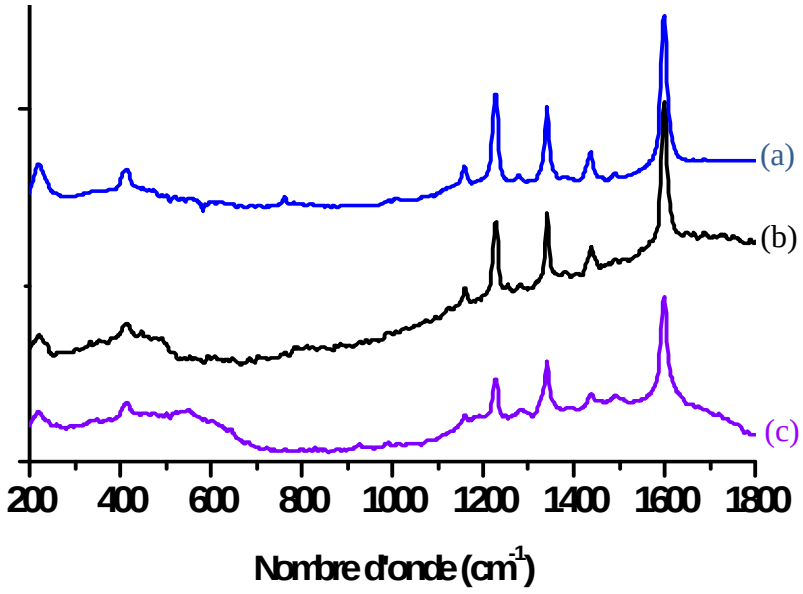


Figure 118 : Spectres Raman du mélange entre (a) DEA et Ag-BEA sous forme de poudre (b) DEA et Ag-BEA colloïdale et (c) TEB et Ag-BEA colloïdale

L'examen de ces spectres Raman ne décèle aucune différence entre les produits du mélange de DEA avec les échantillons de zéolithe Ag-BEA sous forme de poudre ou en solution colloïdale. Dans les deux cas, les spectres révèlent la formation du radical cation de TEB. Il paraît évident que même si les vitesses de réaction diffèrent entre ces deux échantillons, ils aboutissent au même résultat.

D. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons donc montré que la mise en contact de DEA avec une zéolithe à canaux conduit à un phénomène d'ionisation spontanée.

Dans le cas des zéolithes acides, ce phénomène est particulièrement rapide et la spectroscopie d'absorption UV-visible stationnaire ne permet pas d'accéder à cette information. En revanche, l'utilisation de la spectroscopie résolue en temps à l'échelle de la nano et de la microseconde nous a permis de mettre en évidence la présence du radical cation et sa recombinaison rapide.

Concernant les zéolithes dopées à l'argent, l'ionisation spontanée a également lieu et elle conduit à la formation d'agrégats métalliques. Les clichés MEB nous montrent qu'une grande disparité de taille existe au sein de ces particules. La réponse optique des clusters d'argent se traduit par la présence d'une bande large de plasmon autour de 450 nm. Notons que la forme et la largeur de cette bande varient avec la zéolithe utilisée. Nous suggérons donc qu'une quantité non négligeable de clusters est encore présente à l'intérieur des canaux des zéolithes. Le volume poreux disponible pour former ces clusters variant d'une zéolithe à une autre, la taille et la morphologie des clusters sont également susceptibles d'être variées. Malheureusement la résolution du microscope ne nous permet pas d'aller sonder l'intérieur des canaux des zéolithes.

L'utilisation d'une solution colloïdale de nanoparticules de zéolithes a aussi permis d'identifier les premières étapes de formation de ces clusters d'argent notamment grâce à la spectroscopie d'absorption UV-visible résolue en temps. Le mécanisme suivant est alors proposé pour décrire les premiers mécanismes de création de ces agrégats :

$$DEA + Ag^{+} \rightarrow DEA^{+\bullet} + Ag^{0}$$

$$Ag^{0} + Ag^{+} \rightarrow Ag_2^{+}$$

$$\left.\begin{array}{l} Ag_2^{+} + Ag^{0} \\ Ag_2^{+} + Ag^{+} \\ Ag_2^{+} + Ag_2^{+} \end{array}\right\} \rightarrow \left\{\begin{array}{l} Ag_3^{+} \\ Ag_3^{2+} \\ Ag_4^{2+} \end{array}\right.$$

De plus, grâce à l'étude avec la triphénylamine, molécule possédant un encombrement stérique trop important pour pénétrer dans le volume poreux, nous avons démontré que l'insertion du photoréducteur au sein de la zéolithe est un paramètre indispensable pour permettre la formation des clusters.

Enfin, nous avons montré que grâce à l'insertion de la diéthylaniline dans le réseau poreux de zéolithe, des clusters d'argent sont créés par deux processus distincts: l'ionisation

spontanée et la photoionisation. La comparaison entre l'échantillon réalisé avec des nanoparticules en solution colloïdale et celui effectué avec de la poudres de microcristaux montre des similitudes. En effet, la formation de clusters d'argent et la dimérisation de la molécule organique pour former le radical cation $TEB^{+\bullet}$ a lieu dans les deux cas.

Bibliographie

(1) De Backer, M.; Hureau, M.; Depriester, M.; Deletoille, A.; Sargent, A. L.; Forshee, P. B.; Sibert, J. W. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2008**, *612*, 97-104.

(2) Schröder, U.; Wadhawan, J. D.; Compton, R. G.; Marken, F.; Suarez, P. A. Z.; Consorti, C. S.; Souza, R. F.; Dupont, J. *New Journal of Chemistry* **2000**, *24*, 1009-1015.

(3) Saito, F.; Tobita, S.; Shizuka, H. Journal of Photochemistry and Photobiology A **1997**, Chemistry 106, 119-126.

(4) Kapoor, S. *Langmuir* **1998**, *14*, 1021-1025.

(5) Kreibig, U.; Genzel, L. *Surface Science* **1985**, *156*, 678-700.

(6) Rodriguez-Sanchez, M. L.; Rodriguez, M. J.; Blanco, M. C.; Rivas, J.; Lopez-Quintela, M. A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 1183-1191.

(7) Bourkba, A. **1988**.

(8) Guichard, V.; Bourkba, A.; Lautie, M. F.; Poizat, O. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1989**, *45*, 187-201.

(9) Adams, R. N. *Accounts of Chemical Research* **1969**, *2*, 175-180.

(10) Cases, F.; Huerta, F.; Garcés, P.; Morallón, E.; Vázquez, J. L. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *501*, 186-192.

(11) Gao, P.; Gosztola, D.; Weaver, M. J. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3753-3760.

(12) Wei, Y.; Jang, G. W.; Chan, C. C.; Hsueh, K. F.; Hariharan, R.; Patel, S. A.; Whitecar, C. K. *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 7716-7721.

(13) Rasche, A.; Heinze, J. *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 3812-3819.

(14) Devadoss, C.; Fessenden, R. W. *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95*, 7253-7260.

(15) Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1988**, *17*, 513-886.

(16) Ershov, B. G.; Janata, E.; Henglein, A. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 339-343

(17) Janata, E.; Henglein, A.; Ershov, B. G. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 10888-10890.

(18) Burrows, H. D.; Greatorex, D.; Kemp, T. J. *The Journal of Physical Chemistry* **1972**, *76*, 20-26.

(19) Lomoth, R.; Brede, O. *Chemical Physics Letters* **1998**, *288*, 47-51.

(20) Brede, O.; Maroz, A.; Hermann, R.; Naumov, S. *Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109*, 8081-8087.

(21) Oyama, M.; Higuchi, T.; Okazaki, S. *Electrochemical and solid-state letters* **2002**, *5*, E1.

Conclusion

L'ensemble des résultats présentés dans cette étude met en évidence le lent processus d'adsorption et d'ionisation spontanée de molécules de forme tige dans le réseau poreux de zéolithes à canaux. La grande stabilité des états de charges séparées ainsi créés nous a permis de les caractériser par les techniques d'absorption UV-visible en réflexion diffuse, de diffusion Raman et de RPE. Les cinétiques de formation et de recombinaison des radicaux formés sont ainsi observées sur des durées pouvant dépasser plusieurs mois. Ces données cinétiques diffèrent nettement de celles obtenues pour les espèces radicalaires photoinduites issues de ces mêmes molécules en solution dont les durées de vie sont de l'ordre de la microseconde voire de quelques centaines de nanosecondes. La grande stabilité des états de charges séparées dans les pores de la zéolithe s'explique par la distance élevée entre les électrons éjectés et le site d'ionisation de la molécule qui ralentit très fortement la tendance à se recombiner. D'autre part, les interactions électrostatiques à longue distance via le champ électrique résultant et le confinement serré du radical cation dans les pores gênent la diffusion et limitent la recombinaison.

Les molécules étudiées au cours de cette thèse sont la phénothiazine (PTZ), la tétraméthyl-phénylènediamine (TMPD) et la diéthylaniline (DEA). Elles possèdent toutes un potentiel d'ionisation bas (< 7 eV) et donc une bonne aptitude à donner des électrons. Après la mise en contact de ces molécules avec chacune des zéolithes étudiées, les processus d'adsorption et d'ionisation présentent quelques divergences en fonction de la largeur de l'ouverture des pores, de la nature des cations et de l'effet stérique lié à la molécule.

Quelle que soit la zéolithe utilisée, les résultats relatifs à la phénothiazine ont mis en évidence un phénomène d'ionisation spontanée systématique qui montre la formation du radical cation et du dication de la molécule selon le mécanisme suivant :

$PTZ + M_nZéolithe \rightarrow PTZ@M_nZéolithe$ (adsorption)

$PTZ@M_nZéolithe \rightarrow PTZ^{\bullet+}@M_nZéolithe^{\bullet-}$ (ionisation spontanée)

$PTZ^{\bullet+}@M_nZéolithe^{\bullet-} \rightarrow PTZ^{2+}@M_nZéolithe^{2-}$ (formation du dication)

où M représente la cation compensateur de charge. Notons cependant que si le mécanisme est identique pour toutes les zéolithes ZSM-5, le taux d'ionisation et la durée de l'état de charges séparées varient. Les données spectrales révèlent que l'ionisation est d'autant plus rapide et importante que le la teneur en aluminium est forte. Nous avons également montré que lorsque le cation compensateur de charges est un proton, il induit un champ polarisant intense favorable à l'ionisation. Le pouvoir polarisant des cations de petite taille Li^+ et Na^+ se

manifeste par des rendements d'ionisation notables et plus importants qu'avec des cations plus gros tels que Rb^+ et Cs^+.

L'influence de l'effet de confinement a également été étudiée en comparant le comportement observé dans la ZSM-5 et dans deux autres zéolithes dont l'ouverture des pores est soit plus étroite (ferriérite), soit plus large (mordénite). Les résultats expérimentaux montrent clairement que le confinement perturbe la diffusion des molécules dans le réseau poreux et ralentit la formation des espèces ionisées. En revanche, la formation du dication est favorisée et la séparation de charges plus stable quand le confinement est plus important. Cette étude a été complétée par une série de nouvelles expériences avec des molécules dérivées de la phénothiazine présentant un encombrement stérique plus ou moins important. Les résultats indiquent que l'adsorption dans le volume microporeux n'est pas une condition indispensable à l'ionisation de la phénothiazine et de ses dérivés. En effet, grâce à leur faible potentiel d'ionisation, ces molécules ne nécessitent pas un environnement très polarisant pour s'ioniser. En utilisant la propyl-phenothiazine qui est une molécule de taille trop importante pour pénétrer à l'intérieur du volume microporeux, une ionisation de surface avec création du radical cation a ainsi été observée dans de faibles proportions. Notons cependant que, dans ce cas, la formation du dication n'a pas été mise en évidence ce qui confirme le rôle essentiel de l'effet de confinement pour sa création.

Enfin, nous avons montré que l'utilisation de zéolithes échangées à l'argent conduit spontanément à la formation de clusters d'argent dans le réseau zéolithique après la mise en contact avec la phénothiazine. La présence de ces particules métalliques se traduit par une large bande de plasmon autour de 400 nm. L'observation de cette bande est cependant gênée par une contribution notable du radical cation de PTZ dans cette même zone spectrale. Pour éviter ce problème de recouvrement, des études ont été menées en remplaçant l'amine PTZ par TMPD dont la signature spectrale du radical cation n'est pas susceptible de se chevaucher avec la bande de plasmon.

Les résultats obtenus lors de l'adsorption du TMPD dans le volume poreux des zéolithes acides révèlent également une ionisation spontanée de la molécule qui se traduit par la formation du radical cation. De plus, dans le cas des zéolithes échangées à l'argent (Ag-MOR, Ag-ZSM-5 et Ag-FER), la présence d'une bande de plasmon est clairement identifiée autour de 400 nm. L'analyse des données spectrales par MCR-ALS a permis d'isoler cette bande pour chaque zéolithe. Il a été établi que plus la zéolithe utilisée possède des canaux larges, plus la formation des particules d'argent est rapide. De plus, la forme de la bande varie

en fonction de la zéolithe, il est connu que cette forme dépend de la taille des particules. Ainsi nous avons montré que lorsque l'ouverture des canaux est faible, les clusters formés sont de petite taille.

Lors de la mise en contact de la diéthylaniline avec les zéolithes acides sous forme de poudres microcristallines, aucun phénomène d'ionisation spontanée n'a pu être détecté par les techniques spectroscopiques conventionnelles, en dépit de la faible valeur du potentiel d'ionisation de la molécule, du fait du caractère très fugitif de l'état de charges séparées dans ce cas. Néanmoins, la formation photoinduite du radical cation et sa recombinaison ultrarapide ont pu être mises en évidence grâce à l'utilisation de la technique d'absorption UV visible transitoire par réflexion diffuse. En revanche, les expériences d'insertion de DEA dans des zéolithes échangées à l'argent mettent en évidence la formation spontanée d'un radical cation de longue durée de vie qui témoigne d'un processus d'ionisation initial efficace. Dans ce cas, l'électron éjecté lors de l'ionisation spontanée est capté quasi instantanément par les cations Ag^+ pour initier la formation de nanoclusters, inhibant la recombinaison de charges et stabilisant le radical cation.

Afin de valoriser ces résultats et de les utiliser dans le cadre d'une application potentielle en tant que senseurs, des expériences ont été réalisées avec des nanoparticules de zéolithes en solution colloïdale. L'intérêt de ce type d'expérience repose sur la valeur très importante du rapport surface/volume des particules qui constitue le paramètre essentiel pour accroître la sensibilité de la détection des gaz. Ces zéolithes échangées à l'argent ont été préparées sous forme de nanoparticules au Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie de Caen dans le cadre d'une collaboration. Comme précédemment, nous nous sommes intéressés à la génération photoinduite des clusters d'argent en utilisant l'amine DEA comme photoréducteur. Après mélange de la DEA avec la solution colloïdale de zéolithe, l'utilisation de la technique d'absorption UV-visible résolue en temps après excitation laser à 266 nm, rendue possible par la bonne qualité optique de ce type de solution, a permis d'identifier les espèces formées à l'échelle de temps de la nanoseconde et de caractériser leur évolution cinétique. Ces résultats ont conduit à l'établissement des premières étapes de formation des agrégats d'argent dans les zéolithes selon le schéma réactionnel suivant :

$$DEA + Ag^{+} \rightarrow DEA^{+\bullet} + Ag^{0}$$

$$Ag^{0} + Ag^{+} \rightarrow Ag_2^{+}$$

$$\left.\begin{array}{l} Ag_2^{+} + Ag^{0} \\ Ag_2^{+} + Ag^{+} \\ Ag_2^{+} + Ag_2^{+} \end{array}\right\} \rightarrow \left\{\begin{array}{l} Ag_3^{+} \\ Ag_3^{2+} \\ Ag_4^{2+} \end{array}\right.$$

Par ailleurs, la caractérisation par spectroscopie UV-visible conventionnelle des échantillons ainsi traités montre la présence de la bande de plasmon, qui traduit le processus d'agrégation ultérieur.

Une étude complémentaire a été réalisée selon le même protocole expérimental avec la triphénylamine, molécule de taille trop importante pour s'insérer au sein du volume poreux. Les spectres transitoires obtenus alors révèlent l'absence de formation de clusters d'argent. Ce résultat fondamental démontre que la réaction initiale de réduction d'Ag^{+} en Ag^{0} requiert la présence du photoréducteur DEA à proximité des ions argent, dans les canaux. Il suggère un processus de photoréduction direct plutôt qu'un processus en deux étapes impliquant la réduction des Ag^{+} par l'électron solvaté issu de photoionisation préalable.

L'aptitude des zéolithes à initier spontanément des séparations de charges durables constitue une de leurs propriétés remarquables et a souvent été associée à la présence des sites acides. Dans le cadre de cette étude, nous avons mis en évidence le rôle essentiel de l'effet du confinement sur le processus d'ionisation et sur la stabilisation des états de charges séparées pendant de longues durées. Les effets de la largeur des pores et la longueur de la chaine alkyle introduisant un facteur limitant pour l'adsorption des molécules à l'intérieur des pores ont ainsi été testés. Nous avons également montré que l'ionisation spontanée n'était pas limitée à la présence des seuls sites acides de Bronsted. Ainsi, lorsque la molécule adsorbée possède un potentiel d'ionisation relativement bas, l'environnement polarisant créé par la présence de cations (alcalins ou argent) au sein du réseau suffit à produire des radicaux cations spontanément et en quantité non négligeable. L'ionisation spontanée de la phénothiazine a même été observée en faible proportion dans la silicalite-1 totalement désaluminée grâce à l'effet de confinement. De plus, nous avons établi que même si la mésoporosité pouvait permettre un pseudo confinement des molécules plus larges en bouche de pore et entrainer la formation du radical cation, la stabilisation des espèces radicalaires est moins favorisée de par le plus faible confinement.

Les données obtenues au cours de cette étude complètent celles déjà acquises précédemment sur des systèmes similaires et permettent de mieux comprendre les mécanismes de transfert de charges et surtout le devenir des électrons éjectés. Ces informations peuvent être essentielles dans le domaine de la catalyse où l'adsorption de molécules dans des zéolithes acides entraine la formation compétitive de radicaux cations et de carbocations. D'autre part, ces résultats pourraient être mis à profit dans la recherche de nouveaux systèmes utilisant ces matrices nanoporeuses destinés à valoriser l'énergie solaire et constituer une alternative aux cellules déjà existantes pour effectuer un effet photovoltaïque. Ces études montrent effectivement que les états de charges séparées s'avèrent tout à fait performants en termes de rendements et de durées de vie. Toutefois, une séparation de charges durable n'est rentable qui si il y a possibilité de récupération efficace des électrons éjectés. Afin de relever ce défi, des expériences seront entreprises avec des matériaux poreux à propriétés semi-conductrices comme TiO_2. Ainsi, pour tirer parti à la fois de la capacité des zéolithes à stabiliser des états de charges séparées et des propriétés semi-conductrices de TiO_2, la fabrication de nouveaux systèmes nanoporeux dans les canaux desquels seront synthétisés des nanoclusters de TiO_2 seront étudiés.

Le deuxième défi que nous nous étions fixé était d'établir la faisabilité de la formation de nanoclusters d'argent dans des nanoparticules de zéolithes par voie photolytique. Les études réalisées avec la diéthylaniline (DEA) comme molécule donneuse d'électrons ont non seulement démontré que cette approche pouvait constituer une voie de synthèse efficace mais ont aussi permis de mettre en évidence les stades initiaux des processus d'agrégation des nanoclusters. Cependant, de par la faible valeur du potentiel d'ionisation de la DEA, les expériences ont montré que l'ionisation et l'éjection d'un électron pouvaient aussi avoir lieu spontanément et ainsi initier la formation de nanoclusters au sein du réseau sans apport énergétique extérieur. A ce stade, l'utilisation potentielle de ces produits en tant que senseurs pour l'analyse de gaz n'a pas encore été testée et devra être envisagée après synthèse de films minces à partir des nanoparticules contenant les nanoclusters d'argent.