Nancy-Université
Université Henri Poincaré

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

Toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

➢ Contact SCD Nancy 1 : theses.sciences@scd.uhp-nancy.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Université Henri Poincaré
Faculté des Sciences

UMR-CNRS 7036

Ecole doctorale
Energie **M**écanique **MA**tériaux

Thèse

présentée pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré en Sciences des Matériaux

par

Eléna Borissenko

Etude structurale par diffraction, absorption des rayons X et simulations Monte-Carlo de matériaux zéolithiques.

Soutenue publiquement le 25 novembre 2008

Membres du jury :

Président

M. François	Professeur, Nancy-Université	

Rapporteurs

A. Boutin	Directrice de recherche au CNRS, Université Paris Sud	
A. Simon-Masseron	Maître de Conférences, Université de Haute Alsace	

Examinateurs

E. Dooryhée	Chargé de recherche au CNRS, Grenoble	
M. Souhassou	Professeur, Nancy-Université	Directeur de Thèse
F. Porcher	Maître de Conférences, Nancy-Université,	Co-directrice
C. Lecomte	Professeur, Nancy-Université	Invité

à Gildas qui comprend tant d'autres choses

et

à Ilya qui a tant à comprendre

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé dans le Laboratoire de Cristallographie et Modélisation des Matériaux Minéraux et Biologiques (UMR CNRS 7036, Faculté des Sciences et techniques de l'Université Henri Poincaré, Nancy-1).

Tout d'abord, je voudrais adresser mes remerciements à M. Claude Lecomte (Professeur), qui m'a accueillie au sein du Laboratoire et m'a soutenue au cours de ce travail.

Je tiens à remercier très sincèrement M. Mohamed Souhassou (Professeur) et Mlle Florence Porcher (Maître de Conférences) pour avoir co-encadré cette thèse, partagé leurs connaissances et effectué les corrections de français.

J'exprime ma gratitude à Mme Anne Boutin (Directrice de recherche au CNRS) qui a accepté de juger cette thèse et d'en être le rapporteur : j'ai apprécié une collaboration fructueuse et très optimiste, les nombreuses discussions que nous avons eues, le partage des connaissances, et son accueil dans l'équipe de LCP (Laboratoire Chimie Physique, Orsay).

Je tiens à remercier Mme Angélique Simon-Masseron (Maître de Conférences) qui a accepté d'être rapporteur et membre du jury, pour ses propositions en vue de valoriser les résultats de ma thèse.

J'exprime ma reconnaissance à M. Michel François (Professeur) pour accepter d'être le président de jury et pour son travail sur les analyses thermiques des zéolithes. Je tiens à remercier M. Eric Dooryhée (Chargé de recherche au CNRS) pour sa participation au jury et ses précieux commentaires sur mon travail.

Pour nos nombreux échanges, leur disponibilité et le partage de leurs connaissances, ma gratitude va également aux collaborateurs taïwanais, Mme Yu Wang (Professeur) et M. I-Jui Hsu (Docteur), sans lesquels je n'aurais pu réaliser les études par EXAFS.

Un grand merci aux collaborateurs japonais, M. Kenichi. Kato et M. Masaki Takata (RIKEN), pour les mesures des diagrammes de poudres au synchrotron SPring-8.

Je remercie Alexandre Bouché (technicien chimiste) pour son indispensable concours dans la préparation des échantillons, pour son optimisme et son professionnalisme.

Je veux remercier János Ángyán (Chargé de recherche au CNRS, LCM^{3}B) pour son implication dans la partie modélisation de cette thèse, sa disponibilité et son aide dans les

contacts avec d'autres laboratoires. Je remercie William Nicolazzi (Docteur, LCM^{3}B), pour nos nombreux échanges et son assistance dans les analyses de calculs Monte-Carlo, ainsi que Emmanuel Aubert (Docteur, LCM^{3}B) et Enrique Espinosa (Professeur, LCM^{3}B) pour nos diverses discussions, scientifiques et autres.

Je voudrais remercier toute l'équipe du LCM^{3}B : Docteurs, doctorants, ingénieurs, techniciens et secrétaires, qui ont, de manière directe ou indirecte, contribué à l'aboutissement de ce travail.

Ma reconnaissance va à ma famille pour son appui durant toutes ces années, mes parents et ma soeur, Hubert et Françoise, Pat, Fab et tous mes amis. Je remercie chaleureusement Hubert Gaborieau (Agrégé des Lettres), pour les relectures attentives de mon texte.

Tout particulièrement, j'aimerais remercier mon mari, Gildas, qui m'a soutenue, supportée aux moments de doute, et sans qui je ne serais pas ce que je suis aujourd'hui.

Enfin, ma pensée va vers Ilya, qui a bouleversé ma vie.

Table des matières

Table des matières *7*

I Introduction *11*

II Préparation des échantillons *17*

II.1 Etat de l'art **17**

II.1.1 Gel 17

II.1.2 Nucléation 18

II.1.3 Croissance 19

II.1.4 Rôle des différents paramètres modifiant la croissance 21

II.1.5 Bilan-Conclusion 25

II.2 Zéolithe X **27**

II.2.1 Synthèse des cristaux de zéolithe X. 27

II.2.2 Optimisation du protocole 29

II.2.3 Poudre de zéolithe X 31

II.2.4 Echange cationique 31

II.2.5 Caractérisations. 35

II.2.6 Déshydratation. 40

II.2.7 Préparation du composite $Co(bpy)_3$-X. 41

II.2.8 Conclusion 41

II.3 Mordénite. **43**

II.3.1 Morphologie et taille des cristaux 43

II.3.2 Défauts structuraux 43

II.3.3 Propriétés d'adsorption/diffusion 44

II.3.4 Protocoles de synthèse de mordénite. 44

II.3.5 Caractérisation 49

II.3.6 Calcination, déshydratation. 52

II.3.7 Préparation de composites. 53

II.3.8 Conclusion 56

III Etats d'hydratation des zéolithes Na,Co-X *61*

III Etats d'hydratation des zéolithes Na,Co-X *61*

III.1 Description de la structure de la zéolithe X (FAUjasite). **61**

III.2 Problématique de l'étude. **62**

III.3 Diffraction des rayons-X **65**

III.3.1 Echantillons étudiés 65

III.3.2 Conditions expérimentales. 65

III.3.3 Structure du cristal totalement déshydraté. 66

III.3.4 Structures des cristaux (partiellement) hydratés. 70

III.3.5 Distribution des cations 79

III.3.6 Effet de la déshydratation sur Na,Co-X. 86

III.3.7 Structures déshydratées des zéolithes M^{n+}-X 92

III.3.8 Distribution cationique dans des différentes structures échangés avec des métaux de transitions. 94

III.4 Spectroscopie d'Absorption des rayons X (EXAFS) **97**

III.4.1 Interprétation qualitative des spectres XANES. 97
III.4.2 Spectre EXAFS des cristaux de Na,Co-X déshydratés. 99
III.4.3 Spectre EXAFS de poudre Na,Co-LSX déshydratée. 112
III.4.4 Spectre EXAFS de poudre Na,Co-LSX réhydratée. 115
III.4.5 Bilan des analyses EXAFS 119

III.5 Simulations Monte-Carlo de la distribution cationique. 121
III.5.1 Objectifs, originalité des calculs. 121
III.5.2 Champs de forces : interactions entre les espèces. 122
III.5.3 Hypothèses de départ des simulations 124
III.5.4 Géométrie de la charpente et stabilité des sites. 124
III.5.5 Distribution des cations dans la structure déshydratée. 125
III.5.6 Etude de la distribution des cations et H_2O dans la structure hydratée. 127
III.5.7 «Dynamique» de la redistribution cationique lors de l'hydratation 131

III.6 CONCLUSIONS 134

III.7 Composite Na,Co(bpy)$_3$-X 136

IV Etude du système (dmpNA-mordénite) par Diffraction des rayons X sur poudre. 143

IV.1 Introduction 143

IV.2 Structure de la mordénite : Généralités 145

IV.3 Structure de la mordénite par DRX sur monocristal 147
IV.3.1 Conditions expérimentales. 148
IV.3.2 Structure de la mordénite déshydratée 149
IV.3.3 Discussion 152

IV.4 Composite (dmpNA-mordénite) : Diffraction des rayons X sur poudre. 155
IV.4.1 Conditions expérimentales 155
IV.4.2 Spectre à 90 K 155
IV.4.3 Spectre à 300 K 162
IV.4.4 Discussion. 165
IV.4.5 Diffractogramme de mordénites synthétisées avec et sans alcool. 171

IV.5 CONCLUSION 174

V Conclusions et Perspectives 177

Perspectives 179

ANNEXES 183

ANNEXE A : Rappels sur la Diffraction des Rayons X 183

ANNEXE B : Approche théorique de l'absorption des rayons X 193

ANNEXE C : Principe des simulations Monte-Carlo. 205

Bibliographie 213

Chapitre I

« Introduction »

I Introduction

Les zéolithes, naturelles ou synthétiques, sont des aluminosilicates poreux relativement stables thermiquement et chimiquement, et dont la géométrie des cavités et canaux est parfaitement régulière. Leur charpente composée de tétraèdres TO_4 ($T=Si^{4+}$, Al^{3+}) porte une charge anionique qui est compensée par des cations situés dans les canaux, libres et facilement échangeables. Grâce au champ électrostatique important dans les cavités et leur géométrie régulière, les zéolithes peuvent adsorber des molécules hôtes avec une sélectivité qui peut-être modifiée (contrôlée) en changeant le cation compensateur de charge. Ainsi, elles sont actuellement largement utilisées dans les procédés d'échanges cationiques, pour la séparation de gaz et également en catalyse.

Les composites organique-inorganiques avec la zéolithe comme matrice hôte sont envisagés pour fabriquer de nouveaux pigments ou des éléments actifs utilisables en optique ou électronique. Le couplage entre les propriétés électroniques des entités invitées et le champ électrostatique dans les canaux permet une stabilisation des molécules ou encore une exacerbation de leurs propriétés à la suite d'effet de confinement (par exemple, le déplacement d'une raie d'émission de la molécule du pérylène ou du pérylène rouge, l'accentuation de la polarisabilité des molécules dmpNA, p-N,N-dimethylnitroaniline, induite par le champ électrique). Grâce à leur relative stabilité thermique et chimique, les zéolithes peuvent protéger des espèces invitées contre les attaques externes. Par exemple, Kohno et *al.* (2008) ont montré qu'on peut stabiliser des colorants à base de cations flavylium écologiquement propres mais instables dans les conditions ambiantes, en les incorporant dans les canaux de zéolithes H-mordénite et H-Y. Le confinement dans la matrice poreuse évite alors la transformation en *trans* 2-hydroxychalcone stable et incolore sous l'effet de la température ou du pH en solution aqueuse.

Les zéolithes sont potentiellement intéressantes pour l'élaboration de pigments organique-inorganiques analogues aux pigments anciens comme par exemple, le « Bleu Maya », hybride d'indigo et d'argile (palygorskite) utilisé par la civilisation Maya (250 – 900), et particulièrement stable malgré des conditions ambiantes tropicales. Contrairement à l'argile, la structure cristalline bien contrôlée de la zéolithe pourrait permettre une modélisation à l'échelle atomique des interactions entre la charpente aluminosilicatée et la molécule hôte d'indigo.

Enfin, depuis une dizaine d'années, des composites (zéolithe-molécules fluorescentes)

ont été étudiés comme antennes artificielles pour le transport et la conversion d'énergie lumineuse (Gfeller et *al.*, 1998; Megelski at *al.*, 2001; Ranjit & Kevan, 2001), pour la réalisation de nouvelles générations de LED (Brühwiler & Calzaferri, 2004) ou comme milieu lasant (Leike & Marlow, 1996; Reck et *al.*, 1996, Simoncic & Armbruster, 2005). Elles ont également été envisagées pour l'élaboration de commutateurs magnétiques pour le stockage d'information (Co^{2+}(bipyridine)$_3$-zéolithe Y, Mizuno & Lunsford, 1983; Tiwary & Vasudevan, 1998).

Dans tous ces cas, à la base des propriétés macroscopiques recherchées se trouve l'interaction entre les espèces organiques invitées et la zéolithe (charpente, cations extracharpente), encore mal connue, en particulier du point de vue structural.

Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés au complexe magnétique (Co(bpy)$_3$-X) et à l'hybride (p-N,N-dimethylnitroaniline-mordénite) potentiellement intéressants comme commutateur magnétique et doubleur de fréquence, respectivement. Après avoir préparé les échantillons et les avoir caractérisés (Chapitre II), nous avons étudié en détail la zéolithe Na,Co-X dans différents états d'hydratation par DRX sur monocristal (Chapitre III.3), EXAFS (Chapitre III.4) et simulation Monte-Carlo (Chapitre III.5), ce qui, en outre, nous a permis de comprendre l'échec de la préparation de (Na,Co(bpy)$_3$-X) par la méthode proposée dans la littérature (Chapitre III.7). La zéolithe mordénite et le système (dmpNA-**MOR**) ont été étudiées au Chapitre IV par DRX en relation avec leurs propriétés optiques et défauts structuraux.

Chapitre II

« Préparation des échantillons »

II Préparation des échantillons *17*

II.1 Etat de l'art **17**

II.1.1 Gel 17

II.1.2 Nucléation 18

II.1.3 Croissance 19

II.1.4 Rôle des différents paramètres modifiant la croissance 21

II.1.5 Bilan-Conclusion 25

II.2 Zéolithe X **27**

II.2.1 Synthèse des cristaux de zéolithe X. 27

II.2.2 Optimisation du protocole 29

II.2.3 Poudre de zéolithe X 31

II.2.4 Echange cationique 31

II.2.4.1 Capacité d'échange cationique en solution 32

II.2.4.2 Échange cationique en colonne. 33

II.2.4.3 Échange cationique en bain. 34

II.2.5 Caractérisations. 35

II.2.5.1 Analyses chimiques. 35

II.2.5.2 Analyse thermiques ATG/ATD. 38

II.2.6 Déshydratation. 40

II.2.7 Préparation du composite $Co(bpy)_3$-X. 41

II.2.8 Conclusion 41

II.3 Mordénite. **43**

II.3.1 Morphologie et taille des cristaux 43

II.3.2 Défauts structuraux 43

II.3.3 Propriétés d'adsorption/diffusion 44

II.3.4 Protocoles de synthèse de mordénite. 44

II.3.4.1 Protocole 1 45

II.3.4.2 Protocole 2 46

II.3.4.3 Protocole 3 47

II.3.4.4 Synthèses à partir de verre (Gilbert & Mosset) 48

II.3.4.5 Bilan des synthèses 48

II.3.5 Caractérisation 49

II.3.5.1 Analyse chimique 49

II.3.5.2 Analyses thermiques : ATG et ATD. 49

II.3.6 Calcination, déshydratation. 52

II.3.7 Préparation de composites. 53

II.3.7.1 Pérylène – mordénite. 54

II.3.7.2 Thio-indigo – mordénite. 55

II.3.7.3 dmpNA-mordénite. 56

II.3.8 Conclusion 56

II Préparation des échantillons

Les premières zéolithes synthétiques ont été cristallisées par l'équipe de R. Barrer et R. Milton dans les années 50 mais on tente toujours, depuis, de comprendre et modéliser leurs processus de cristallisation. Cette tâche est rendue difficile, d'une part, par la complexité du gel où une grande variété de réactions chimiques est possible, et d'autre part par le grand nombre de variables (temps, température, pH, pression) modifiant la cinétique de croissance cristalline. Pour cette raison, des protocoles de synthèse déjà établis ont été utilisés au cours de ce travail et optimisés de façon à obtenir des cristaux de qualité et de taille convenable pour des études par DRX sur monocristal au laboratoire. Le but de ce chapitre est de présenter brièvement l'état de l'art sur la cristallisation des zéolithes afin de déterminer les paramètres jouant un rôle important lors des synthèses visant à produire des monocristaux, puis de décrire les protocoles mis en pratique lors de la thèse.

II.1 Etat de l'art

La majorité des protocoles de synthèses de zéolithes décrivent des synthèses en milieu aqueux, à température modérée (80-350°) et à pression autogène («Verified Syntheses of Zeolitic Materials» Robson, *ed.* Lillerud, 2001). Le gel de synthèse est particulièrement complexe puisque les espèces chimiques mises en jeu évoluent au cours du temps (hydrolyse/condensation des espèces alumino-silicatées, dégradation du template, …) ainsi que leur état (colloïde/amorphe/cristallin). Cette complexité rend possible de nombreuses réactions chimiques dans le gel, dont les équilibres évoluent au cours de la cristallisation.

La cristallisation se produit en deux étapes : nucléation et croissance cristalline. Tout d'abord des entités de taille suffisante (*nuclei*) se forment. Dans un second temps, des entités constructives diffusent vers la surface du *nucleus* où elles sont intégrées.

II.1.1 Gel

Le gel de synthèse de zéolithes est composé d'une phase solide (cristalline, amorphe) et d'une phase liquide. La phase solide comporte des clusters, des précipités, des germes, des cristaux et des espèces colloïdales (agglomérats amorphes). La phase liquide est une solution aqueuse enrichie d'ions (alumino)silicatés plus ou moins polymérisés, d'ions hydroxyles OH^- ou fluorures F^-, de cations (Na^+, …) et du template. Les espèces amorphes sont dispersées

dans la solution et jouent le rôle de sources de nucléation et de nutriments pour la croissance des cristaux (Mintova et *al.*, 1999). L'un des grands problèmes de la compréhension de la chimie des zéolithes réside dans la difficulté à distinguer les phases liquide (espèces polymérisées) et amorphe (colloïde), donc de quantifier la concentration de la phase amorphe (Cundy & Cox, 2005).

Réactions de condensation/hydrolyse

Le processus de cristallisation des zéolithes est rendu possible par les réactions de condensation (formation de liaisons T-O-T, T = Al, Si) et d'hydrolyse (rupture des liaisons T-O-T) des espèces silicatées et aluminosilicatées. Pour la silice, par exemple, la réaction d'hydrolyse en milieu hydroxyde s'écrit comme suit :

$Si(ONa)_4 + nH_2O \rightarrow (HO)_nSi(ONa)_{4-n} + nNaOH,$

le silicium étant totalement hydrolysé lorsque n = 4. Lors de la réaction de condensation, deux molécules partiellement hydratées réagissent pour former des molécules NaOH et H_2O, en maximisant le nombre des liaisons T-O-T et minimisant le nombre de liaisons hydroxyles :

$(ONa)_{4-n}\text{-}Si(OH)_n + (HO)_n\text{-}Si(ONa)_{4-n} \rightarrow (ONa)_{4-n}(OH)_{n-1}Si\text{-}O\text{-}Si(HO)_{n-1}(ONa)_{4-n} + H_2O.$

Les réactions de condensation/dissolution sont des mécanismes chimiques qui rendent possibles les transformations lors de la cristallisation des zéolithes. Ces réactions sont liées mais ne sont pas inverses car elles affectent les compositions (concentrations) des trois phases du gel, donc les cinétiques de ces réactions pour les étapes suivantes. Cette évolution des conditions thermodynamiques explique la difficulté de modélisation des synthèses de zéolithes.

II.1.2 Nucléation

Initialement, lors du mélange des réactifs, se forme un gel inhomogène, où les espèces chimiques n'interagissent que partiellement. Sous l'effet de la température, du temps et de l'agitation, des réactions de dissolution/condensation rendent possible l'établissement progressif d'un équilibre entre les espèces silicatées et aluminosilicatées, résultant en une redistribution équilibrée des produits de réaction entre les phases solide et liquide. A ce stade, la phase liquide du gel contient de nombreuses espèces ioniques avec une large distribution de charges/masses. La polymérisation progressive des entités silicatées et aluminosilicatées

modifie les propriétés du gel (concentration des espèces, viscosité). Les cations jouent un rôle structurant: ils s'entourent d'anions (polymères silicatés et aluminosilicatés) pour former une sphère de coordination énergiquement favorable en induisant la géométrie de clusters particulièrs (Breck, 1974; Burkett & Davis, 1994; Brunner, 1992). Une phase pré-cristalline localement ordonnée (*nucleus*) se forme. La croissance de certains *nuclei* au-delà de la taille critique donne naissance à des *nuclei* stables (germes), précurseurs des cristaux de zéolithe.

Dans le cas des zéolithes faisant l'objet de cette thèse (zéolithe X, mordénite) on s'attend à une nucléation primaire hétérogène à partir des espèces colloïdales issues de la phase amorphe (Mintova et *al.*, 1999; Cundy & Cox, 2005;). Les conditions de mûrissement du gel influencent la taille critique des *nuclei* et vont être explorées pour les synthèses de gros cristaux.

II.1.3 Croissance

Briques élémentaires (« primary/secondary building units »)

Dès le début des études sur la croissance des zéolithes synthétiques, Barrer et *al.* (1959) ont fait l'hypothèse que la croissance d'une structure poreuse n'est pas favorable si elle doit se faire par agrégation successive de monomères TO_4, T = Si, Al, de type « Primary Building Unit » sur le *nucleus*. Ils ont donc envisagé que les unités constructives des zéolithes intervenant lors des phases de nucléation/croissance sont en fait des anions plus complexes (briques secondaires, «Secondary Building Unit (SBU)») comme, par exemple, des anneaux composés de 4, 5, 6 tétraèdres TO_4 (4MR, 5MR, 6MR), des anneaux doubles de 4 ou 6 tétraèdres (D4R, D6R)... Cette hypothèse est appuyée par des études de spectroscopie UV-Raman sur des phases solides et liquides (Yu et *al.*, 2001; Xiong et *al.*, 2001) qui font état de la présence de pics de vibration attribués aux liaisons Si-O-Al formant des entitées 4MR au début de la croissance de zéolithes X. Ainsi, au cours de la synthèse des zéolithes A, X et EMT, les anneaux 4MR s'interconnectent pour former des anneaux 6MR et des cages β. Ces conclusions sont également supportées par des études de spectroscopie RMN (Thangaraj & Kumar, 1990) et AFM (Anderson et *al.*, 2001; Wakihara et *al.*, 2004), mais sont en contradiction avec les mesures RMN ^{29}Si et ^{27}Al de Shi et *al.* (1996) qui n'observent que les fréquences dues aux monomères TO_4 (T=Si, Al).

Dans le cas de la mordénite, Yu et *al.* (2001) et Twu et *al.* (1991) observent par spectroscopie UV-Raman et IR-Raman respectivement les fréquences de vibrations attribuées

aux liaisons T-O-T des anneaux à 4 et 5 chaînons.

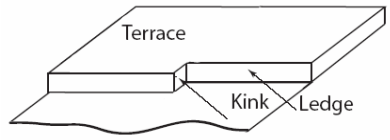
Mécanisme de croissance

Pour qu'un germe croisse, des unités constructives doivent pouvoir diffuser vers sa surface, puis s'y intégrer suivant différentes directions cristallographiques. La vitesse de diffusion et les mécanismes d'intégration des unités constructives à la surface sont donc des paramètres limitant la croissance cristalline. Yang et Navrotsky (2002) dans leurs études calorimétriques *in situ* de la cinétique de cristallisation des FAUjasites ont montré que l'énergie d'activation pour la cristallisation (~ 66 - 72 kJ/mol) correspond typiquement aux énergies de rupture et formation des liaisons T-O-T, et est trop grande pour être attribuée à la diffusion des nutriments (~ 16 - 17 kJ/mol) (Barrer, 1981). La croissance des zéolithes semble donc être principalement limitée par la vitesse d'intégration des blocs élémentaires à la surface des *nuclei*.

Parmi les différents mécanismes de croissance cristalline (théorie de Gibbs-Volmer, Burton-Cabera-Franck, Kossel (Cundy & Cox, 2005)), le modèle de Kossel semble être le plus réaliste pour la croissance des zéolithes. C'est un modèle de croissance par couches dont l'épaisseur est de l'ordre du paramètre de la maille. La croissance de chaque couche se fait simultanément à partir de sites de type « Kink »*, « Ledge »* ou « Terrace »* distribués à la surface du cristal et se distinguant par le nombre et l'énergie des liaisons que le SBU peut y établir lors de son incorporation. Cette théorie est illustrée par des études par AFM des zéolithes A et Y (Anderson et *al.*, 2001). La modélisation des processus de la croissance des zéolithes réalisée conjointement confirme que la croissance sur les sites « Kink »* est beaucoup plus favorable que la croissance sur les sites « Ledge »* et « Terrace »*, en relation avec le nombre décroissant de liaisons pendantes offertes par ces différents sites. D'après Anderson et *al.* (2001), ce mécanisme de croissance des zéolithes explique l'incorporation fréquente de défauts structuraux dans les zéolithes (ex.: mordénite) ainsi que leur diversité et les difficultés à les modéliser.

---

* « Terrace-Ledge-Kink » (TLK) est un modèle thermodynamique de la formation d'une surface cristalline et de l'introduction des défauts (Kossel, 1927 ; Stranski, 1928). Le principe : l'énergie de l'incorporation d'une entité (atome, SBU) à la surface dépend du nombre de liaisons possibles avec les atomes de la surface ; sites TLK (Figure ci-dessus) offrent la coordination différente.



Vitesse de croissance

La vitesse de croissance des zéolithes dépend des concentrations en espèces chimiques du gel (fixant la concentration en SBU) et de la capacité de diffusion des ces SBU au sein du gel (viscosité) et leur intégration. Diffusion et intégration sont affectées par la température de synthèse, la température et la durée du mûrissement, la concentration des réactifs, le pH et la présence d'additifs organiques. En règle générale, la vitesse de croissance augmente avec la température de réaction. Dans le cas de la croissance de la FAUjasite, Kacirek & Lechert (1975) concluent, que, à une température donnée, la vitesse de cristallisation augmente lorsque le rapport Si/Al diminue.

Il est communément admis (Sun et *al.*, 1995; Warzywoda et *al.*, 1996; Yang et *al.*, 2006) que la croissance des gros cristaux n'est obtenue qu'en ralentissant la vitesse de croissance et en limitant le nombre de germes. Pour ce faire, on essaye de séparer les phases de nucléation et de croissance. On peut alors ralentir ensuite l'intégration des unités constructives aux cristallites par :

- la modification des paramètres de température/pression/temps
- l'homogénéisation (dissolution des réactifs) du gel, mûrissement
- l'introduction d'un nouvel agent minéralisant (F^- à la place de OH^-)
- l'introduction d'un agent chélatant (template)
- la modification de la viscosité du gel (template)

II.1.4 Rôle des différents paramètres modifiant la croissance

Température, temps

La température est le paramètre le plus sensible qui modifie à la fois la cinétique de la nucléation et la croissance. Elle agit à la fois sur la mobilité et la réactivité des espèces dans le gel. Elle gouverne le type de phase formée : l'augmentation de la température de synthèse favorise la formation d'espèces de plus en plus denses. Par exemple, les zéolithes A et X sont généralement synthétisées à basse température (80-100°C), une température de ~350°C mènant à la formation de zéolithe de type « sodalite » (Francis & O'Hare, 1998). Lorsque la température augmente, la taille moyenne des cristaux diminue (la formation lors de la nucléation d'un grand nombre de *nuclei* implique une taille moyenne réduite au final) ainsi

que le rapport d'aspect longueur/largeur des cristaux formés (Feoktistova et *al.*, 1989; Cundy et *al.*, 1993).

Les zéolithes sont des matériaux métastables et par conséquent, la cinétique jouent un rôle crucial lors de la cristallisation. La formation des zéolithes obéit à la loi des transformations successives d'Ostwald selon laquelle la première phase qui apparaît est thermodynamiquement moins stable que celle qui la remplace (la précipitation initiale du gel et sa transformation en zéolithe peuvent-être considérées comme un exemple des réactions successives). Lorsque le temps de cristallisation augmente, la formation d'une phase dense (plus stable) est la plus favorable (Lewis et *al.*, 1995; Francis & O'Hare, 1998).

Homogénéisation, Mûrissement

Le but de l'homogénéisation est de mettre en contact les réactifs. La vitesse avec laquelle les réactifs interagissent influence la nature des espèces formées dans le gel. Afin d'améliorer la dissolution des réactifs, nous avons homogénéisé les gels de synthèse sous agitation magnétique.

La phase de mûrissement précède le traitement hydrothermal du gel. Elle s'effectue à une température différente de la cristallisation. Le but du mûrissement est de favoriser la formation des espèces qui ne pourraient pas l'être autrement en jouant sur la réactivité des nutriments. Dans le gel frais, la nucléation et la croissance sont des mécanismes concomitants. L'effet principal recherché est la séparation (complète ou partielle) des phases de nucléation et de croissance afin de contrôler la taille finale et la distribution de tailles des cristaux de zéolithes. La plupart du temps, le mûrissement se produit à la température ambiante.

Agent minéralisant, pH

La majorité des zéolithes est synthétisée en milieu fortement basique. Les ions OH^- catalysent alors les réactions en rendant les réactifs de départ mobiles. Ils favorisent les interactions entre les différents réactifs en influençant leur réactivité chimique ainsi que les réactions de condensation/hydrolyse lors de la formation des zéolithes (Cundy & Cox, 2005).

Depuis la fin des années 70, les anions fluorure sont utilisés comme agents minéralisants dans les synthèses de certaines zéolithes siliceuses (Zones et *al.*, 2005); donc en milieux moins basiques (neutre/acide). L'utilisation des anions F^- a pour avantage de diminuer

la vitesse de dissolution des réactifs et au final, d'augmenter considérablement la taille des cristaux.

Template/SDA (inorganique et organique)

Selon le type de zéolithe, différentes templates organiques et/ou inorganiques sont introduits dans le gel de synthèse. Davis & Lobo (1992) distinguent trois types de « templates »:

- le template au sens strict, ayant une géométrie autour de laquelle la charpente adapte sa géométrie et sa configuration électronique (e.g. une molécule organique; un même template peut conduire à la cristallisation de différents types de zéolithes),
- le SDA (« Structure Directing Agent ») nécessaire à la formation d'une phase zéolithique particulière,
- des « Fillers/Spacers », espèces remplissant l'espace des pores en les stabilisant.

Les synthèses des zéolithes peu siliceuses avec Si/Al<3-5 (« Low Silica Zeolite » comme les zéolithes X) sont réalisées en présence de cations alcalins (sodium ou potassium) comme SDA (Brunner, 1992; Cundy & Cox, 2005). Le rapport Si/Al de la zéolithe augmente avec la diminution de l'alcalinité du gel de synthèse (Lechert et *al.*, 1996). Actuellement, la possibilité d'obtenir de nouvelles zéolithes peu siliceuses est limitée par le choix des agents structurants car il n'est pas encore possible d'en synthétiser en présence de cations autre que des cations alcalins.

Dans le cas des zéolithes siliceuses comme la mordénite, on a recours en général à des templates organiques. La grande diversité de ces additifs a d'ailleurs rendu possible les synthèses de nombreuses nouvelles phases zéolithiques (Zones & Hwang, 2002; Burton et *al.*, 2004).

Les interactions entre ces additifs organiques et la charpente ont fait l'objet d'études théoriques et expérimentales (mais rarement cristallographiques). Lewis et *al.* (1995) et Rollmann et *al.* (2000) concluent ainsi que les interactions template-charpente sont des interactions de type « Van der Waals » d'où la complémentarité de la charpente et du template. Rollmann et *al.* (2000) ont montré que, même si les molécules organiques ne sont pas piégées dans le cristal en fin de synthèse, elles jouent un rôle stabilisateur pour les structures poreuses.

Enfin, certaines espèces organiques (amines quaternaires) sont réputées complexer les espèces alumineuses (Morris et *al.*, 1991) dans le gel ralentissant ainsi leur intégration dans des unités constructives du cristal et diminuant la vitesse de croissance.

Viscosité

L'eau, utilisée comme solvant polaire ($\varepsilon=87\varepsilon_0$ avec ε, permittivité électrique et ε_0, permittivité électrique absolue), permet également de contrôler la viscosité, les concentrations absolues en réactifs donc la vitesse de diffusion des nutriments et les réactions entre les précurseurs silicatés et aluminosilicatés. Ce rôle est également partagé par les additifs organiques. Les zéolithes sont généralement synthétisées sous pression autogène, pression qui peut être modifiée par des vapeurs des espèces organiques.

Source des réactifs utilisés

Alors que la composition chimique des réactifs utilisés est clairement établie par le fabricant, leur qualité (réactivité, pureté) est en général peu ou pas du tout renseignée.

La vitesse de dissolution des sources de silice dépend de la surface spécifique des particules, de la présence de groupements hydroxyles de surface, des traitements thermiques préliminaires. Elle modifie drastiquement la cinétique de cristallisation. Warzywoda et *al.* (1996) proposent un traitement thermique de la silice qui permet de réduire sa surface spécifique et d'éliminer des groupements silanols de surface, afin de réduire la vitesse de dissolution et, au final, d'augmenter la taille des cristaux. Sun et *al.* (1995) utilisent un mélange de sources de silice de solubilité différente pour obtenir une mise en solubilité progressive.

Les principales sources d'aluminium sont des sels facilement solubles dans l'eau ($Al(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$, $AlCl_3{\cdot}6H_2O$, $Al_2(SO_4)_3{\cdot}6H_2O$, $AlNaO_2$). L'utilisation d'oxyanions différents permet d'obtenir des cristaux de tailles et morphologies différentes (Sun et *al.*, 1995; Kumar et *al.*, 1998; Lu et *al.*, 2005). Les sources de silicium et d'aluminium sont souvent riches en impuretés qui peuvent être des sources de nucléation non contrôlée.

II.1.5 Bilan-Conclusion

Les synthèses de zéolithes étant des processus complexes, nous nous sommes basés sur des protocoles déjà établis par Charnell (1971) et Sano et *al.* (2001) pour des zéolithes X et mordénite respectivement. Ces protocoles ont été adaptés dans le but d'obtenir des cristaux de grande taille et de bonne qualité pour nos études par Diffraction des Rayons X sur monocristal. Dans ce but, ont été testés les sources de réactifs (silicium/aluminium), les concentrations en additifs organiques, l'ordre de mélange des réactifs, l'influence des paramètres température/temps de mûrissement sur le produit final et l'effet du mûrissement séparé des solutions alumineuses et siliceuses. L'influence du temps de cristallisation sur la taille et la morphologie des cristaux à une température fixe a également été examinée.

II.2 Zéolithe X

Les zéolithes X forment une sous-classe du type «**FAU**jasite» avec un rapport 1≤Si/Al≤1,5. Elles présentent une structure tridimensionnelle possédant de larges pores de diamètre environ 13 Å (accessibles par des ouvertures de diamètre 7,4 Å, Baerlocher at *al.*, 2001) pouvant contenir un grand nombre de cations compensateurs de charge échangeables, et accueillir des molécules hôtes. Les premières zéolithes X synthétiques étaient préparées par Robert Milton en 1959 (US Patent 2 882 244). Depuis elles ont trouvé de nombreuses applications dans les domaines de la catalyse, des échanges cationiques, de la séparation de gaz (Zhang et *al.*, 1991; Joshi et *al.*, 2001; Walton et *al.*, 2006). En particulier, les zéolithes échangées avec des cations de métaux de transition sont utilisées dans des réactions d'oxydation d'espèces organiques (Iizuka & Lunsford, 1978; Blower & Smith, 1993). Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes plutôt intéressés à des applications potentielles dans le domaine de l'électronique moléculaire (Quayle et *al.*, 1982; Mizuno & Lunsford, 1983).

II.2.1 Synthèse des cristaux de zéolithe X.

Le protocole visant à synthétiser des gros cristaux de zéolithe X repose sur l'augmentation de la viscosité du gel de synthèse pour influencer la diffusion des nutriments et ralentir les réactions entre les espèces silicatés et alumineuses. Nous avons utilisé la méthode développée par Charnell (1971) qui a proposé l'introduction de triéthanolamine (TEA) dans le gel, et a obtenu ainsi des cristaux de zéolithes X de ∅~100 µm. La TEA joue ici un double rôle, d'une part celui d'un additif organique qui modifie la viscosité du gel, et d'autre part celui d'un ligand complexant l'aluminium (études RMN ^{27}Al de Scott et *al.*, 1990 et Morris et *al.*, 1991).

Protocole de synthèse

Le gel de synthèse est formé par deux solutions de silicate et d'aluminate préparées en parallèle. Les proportions des réactifs sont calculées de manière à remplir le flacon de 60 ml.

Solution de silicate de sodium (A):

Dans un bain-marie préchauffé à 60-65°C et sous agitation magnétique, 0,019 mol de

soude (Carlo Erba, pureté 99 %) est dissoute dans 1,11 mol d'eau distillée, puis 0,011 mol de silice pulvérulente (Merck, pureté 99 %) est ajoutée. On laisse mûrir la solution pendant un temps T_m pour obtenir à la fin une solution transparente.

Solution d'aluminate de sodium(B):

La solution est préparée en dissolvant 0,031 mol d'aluminate de sodium ($NaAlO_2$, Carlo Erba, pureté 99%) dans 1,11 mol d'eau distillée dans un bain-marie (60-65°C) sous agitation magnétique. Après dissolution complète, la solution est filtrée sur un dispositif de filtration micropore ($\varnothing_{pores}$ ~0,2 µm) ce qui permet d'éliminer une partie des impuretés (en particulier les oxydes/hydroxydes de fer). Dans la solution récupérée de couleur jaunâtre, on ajoute 0,085 mol de triéthanolamine (TEA) puis le tout est homogénéisé sous agitation magnétique (sans chauffer) pendant quelques minutes.

La solution silicatée (A) est transvasée dans un flacon en polypropylène avant qu'on y introduise 0,085 mol de TEA. Après une brève homogénéisation manuelle de la solution, la solution B est versée dans le flacon, puis agitée de nouveau manuellement : le gel formé devient blanc opaque. Le flacon est placé immédiatement dans un bain thermostaté à température de cristallisation (85°C).

En fin de cristallisation, on récupère ~1,20 grammes de produit solide comprenant des cristaux de trois phases (zéolithes A, X et P) (Figure 2.1). Les quantités relatives des phases et la taille des cristaux dépendent fortement des paramètres de synthèse que l'on cherche à optimiser.

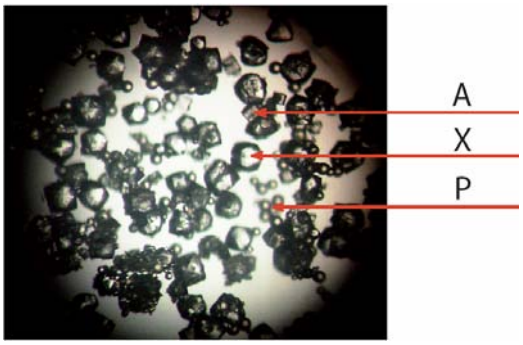


Figure 2.1 : Image au microscope optique des cristaux de zéolithes X (octaèdres), P (sphères), A (cubes).

II.2.2 Optimisation du protocole

Temps de cristallisation

L'influence du temps de cristallisation sur la taille des cristaux a été testée en réalisant 7 synthèses identiques (même composition et protocoles de préparation). Dans tous les cas, le gel initialement opaque décante au bout de 14 à 21 jours en deux phases : solide blanche et liquide jaunâtre. A la fin de la décantation les cristaux de zéolithe X mesurent typiquement 60 à 100 µm. Contrairement à ce qui était attendu, la croissance des cristaux ne s'arrête pas à la fin de la décantation. La Figure 2.2 montre que les cristaux de zéolithes X croissent en deux étapes, une première étape quasi-linéaire et assez rapide jusqu'à la décantation, puis une étape également linéaire mais beaucoup plus lente.

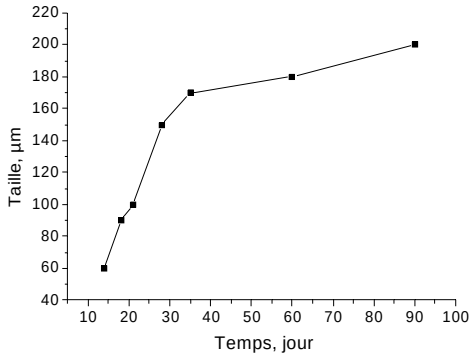


Figure 2.2 : Taille des cristaux en fonction de la durée de cristallisation

On peut supposer que la croissance dans la première étape se fait par consommation des nutriments de la phase liquide du gel (croissance rapide) puis dans la seconde étape par consommation des nutriments issus de la dissolution progressive des particules, cristallites, agglomérats (croissance lente).

Influence de la température de mûrissement

Yang et *al.* (2006) proposent de modifier le protocole de Charnell (1971) en faisant mûrir des gels silicaté et aluminaté à 0°C au lieu de la température ambiante (ou 60°C) pour augmenter la taille des cristaux. Nous avons réalisé des synthèses selon le protocole décrit précédemment en ajoutant une étape de mûrissement de 30 mn des solutions silicatée et aluminatée à des températures de +4°C, ambiante, 60°C et 100°C avant de les mélanger (Tableau 2.1).

Tableau 2.1: Influence de la température de mûrissement du gel sur le produit de synthèse (la quantité des cristaux augmente avec le nombre de signes +)

Zéolithe	Température de mûrissement							
	4 °C		Ambiante		60 °C		100 °C	
	Quantité	<Taille> (µm)	Quantité	<Taille> (µm)	Quantité	<Taille> (µm)	Quantité	<Taille> (µm)
X	-	-	+ + +	70	+ + +	100	+ + +	80
A	+ + +	40	+ +	30	+ +	40	-	-
P	+	10	+	10	+ +	20	+ +	30

Ce Tableau 2.1 montre clairement que la taille des cristaux et la phase dominante de synthèse dépendent de la température de mûrissement. Nous constatons ici que le mûrissement à 4°C permet d'éliminer la phase "zéolithe X", tandis que l'augmentation de la température inverse la tendance : augmentation de la quantité de cristaux de zéolithe X et diminution des zéolithes A. La température optimale de mûrissement est de 60°C pour obtenir des cristaux de zéolithe X de grande taille.

Influence de la quantité de TEA

Nous avons entrepris une série de synthèses ne différant que par la quantité d'agent complexant (TEA) : 100% TEA, 120% TEA, 135% TEA, en se basant sur le protocole décrit dans le Chapitre II.2.1 et avec un mûrissement séparé des solutions siliceuse et aluminatée pendant 24 heures à 4°C.

Tableau 2.2 : Influence de la quantité de TEA sur la taille et la quantité des cristaux (la quantité des cristaux augmente avec le nombre de signes +)

N	Cristallisation		Produit					
	TEA (%)	Temps (jour)	X	Taille (µm)	A	Taille (µm)	P	Taille (µm)
1	100	53	+++	100-160	++	40-70	++	20-60
2	120	54	++	100-160	+	20-50	++++	20-60
3	135	53	+	120-175	-	-	++++	20-60

Le Tableau 2.2 montre que l'augmentation de la quantité de TEA dans les synthèses a pour effet principal de changer le rapport entre les quantités des phases A, X et P dans le produit final. Ainsi, dans le cas des synthèses avec 100% de TEA, la phase X est dominante, avec de grands cristaux, et une quantité comparable de zéolithes A et P. Pour 120 % de TEA,

la phase P prédomine et on a moins de zéolithe X et très peu de zéolithe A. Les synthèses avec 135% TEA donnent beaucoup de P, très peu de zéolithe X (moins que dans des synthèses précédents) et ne donnent pratiquement pas de zéolithe A.

Pour les études structurales, nous avons utilisé les gros cristaux de zéolithe X (Figure 2.3) synthétisés selon le protocole décrit dans le Chapitre II.2.1 (mûrissement à 60°C, 100 % TEA). La synthèse a duré 90 jours et subi des variations incontrôlées de température (2 arrêts du four : le premier au bout de 4 jours, le deuxième, au bout de ~60 jours avec une baisse de température de 85°C à l'ambiante); les cristaux sont ensuite restés dans le flacon avec le surnageant jaunâtre pendant 30 jours supplémentaires à la température ambiante.

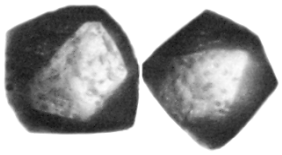


Figure 2.3: Cristaux de zéolithe X (~180 μm selon [100])

II.2.3 Poudre de zéolithe X

Nous avons également synthétisé la zéolithe LSX (Low Silica zeolite X) avec Si/Al~1 sous forme de poudre pure en utilisant le protocole de Kühl («Verified Syntheses of Zeolitic Materials» Robson, *ed.* Lillerud, 2001, p. 153). Ces synthèses ont été utilisées pour les études EXAFS nécessitant une phase pure de zéolithe X.

II.2.4 Echange cationique

Les zéolithes X sont synthétisées avec des cations Na^+ (ou Na^+ et K^+), et toutes les autres formes sont obtenues par échange cationique. L'échange cationique en solution est la technique la plus développée et la plus efficace comparée à l'échange par voie sèche (échange à l'état solide): l'échange $2Na^+ \rightarrow Co^{2+}$ dans la zéolithe X est de ~85% s'il est effectué en solution comparé à ~50% s'il est réalisé à l'état solide (Feddag & Bengueddach, 2005).

II.2.4.1 Capacité d'échange cationique en solution

Pendant l'échange, les cations se trouvant dans les pores des zéolithes diffusent vers la solution et les cations de la solution diffusent pour entrer dans la zéolithe. Cette diffusion résulte de la différence de concentration entre les cations dans la solution et le cristal. La tendance des cations à diminuer cette différence de concentrations est limitée par le champ électrique généré par la charpente, l'affinité et l'accessibilité des sites de la charpente aux nouveaux cations (Helfferich, 1962). L'affinité des sites dépend de la force d'interaction des cations entrants avec les molécules d'eau et les oxygènes de la charpente (Maes & Cremers, 1975), elle varie lors de l'échange avec la composition chimique de la zéolithe (l'affinité d'un site est affectée par la présence d'un cation sur un site voisin).

Dans le cas de la zéolithe X, certains cations comme le lithium, le calcium (Porcher, 1998), le potassium remplacent complètement Na^+ tandis que les échanges avec des métaux de transition de la première série sont souvent partiels (Cr^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+} d'après Sherry, 1971, Bae & Seff, 1999, Hammoudi et *al.*, 2008) et/ou entraînent des complications telles que la perte de la cristallinité, l'échange avec des protons ou encore un excès de cations compensateurs de charge («over-exchange», Bae & Seff, 2000). Empiriquement, un taux d'échange maximal de ~82 % pour les échanges partiels ($Na^+ \rightarrow Cs^+$, Co^{2+}, Cr^{3+}) a été remarqué (Sherry, 1971; Maes & Cremers, 1975; Barros et *al.*, 2003). Cette capacité d'échange maximale caractéristique est le résultat de la stabilisation des cations sodium natifs dans le prisme hexagonal à l'équilibre du système. Lorsque le rayon d'hydratation des cations entrants est trop grand pour qu'ils puissent pénétrer dans la cage sodalite et/ou dans le prisme hexagonal ($r_{hydr}(Co^{2+})$=4,23 Å, Nightingale, 1959), l'échange se limite aux cations de la supercage. Cependant, en augmentant la température et le temps d'échange, il est possible d'induire un effet de « water stripping » et de diminuer le rayon du cation hydraté et une partie des cations pénètre alors dans la cage sodalite où ils se coordonnent aux oxygènes de la charpente et aux molécules d'eau. L'adsorption de nouveaux cations induit une redistribution des cations Na^+ natifs, en particulier leur déplacement vers le prisme hexagonal où ils sont coordonnés à 6 oxygène de la charpente. Au final ~82 % de Na^+ sont échangés. En augmentant le temps d'échange, les cations sodium résiduels peuvent finalement être échangés. De tels échanges à deux vitesses (rapide jusqu'à ~82 % puis lente jusqu'à 100 %) présentent des isothermes sigmoïdales (Sherry, 1971; Barros et *al.*, 2003). La deuxième étape, l'échange lent, est possible pour les cations Ca^{2+} et Li^+ mais n'est pas observée pour Co^{2+}. Cette différence, par exemple, entre Ca^{2+} et Co^{2+} ne peut pas être expliquée par la taille des

ions hydratés (4,12 et 4,23 Å pour Ca^{2+} et Co^{2+} respectivement) mais pourrait résulter d'un équilibre lié au rapport charge/taille (donc polarisabilité) des cations, aux interactions électrostatiques entre les cations et la charpente et à la composition de la zéolithe (l'affinité de la charpente aux cations change au cours de l'échange cationique).

En pratique, nous avons réalisé les échanges cationiques

$$2Na^{+}_{\text{zéolithe X}} + Co^{2+}_{\text{solution}} \rightarrow Co^{2+}_{\text{zéolithe X}} + 2Na^{+}_{\text{solution}}$$

en solution par deux méthodes : en colonne et en bain. Afin d'éviter la précipitation d'hydroxyde de cobalt, les échanges sont réalisés dans une solution 0,02 molaire de $Co(NO_3)_2$ à 60°C (début de précipitation de $Co(OH)_2$ à $pH_{calc.}$=6,3).

II.2.4.2 Échange cationique en colonne.

Le principe de l'échange cationique en colonne est de renouveler la solution d'échange en permanence. Cette technique a permis des échanges cationiques $Na^{+} \rightarrow Li^{+}$, Ca^{2+} complets dans des zéolithes X et A (Porcher, 1998).

La Figure 2.4 montre le dispositif d'échange : 0,3 g de cristaux de zéolithes sont déposés sur un fritté (diamètre des pores de 0,2 µm) raccordé à une colonne en Pyrex de volume 100 ml. Un flux continu de solution de nitrate de cobalt ($Co(NO_3)_2$, Aldrich) traverse le fritté à un débit de ~20 ml/heure. Le Tableau 2.3 montre les conditions d'échange cationique.

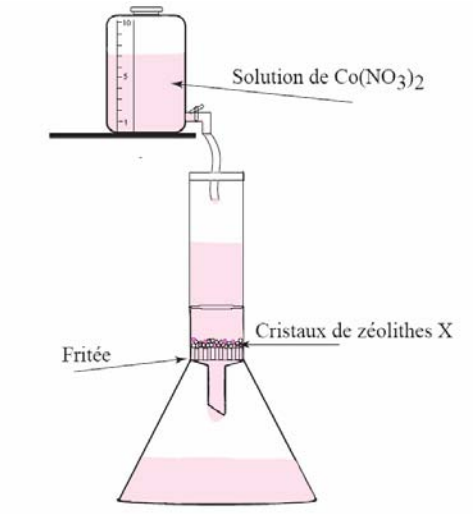


Figure 2.4: Dispositif d'échange cationique en colonne

Tableau 2.3 : Conditions expérimentales d'échange cationique en colonne

Concentration $Co(NO_3)_2$	0,02 mol/l
Température	60°C
Débit	~20 ml/h
Durée totale	3 jours
$pH_{début}$	5,7
pH_{fin}	7,2

Les cristaux de zéolithes X récupérés sont de couleur rose et ont conservé leur morphologie octaédrique. Le fritté est partiellement obstrué par un dépôt verdâtre attribué à des précipités d'hydroxyde de cobalt. La diffraction des rayons X montre en fait l'amorphisation complète des cristaux de zéolithes X et A bien que leur morphologie ait été préservée.

Cette méthode a été utilisée par Bae et Seff (1999, 2000, 2000) pour des échanges des cations sodium natifs par des métaux de transition. Ils ont obtenu des échanges partiels pour Co^{2+} (Bae & Seff, 1999) et complets pour Ni^{2+} (Bae & Seff, 2000) et Zn^{2+} (Bae & Seff, 2000). Cependant les auteurs ont également constaté la perte de la cristallinité lors de la déshydratation, l'échange avec des H_3O^+, OH^- et l'apparition d'aluminium extracharpente. Par conséquence, cette technique a été abandonnée au profit de l'échange cationique en bain.

II.2.4.3 Échange cationique en bain.

Dans cette méthode, 0,5 g de cristaux de zéolithe Na-X, Na-A et P sont plongés dans une solution de nitrate de cobalt ($Co(NO_3)_2$, Aldrich) 0,02 molaire ($pH_{début}$ = 5,6) chauffée à 60°C sous agitation. Au bout de 2 jours d'échange, les cristaux sont filtrés, rincés abondamment avec ~500 ml d'eau distillée à température ambiante puis séchés à 70°C. Les cristaux roses sont accompagnés de résidus verdâtres d'hydroxydes de cobalt. En fin d'échange, le pH_{fin} de la solution est de 6,5. Cette procédure est répétée 5 fois avec des solutions fraîchement préparées pour une durée totale d'échange de 13 jours car les analyses chimiques par microsonde ont montré que seuls 72% des cations sodium sont échangés lors du 1er échange. Après les 5 échanges en bain, la proportion d'ions Na^+ résiduels tombe à ~15% et la couleur des cristaux fonce et devient bordeaux (Figure 2.5). Ces cristaux ont été utilisés ensuite pour les études structurales.

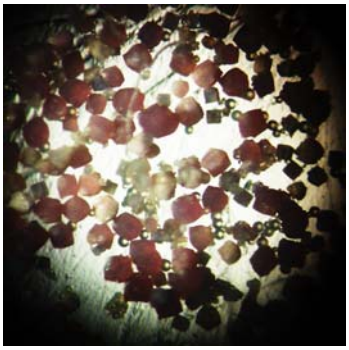


Figure 2.5: Image au microscope optique des cristaux Na,Co-X échangés en bain

II.2.5 Caractérisations.

II.2.5.1 Analyses chimiques.

Les mesures de composition chimique ainsi que les images de contraste chimique sont effectuées au service commun de l'Université Nancy-I sur une microsonde CAMECA SX50, utilisée à la fois pour l'imagerie et pour la microanalyse (mode WDS). Les éléments plus lourds que le fluor peuvent être dosés.

Dans le cas des zéolithes, la précision de l'analyse élémentaire est limitée par l'échauffement des zéolithes sous le faisceau d'électrons qui produit un départ brusque des éléments les moins liés (cations ou molécules d'eau) en amorphisant la structure. Pour limiter ces dégâts, les mesures sont faites en limitant l'intensité du faisceau incident. A un moindre degré, la précision de l'analyse est également limitée par l'utilisation des standards (oxydes, e.g.) où les éléments à doser ont une coordination différente de celle des zéolithes. Nos analyses ont été effectuées sous un courant de 10 nA et une tension de 15kV.

Cristaux Na,Co-X échangés en bain pendant 2 jours

(1 bain, 0,02 molaire de $Co(NO_3)_2$, 60°C)

Les dosages élémentaires sur 3 cristaux différents (1 point au centre du cristal) sont rassemblé dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4 : Composition par maille des cristaux Na,Co-X échangés pendant 2 jours

Cristal	Na	Co	Si	Al	O	Si/Al
1	30	27,9	99	93	381	1,06
2	22	27,5	98	94	376	1,04
3	27	27,7	101	91	380	1,11
moyenne	26	27,7	99	93	379	1,07

(La teneur en oxygène est ajustée pour que les éléments dosés forment des oxydes)

La composition moyenne par maille est $Na_{26}Co_{27.7}Al_{93}Si_{99}O_{379}\times nH_2O$. Au bout de 2 jours d'échange cationique ~28% de sodium demeure encore dans la structure.

Cristaux Na,Co-X échangés en bain pendant 13 jours.

Les images de contraste chimique (Figure 2.6) des cristaux issus de l'échange pendant 13 jours en bain montrent que certains cristaux paraissent plus clairs que d'autres. Le Tableau 2.5 donne les résultats des analyses élémentaires : la composition chimique est une moyenne des mesures effectuées sur 5 cristaux « clairs » (5 points par cristal) et 4 cristaux sombres (5 points par cristal).

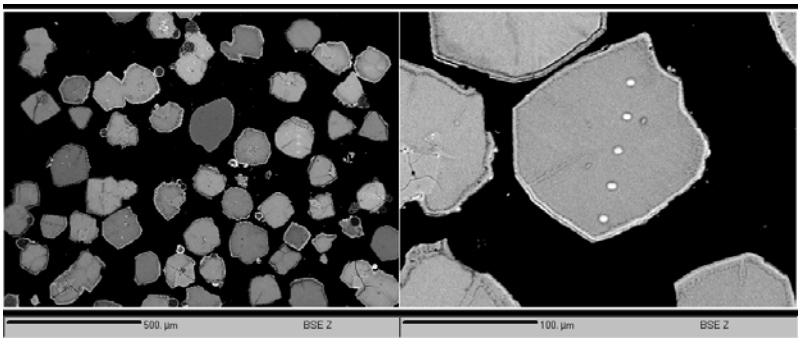


Figure 2.6: Images de contraste atomique des cristaux échangés en bain.

Tableau 2.5 : Composition par maille des cristaux Na,Co-X (bain, 13 jours d'échange)

	Cristal	Na	Co	Si	Al	O	Si/Al
Claire	1	8(1)	34,0(8)	100(7)	93(2)	376	1,08
	2	9(1)	32,7(7)	100(7)	93(2)	375	1,08
	3	13(2)	31,3(7)	99(7)	93(2)	375	1,06
	4	14(2)	31,1(7)	99(7)	93(2)	375	1,06
	5	8(2)	31,2(7)	99(7)	93(2)	373	1,05
Moyenne		10(2)	32,1(7)	99(7)	93(2)	375	1,07
Sombre	1	16(3)	33,8(8)	99(7)	93(2)	381	1,06
	2	17(3)	32,6(8)	100(7)	92(2)	378	1,08
	3	16(3)	32,0(8)	100(7)	92(2)	380	1,09
	4	19(3)	31,6(8)	100(7)	92(2)	380	1,10
Moyenne		17(3)	32,5(8)	100(7)	92(2)	380	1,08

Les incertitudes sont très importantes sur le dosage du sodium (~20%), elles sont également élevées pour les mesures de silicium (~7%) et seulement ~2% pour les dosages du cobalt et de l'aluminium. D'après l''analyse la seule différence entre les cristaux sombres et clairs est la teneur en sodium (Figure 2.6) qui est quasiment deux fois plus élevée dans les cristaux sombres que dans les cristaux clairs. La composition finale moyenne, sur tous les cristaux, est $Na_{14\pm3}Co_{32,3\pm0,8}Si_{100\pm7}Al_{92\pm2}O_{378}\times nH_2O$ avec un rapport Si/Al de ~1,08. A cause de la migration des cations sous le faisceau d'électrons ou l'échange cationique avec des protons, dans la composition finale, la charge de la charpente n'apparaît pas totalement compensée (~14 charges par maille manquantes).

Cristaux échangés en colonne pendant 3 jours.

Les images de contraste chimique (Figure 2.7) montrent que la distribution des éléments chimiques dans les cristaux échangés en colonne est nettement plus inhomogène que dans ceux échangés en bain (Figures 2.6).

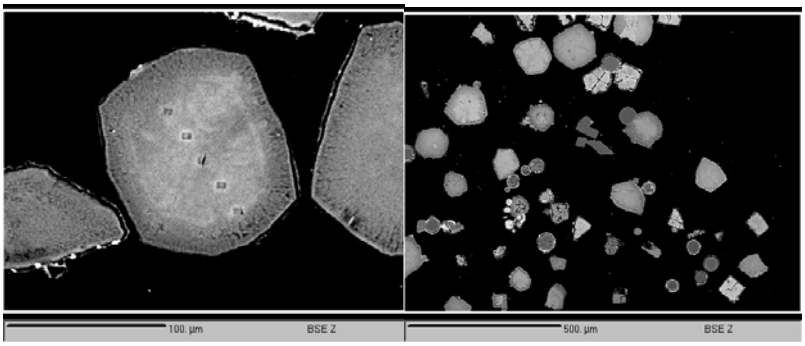


Figure 2.7: Images de contraste chimique des cristaux Na,Co-X échangés en colonne.

Le Tableau 2.6 montre qu'aux bords des cristaux le rapport Si/Al est plus faible qu'au centre, symptôme d'une désilicalisation des cristaux au cours de l'échange.

Tableau 2.6: Distribution des rapports Si/Al dans des cristaux Na,Co-X échangés en colonne

Mesure	Cristal 1	Cristal 2	Cristal 3	Cristal 4
1(bord)	0,91	0,87	0,97	0,91
2	1,05	1,01	1,07	1,00
3(centre)	1,05	1,03	1,02	1,01
4	0,96	1,01	1,04	1,03
5(bord)	0,91	0,89	1,04	0,95

Cet effet de désilicalisation des cristaux a été également remarqué par Le Van Mao et *al.* (1994) lors du traitement par une solution aqueuse de carbonate de sodium des zéolithes X, Y et par Dessau et *al.* (1992) pour la ZSM-5. Il explique probablement l'amorphisation observée en DRX.

II.2.5.2 Analyse thermiques ATG/ATD.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer les variations de masse de l'échantillon lorsqu'il est soumis à des variations progressives de la température. L'analyse thermique différentielle (ATD) est une mesure de la différence de température entre une référence thermiquement inerte (en alumine) et l'échantillon. Dans cette thèse les analyses thermiques (ATG/ATD) ont été réalisées au LCSM, UMR 7555, par le Pr. M. François sur l'appareil 92-16.18 SETARAM. L'échantillon étudié provient d'une synthèse "Gros cristaux", dont on a séparé les cristaux de zéolithe X des zéolithes A et P en utilisant un tamis en inox

($\varnothing_{pore}$ = 90 µm). Une rampe de chauffage suffisamment lente a été programmée afin de résoudre des signaux enthalpiques proches, tout en donnant un signal exploitable (Figure 2.8) :

Montée en température : 20→600°C, ΔT= 1°/mn

Descente en température : 600→20°C , ΔT= 20°/mn

Gaz porteur : air sous 1 bar

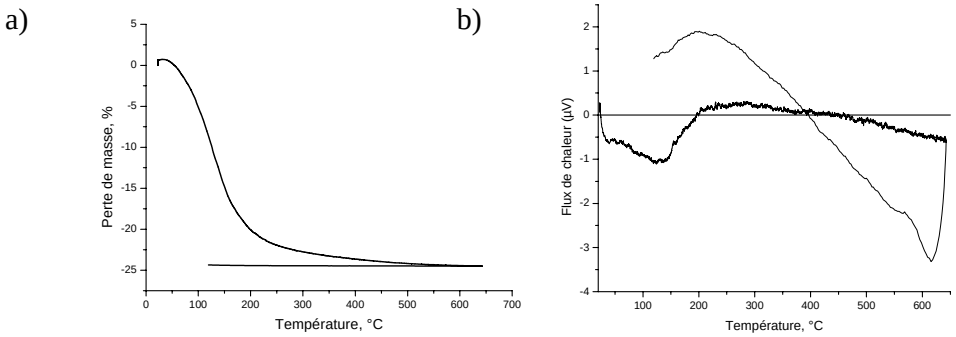


Figure 2.8: Courbes de première déshydratation; a) Analyse thermogravimétrique (ATG), b) Analyse thermique différentiel (ATD).

Les courbes (Figure 2.8) mettent en évidence une perte de masse totale d'environ 24% ($m_{initiale}$ = 26,5 mg, m_{finale} = 20,2 mg). De ~50°C jusqu'à 90°C, la perte de masse (~3,5% de la masse totale) peut s'interpréter par le départ des molécules d'eau de surface. Puis, entre environ 90 et 160°C la perte de masse rapide (~16,5% de masse totale), en particulier dans la zone ~115-150°C, peut être attribuée à la désorption des molécules d'eau ou de TEA. Enfin, entre ~160 et 220°C (perte de masse de ~4,5%) et entre 220 et ~420°C (~3% de perte de masse) on peut penser que la perte de masser correspond au départ des molécules d'eau les plus liées.

La perte de masse dans Na,Co-X est régulière et très similaire aux courbes de perte de masse de zéolithes X synthétisées sans TEA (Na-X; Na,K-X; Na,Rb-X (Szostak, 1992; Joshi et *al.*, 2002). Si on attribue l'intégralité de la perte de masse à la déshydratation, on peut estimer la quantité d'eau adsorbée à ~237 molécules d'eau par maille, soit une composition $Na_{14\pm3}Co_{32,3\pm0,8}Si_{100\pm7}Al_{92\pm2}O_{378}\times237H_2O$.

Il faut noter que le nombre de molécules d'eau déterminé dans nos analyses est propre

à la zéolithe Na,Co-X de rapport Si/Al~1,08 étudiée ici, car le caractère hydrophile dépend du type et de la quantité de cations compensateurs de charge. Le nombre de molécules d'eau adsorbées sous conditions ambiantes et le comportement en désorption dépendent des interactions électrostatiques eau-cation et des liaisons hydrogène avec les oxygènes de la charpente et les autres molécules d'eau. D'après Joshi et *al.* (2002), toutes ces interactions sont «gouvernées» par le cation compensateur de charge. Dans le cas des zéolithes échangées avec des cations alcalins, par exemple, la vitesse de perte d'eau, la température de déshydratation complète et le nombre de molécules d'eau dans la structure diminuent avec l'augmentation de la taille du cation, ce qui s'explique par des interactions moins fortes entre les cations et les molécules d'eau. Sur cette base (sans prendre en compte l'hydrolyse de la charpente qui affecte la microporosité de la zéolithe et ses propriétés de diffusion), la zéolithe Na,Co-X serait plus hydrophile que Na-X.

II.2.6 Déshydratation.

En raison du grand nombre de molécules d'eau et de leur faible interaction avec la charpente, il est prévisible que leur distribution dans la structure zéolithique sera désordonnée ce qui limitera la précision des études structurales de zéolithes X hydratées. Avant les études par DRX, les cristaux de Na,Co-X ont donc été déshydratés. Le dispositif de déshydratation est composé d'un groupe de pompage (pompe à membrane+pompe turbomoléculaire Alcatel Drytel 31) permettant d'atteindre un vide secondaire ($P_{limite}=10^{-6}$mbar) donnant sur quatre sorties auxquelles on peut raccorder des capillaires, et d'un four programmable en température. Les monocristaux sont coincés au bout des capillaires en pyrex étirés au laboratoire.

Le programme de déshydratation est basé sur les courbes d'ATG (Figure 2.8) et présenté sur la Figure 2.9 :

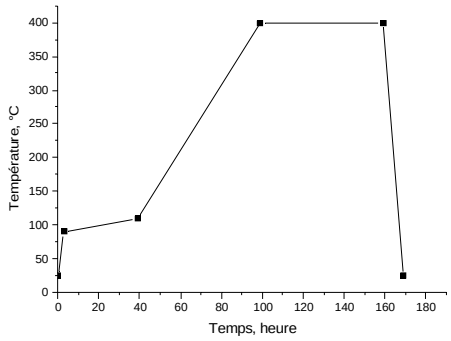


Figure 2.9: Courbe de programme de déshydratation

A la fin de la déshydratation, les capillaires sont scellés à température ambiante sous vide secondaire. La couleur des cristaux de Na,Co-X change de rose (état hydraté) à bleu très foncé (état déshydraté, Figure 2.10).

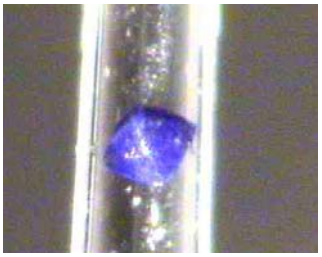


Figure 2.10 : Cristal de Na,Co-X (~180 µm selon [100]) déshydratée dans son capillaire

II.2.7 Préparation du composite $Co(bpy)_3$-X.

Les complexes ($Co(bpy)_3$) étant trop grands pour être introduits dans les cavités zéolithiques (~13 Å), les métaux de transition sont alors complexés *in situ* (méthode « ship in bottle »). Nous avons tenté la formation de composite par deux méthodes: en phase vapeur et en solution.

Dans le premier cas, a été utilisée la procédure de formation de composite $Co(bpy)_3$-Y décrite par DeWilde et *al.*, 1980, Quayle et *al.*, 1982, Mizuno & Lunsford, 1983 : les cristaux de zéolithe X échangés avec des métaux de transition sont déshydratés puis mélangés avec la poudre de bipyridine dans la proportion d'environ 1 pour 4. Le mélange est maintenu sous vide à température ambiante pendant 4 heures, puis est placé en ampoule et chauffé à 200° C pendant 24 heures.

Dans le cas de la complexation en solution, ~0,3 g de cristaux Na,Co-X sont plongés dans 200 ml d'une solution aqueuse 0,03 molaire de bipyridine (maximum de solubilité) chauffée dans un bain-marie à ~50°C. La solution est renouvlée 3 fois en 2 jours.

II.2.8 Conclusion

L'étape préliminaire de préparation des échantillons a été concluante puisque nous avons réussi à synthétiser des cristaux de zéolithes Na-X de ∅~170-200 µm et de bonne qualité suivant le protocole développé par Charnell (1971). Nous avons montré que la croissance cristalline continue après la décantation du gel avec une vitesse de croissance plus

lente. Cette vitesse de croissance diminue avec la température de mûrissement et avec l'augmentation du taux de TEA dans le gel. Les synthèses produisent en général un mélange de trois phases, X, A et P, mais en modifiant la quantité de TEA ou le temps de mûrissement, on peut exclure une phase ou l'autre du produit final.

Dans les **FAU**jasites, les échanges cationiques de Na^+ par des métaux de transition de la première série (Cr^{3+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}) sont souvent partiels et compliqués (Sherry, 1971; Maes & Cremers, 1975; Firor & Seff, 1978; Heo et *al.*, 1986). Si, dernièrement, des échanges cationiques quasiment complets avec Zn^{2+}, Ni^{2+} (Bae & Seff, 2000 deux articles distinctes) ont été revendiqués, les échanges $2Na^+ \rightarrow Co^{2+}$ réalisés par Bae & Seff (1999) ne sont que partiels. L'échange cationique en colonne mène à l'amorphisation des cristaux de zéolithes X et A malgré la préservation de leurs morphologies; la microanalyse mettant, en parallèle, en évidence la désilicalisation des cristaux, même en volume. Dans cette thèse, les cristaux de Na,Co-X pour les études DRX ont été finalement obtenus par échange cationique en bain. L'échange cationique est incomplet car ~15% de sodium natifs demeurent dans la structure. L'eau représente ~24% de la masse de la zéolithe Na,Co-X hydratée, d'après les analyses thermogravimétriques ($Na_{14\pm3}Co_{32,3\pm0,8}Si_{100\pm7}Al_{92\pm2}O_{378}\times237\ H_2O$). Pour les études structurales précises (DRX, XAS) les cristaux et la poudre de Na,Co-X ont été deshydratés en température sous vide secondaire.

II.3 Mordénite.

La mordénite est une zéolithe siliceuse caractérisée par une structure unidimensionnelle avec de larges canaux (6,5 Å × 7 Å) droits traversant tout le cristal (Baerlocher et *al.*, 2002). Les premières synthèses datent de 1948 (Barrer, 1948) et les mordénites sont toujours très étudiées en raison de leurs applications industrielles (catalyseur pour isomérisation C_5/C_6, réactions de séparation et de conversion d'hydrocarbures...). Les conditions de synthèse et les traitements post-synthèses jouent un rôle primordial sur la morphologie, la taille et les défauts structuraux des mordénites et altèrent les propriétés d'adsorption/diffusion

II.3.1 Morphologie et taille des cristaux

Les cristaux de mordénite naturelle se présentent sous forme d'aiguilles allongées selon l'axe cristallographique *c* (Sanders, 1985). La morphologie et la taille des cristaux de mordénites synthétiques varient avec la composition du gel : les cristaux aciculaires sont obtenus à partir des gels où Si/Al~4-6 et Na/Al<3, les cristaux prismatiques sont obtenus en augmentant l'alcalinité du gel et en diminuant la quantité d'aluminium (Lozano-Castello et *al.*, 2006); l'introduction dans le gel d'ions sulfates ou de cations TEA (Shaikh et *al.*, 1993) permettent d'augmenter la taille des cristaux prismatiques. L'addition de méthanol dans le gel siliceux aboutit à la formation de cristaux prismatiques larges selon *b* et *c*, tandis que l'éthanol donne des aiguilles allongées selon l'axe *c* ; le butanol conduit à des cristaux prismatiques de grande taille allongés selon la direction *c* (Oumi et *al.*, 2003).

II.3.2 Défauts structuraux

Bien qu'ayant la même structure cristallographique, on distingue, selon leur capacité d'adsorption, les mordénites « small pore » et « large pore» (Breck, 1974 ; Szostak, 1992). Meier (1961) supposent que les défauts altérant la capacité d'adsorption (aluminium extracharpente, cations compensateurs de charge...) s'accumulent dans les canaux 12MR. Sanders (1985) conclut que la présence des défauts est indépendante du remplissage des canaux : des échantillons hydratés et déshydratés, avec les cations Na^+ ou échangés par NH_4^+ ont des défauts similaires. De nombreuses études affirment que les fautes de croissance et non pas les défauts extracharpentes sont à l'origine de la diminution de la capacité de sorption des

mordénite « small pore » (Mortier, 1975 ; Shiokawa et *al.*, 1989 ; Campbell & Cheetham, 2002 ; Simoncic & Armbruster, 2004,) mais on constate également des défauts altérant la connectivité des canaux et la taille des pores des mordénites « large pore ». Mortier (1975), Simoncic & Armbruster (2004) ont trouvé des défauts de croissance où environ 3 % de la structure sont décalés de *c*/2 par rapport au reste. Sanders (1985), Shiokawa et *al.* (1989), Campbell & Cheetham (2002) ont lié l'apparition de tels défauts à la présence d'aluminium dans la charpente, l'importance des défauts augmentant avec la quantité d'Al (*cf.* études expérimentales de Rudolf & Garcés, 1994). D'après Campbell et *al.* (2004) les défauts structuraux liés au déplacement des chaînes 4MR de *c*/2 sont corrélés à des déplacements de ces défauts selon [110] pour maintenir la structure. La présence de dislocations de vecteur de Burgers ½[110] est d'ailleurs mise en évidence par Microscopie Electronique à Haute Résolution (HRTEM) sur des mordénites commerciales (Song, 1999).

II.3.3 Propriétés d'adsorption/diffusion

Les propriétés d'adsorption dépendent des conditions de synthèse (Sano et *al.*, 2001 ; Oumi et *al.*, 2003) et des traitements post-synthèses (Lozano-Castello et *al.*, 2006). En particulier, les cristaux de Na-mordénite synthétisés en présence de BuOH n'adsorbent quasiment pas l'azote, contrairement à ceux échangés avec NH_4^+ (Sano et *al.*, 2001 ; Oumi et *al.*, 2003). Les cristaux synthétisés en présence d'autres alcools aliphatiques adsorbent plus facilement l'azote que ceux synthétisés avec du BuOH. Les cristaux synthétisés sans alcool ont les meilleures capacités d'adsorption (azote, butane et isobutane) (Sano et *al.*, 2001 ; Lozano-Castello et *al.*, 2006).

II.3.4 Protocoles de synthèse de mordénite.

Les cristaux de mordénite de grande taille (l_{max}= 42 µm) sont synthétisés selon le protocole de Sano et *al.* (2001) en présence de 1-BuOH. Ce protocole a été optimisé au LCM^3B. par V. Coulibaly et A. Bouché qui ont obtenu des cristaux nettement plus grands (140 µm × 100 µm × 30 µm) en diminuant la température de cristallisation de 160°C à 150°C, et en introduisant la silice pulvérulente dans le gel de synthèse. Ce protocole est utilisé au cours de ce travail (Protocole 1). Afin d'augmenter encore la taille des cristaux, nous avons réalisé des synthèses avec un mûrissement séparé des solutions silicatée et aluminatée (Protocole 2). Pour tester les propriétés d'adsorption, des synthèses sans alcool ont été aussi

préparées (Protocole 3).

II.3.4.1 Protocole 1

Dans 3,33 mol d'eau distillée préchauffée dans un bain-marie à T~60°C on ajoute sous agitation magnétique 0,058 mol de soude (NaOH, Carlo Erba, 99 %), 0,002 mol de nitrate d'aluminium ($Al(NO_3)_3 \times 9H_2O$, Riedel de Haën), 0,067 mol de silice pulvérulente (Merck, 99%) et 0,017 mol de silice colloïdale (Riedel de Haën, 99 %). On laisse le gel mûrir sous agitation magnétique à T_m~60°C pendant environ une heure avant l'ajout de 0,125 mol de 1-BuOH (Fluka). L'ensemble est transféré dans une « chemise » en téflon (volume de 130 ml), placée elle-même dans une bombe en acier (Figure 2.11) et est déposée dans un four à $T_{synthèse}$=150°C. Après environ 21 jours, la totalité du gel est consommée et il ne reste plus qu'une solution transparente et un agglomérat cristallin incolore.



Figure 2.11: Chemise en téflon et bombe en acier utilisées pour la synthèse des mordénites

Les cristaux sont rincés sur un dispositif d'ultrafiltration ($\varnothing_{pores}$ ~ 0,2 µm) avec ~500 ml d'eau distillée puis laissés à sécher en étuve à 70°C. Ce protocole mène à la formation de cristaux de la phase mordénite pure, de morphologie prismatique (Figure 2.12) et de deux tailles (en moyenne les cristaux sont de ~140 µm × 100 µm × 40 µm et ~ 80 µm × 60 µm × 30 µm).



Figure 2.12 : Cristaux de mordénite synthétisés selon le Protocole 1 (~180µm×120µm×60µm).

Diverses durées de mûrissement du gel, compris entre 0 et 14 h ont été testés. La durée optimale est de 2-3 h (cristaux de taille maximale 200 µm × 150µm × 40µm). Un

mûrissement de 14 h diminue significativement la taille des cristaux (l_{max} ~ 80 µm).

II.3.4.2 Protocole 2

D'après Hincapie et *al.* (2004), les cristaux de mordénite sont plus grands lorsque la silice est bien dissoute avant d'être mélangée avec la solution d'aluminate de sodium. Nous avons donc modifié le protocole 1 en séparant la préparation des deux solutions de silicate et d'aluminate.

Solution de silicate de sodium (A)

Dans un bain-marie préchauffé à environ 60°C et sous agitation magnétique, 0,045 mol de soude (Carlo Erba, 99 %) est dissoute dans 2,78 mol d'eau distillée, puis 0,067 mol de silice pulvérulente (Merck, 99 %) est introduite progressivement et enfin 0,017 mol de silice Cabosil (colloïdale) (Riedel de Haën, 99 %). On laisse le gel mûrir pendant 2 h jusqu'à l'obtention d'une solution transparente.

Solution d'aluminate de sodium (B)

La solution aqueuse est préparée en dissolvant 0,013 mol de soude (Carlo Erba, 99 %) dans 0,56 mol d'eau distillée où on ajoute 0,002 mol de nitrate d'aluminium ($Al(NO_3)_3 \times 9H_2O$, Riedel de Haën) dans un bain-marie (~60°C) et sous agitation magnétique.

Le mélange des solutions A et B forme un gel blanc et opaque. Après homogénéisation pendant 15 mn, on y ajoute 0,125 mol de 1-BuOH (Fluka) qui surnage au dessus du gel. Le gel est transvasé dans une bombe en acier préchauffée à 150°C, puis déposé dans un four à T=150°C. Après 60 jours de synthèse, tout le gel est consommé. Globalement, la qualité des cristaux obtenus est très mauvaise: de nombreux cristaux sont cassés ou agglomérés et les cristaux semblent globalement plus fragiles que ceux produits dans le Protocole 1. On obtient néamoins quelques grands cristaux (~250 µm × 150 µm × 70 µm) de bonne qualité, ce qui rend le protocole 2 intéressant pour des études DRX.

Utilisation des différentes sources d'aluminium (Influence du contre-ion)

Le protocole précédent est utilisé pour tester l'influence du contre-ion apporté par la source d'aluminium sur le produit final (Tableau 2.7).

Tableau 2.7: Résultats des synthèses avec des différents contre-ions

N°	Source	$T_{crist.}$ (jour)	Taille maximale des cristaux (µm)
1	$Al(NO_3)_3$	57	250×150×70
2	$Al_2(SO_4)_3$	61	280×200×70
3	$NaAlO_2$	58	40×40×30, aiguilles
4	$Al(OH)_3$ (gel)	52	Pas de cristaux

Les cristaux les plus grands sont obtenus avec le contre-ion SO_4^{2-} mais les cristaux sont globalement de mauvaise qualité (cristaux cassés). Ces résultats sont en accord avec ceux de Shaikh et *al.* (1993) qui ont également noté que les anions sulfates favorisent la formation de grands cristaux prismatiques.

II.3.4.3 Protocole 3

Afin de tester les propriétés d'adsorption des cristaux, nous avons modifié le protocole 1 en supprimant l'alcool. La durée typique de synthèse est conservée (~20 jours) mais la morphologie des cristaux est différente (prismes allongés selon *b* et fins selon l'axe *c*, Figure 2.13) et se rapproche de celle reportée par Simoncic & Armbruster (2004) et Lozano-Castello et *al.* (2006) ou encore de celle des cristaux commerciaux, réputés avoir une meilleure capacité d'adsorption que les cristaux synthétisés en présence d'alcool (Sano et *al.*, 2001 ; Oumi et *al.*, 2003). La taille des cristaux (~100 µm × 70 µm × 30 µm) est homogène dans la synthèse : elle est la même lorsque SO_4^{2-} et NO_3^- sont utilisés comme contre-ions, et est globalement plus faible que celle obtenue avec les autres protocoles.

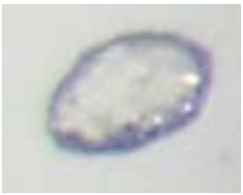


Figure 2.13: Image au microscope optique d'un cristal de mordénite synthétisé sans alcool (la longeur maximale est ~100 µm selon [010])

II.3.4.4 Synthèses à partir de verre (Gilbert & Mosset)

Gilbert et Mosset (1998) ont proposé l'utilisation de lamelles de verre (préparées à partir de silice, de carbonate de sodium et d'aluminate de sodium ou d'un mélange de schiste, silice amorphe et carbonate de sodium) comme sources de silicium et d'aluminium afin de ralentir le relâchement d'aluminium dans le gel de synthèse. Dans leurs essais, des cristaux de mordénite de taille allant jusqu'à 500 µm ont pu être synthétisés.

Nous avons tenté une série des synthèses selon cette technique, en utilisant des verres commerciaux (verre sodocalcique, quartz). La taille maximale des cristaux obtenus n'étant que de ~40 µm, cette voie de synthèse a été abandonnée.

II.3.4.5 Bilan des synthèses

Nous avons réalisé un total d'environ 50 synthèses de mordénite. Ces essais ont mis en évidence quelques paramètres importants pour la croissance de monocristaux de grande taille, à partir du protocole développé par Sano et *al.* (2001) et modifié auparavant par V. Coulibaly et A. Bouché (LCM^3B):

- Temps de mûrissement optimal du gel de 2-3 heures,
- Préchauffage de la bombe avant d'y introduire le gel,
- Dissolution efficace de la silice avant mélange avec la solution d'aluminate,
- Présnce d'oxyanions SO_4^{2-} préférentiellement à NO_3^-.

Selon le protocole utilisé, on différencie 4 types de cristaux :

Type 1, synthétisés selon le protocole 1 (avec alcool)

Type 2, synthétisés selon le protocole 2 avec alcool et NO_3^- comme oxyanion

Type 3, synthétisés selon le protocole 2 avec alcool et SO_4^{2-} comme oxyanion

Type 4, synthétisés selon le protocole 3 (sans alcool).

II.3.5 Caractérisation

II.3.5.1 Analyse chimique

Les analyses élémentaires ont été réalisées au service commun de microanalyse (UHP Nancy-I) dans des conditions identiques à celles utilisées pour les zéolites X. La composition chimique des différents cristaux est une moyenne des mesures effectuées sur 3 points par cristal (Tableau 2.8).

Tableau 2.8: Analyses par microsonde des cristaux de mordénite.

Cristal	Na	Al	Si	O	Si/Al	Cristal	Na	Al	Si	O	Si/Al
Type 1						Type 4					
1	4,0	4,9	43	95,5	8,7	1	5,6	6,0	42	95,8	7,0
2	4,3	5,0	43	98,3	8,6	2	7,1	6,0	42	96,6	7,0
3	4,5	5,2	43	97,5	8,2	3	5,5	6,1	42	95,7	6,8
4	4,1	5,2	43	95,4	8,2	4	6,7	6,1	42	96,3	6,9
5	3,8	5,0	43	96,9	8,6	5	4,6	6,0	42	95,3	7,0
Moyenne	4,1	5,1	43	96,7	8,5	Moyenne	5,9	6,0	42	95,9	6,9
Type 2						Type 3					
1	7,0	5,6	42	96,7	7,5	1	6,4	5,5	42	96,4	7,7
2	6,8	6,2	42	96,3	6,8	2	6,4	5,9	42	96,2	7,1
3	6,0	5,7	42	96,2	7,5	3	6,5	5,8	42	96,3	7,3
Moyenne	6,6	5,8	42	96,4	7,3	Moyenne	6,4	5,7	42	96,3	7,4

Dans les cristaux de type 1, la quantité de sodium mesurée est inférieure à la quantité d'aluminium, contrairement aux cristaux de type 2, 3. Les incertitudes de mesure sont de l'ordre de quelques unités (comme dans le cas de Na,Co-X). Si on assume une compensation intégrale de la charge par des ions Na^+ ($n(Na^+) = n(Al^{3+})$) dans la composition finale, on obtient les compositions suivantes:

Type 1: $Na_5Al_5\ Si_{43}\ O_{96} \times nH_2O$ avec Si/Al=8,6

Types 2, 3, 4 : $Na_6Al_6\ Si_{42}\ O_{96} \times nH_2O$ avec Si/Al=7

II.3.5.2 Analyses thermiques : ATG et ATD.

Les mordénites sont réputées être des zéolithes hydrophiles. Un échantillon de 30,7 mg de mordénite de type 1 a été caractérisé par analyse thermogravimétrique (ATG) / analyse thermique différentielle (ATD) sur l'appareil 92-16.18 SETARAM par le Pr. M. François

(LCSM, UMR 7555, Université Nancy-I) afin de préciser la quantité d'eau absorbée. Deux mesures ont été réalisées à 2 mois et demi d'intervalle sur le même échantillon afin d'évaluer la reprise en eau à l'air libre.

Première analyse

Le programme de chauffage et les résultats sont présentés dans le Tableau 2.9.

Tableau 2.9: Conditions expérimentales.

Programme (air, 1 bar)	T (°C)	ΔT (°C/min)
Montée	20→850	5
Descente	850→20	5
Résultats		
Masse initiale (mg)	30,7	
Masse finale (mg)	26,9	
Perte de masse (%)	12,2	

Les courbes de perte de masse (TG) et de flux de chaleur (HF) (ATD) sont montrées sur la Figure 2.14.

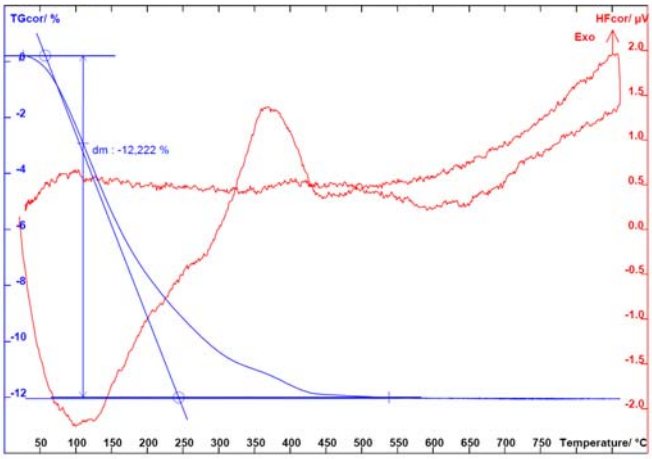


Figure 2.14: Première courbe de perte de masse (en bleu) et du flux de chaleur (en rouge) ; mordénites de type 1.

Seconde analyse

La masse initiale de l'échantillon avant la mesure était de 33,6 mg au lieu de 30,7 mg (valeur au début de la première analyse). L'origine de cette augmentation de masse n'est pas claire (accumulation d'impuretés lors du stockage de l'échantillon, augmentation de l'eau adsorbée lors de la réhydratation suite à la dégradation du BuOH bloquant les pores). Le programme de chauffage est similaire à celui de la première analyse (Tableau 2.9). A la fin de

l’analyse, l’échantillon pèse 29,3 mg, ce qui correspond à une perte de masse totale de 12,9 % (Figure 2.15).

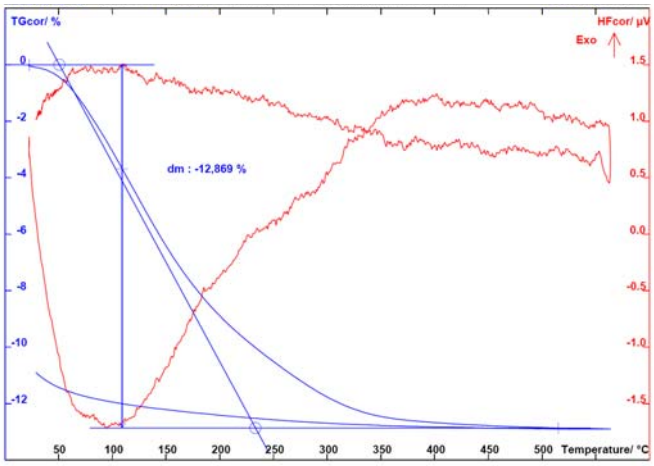


Figure 2.15 : Seconde courbe de perte de masse (en bleu) et du flux de chaleur (en rouge) ; mordénites de type 1.

Discussion

Au cours de l'analyse n°1 (Figure 2.14) l'échantillon perd 12,2 % de sa masse totale (perte rapide de ~7% de masse à 80-180°C , perte progressive de ~3,5% de masse entre ~180-300°C). La courbe ATD montre que jusqu'à ~300°C les réactions sont endothermiques et les signaux ATG s'interprètent comme une déshydratation de l'échantillon. Entre ~300 et 430°C le pic exothermique (ATD) est attribué à la décomposition de BuOH (par comparaison avec les analyses TG/DSC de mordénites naturelles et synthétisées sans alcool (Szostak, 1992) qui ne mettent pas en évidence ce pic) et s'accompagne d'une perte de masse lente de ~1,3 % de sa masse. Le chauffage jusqu'à 550°C fait perdre à l'échantillon encore ~0,4 % de sa masse totale. Au delà de 550°C, la masse de l'échantillon demeure stable.

Dans l'analyse n°2 (Figure 2.15), l'évolution de perte de masse pour les réactions endothermiques est sensiblement la même que celle d'analyse n°1, mais les pertes de masse se produisent globalement à plus basse température. Dans la plage de température 340-550°C on observe de nouveau des réactions exothermiques qui s'accompagnent d'une perte de masse de ~0,7 %. Si on compare les 2 analyses thermiques, on retrouve le même comportement à basse température (desorption d'eau surfacique puis structurale), mais les réactions exothermiques à plus haute température sont probablement de nature différente dans les deux cas (Figures 2.14

et 2.15).

Si on considère la seconde analyse, la composition finale de la mordénite type 1 est $Na_5Al_5Si_{43}O_{96}\times 21\ H_2O$.

II.3.6 Calcination, déshydratation.

Notre but est d'étudier la structure de mordénite et celle de composites (molécule organique-mordénite) par diffraction des rayons X. Les procédures de calcination et de déshydratation s'imposent car, d'une part les espèces déjà présentes dans les canaux (BuOH, H_2O) peuvent empêcher la formation des composites et, d'autre part, les molécules d'eau ou les autres espèces extracharpente sont désordonnées dans les canaux de mordénite et rendent difficiles les études structurales.

Pour la calcination à l'air, les cristaux de mordénite sont simplement déposés au fond d'une coupelle en céramique qui est placée dans un four programmable (Figure 2.16).



Figure 2.16 : Dispositif de calcination.

Après calcination, les échantillons sont déshydratés avec le dispositif utilisé pour la préparation des cristaux de Na, Co-X. Les programmes de calcination et de déshydratation sont établis à partir des analyses thermogravimétriques (Tableau 2.10). Après déshydratation les tubes/capillaires contenant les cristaux sont scellés sous vide secondaire.

Tableau 2.10: Programmes de calcination sous l'air, déshydratation (~10^{-6} mbar) des cristaux de mordénite.

	Temps (heures)	Calcination, T (°C)	Déshydratation, T (°C)
Montée	3	25→80	25→80
	60-70	80→180	80→180
	20	180→300	180→230
	65	300→450	230→450
Descente	30	450→25	450→25

II.3.7 Préparation de composites.

L'adsorption des molécules organiques dans les zéolithes peut se faire par échange cationique en phase liquide (Ramamurthy et *al.*, 1993 ; Simoncic & Armbruster, 2005), dopage en phase solide (Hoppe et *al.*, 1994) ou dopage en phase vapeur (Reck et *al.*, 1996). Dans notre cas, l'efficacité de l'échange cationique est limitée par la faible quantité de cations dans les mordénites; l'efficacité du dopage en phase solide est limitée par les fortes interactions intermoléculaires et aboutit à un faible taux de dopage. Nous avons donc réalisé les dopages en phase vapeur à l'aide d'une ampoule de Pyrex composée de deux compartiments (Figure 2.17).

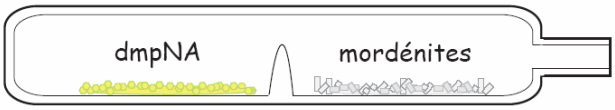


Figure 2.17: Le dispositif de dopage des cristaux de mordénite en phase vapeur

Le «dopant» organique est introduit dans un des compartiments et les cristaux de mordénite préalablement calcinés et déshydratés sont placés dans l'autre. Afin d'éviter la réhydratation des cristaux, l'ampoule est raccordée à une pompe à vide et le compartiment avec le produit organique est maintenu au froid afin de limiter sa sublimation et le compartiment contenant les cristaux est chauffé à ~200°C afin de désorber l'eau de surface éventuellement piégée lors du transfert des cristaux dans l'ampoule. Après pompage pendant ~24 h sous ~5×10^{-5} mbar, l'ampoule est scellée sous vide et placée dans un four à gradient de température.

Choix de la molécule

Le premier critère du choix de la molécule organique se base sur l'intérêt physique attendu du nouveau composite. Le deuxième critère est la contrainte stérique imposée par la mordénite: une molécule trop grande par rapport aux canaux ne peut y entrer ; une molécule trop petite est susceptible d'être désordonnée. Les propriétés physico-chimiques de la molécule (pression de vapeur saturante, température de sublimation, stabilité thermique) sont également décisives.

II.3.7.1 Pérylène – mordénite.

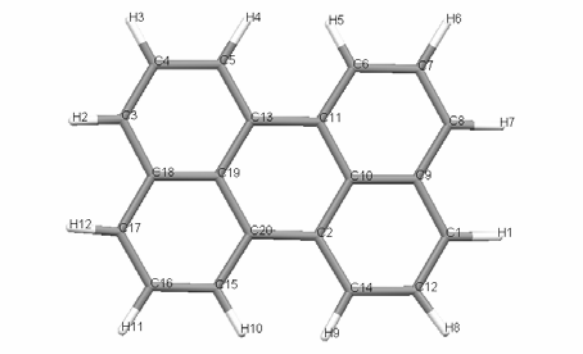


Figure 2.18: La molécule de pérylène

Le pérylène ($C_{20}H_{12}$, M=252,31 g/mol, point de fusion 276°C) est une molécule fluorescente de couleur jaune, stable dans les conditions ambiantes (Figure 2.18). Ses propriétés de fluorescence dépendent fortement de son environnement (cristal, solution) : interactions pérylène-pérylène, pérylène-solvant et interactions avec un substrat (Wakayama et *al.*, 2006). Nous nous sommes intéressés à ce titre au confinement de cette molécule dans la mordénite. Les dimensions du pérylène (longueur ~10,2 Å, largeur ~7,6-8 Å) et sa symétrie (mmm) sont particulièrement adaptées aux dimentions et la symétrie des canaux droits de la mordénite.

Nous avons préparé des composites pérylène-mordénite (type 1) (Figure 2.19) et pérylène-mordénite (type 4). Pour les cristaux de type 1 (la longeur des cristaux est 140-170 µm selon [001]), aucune coloration des cristaux n'était perceptible lors du pompage. Le dopage a été effectué à 180°C, pendant 41 jours.

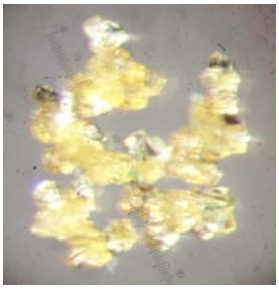


Figure 2.19: Composite (pérylene@mordénite) (type 1, la longueur des cristaux est ~140-170 µm selon [001])

Les cristaux de mordénite de type 4 (la longeur des cristaux est ~100µm selon [010]) se colorent rapidement dès le pompage. Le dopage a duré 2 mois à 180°C, sans modification perceptible de la coloration durant les dernières 6 semaines de dopage.

II.3.7.2 Thio-indigo – mordénite.

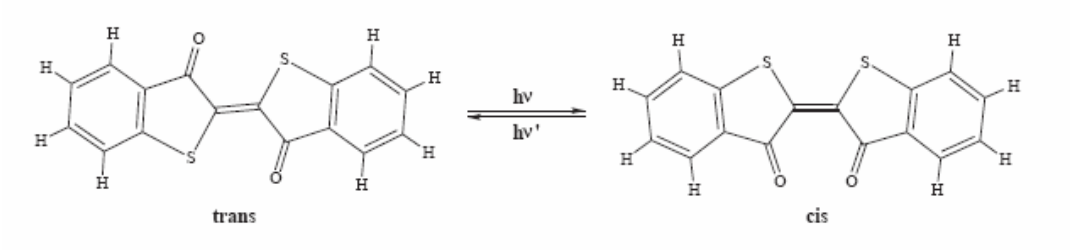


Figure 2.20: Schéma de l'isomérisation du thio-indigo

Le thio-indigo ($C_{16}H_8O_2S_2$, M=296,36 g/mol, point de fusion = 365°C ; dimentions : longueur ~ 15 Å, largeur ~ 7 Å) est une poudre de couleur framboise. C'est une molécule qui possède des propriétés de photo-isomérisation réversible : sous irradiation (λ=520 nm), la molécule adopte une conformation métastable *–cis* par rotation de 180° autour de la liaison centrale C=C (Figure 2.20). Sous irradiation à λ=480 nm la molécule revient à l'état stable - *trans*. La durée de vie de l'état métastable dépend de l'environnement de la molécule et, par exemple, dans une solution non-protonique à température ambiante la durée de vie de l'état *cis* est de quelques minutes (Corval & Trommsdorff, 1989). Le thio-indigo est insoluble dans l'eau et très peu soluble dans les solvants les plus courants (exemple : dissolution dans le toluène est de ~$7,9\times10^{-4}$ mol/L).

Le dopage des mordénites (type 4) a duré 16 jours à une température de 180°C. Nous avons constaté une coloration rapide des cristaux pendant les 2-3 premiers jours, puis plus aucun changement de couleur. Au final les cristaux obtenus sont violets (Figure 2.21).

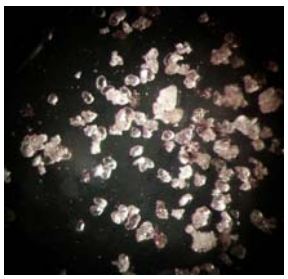


Figure 2.21: Cristaux du composite (thio-indigo@mordénite) (type 4, la longeur maximale des cristaux est ~100 µm selon [010]).

II.3.7.3 dmpNA-mordénite.

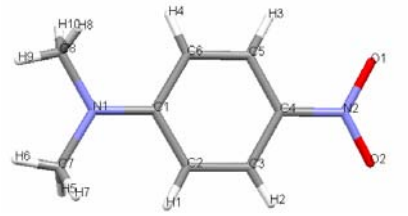


Figure 2.22: Schéma de la molécule p-N,N-dimethylnitroaniline

La molécule hyperpolarisable p-N,N-dimethylnitroaniline (dmpNA, $C_8H_{10}N_2O_2$, M=166,18 g/mol, point de fusion = 165°C ; dimensions : longueur ~ 7,9 Å, largeur ~ 4,1 Å) (Figure 2.22) est, elle aussi, peu soluble dans les solvants classiques comme l'eau, l'éthanol. Le dopage a également été effectué en phase vapeur à 130°C pendant 15 jours.

Lors du pompage, les cristaux de mordénite (type 1 et 2) n'ont pas changé de couleur, mais sont devenus très rapidement jaunes-verdâtres dès que l'ampoule a été placée dans un four à 130°C, la couleur s'intensifiant pendant 5 jours. Les 10 jours suivants, nous n'avons pas constaté de changement de couleur.

II.3.8 Conclusion

Les synthèses de mordénite réalisées ont été concluantes : le protocole de synthèse de grands cristaux de mordénite en présence de BuOH a été optimisé (durée et température de mûrissement du gel, préchauffage de la bombe, dissolution de la silice) et a donné les cristaux de bonne qualité et grande taille (~200 µm × 150 µm × 40 µm) de composition ~$Na_5Al_5Si_{43}O_{96}$×21 H_2O et Si/Al=8,5. L'introduction de contre-ions sulfates plutôt que nitrates a permis d'augmenter d'avantage la taille des cristaux (~280 µm × 200 µm × 70 µm). Cependant, nous avons constaté une dégradation globale de la qualité des cristaux avec l'augmentation de leur taille. Les synthèses sans alcool donne des cristaux petits (~100 µm × 70µm × 30µm) et fins selon la direction *c* (axe du canal principal où se logent des molécules invitées). L'analyse thermique des cristaux synthétisés en présence d'alcool met en évidence un pic exothermique probablement dû à la dégradation de BuOH, qui bloque probablement les pores dans les cristaux non calcinés.

Enfin, nous avons réalisé des dopages en phase vapeur des cristaux de mordénite par des molécules de pérylène, thio-indigo et dmpNA.

Chapitre III

« Etats d’hydratation des zéolithes Na,Co-X »

III Etats d'hydratation des zéolithes Na,Co-X 61

III.1 Description de la structure de la zéolithe X (FAUjasite). 61

III.2 Problématique de l'étude. 62

III.3 Diffraction des rayons-X 65

III.3.1 Echantillons étudiés 65
III.3.2 Conditions expérimentales. 65
III.3.3 Structure du cristal totalement déshydraté. 66
III.3.4 Structures des cristaux (partiellement) hydratés. 70
III.3.4.1 Structures des cristaux partiellement hydratés 2 et 3 70
III.3.4.2 Structures des cristaux hydraté (4) et réhydraté (5). 75
III.3.5 Distribution des cations 79
III.3.6 Effet de la déshydratation sur Na,Co-X. 86
III.3.6.1 Migration des cations. 86
III.3.6.2 Distorsion du squelette lors de la déshydratation. 90
III.3.7 Structures déshydratées des zéolithes M^{n+}-X 92
III.3.8 Distribution cationique dans des différentes structures échangés avec des métaux de transitions. 94

III.4 Spectroscopie d'Absorption des rayons X (EXAFS). 97

III.4.1 Interprétation qualitative des spectres XANES. 97
III.4.2 Spectre EXAFS des cristaux de Na,Co-X déshydratés. 99
III.4.2.1 Spectre expérimental 99
III.4.2.2 Spectre modèle 101
III.4.2.3 Stratégie d'affinement. 103
III.4.3 Spectre EXAFS de poudre Na,Co-LSX déshydratée. 112
III.4.4 Spectre EXAFS de poudre Na,Co-LSX réhydratée. 115
III.4.5 Bilan des analyses EXAFS 119

III.5 Simulations Monte-Carlo de la distribution cationique. 121

III.5.1 Objectifs, originalité des calculs. 121
III.5.2 Champs de forces : interactions entre les espèces. 122
III.5.3 Hypothèses de départ des simulations 124
III.5.4 Géométrie de la charpente et stabilité des sites. 124
III.5.5 Distribution des cations dans la structure déshydratée 125
III.5.6 Etude de la distribution des cations et H_2O dans la structure hydratée. 127
III.5.7 «Dynamique» de la redistribution cationique lors de l'hydratation 131

III.6 CONCLUSIONS 134

III.7 Composite Na,Co$(bpy)_3$-X 136

III Etats d'hydratation des zéolithes Na,Co-X

III.1 Description de la structure de la zéolithe X (FAUjasite).

La charpente alumino-silicatée des zéolithes X est formée de tétraèdres TO_4 ($T=Si^{4+}$ ou Al^{3+}) qui sont interconnectés pour former les cages sodalites (ou cages β). Chaque cage sodalite est assemblée à quatre autres cages par un prisme hexagonal (ou D6R, « Double 6-Ring »), les deux anneaux à six chaînons (6MR) formant les sommets du prisme appartenant aux 2 cages β. Huit cages sodalites délimitent une supercage (12MR) de diamètre environ 13 Å accessible par des ouvertures de diamètre 7,4 Å (Atlas of Zeolite Framework Types, Baerlocher et *al.*, 2001) (Figure 3.1).

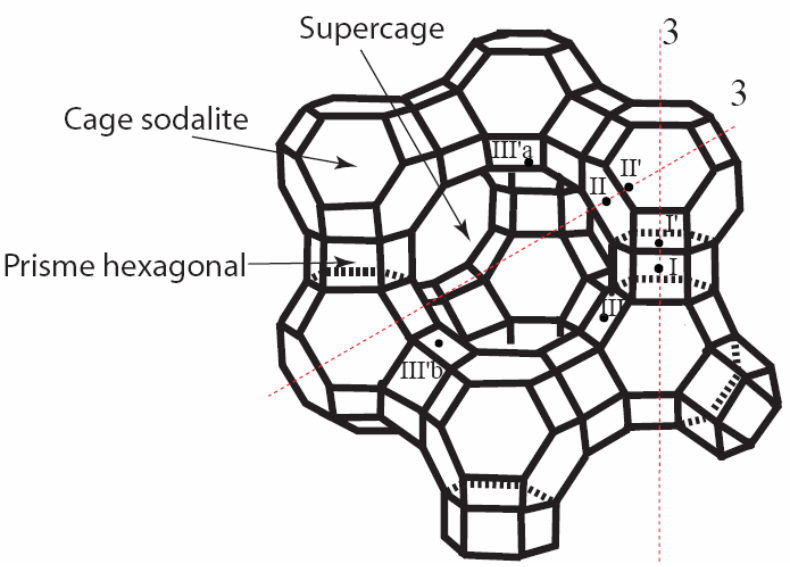


Figure 3.1 : Structure de la zéolithe X et sites cationiques

Idéalement, le groupe d'espace du type zéolithique "**FAU**", où tous les tétraèdres sont égaux et réguliers, est $Fd\bar{3}m$. Dans les structures réelles, le rapport Si/Al contrôle l'enchaînement des tétraèdres TO_4 et, en conséquence, le groupe d'espace. En particulier, lorsque Si/Al=1, l'alternance de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 dans la structure abaisse la symétrie de $Fd\bar{3}m$ à $Fd\bar{3}$ (règle de Löwenstein, 1954, interdisant l'interconnexion de deux tétraèdres AlO_4). Le taux d'aluminium dans la charpente conditionne également le nombre de cations compensateurs de charge dans les cavités zéolithiques et les applications industrielles des zéolithes de type "**FAU**" : les zéolithes ayant Si/Al<1,5 ("X"), sont utilisées pour la séparation sélective de gaz, tandis que les zéolithes de ratio Si/Al > 1,5 ("Y") sont plutôt utilisées en catalyse.

Conventionnellement, dans les zéolithes de type "**FAU**", la distribution des cations est décrite par différents sites identifiés selon la nomenclature suivante (Figure 3.1) :

Site I : au centre du prisme hexagonal (idéalement situé sur la position de symétrie $\bar{3}$, à l'origine du groupe $Fd\bar{3}$).

Site I' : sur l'axe 3, à proximité d'une face 6MR du prisme hexagonal.

Sites II, II' : à proximité du centre d'une face 6MR d'une cage sodalite, sur l'axe 3

(Site II : Côté supercage // Site II' : Côté sodalite).

Site III : dans la supercage, près d'un anneau 4MR de la cage sodalite, sur un axe 2.

Sites III' : dans la supercage, sur une position générale.

Deux types de Site III' peuvent être considérés :

III'a : près d'un 4MR de la cage β (position proche du site III),

III'b : près d'un 4MR du prisme hexagonal.

III.2 Problématique de l'étude.

Les zéolithes X (et Y) échangées avec des métaux de transition sont largement étudiées pour leurs propriétés en catalyse hétérogène (réactions d'oxydation, Blower & Smith, 1993; Silva et *al.*, 2006; Li et *al.*, 2008; Parpot et *al.*, 2008) et d'adsorption sélective des polluants organiques (Díaz et *al.*, 2004). L'utilisation potentielle comme élément de base d'un dispositif électronique (mémoire) est évoquée par Mizuno & Lunsford ($Co^{2+}(bpy)_3$-zéolithe Y), 1983). C'est à cette application potentielle que s'est initialement intéressée cette thèse. Au début des années 80, l'équipe de Lunsford (DeWilde et *al.*, 1980; Quayle et *al.*, 1982; Mizuno & Lunsford, 1983) a étudié la complexation de métaux de transition Ru^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+} par 3 ligands bipyridine après encapsulation dans les supercages de zéolithes Y (Figure 3.2). Le composite $Co^{2+}(bpy)_3$-zéolithe Y s'était avéré particulièrement intéressant car il possédait des propriétés magnétiques différentes de celles observées à l'état libre, en particulier une transition du spin ($^6t_{2g}{}^1e_g \xleftrightarrow{T} {}^5t_{2g}{}^2e_g$) induite thermiquement (voir également l'étude plus récente de Tiwary & Vasudevan, 1998). Le complexe $Co^{2+}(bpy)_3$ dans $(ClO_4)_2^{2-}$ (en forme de

sel) est dans l'état fondamental haut spin stable pour toute température, tandis que le complexe encapsulé dans la zéolithe Y est dans l'état bas spin à 77 K et bascule vers un état haut spin à plus haute température (ambiante dans l'étude de Mizuno & Lunsford, 1983 et supérieure à 525 K dans celle de Tiwary & Vasudevan, 1998. A des températures intermédiaires, on a un mélange d'états magnétiques (Mizuno & Lunsford, 1983; Tiwary & Vasudevan, 1998).

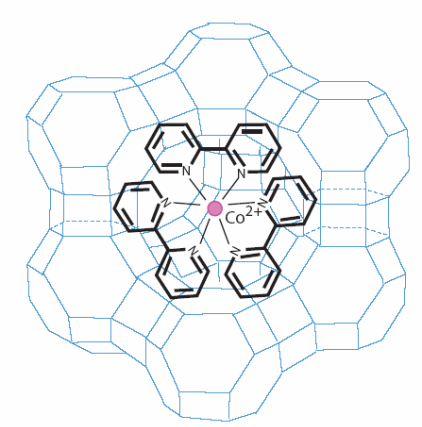


Figure 3.2 : Schéma d'un complexe $Co^{2+}(bpy)_3$ dans la supercage d'une zéolithe X ou Y.

La transition du spin est attribuée d'une part au confinement du complexe dans la supercage de diamètre légèrement plus petit (modifications du champ des ligands) et aux interactions entre le complexe et la charpente (Quayle et *al.*, 1982; Tiwary & Vasudevan, 1998; Sieber et *al.*, 2000). Dans l'état libre (dans une solution, par exemple), le complexe $Co^{2+}(bpy)_3$ adopte une géométrie de type prisme trigonale avec une distorsion et se trouve, à toutes températures, dans l'état fondamental haut spin (Tiwary & Vasudevan, 1998; Sieber et *al.*, 2000). Les calculs de Mécanique Moléculaire (Tiwary & Vasudevan, 1998) indiquent que la géométrie de la supercage réduit la distorsion trigonale du complexe, qui adopte une géométrie plus proche de l'octaédrique. A une température inférieure à 75 K, le complexe est alors dans l'état fondamental bas spin, en raison de la pression électrostatique. La dilatation thermique de la charpente, en réduisant cette pression, rend possible la distorsion du complexe et son basculement vers l'état haut spin. En revanche, d'après Sieber et *al.* (2000), la transition magnétique est rendue possible par un changement des distances Co-N.

Dans tous les cas, le champ électrostatique dans les cavités modifie la distribution électronique du complexe (Quayle et *al.*, 1982; Sieber et *al.*, 2000,). Quayle et *al.* (1982),

dans le cas de $Fe^{2+}(bpy)_3$-Y, suggèrent que la distribution électronique des ligands polarisables (bipyridines) est influencée par la charge négative de la zéolithe qui modifie la force du champ du ligand.

Dans ce contexte nous nous sommes intéressés au composite ($Co^{2+}(bpy)_3$-X) basé sur la zéolithe X comme matrice hôte. La zéolithe X étant plus alumineuse que Y, sa charpente porte une charge anionique plus importante compensée par un plus grand nombre de cations compensateurs, d'où l'espoir d'une exacerbation des propriétés magnétiques du nouveau composite. Nous nous sommes intéressés, dans une phase préliminaire, à la structure de la zéolithe Na,Co-X, puisque malgré ses applications actuelles/potentielles, la structure cristallographique précise de la zéolithe bicationique parente reste incertaine.

Dans ce chapitre, tout d'abord, la structure de la zéolithe Na,Co-X déshydratée a été déterminée par DRX sur monocristal (Chapitre III.3) et spectroscopie d'adsorption des rayons X (EXAFS) (Chapitre III.4) afin de mieux discerner la nature chimique des cations compensateurs de charge sur les différents sites. Finalement, nous avons complété cette étude par des simulations Monte-Carlo (Chapitre III.5).

Dans un second temps, l'évolution structurale de Na,Co-X avec l'adsorption/désorption des molécules d'eau est étudiée sur des cristaux (partiellement) hydratés par DRX (Chapitre III.3) et calculs Monte-Carlo (Chapitre III.5). Le résultat et la conclusion sont présentés dans le Chapitre III.6.

Enfin nous avons étudié le composite $Co^{2+}(bpy)_3$-zéolithe (Chapitre III.7).

III.3 Diffraction des rayons-X

III.3.1 Echantillons étudiés.

Cinq cristaux de Na,Co-X différents par leur état d'hydratation sont préparés selon les protocoles décrits au Chapitre II :

- *cristal 1 (complètement déshydraté)*

  Déshydratation pendant 7 jours à T_{max}=400°C sous vide secondaire (P=5×10^{-4} Pa).

- *cristal 2 (partiellement déshydraté)*

Déshydratation pendant 6 jours à température ambiante sous vide secondaire (P~5×10^{-4} Pa), suivie d'une rampe rapide jusqu'à 80°C en 2 h, puis lente jusqu'à 150°C en 45h.

- *cristal 3 (très partiellement deshydraté)*

Déshydratation à température ambiante sous vide secondaire (P~5×10^{-4} Pa) pendant 6 jours.

- *cristal 4 (hydraté)*
- *cristal 5 (cristal 1 réhydraté pendant 1 mois à l'air).*

La numérotation des échantillons reflète la quantité de molécules d'eau dans les cristaux :

Cristal 1<Cristal 2<Cristal 3<Cristal 4≈ Cristal 5

III.3.2 Conditions expérimentales.

Les expériences de DRX sont réalisées dans des conditions similaires (radiation Mo(Kα), température ambiante, diffractomètre XCalibur II) pour tous les échantillons, de façon à disposer *a priori* d'une même statistique de mesure (Tableau 3.1). Le groupe d'espace $Fd\bar{3}$ est vérifié en se basant sur ses extinctions systématiques et la distribution statistique des intensités des réflexions hkl / hlk (absence du miroir $^{[110]}$m de $Fd\bar{3}m$). Les intensités des réflexions de Bragg sont intégrées avec le programme CrysAlisPro (version 1.171.29.2), corrigées de l'absorption et moyennées avec Sortav (Blessing, 1995, 1997); les affinements structuraux sont faits avec le programme Jana2000 (Petříček et Dušek, 2005) (ANNEXE A).

Tableau 3.1: Conditions expérimentales

Echantillon	Cristal 1 (complètement déshydraté)	Cristal 2 (partiellement déshydraté)	Cristal 3 (partiellement déshydraté)	Cristal 4 (hydraté)	Cristal 5 (réhydraté)
Composition chimique	$Na_{14\pm3}Co_{32,3\pm0,8}Si_{100\pm7}Al_{92\pm2}O_{378} \times n\ H_2O$				
Groupe d'espace	$Fd\bar{3}$				
Taille du cristal (µm)	180 [100]	170 [100]	180 [100]	180 [100]	180µm [100]
Température	ambiante				
Diffractomètre	Oxford XCalibur II, Tube scellé Mo(Kα) λ=0,7107Å				
Paramètre de maille (Å)	24,597(2)	24,734(2)	24,830(3)	24,934(6)	24,936(2)
Résolution maximale $(\sin\theta/\lambda)_{max}$ ($Å^{-1}$)	0,76	0,73	0,73	0,83	0,75
Réflexions mesurées	52426	58247	44975	45642	43592
	Réflexions observées : $I/\sigma>2,5$ et $(\sin\theta)/\lambda<0,63Å^{-1}$				
Réflexions uniques observées (mesurées)	1021 (2252)	918 (2091)	1156 (2104)	1006 (2830)	1035 (2174)
Complétude (%)	95,1	97,6	96,8	92,9	95,2
Facteurs d'accord	$Fd\bar{3}$ / $Fd\bar{3}m$				
R_{int} (%)	10,98 / 21,84	19,22 / 24,36	8,91 / 11,75	13,58 / 17,5	13,92 / 16,89
wR_{int} (%)	4,54 / 22,08	6,75 / 15	4,53 / 8,37	8,04 / 16,61	7,10 / 9,63
	Statistiques d'affinement pour les réflexions observées / mesurées				
R (%)	6,6 / 15,09	7,68 / 16,78	8,61 / 12,89	12,35 / 20,39	12,89 / 20,72/
R_w (%)	9,88 / 11,04	12,19 / 12,75	15,38 / 16,76	27,33 / 32,64	27,25/ 25,92/
Gof	4,36 / 3,52	4,82 / 3.55	6,39 / 5,28	12,50 / 8,59	18,02 / 11,64

Avec $w = \frac{1}{\left(\sigma\left(F_{obs}^2\right)\right)^2 + \left(0,005 \times F_{obs}^2\right)^2}$ et affinement en F^2.

III.3.3 Structure du cristal totalement déshydraté.

Le modèle de départ des affinements est la charpente de la structure de zéolithe Na-X déshydratée (Porcher, 1998). Les synthèses Fourier-différence permettent de localiser immédiatement les cations cobalt sur les sites I (Co1, occ = 100 %) et II (Co2, occ= 66 %). Après affinement des positions, des occupations de site et des facteurs de température isotropes (R = 12,40 % et R_w = 22,46 %) puis anisotropes (R = 8,95 % et R_w = 14,50 %), les cartes de Fourier différence montrent une densité résiduelle de ρ=2,62 $e^-/Å^3$ à 0,94 Å du cation Co2. Cette distance étant trop courte pour y introduire une molécule d'eau, le pic est modélisé comme un cation sodium (amélioration des facteurs d'accord R=7,22 % et R_w = 12,57%). L'affinement des facteurs d'occupation des cations en site II conjointement à leurs facteurs de température conduit à des occupations du site de 65,7(6)% (Co2) et 25(2)% (Na2) et à la localisation du cation Na3 sur un site III (ρ=1,55 $e^-/Å^3$. Figure 3.3 a). L'occupation de 16 % permet de compléter la composition cristallographique par rapport à celle obtenue par analyses chimiques, en accord avec les études EXAFS (Chapitre III.4) et les simulations Monte-Carlo (Chapitre III.5) qui confirment l'occupation du site III par Na^+. L'affinement

conjoint des facteurs d'occupation de site et de Debye-Waller est stable (occ=16(1)%, (U_{iso}=0,11 Å^2), et permet d'éliminer effectivement le résidu sur la carte de Fourier différence (Figure 3.3 b, R=6,91 % et R_w=10,94 %).

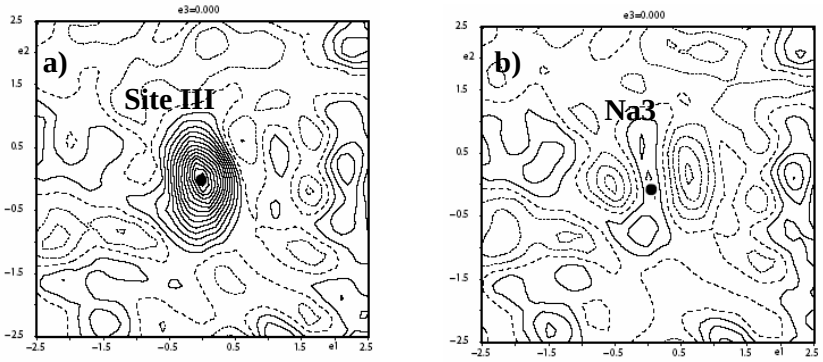


Figure 3.3 : Cartes Fourier différence autour du site III : avant (a) et après (b) la modélisation de Na3. Contour 0,1 e$^-$/Å^3

A ce stade, le seul pic sortant du bruit de fond (ρ=1,28 e$^-$/Å^3) est sur le site I' (Figure 3.4 a). La modélisation de ce pic par un cation est discutable :

d'une part ce pic se trouve sur un site de haute symétrie (position Wyckoff: 32e) où l'accumulation d'erreurs est importante (Cruickshank & Rollett, 1953),

d'autre part, à cause de la répulsion électrostatique entre les cations, les sites I et I' ne peuvent pas être occupés simultanément (exception est K^+-X, Zhu & Seff, 2000). Le site I voisin est occupé à 94,2 % par des cations Co, ce qui exclut la possibilité d'occupation du site I' à plus de 5,8%.

De surcroît à ce stade la composition cristallographique est déjà en accord avec celle obtenue par microanalyse. Par conséquent, nous avons testé deux stratégies d'affinement avec des cations Na^+ ou Co^{2+} sur le site I'. L'occupation du site I' par des cations sodium aboutit à un taux d'occupation de 12(1) % (U_{iso} =0,06 Å^2) incompatible avec la présence de Co1, et finalement, le résidu localisé sur le site I' est modélisé comme un cation cobalt avec une occupation de 4,5(3) % (U_{iso}=0,05(1) Å^2). Dans les deux cas, les facteurs d'accord sont similaires (R ~ 6,60 % et R_w ~9,88%) et la carte Fourier-différence montre que la densité électronique est correctement modélisée (Figure 3.4 b) en écartant le doute de la présence d'un cation sur le site I'.

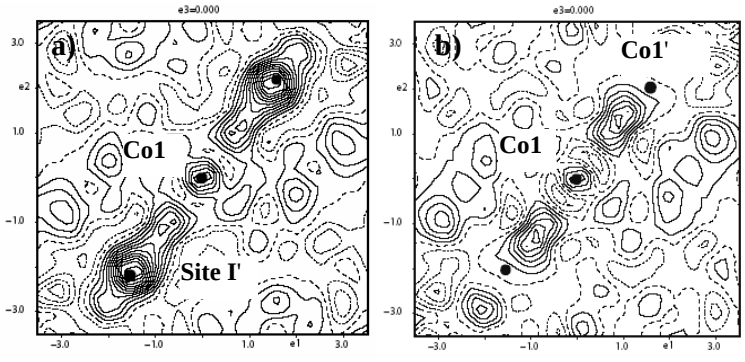


Figure 3.4: Cartes de Fourier-différence avant (a) et après (b) la modélisation de la densité résiduelle sur le site I' par un cation Co^{2+}. Contour de 0,1 $e^-/Å^3$

Les 2 hypothèses d'occupation de ce site par Na^+/Co^{2+} ont également été testées par Spectroscopie d'Absorption des rayons X au seuil du cobalt; les résultats correspondants sont discutés au Chapitre III.4.

Après l'introduction du cation en site I', plus aucun pic de densité électronique ne sort du bruit de fond, et la structure peut être considérée comme complète. La combinaison des analyses chimiques par microsonde (dosage de Si et Al), de l'étude cristallographique (Co, Na et O) et de l'électroneutralité du cristal indique une composition approximative $Na_{16}Co_{38}Al_{92}Si_{100}O_{384}$ pour le cristal étudié. La densité résiduelle s'accumule principalement autour des oxygènes de la charpente (Figure 3.5) dans les liaisons T-O (T = Si^{4+}, Al^{3+}), traduisant les interactions inter-atomiques, mais la résolution des données est trop faible (S_{max}= 0,63 $Å^{-1}$) pour entreprendre un affinement multipolaire.

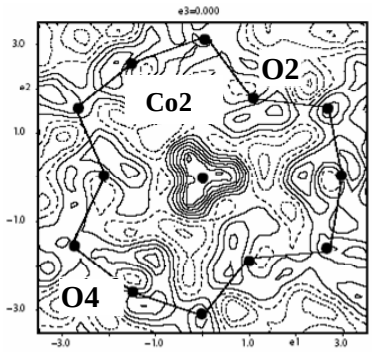


Figure 3.5: Densité résiduelle dans un plan perpendiculaire à l'axe 3 et passant par le site II. Contour de 0,1 $e^-/Å^3$.

Les détails de l'affinement et les paramètres structuraux sont rassemblés dans les Tableaux 3.2 et 3.3.

Tableau 3.2 : Cristal 1, affinements et statistiques

Réflexions	Description des affinements	Charpente fixe, Co1, **+Co2 k, occ; U_{iso}**	**Charpente**, Co1, Co2 **U_{iso}**	**Charpente + U_{ij},** Co1, Co2 U_{iso}	Charpente U_{ij}, Co1 U_{iso}, **Co2 + U_{ij}**.	Charpente U_{ij}, **Co1 +U_{ij},** Co2 U_{ij}.	Charpente U_{ij}, Co1 U_{ij}, Co2 U_{ij}**,+ Na2**	Charpente U_{ij}, Co1 U_{ij}, Co2 U_{ij}**,** Na2, + **Na3**	Charpente U_{ij}, Co1 U_{ij}, Co2 U_{ij}**,** Na2, Na3, + **Na1' ou Co1'**
Observées	ρ_{max} ($e^-/Å^3$)	Si : 9,95 Al : 8,78	Site II : 5,82	Site II : 5,47	Site II : 2,7	Site II : 2,62	Site III : 1,55	Site I': 1,28	O4 : 0,66
	N	($I/\sigma>2,5$ et $(\sin\theta)/\lambda<0,63Å^{-1}$) 1021							
	R (%)	26,52	12,40	10,76	9,09	8,95	7,22	6,91	6,60
	R_w (%)	46,86	22,46	19,38	14,69	14,50	12,57	10,94	9,88
	Gof.	20,00	9,70	8,16	6,45	6,37	5,53	4,82	4,36
Tout	N	2252							
	R (%)	32,85	19,86	18,00	17,15	16,94	15,40	15,30	15,09
	R_w (%)	47,53	23,25	20,11	15,77	15,55	13,64	12,27	11,04
	Gof	14,44	7,10	6,19	4,85	4,79	4,2	3,78	3,52
	N_{par}	6	30	60	61	62	65	68	71

Tableau 3.3 : Paramètres structuraux de Na,Co-X déshydraté (cristal 1)

Atome	x	y	z	Wyckoff	Occ., %	U_{11} ou U_{iso}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Al	-0,05396(5)	0,12073(5)	0,03795(5)	96	100	0,0304(7)	0,0212(7)	0,0251(7)	-0,0002(6)	-0,0037(5)	-0,0043(6)
Si	-0,05200(5)	0,03333(5)	0,12244(5)	96	100	0,0297(7)	0,0275(7)	0,0215(6)	-0,0038(5)	0,0002(5)	-0,0028(6)
O1	-0,1046(1)	-0,0028(1)	0,1113(1)	96	100	0,045(2)	0,067(2)	0,044(2)	-0,027(2)	0,012(2)	-0,024(2)
O2	-0,0017(1)	-0,0019(1)	0,1489(1)	96	100	0,050(2)	0,050(2)	0,025(2)	0,011(2)	0,004(2)	0,007(2)
O3	-0,0302(1)	0,0569(1)	0,0625(1)	96	100	0,038(2)	0,028(2)	0,027(2)	0,006(1)	0,003(1)	-0,002(1)
O4	-0,0652(1)	0,0814(1)	0,1641(1)	96	100	0,066(2)	0,035(2)	0,037(2)	-0,011(2)	0,010(2)	-0,011(2)
Co1	0,0000	0,0000	0,0000	16	94,2(6)	0,0276(5)			0,0037(4)		
Co2	0,2182(1)	0,2182(1)	0,2182(1)	32	65,7(9)	0,049(1)			0,011(1)		
Na2	0,2380(5)	0,2380(5)	0,2380(5)	32	25(2)	0,029(5)					
Na3	-0,147(1)	0,1250(0)	0,1250(0)	48	16(1)	0,11(1)					
Co1′	0,0608(7)	0,0608(7)	0,0608(7)	32	4,5(3)	0,06(1)					

III.3.4 Structures des cristaux (partiellement) hydratés.

Dans les structures plus ou moins partiellement hydratées, les espèces extracharpente (cations et molécules d'eau) ne sont qu'en partie localisées, et les études divergent quant à la nature des espèces occupant les sites. Pour simplifier les comparaisons entre les structures, des dénominations homogènes des sites occupés par des molécules d'eau ont été adoptées :

Ow1 : dans la supercage sur l'axe 3 et à proximité du site II,

Ow2 : dans la cage sodalite sur l'axe 3,

Ow3 : dans la supercage sur un site III,

Ow4 : dans la supercage sur un site III',

Ow5 : dans la supercage sur un site quelconque.

La stratégie d'affinement est similaire à celle adoptée pour le cristal 1 : le modèle de départ constitué de la charpente de la structure de Na-X déshydratée (Porcher, 1998) est affiné, ce qui permet de prendre en compte sa relaxation. La localisation successive des cations/molécules d'eau est faite à l'aide de synthèses Fourier-différence. En raison du nombre croissant de molécules d'eau désordonnées, les structures 4 et 5 sont partiellement bloquées et la qualité de l'affinement est moindre que pour les structures 3 et surtout 2.

III.3.4.1 Structures des cristaux partiellement hydratés 2 et 3

Cristal 2

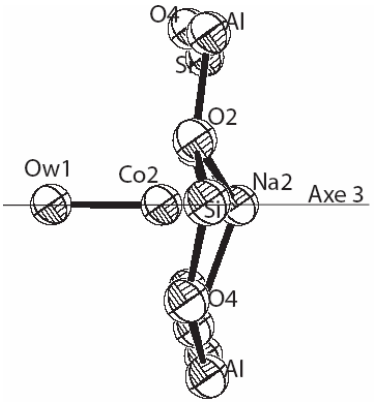
Comme lors de l'étude du cristal 1, les premiers cations sont localisés successivement sur le site II (ρ=27,51 $e^-/ Å^3$, Co2), puis sur le site I (ρ=19,02 $e^-/ Å^3$, Co1). En revanche, à ce stade, le résidu principal est sur le site I' (ρ=11,31 $e^-/ Å^3$) et est modélisé comme précédemment par un cation cobalt (Co1') (après l'affinement Co1 : occ.=38,4(6)%, U_{iso}=0,037(3) $Å^2$ et Co1' : occ.=31,8(6) %, U_{iso}=0,047(3) $Å^2$; R=14,87 % et R_w=28,42 %). Le pic restant (ρ=6,70 $e^-/ Å^3$) situé dans la cage sodalite sur le site II (ou II') à 1,24 Å de Co2, s'affine de façon satisfaisante comme un sodium (Na2 : occ.=31(1)% U_{iso}=0,04(4) $Å^2$, R=11,70 % et R_w=20,69 %, Figure 3.6). L'unique molécule d'eau localisée dans la structure apparaît comme un pic (ρ=1,79 $e^-/ Å^3$) dans la supercage à 1,84 Å de Co2 sur les cartes Fourier-différence. Son introduction dans la structure et son affinement (Ow1, occ.=36(3) %, U_{iso}=0,11(2) $Å^2$, Figure 3.6), améliorent les facteurs d'accord (R=11,13 % et R_w=18,56 %).

Les affinements montrent que pour conserver des facteurs de Debye-Waller réalistes, l'occupation de la molécule d'eau doit être inférieure à celle du cobalt Co2 et seulement 2/3 des cobalts apparaissent hydratés.

Le dernier atome introduit dans la structure (ρ=1 e^-/ $Å^3$) est un cation cobalt situé sur un site général de la supercage (Co3, occ.=5,5(5) % et U_{iso}=0,11(2) $Å^2$).

Le modèle cristallographique (Tableau 3.4) correspond à une structure de composition $Na_{10}Co_{39}Al_{92}Si_{100}O_{384}$×11,5 H_2O. Les facteurs d'accord finaux sont satisfaisants (R=7,68% et R_w=12,19 %), ce qui indique que la quasi-totalité des atomes, y comprises les molécules d'eau, a été localisée.

(Supercage)



(Cage sodalite)

Figure 3.6 : Vue ORTEP (visualisation des ellipsoïdes d'agitation thermique des atomes): Coordination des cations Co2 et Na2 le long de l'axe 3

Tableau 3.4 : Paramètres structuraux de Na,Co-X partiellement déshydraté (cristal 2)

Atome	x	y	z	Wyckoff	Occ., %	U_{11} ou U_{iso}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Al	-0,05272(7)	0,12241(8)	0,03754(7)	96	100	0,030(1)	0,024(1)	0,026(1)	-0,001(1)	0,0016(8)	-0,003(1)
Si	-0,05131(7)	0,03536(7)	0,12391(8)	96	100	0,032(1)	0,028(1)	0,026(1)	0,0022(8)	-0,0016(9)	-0,002(1)
O1	-0,1019(2)	-0,0009(2)	0,1064(2)	96	100	0,068(4)	0,065(4)	0,063(4)	-0,026(3)	-0,003(3)	-0,023(3)
O2	-0,0021(2)	-0,0011(2)	0,1490(2)	96	100	0,052(3)	0,049(3)	0,033(3)	0,023(3)	0,004(3)	0,005(3)
O3	-0,0276(2)	0,0653(2)	0,0695(2)	96	100	0,069(4)	0,052(3)	0,049(4)	0,030(3)	0,026(3)	0,028(3)
O4	-0,0692(2)	0,0779(2)	0,1691(2)	96	100	0,045(3)	0,033(3)	0,033(3)	-0,001(2)	-0,001(2)	-0,010(2)
Co1	0,0000	0,0000	0,0000	16	38,4(6)	0,037(3)			0,008(2)		
Co1'	0,0608(1)	0,0608(1)	0,0608(1)	32	31,8(6)	0,047(3)			0,007(2)		
Co2	0,23051(9)	0,23051(9)	0,23051(9)	32	54,6(6)	0,048(2)			0,016(1)		
Na2	0,2002(3)	0,2002(3)	0,2002(3)	32	31(1)	0,04(4)					
Co3	-0,184(1)	0,086(1)	0,092(1)	96	5,5(5)	0,11(2)					
Ow1	0,2734(7)	0,2734(7)	0,2734(7)	32	36(3)	0,11(2)					

Cristal 3

Les espèces extracharpente sont localisées dans le même ordre que celles du cristal 2, également partiellement hydraté. Les cations cobalt sont localisés sur le site II (ρ=33,07 $e^-/Å^3$, Co2) puis en site I (ρ=11,51 $e^-/ Å^3$, Co1) et en site I' (ρ=11,87 $e^-/ Å^3$, Co1'). Les cartes Fourier différence révèlent ensuite le cation sodium (Na2) en site II (ρ=7,44 $e^-/ Å^3$) puis la molécule d'eau Ow1 (ρ=2,34 $e^-/ Å^3$) située dans la supercage à 1,90(2) Å de Co2. L'affinement des facteurs d'occupation de Ow1 et Co2 (Co2 : occ.=57,9(6) %, U_{iso}=0,028(1) $Å^2$; Ow1 : occ.=39(3)%, U_{iso}=0,10(2) $Å^2$) montre qu'environ deux tiers des Co2 sont hydratés comme pour le cristal 2.

Les deux seuls résidus de densité électronique significatifs sont sur des sites généraux dans la supercage : le premier (ρ=1,15 $e^-/ Å^3$) se situe à 2,30 Å de l'oxygène O1 (site III'a) et le second (ρ=1,13 $e^-/ Å^3$) se trouve à 2,78 Å de l'oxygène O2 près de la fenêtre 4MR du prisme hexagonal (site III'b). Etant donné la faible distance (1,8 Å) entre ces deux pics et la composition chimique cristallographique à ce stade de l'affinement (~29 cobalts et ~13 sodiums), le premier pic sur le site III'a est modélisé comme un cation cobalt (Co3, occ.= 6,1(3)%, U_{iso}=0,1 (fixe) $Å^2$) et le second comme une molécule d'eau (Ow4). L'affinement libre des facteurs d'occupation de site et d'agitation thermique de Co3 et Ow4 converge vers une solution peu réaliste où le nombre de molécules d'eau est supérieur à celui des cations Co3 auxquels elles sont coordonnées. Si les populations sont contraintes, l'affinement du facteur de Debye-Waller converge vers une valeur négative pour Ow4. La contrainte à une valeur "raisonnable" (U_{iso}=0,1 $Å^2$) mène à une mauvaise modélisation de la densité autour d'Ow4. La substitution du cation sodium Na3, à la place de Co3 sur le site III'a (occ.(Na3)=12,9(7) % et occ.(Ow4)=24(1) %), ou la substitution de la molécule d'eau Ow4 par un sodium aboutit à des résultats similaires.

Finalement, l'hypothèse retenue (occupation de Ow4 contrainte à celle de Co3, Tableau 3.5) aboutit à des facteurs d'accord statistique de R=8,61% et Rw=15,38%, et une composition chimique cristallographique $Na_{12,5}Co_{36}Al_{92}Si_{100}O_{384} \times 18\ H_2O$. La valeur supérieure des indices statistiques montre que la qualité de la résolution structurale est moins bonne que celle du cristal 2, comme attendu pour un cristal plus hydraté.

Tableau 3.5 : Paramètres structuraux de Na,Co-X partiellement déshydratée (cristal 3)

Atome	x	y	z	Wyckoff	Occ., %	U_{11} ou U_{iso}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Al	-0,05245(7)	0,12339(7)	0,03719(6)	96	100	0,0165(9)	0,0140(9)	0,0131(9)	-0,0008(8)	0,0008(7)	-0,0027(8)
Si	-0,05166(6)	0,03628(6)	0,12455(7)	96	100	0,0201(9)	0,0161(9)	0,0169(9)	0,0007(7)	-0,0019(8)	-0,0027(7)
O1	-0,1015(2)	-0,0001(2)	0,1045(2)	96	100	0,056(4)	0,054(4)	0,057(4)	-0,032(3)	0,002(3)	-0,024(3)
O2	-0,0013(2)	-0,0004(2)	0,1491(2)	96	100	0,045(3)	0,040(3)	0,023(3)	0,025(2)	0,007(2)	0,006(2)
O3	-0,0276(2)	0,0697(2)	0,0725(2)	96	100	0,055(4)	0,037(3)	0,037(3)	0,018(3)	0,016(3)	0,016(2)
O4	-0,0710(2)	0,0754(2)	0,1727(2)	96	100	0,029(3)	0,025(3)	0,029(3)	-0,001(2)	-0,001(2)	-0,012(2)
Co1	0,0000	0,0000	0,0000	16	19,8(6)	0,025(4)					
Co1'	0,0623(2)	0,0623(2)	0,0623(2)	32	24,9(6)	0,043(3)			0,014(2)		
Co2	0,23001(7)	0,23001(7)	0,23001(7)	32	57,9(6)	0,028(1)			0,0087(8)		
Na2	0,2008(3)	0,2008(3)	0,2008(3)	32	39(6)	0,04(4)					
Co3	-0,158(1)	0,057(1)	0,151(1)	96	6,1(3)	0,1					
Ow1	0,2741(8)	0,2741(8)	0,2741(8)	32	39(3)	0,10(2)					
Ow4	-0,174(5)	0,083(5)	0,085(5)	96	6,1(3)	0,1					

III.3.4.2 Structures des cristaux hydraté (4) et réhydraté (5).

Les affinements structuraux des cristaux hydratés sont instables à cause de la quantité importante des molécules d'eau désordonnées et non localisées. Les occupations et les facteurs d'agitation thermique sont fortement corrélés et doivent être maintenus fixes pendant des affinements. De plus, dans le cas de l'occupation partielle d'un site, la discrimination de la nature chimique de l'occupant (Na^+/Co^{2+}ou H_2O) est difficile par DRX et, par conséquent, les différentes hypothèses conduisent à des facteurs statistiques similaires.

Par exemple, dans la structure hydratée les cartes Fourier différence mettent en évidence un pic résiduel sur le site I qui peut être modélisé par un cation cobalt (Borissenko et *al.* (2008), R=12,57 % et R_w=31,1 6%) ou sodium (R=12,35 % R_w=27,33 %). Cette dernière hypothèse est en accord avec la distribution des cations déterminée par les simulations Monte-Carlo (Chapitre III.5) pour les cristaux 4 et 5.

Cristal 4

Les pics successivement identifiés sont Co1' en site I' (ρ=19,47 $e^-/ Å^3$), une molécule d'eau Ow2 (ρ=11,35 $e^-/ Å^3$) dans la cage sodalite à 2,49 Å de Co1', le cation Na1 en site I (ρ=8,11 $e^-/ Å^3$), le cation Co2 en site II (ρ=6,91 $e^-/ Å^3$), la molécule d'eau Ow1 dans la supercage à 2,1 Å de Co2 (ρ=6,65 $e^-/ Å^3$) dont l'occupation est contrainte à être égale à celle de Co2, le cation Na2 (ρ=4,29 $e^-/ Å^3$) localisé dans la supercage sur le site II (à 0,72 Å d'Ow1 et à 0,9 Å de Co2). Les cartes Fourier-différence montrent ensuite deux résidus sur les sites III' : le premier (ρ=2,26 $e^-/ Å^3$) est introduit dans la structure comme un cation cobalt Co3, le second (ρ=1,56 $e^-/ Å3$) est modélisé comme un cation cobalt Co4. Les Co3 sont coordonnés à une molécule d'eau Ow3 en site III dont l'occupation (en nombre de molécules d'eau) contrainte à être égale à celle de Co3. Les cations Co3 et Co4 sont coordonnés à des molécules d'eau Ow5 situées sur un site général dans la supercage et dont le facteur d'occupation est contraint à être égal à la somme des occupations de Co3 et Co4.

Les paramètres structuraux du cristal 4 sont présentés dans le Tableau 3.6. La composition cristallographique est $Na_{13,6}Co_{34,3}Al_{92}Si_{100}O_{384} \times 61\ H_2O$, pour des facteurs d'accord statistiques R=12,35 %, R_w=27,33 %. Cette structure n'est qu'indicative puisque, d'une part, seules 61 molécules d'eau sur 237 sont localisées et d'autre part, de nombreuses contraintes sont imposées durant l'affinement, en particulier en ce qui concerne les facteurs d'agitation thermique ou les occupations de site.

Tableau 3.6 : Paramètres structuraux de Na,Co-X hydraté (cristal 4)

Atome	x	y	z	Wyckoff	Occ., %	U_{11} ou U_{iso}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Al	-0,0534(2)	0,0367(1)	0,1243(2)	96	100	0,012(2)	0,010(2)	0,012(2)	0,001(2)	-0,003(2)	-0,003(2)
Si	-0,0527(1)	0,1258(2)	0,0358(1)	96	100	0,015(2)	0,014(2)	0,011(2)	-0,004(1)	0,002(1)	-0,003(2)
O1	-0,1080(3)	0,0000(3)	0,1042(4)	96	100	0,030(6)	0,038(6)	0,033(5)	-0,012(4)	-0,009(4)	-0,016(5)
O2	0,0000(3)	-0,0022(3)	0,1454(3)	96	100	0,028(5)	0,029(5)	0,016(5)	0,017(4)	-0,006(4)	-0,009(4)
O3	-0,0293(4)	0,0774(4)	0,0732(4)	96	100	0,044(6)	0,029(5)	0,030(6)	0,008(5)	0,008(4)	0,013(4)
O4	-0,0736(3)	0,0747(3)	0,1779(3)	96	100	0,033(5)	0,018(5)	0,018(5)	0,000(4)	0,001(4)	-0,015(4)
Na1	0,0000	0,0000	0,0000	16	25(3)	0,025					
Co1'	0,0700(2)	0,0700(2)	0,0700(2)	32	44(2)	0,042(4)					
Co2	0,2262(5)	0,2262(5)	0,2262(5)	32	18(2)	0,03					
Na2	0,245(8)	0,245(8)	0,245(8)	32	30(2)	0,03					
Co3	-0,169(1)	0,062(1)	0,189(1)	96	8,7(6)	0,05					
Co4	-0,159(2)	0,073(2)	0,222(2)	96	6,3(5)	0,05					
Ow1	0,267(1)	0,267(1)	0,267(1)	32	18(2)	0,1					
Ow2	0,1689(4)	0,0811(4)	0,0811(4)	32	100	0,050(5)					
Ow3	-0,195(6)	0,125	0,125	48	17,4	0,14(5)					
Ow5	-0,157(3)	0,019(3)	0,231(3)	96	15	0,07(3)					

Cristal 5

L'étude des structures des cristaux 1 à 4 nous informe sur les transformations structurales accompagnant la désorption des molécules d'eau : sites préférentiels de sorption de H_2O, modification de la distribution cationique, relaxation du squelette. Ces modifications structurales sont liées les unes aux autres : la présence de molécules d'eau entraîne une migration des cations, qui affecte à son tour fortement le squelette de la zéolithe. L'étude de l'irréversibilité de l'adsorption d'eau (ou d'autres molécules) présente un intérêt fondamental pour la compréhension du comportement structural des zéolithes industrielles lors de leur activation. Pour cette raison, nous nous sommes intéressés à la structure à l'équilibre d'une zéolithe réhydratée après activation totale (cristal 1 réhydraté ~1 mois à l'atmosphère ambiante).

Les premiers espèces extracharpentes déterminés à partir des cartes de Fourier différence sont des cations Na1 en site I (ρ=9,58 $e^-/Å^3$) et Co2 en site II (ρ=8,09 $e^-/Å^3$), puis la molécule d'eau Ow2 dans la cage sodalite (ρ=8,02 $e^-/Å^3$) et le cation Co1' en site I' (ρ=7,65 $e^-/Å^3$). Les synthèses Fourier différence ont mis alors en évidence un pic sur le site III'a (Co3) à 2,12 Å de O1 et 2,22 Å de O4 (ρ=6,52 $e^-/Å^3$). Ensuite, un pic (ρ=4,65 $e^-/Å^3$) localisé dans la supercage à 2,04 Å de Co2 est modélisé comme une molécule d'eau Ow1 avec une occupation contrainte à être égale à celle de Co2. Les cartes Fourier différence successives montrent ensuite un résidu (ρ=3,52 $e^-/Å^3$) dans la supercage à 2,18 Å de O1 et 2,28 Å de O4 modélisé par des cations Co4. Les deux derniers résidus interprétables (ρ=1,42 et 1,35 $e^-/Å^3$), sont modélisés par les molécules d'eau Ow4 et Ow5 dont les occupations sont contraintes à être égales à celle du/des cations qu'elles coordonnent : occ(Ow4)=occ(Co3) et occ(Ow5)=occ(Co3)+occ(Co4).

La composition finale du cristal réhydraté est $Na_{6,9}Co_{34}Al_{92}Si_{100}O_{384}\times 75\ H_2O$ pour les accords statistiques R=12,89 % et Rw=27,25 %.

Les paramètres structuraux sont résumés dans le Tableau 3.7

Tableau 3.7 : Paramètres structuraux du cristal 5 (réhydraté)

Atome	x	y	z	Wyckoff	Occ., %	U_{11} ou U_{iso}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Al	-0,0529(1)	0,1237(1)	0,0368(1)	96	100	0,021(1)	0,018(1)	0,019(1)	-0,001(1)	-0,000(1)	-0,003(1)
Si	-0,0527(1)	0,0355(1)	0,1253(1)	96	100	0,024(1)	0,021(1)	0,020(1)	-0,001(1)	-0,002(1)	-0,003(1)
O1	-0,1054(3)	-0,0000(3)	0,1087(3)	96	100	0,036(4)	0,043(4)	0,037(4)	-0,016(3)	0,009(3)	-0,017(3)
O2	-0,0042(3)	-0,0021(3)	0,1458(3)	96	100	0,036(4)	0,037(4)	0,026(4)	0,016(3)	-0,006(3)	-0,004(3)
O3	-0,0310(3)	0,0699(3)	0,0748(3)	96	100	0,031(4)	0,041(5)	0,041(4)	0,013(3)	0,008(3)	0,015(3)
O4	-0,0737(3)	0,0729(2)	0,1739(3)	96	100	0,039(4)	0,026(4)	0,029(4)	0,002(3)	-0,003(3)	-0,012(3)
Na1	0,000	0,000	0,000	16	43(4)	0,025					
Co1'	0,0700(4)	0,0700(4)	0,0700(4)	32	17(1)	0,036(7)					
Co2	0,2190(3)	0,2190(3)	0,2190(3)	32	18(1)	0,030(6)					
Co3	-0,1535(4)	0,0348(4)	0,1693(4)	96	15,5(7)	0,041(4)					
Co4	-0,1544(8)	0,0786(9)	0,2163(8)	96	8,3(8)	0,042(9)					
Ow1	0,266(2)	0,266(2)	0,266(2)	32	17	0,06					
Ow2	0,0802(4)	0,0802(4)	0,1698(4)	32	100	0,063(5)					
Ow4	-0,192(3)	0,166(3)	0,150(3)	96	15,5	0,09(2)					
Ow5	-0,220(3)	-0,024(3)	0,162(2)	96	23,8	0,11(2)					

III.3.5 Distribution des cations

Selon les études de Takaishi (1996), l'affinité des cations pour les différents sites est gouvernée par les interactions colombiennes entre les cations et les oxygènes de la charpente zéolithique. Ce point peut être discuté sur la base du Tableau 3.8 qui résume la distribution des cations sur les sites et leur coordination.

Cristal 1

Les cations Co1 occupent presque complètement le site I (94,2(6) %) où ils sont coordonnés à six oxygène du squelette O3 avec une distance courte de 2,206(3) Å (Figure 3.7 a). Le site I' voisin situé sur l'axe 3 est occupé à 4,5(3) % par des cations cobalt Co1'; ceux-ci sont localisés à 1,324(1) Å au dessus du plan formé par 3 oxygènes O3 (plan 6MR) (Figure 3.7b). L'occupation globale des deux sites est de ~98,7 %.

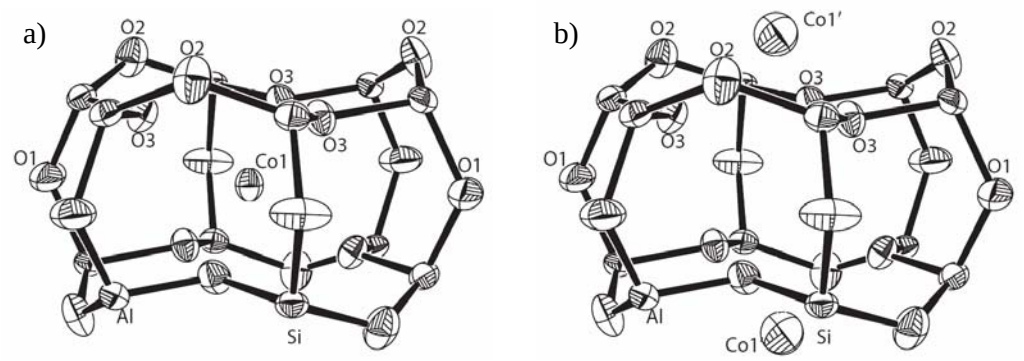


Figure 3.7: Vue ORTEP (visualisation des ellipsoïdes d'agitation thermique des atomes): le prisme hexagonal le long de l'axe 3 ; a) coordination des cations Co1 (site I), ; b) coordination des cations Co1' (site I').

Les cations cobalt occupent 65,7 % du site II et se situent dans le plan O2-O2-O2 du 6MR (Figures 3.8 a, 3.8 b) où ils sont coordonnés à trois oxygènes O2 (2,067(4) Å). 25(2) % du site II est également occupé par des cations sodium Na2 localisés à 0,842 (1) Å au-dessus de ce plan (Figure 3.8 c), l'occupation totale du site est de 91(2) %.

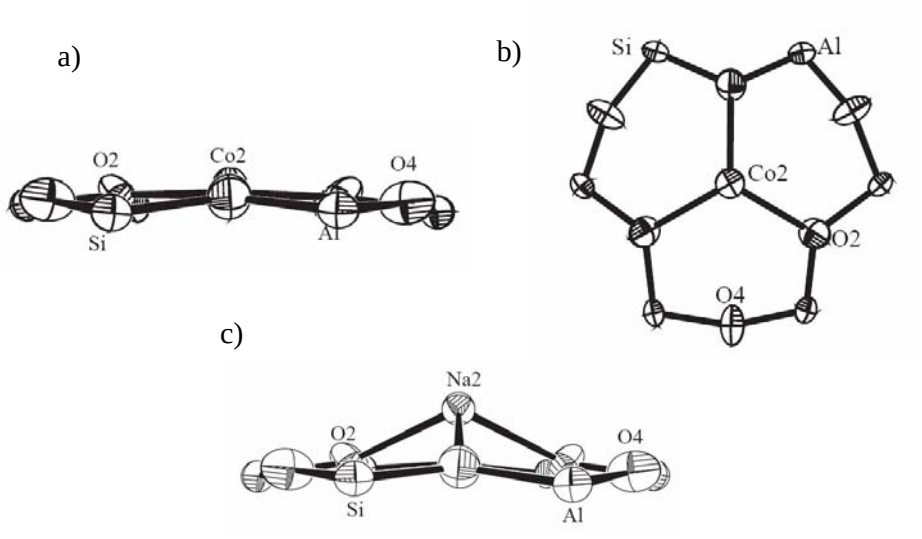


Figure 3.8: Vue ORTEP de la coordination de cations Co2 et Na2 (site II); a, c) plan contenant l'axe 3 et b) plan perpendiculaire à l'axe 3.

Le reste des cations sodium est distribué dans la supercage sur les sites III qu'ils occupent à hauteur de 16% seulement. Leur coordination avec deux oxygènes de la charpente O4 est moins favorable, avec une distance longue de 2,47(3) Å, expliquant sans doute le facteur d'agitation thermique isotrope important de Na3 (Figure 3.9).

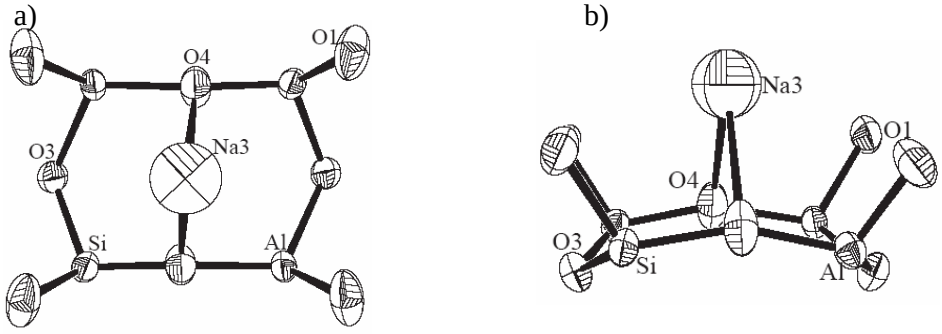


Figure 3.9: Vue ORTEP de coordination de Na3 (site III); a) plan perpendiculaire à l'axe 2 et b) plan contenant l'axe 2

Cristaux 2, 3, 4 et 5.

Les informations sur la coordination des cations sont résumées dans le Tableau 3.8. Le centre du prisme hexagonal est occupé par des cations cobalt Co1 dans les cristaux 2, 3 et par des cations sodium Na1 dans les cristaux 4 et 5 (occupations de site respectives de 38,4(6) et

19,8(6) % pour Co1, 25(3) et 43(2) % pour Na1, avec des distances de coordination aux six oxygènes O3 de 2,457(5), 2,589(5), 2,75(1) Å et 2,656(7) Å respectivement). Le site I' voisin est occupé par des cations cobalt Co1' dont la population est également affectée par l'état d'hydratation de la zéolithe (occupations de 31,8(6), 24,9(6), 44(2) et 17(1) % pour des cristaux 2, 3, 4 et 5 respectivement). Le déplacement des cations cobalt (Co1') vers la cage sodalite au-dessus du plan formé par les trois oxygènes O3 du 6MR (1,084(1), 1,034(5), 1,28(1) et 1,40 Å) est lié à sa coordination avec la molécule d'eau Ow2 localisée dans les structures hydratées (cristaux 4 et 5) et située dans la cage β.

Approximativement 1/3 du site II est occupé par des cations Na^+ dans les cristaux 2 (occ.= 31(1) %), 3 (occ.= 39 %) et 4 (occ.= 30(2) %). Dans la structure réhydratée (cristal 5) les cations sodium ne sont pas localisés sur le site II. Les cations cobalt sont localisés dans toutes les structures sur les sites II avec des occupations de ~55 % : 54,6(6) % et 57,9(6) % pour les cristaux partiellement déshydratés (2 et 3 respectivement) et seulement 18 % dans les structures hydratées (cristaux 4 et 5). Pour les cristaux 2 et 3, l'affinement montre que 2/3 des ions Co2 interagissent fortement avec une molécule d'eau Ow1 localisée dans la supercage (distance de coordination Co2-Ow1 ~1,84(2) et 1,90(2) Å). Dans les structures hydratées 4 et 5, l'affinement, bien que moins stable, suggère que tous les Co2 sont coordonnés à une molécule d'eau Ow1 dans la supercage et une molécule d'eau Ow2 dans la cage sodalite avec des distances de coordination de Co2-Ow1~2,1 Å et Co2-Ow2 ~2,48(4) Å ou Co2-Ow2~2,13(1)Å.

Les derniers cations localisés occupent partiellement les sites III'a et III'b dans la supercage. Dans la structure la moins hydratée (cristal 2), les cations Co3 occupent 5,5(5) % du site III'b près de l'anneau à 4 chaînons du prisme hexagonal et sont coordonnés aux oxygènes O1 de la charpente avec une distance de 2,58(3) Å. Dans le cristal 3, ~ 6 cations Co3 (occ.=6,1(3) %) sont localisés sur le site III'a où ils sont coordonnés à deux oxygènes de la charpente O1 et O4 à 2,30(3) et 2,28(3) Å respectivement, et à une molécule d'eau Ow4 à 1,8(1) Å. Dans les structures hydratée/réhydratée (cristaux 4 et 5), les cations Co^{2+} occupent deux types de site III'a. Le premier est occupé par Co3 (8,7(6) % et 15,5(7) % pour les cristaux 4 et 5) qui est coordonné, dans la structure hydratée, à l'oxygène de la charpente O4 et aux molécules d'eau Ow3 et Ow5 (avec les distances de 2,39(3), 2,35(5) et 2,59(8) Å respectivement). Dans la structure réhydratée, Co3 est coordonné à des oxygènes O1, O4 de la charpente et aux molécules d'eau Ow4 et Ow5 (à 2,12(1), 2,22(1), 2,22(8) et 2,39(7) Å respectivement). Le second site III'a est occupé par Co4 (6,3(5) % et 8,3(8) % pour les

cristaux 4 et 5) qui est coordonné aux oxygènes O1 et O4 de la charpente et à une molécule d'eau Ow5 (avec des distances de 2,31(4), 2,44(4) et 2,14(9) Å pour le cristal 4 et de 2,18(2), 2,28(2) et 2,39(7) Å pour le cristal 5).

Comparaison avec les résultats de Bae et Seff (1999).

Bae & Seff (1999) ont également étudié par diffraction X les structures de 3 cristaux de Na,Co-X partiellement échangés (T_{ech}=23, 50, 80 °C) et déshydratés (T_{desh}=~293K, P_{desh} ~0,1 Pa, Δt=3 jours). Dans ce travail, les auteurs constatent un excès systématique du nombre de cations compensateurs respectivement à la charge anionique de la charpente. Afin de conserver l'électroneutralité, un certain nombre de groupements OH^- est plus ou moins localisé dans les structures; en plus des cations H_3O^+ localisés dans les cages sodalites du cristal échangé à 50°C. Comme dans notre étude, les espèces extracharpente n'occupent que partiellement leurs sites, et Bae & Seff (1999) ne différencient pratiquement la nature de l'espèce que par l'analyse de leurs distances avec les oxygènes. En particulier, considérant les distances Co^{2+}-$O_{charpente}$ de l'ordre 2,1-2,4 Å, ils identifient les H_3O^+ comme occupant préférentiellement les axes 3 où ils sont coordonnés à trois oxygènes de la charpente par des liaisons hydrogènes (H_3O^+-$O_{charpente}$ ~2,9-3 Å) (Zhu et *al.*, 1999). Les OH^- sont coordonnés à des ions Co^{2+} avec des distances à la charpente supérieure à la distance entre l'eau et l'oxygène de la charpente.

Le cristal échangé à 50°C a la composition $Co_{38,6}Na_{12,5}(H_3O^+_{16,7}OH^-_{13})Al_{91,7}Si_{100}O_{384}$ la plus proche de celle des cristaux considérés dans cette thèse. La distribution des espèces extracharpente, la quantité d'eau localisée dans la structure (Tableau 3.8) ainsi que le paramètre de la maille (Tableau 3.9) laissent supposer que l'état d'hydratation de ce cristal est intermédiaire entre celui de nos cristaux 3 et 4.

Si on considère les occupations des sites trouvés dans ces deux études, on constate que:

L'occupation du site I (prisme hexagonal) par les cations sodium est similaire pour le cristal de Bae & Seff et le cristal hydraté 4. On retrouve qualitativement les mêmes paramètres d'occupation, facteur d'agitation thermique et longues distances de coordination dans les deux cas.

Le site I' est partiellement occupé par des Co^{2+} coordonnés à 3 oxygènes O3 de la charpente et une molécule d'eau dans la cage sodalite (occ.=32(2)% pour Bae et Seff, occ.=44(2) % dans cristal 4). Dans la publication de Bae & Seff, ces ions sont plus fortement coordonnés avec des oxygènes de la charpente (distance de 2,25(2) Å contre 2,49(1) Å pour le cristal 4), tandis que leurs distances de coordination avec l'eau sont similaires (2,42(5) et 2,49(1) Å pour Bae et Seff et le cristal 4 respectivement). La différence principale est l'occupation partielle du site I' par des cations H_3O^+ coordonnés à 3×O3 à 2,9(1) Å et une molécule d'eau à 2,3(2) Å dans la structure de Bae & Seff, 1999. Pour Bae et Seff, les molécules d'eau de la cage sodalite coordonnent les Co^{2+}(I') et H_3O^+(I') tandis que dans le cristal 4, Ow2 coordonne Co^{2+}(I') et Co^{2+}(II).

Le site II' dans la cage sodalite est partiellement occupé (23,4(5) %) par des ions H_3O^+ situés à 3,0(2) Å des 3 oxygènes O2, dans les travaux de Bae et Seff, contrairement à nos résultats.

Le site II abrite des cations cobalt et sodium dont l'occupation et la coordination sont en relativement bon accord pour le cristal 3 et celui de Bae & Seff (1999) (Tableau 3.9).

Les sites III' de la supercage sont occupés par des cations Co^{2+} (occ.=13,5(9) %) coordonnés à deux oxygènes de la charpente (Co-O1=2,26(3) et Co-O42,28(3 Å), deux molécules d'eau à (Co-O8=1,8(1) et Co-O8=1,9(1) Å) et un ion OH^- (Co-O_{OH}-=2,1(1) Å) selon Bae & Seff. Si on considère que cet échantillon a un état d'hydratation intermédiaire aux cristaux 3 et 4, cela indique une tendance à une occupation progressive de la supercage par un nombre de cations solvatés croissant lorsque l'hydratation de la zéolithe augmente (Tableau 3.8).

En conclusion, si on considère que le cristal étudié par Bae & Seff a un état d'hydratation intermédiaire entre les états des cristaux 3 et 4, on a globalement un bon accord concernant les distributions des cations Na^+ et Co^{2+} sur les différents sites et le désaccord principal porte sur la présence d'ions H_3O^+ et OH^- dans la structure. La présence d'ions hydronium/hydroxyl peut s'expliquer par le procédé d'échange cationique en colonne utilisé par Bae et Seff, qui favorise plus l'hydrolyse de la charpente que l'échange cationique en bain utilisé dans ce travail. Néanmoins, il faut souligner une fois de plus, qu'étant donné le désordre chimique et positionnel, il est difficile de distinguer par DRX la nature des espèces extracharpente, en particulier entre H_2O, H_3O^+ et OH^-. Dans le cristal 4, les 32 molécules d'eau, Ow2, de la cage sodalite sont situées à proximité des cations H_3O^+ (II') localisés par

Bae & Seff. Une partie des molécules Ow2 coordonne les cations Co^{2+}(I') et Co^{2+}(II), et il est possible, que certains sites soient occupés en fait par des ions H_3O^+(II'). Néanmoins, les facteurs d'agitation thermique élevés des hydroniums (Uiso=0,14(9) $Å^2$) vont à l'encontre de la forte stabilisation des H_3O^+(II') par des interaction de type "liaison hydrogène" avec les oxygènes O2 de la charpente. L'attribution préférentielle des types chimiques H_3O^+, OH^- et H_2O sur la base seule de la DRX est très discutable (voir aussi l'étude de la distribution des ions d'hydronium dans Na,H_3O-X par diffraction des rayons X et des neutrons par Zhu et al., 1999).

Tableau 3.8 : Distribution des cations et des molécules d'eau dans les 5 structures Na,Co-X comparées à celle publiée par Bae & Seff (1999) ;les occupations des sites sont en %, les distances interatomiques sont en (Å).

Site	Cristal 1				Cristal 2				Cristal 3				Cristal (Bae & Seff, 1999)				Cristal 4				Cristal 5			
	Ion	Occ.	Coordination		Ion	Occ.	Coordination		Ion	Occ.	Coordination		Ion	Occ.	Coordination		Ion	Occ.	Coordination		Ion	Occ.	Coordination	
I	Co	94,2(6)	6×O3	2,206(3)	Co	38,4(6)	6×O3	2,457(5)	Co	19,8(6)	6×O3	2,589(5)	Na	20,0(6)	6×O3	2,721(12)	Na	25(3)	6×O3	2,75(1)	Na	43(2)	6×O3	2,656(7)
I'	Co	4,5(3)	3×O3	2,24(2)	Co	31,8(6)	3×O3	2,202(6)	Co	24,9(6)	3×O3	2,251(7)	Co	32(2)	3×O3	2,249(15)	Co	44(2)	3×O3	2,49(1)	Co	17(1)	3×O3	2,52(1)
															1×O5	2,42(5)			3×Ow2	2,49(1)			3×Ow2	2,51(1)
													H_3O	28(9)	3×O3	2,90(10)								
															1×O5	2,34(17)								
II	Co	65,7(9)	3×O2	2,067(4)	Co	54,6(6)	3×O2	2,148(5)	Co	57,9(6)	3×O2	2,138(5)	Co	48(3)	3×O2	2,161(13)	Co	18(2)	3×O2	2,19(1)	Co	18(1)	3×O2	2,18(1)
			3×O4	2,991(4)			1×Ow1	1,84(2)			1×Ow1	1,90(2)			1×O6	2,09(6)			1×Ow1	2,1(1)			1×Ow1	2,04(6)
																			1×Ow2	2,48(2)			1×Ow2	2,13(1)
	Na	25(2)	3×O2	2,24(1)	Na	31(1)	3×O2	2,204(8)	Na	39(6)	3×O2	2,177(8)	Na	29,0(7)	3×O2	2,36(4)	Na	30(2)	3×O2	2,48(4)				
II'													H_3O	23,4(5)	3×O2	2,98(15)								
III	Na	16(1)	2×O4	2,47(3)													Ow3	17,4	Co(III')	2,35(5)				
III'									Co	6,1(3)	1×O1	2,30(3)	Co	13,5(9)	1×O1	2,26(3)	Co	8,7(6)	1×O4	2,39(3)	Co	15,5(7)	1×O1	2,12(1)
											1×O4	2,28(3)			1×O4	2,28(3)			1×Ow3	2,35(5)			1×O4	2,22(1)
											1×Ow4	1,8(1)			1×O7	2,10(12)			1×Ow5	2,59(8)			1×Ow4	2,22(8)
															1×O8	1,83(11)	Co	6,3(5)	1×O1	2,31(4)			1×Ow5	2,24(7)
															1×O8	1,94(12)			1×O4	2,44(4)	Co	8,3(8)	1×O1	2,18(2)
																			1×Ow5	2,14(9)			1×O4	2,28(2)
																							1×Ow5	2,39(7)
Cage Sodalite													O5	10,8(8)	1×Co(I')	2,42(5)	Ow2	100	1×Co(II)	2,48(2)	Ow2	100	1×Co(II)	2,13(1)
															1×H3O(I')	2,34(17)			1×Co(I')	2,49(1)			1×Co(I')	2,51(1)
Supercage					Ow1	36(3)	1×Co(II)	1,84(2)	Ow1	39(3)	1×Co(II)	1,90(2)	O6	48(3)	1×Co(II)	2,09(6)	Ow1	18	1×Co(II)	2,1(1)	Ow1	18	1×Co(II)	2,04(6)
					Co	5,5(5)	2×O1	2,58(3)	Ow4	6,1(3)	1×Co(III')	1,8(1)	O7	13,5(9)	1×Co(III')	2,10(12)	Ow5	15	1×Co(III')	2,59(8)	Ow4	15,5	1×Co(III')	2,22(8)
													O8	27,1(2)	1×Co(III')	1,83(11)			1×Co(III')	2,14(9)	Ow5	23,8	1×Co(III')	2,24(7)
															1×Co(III')	1,94(12)							1×Co(III')	2,39(7)

Tableau 3.9 : Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) pour les 5 cristaux étudiés comparés à celui publié par Bae & Seff (1999).

	Cristal 1			Cristal 2			Cristal 3			Cristal (Bae, Seff, 1999)			Cristal 4			Cristal 5		
maille	24,597(2)			24,734(2)			24,830(3)			24,950(9)			24,934(6)			24,936(2)		
Of	Al	Si	Al-Of-Si	Al	Si	Al-Of-Si	Al	Si	Al-Of-Si	Al	Si	Al-Of-Si	Al	Si	Al-Of-Si	Al	Si	Al-Of-Si
O1	1,700(3)	1,593(3)	128,0(2)	1,687(5)	1,599(5)	138,7(3)	1,678(5)	1,610(6)	142,7(4)	1,726(1)	1,599(1)	140,6(9)	1,71(1)	1,62(1)	138,3(7)	1,731(7)	1,637(8)	134,6(5)
O2	1,750(3)	1,644(3)	130,4(2)	1,740(5)	1,639(5)	132,8(3)	1,730(5)	1,662(5)	133,6(3)	1,732(2)	1,642(1)	136,2(8)	1,73(1)	1,62(1)	139,8(6)	1,728(7)	1,606(7)	140,3(5))
O3	1,780(3)	1,672(3)	119,9(2)	1,735(5)	1,646(6)	127,7(3)	1,710(5)	1,649(5)	131,5(3)	1,744(1)	1,622(1)	135,2(9)	1,74(1)	1,63(1)	136,4(7)	1,732(8)	1,621(7)	136,5(5)
O4	1,690(3)	1,596(3)	158,5(2)	1,683(4)	1,599(4)	149,3(3)	1,679(4)	1,614(4)	144,4(3)	1,702(1)	1,642(1)	139,8(9)	1,71(1)	1,62(1)	139,5(6)	1,734(7)	1,616(7)	140,3(4)
moyenne	1,730(3)	1,626(3)	134,1(2)	1,711(5)	1,621(5)	137,1(3)	1,699(5)	1,634(5)	138,1(4)	1,726(1)	1,626(1)	138,0(9)	1,72(1)	1,62(1)	138,5(7)	1,731(7)	1,620(7)	137,9(5)

III.3.6 Effet de la déshydratation sur Na,Co-X.

Les Tableaux 3.8 et 3.9 rassemblent les caractéristiques structurales des cristaux 1-5 ainsi que celles obtenues par Bae & Seff (1999) sur un monocristal de Na,Co-X, de composition similaire aux nôtres (déshydraté pendant 3 jours à 23°C et ~ 0,1 Pa). La comparaison de différentes structures permet de conclure que la déshydratation sous vide et à la température ambiante ne favorise que le départ des molécules d'eau les plus faiblement liées, comme dans le cas du cristal 3 et la structure de Bae & Seff (1999). Le chauffage à 150°C stimule la désorption des molécules d'eau près de Co3 (cristal 2) mais n'est pas suffisant pour obtenir une déshydratation complète qui nécessite un chauffage à 400° C (cristal 1).

Globalement, les études des cristaux totalement hydraté/réhydraté apportent des informations structurales très limitées puisque seulement 61/75 molécules d'eau sur ~237 sont localisées, ce qui rend les affinements instables contrairement à ceux des structures partiellement déshydratées (cristaux 2 et 3) et *a fortiori* de la structure complètement déshydratée (cristal 1). A cause de ce désordre, les facteurs d'occupation des cations et des molécules d'eau et leurs distances d'interaction sont un ordre de grandeur moins précis pour les cristaux 4 (hydraté), 5 (réhydraté) et le cristal 3 (partiellement déshydraté), que pour les cristaux 1 et 2 (Tableau 3.8).

III.3.6.1 Migration des cations.

Les structures étudiées renseignent sur la cinétique/réversibilité de l'adsorption des molécules d'eau et le réarrangement des cations dans Na,Co-X : la structure 4 donne la localisation des molécules les plus faiblement sorbées dans une structure de départ à peu près relaxée (structure hydratée) tandis qu'inversement la structure 5 indique les sites d'adsorption préférentiels pour une structure hôte initialement déshydratée, avec une distribution cationique modifiée et un squelette distordu.

Déshydratation de Na,Co-X

- Migration de Co^{2+} : sites I' $\rightarrow$ I et Na : sites I $\rightarrow$(II)$\rightarrow$ III

En fonction de la déshydratation, une migration des cations cobalt du site I' vers le site I (Figure 3.10a, Tableau 3.8) a été observée. Cet effet a été déjà remarqué expérimentalement par Smolin (1989) sur la zéolithe Ca-X et par simulations Monte-Carlo (Chapitre III.5) et s'interprète sur la base d'une modification des sphères de coordination des cations. Dans la

structure hydratée (cristal 4), les cobalts en site I' ont une coordination favorable avec trois oxygènes de la charpente O3 et des molécules d'eau Ow2 situées dans la cage sodalite. Au cours de la déshydratation, la cage sodalite se vide progressivement des molécules d'eau, diminuant ainsi le nombre de coordination des cations. On observe un déplacement progressif des cations Co du site I' vers le plan formé par 3×O3 du 6MR (raccourcissement des liaisons Co1'-O3, Tableau 3.8) accompagné d'une migration vers le site I au centre du prisme qui offre une coordination très favorable avec 6 oxygènes O3 (Tableau 3.8).

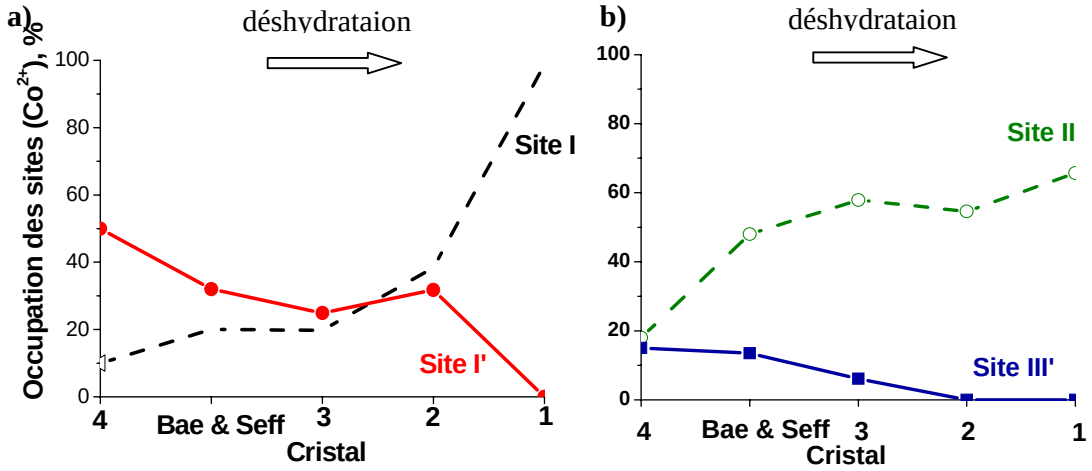


Figure 3.10 : La redistribution des cations cobalt au cours de la déshydratation des cristaux 4→1 et celui de Bae et Seff (1999) sur les sites a) I/I' et b) II/III'.

De leur côté, les cations sodium sont repoussés du centre du prisme hexagonal (site I) vers la supercage (sites III) probablement en passant par les sites II.

- Migration de Co^{2+} : site III' → II

Dans la structure hydratée (et réhydratée), une partie des cations cobalt se trouve dans la supercage sur le site III' hautement accessible et permettant donc un nombre de coordination de ~3-5 ou 6 avec un ou deux oxygènes de la charpente et des molécules d'eau. Lors de la déshydratation, les molécules d'eau de la supercage sont désorbées en premier ce qui réduit le nombre de coordination des cations en site III' et provoque leur migration du site III' vers le site II (Figure 3.10b, Tableau 3.8). Cet effet se produit rapidement (en comparaison avec la migration des cations du site I' vers I qui se poursuit avec la déshydratation) puisque l'occupation du site II est stable (~2/3 de Co^{2+} et ~1/3 de Na^{+}) pour le cristal 3, déjà. Dans les structures hydratées, quelques cobalts se trouvent sur le site II en coordination 5 (3×O2 de la

charpente, une molécule d'eau dans la supercage et une molécule d'eau dans la cage sodalite) et dans la structure intermédiaire partiellement déshydratée (cristal 3), les cobalts sont coordonnés à 3×O2 de la charpente et une molécule d'eau dans la supercage, molécule d'eau qui est la dernière à être désorbée de la structure (Tableau 3.8).

Ainsi, pour les structures partiellement hydratées et déshydratées les plus précisément décrites (cristaux 3, 2 et 1), la désorption des molécules d'eau n'affecte pas particulièrement l'occupation du site II, mais s'accompagne d'un raccourcissement des distances d'interaction entre les cations Co2 et les oxygènes O2, O4 de la charpente (Figure 3.11).

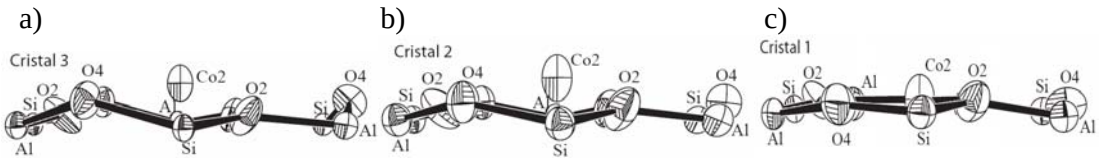


Figure 3.11 : Adoption de la géométrie plane par Co2 au cours de la déshydratation: (a) cristal 3, (b) cristal 2, (c) cristal 1.

On peut également noter que la migration des cations dépend, d'une part, de la désorption des molécules d'eau induisant une de-solvatation des cations et leur réarrangement et, d'autre part, des interactions de répulsion/attraction entre les cations et les atomes de la charpente.

***Réhydratation de Na,Co-X*:**

Dans la structure totalement déshydratée, les cations cobalt occupent principalement les sites I/II tandis que les cations sodium sont sur les sites II/III. Au cours de la réhydratation de la zéolithe, on observe les tendances suivantes :

- Migration de Co^{2+} : sites I→ I' et I→(I'→II)→III' et Na^{+} : II→ (I')→ I

Lorsque le cristal est réhydraté, les cations cobalt ne restent pas piégés dans le prisme sur le site I : une partie se déplace vers le site I' et l'autre vers le site III' (Tableau 3.8). Cette tendance est probablement due à la possibilité d'obtenir la coordination plus favorable dans la supercage en comparaison de celle du prisme hexagonal. Lors de la réhydratation, la géométrie du squelette se relaxe complètement (Tableau 3.9) et les cations en site I ne sont plus coordonnés à 6 oxygènes O3 de la charpente qu'avec des distances longues (2,656(7) Å). Ces derniers se déplacent alors vers le site III' qui offre une coordination avec 2 oxygènes du squelette à des distances plus courtes (2,12(1) Å et 2,22(1)) et des molécules d'eau à ~2,24 Å. Pour la même raison, avec l'hydratation le site I' devient moins favorable que le site III' où les

cations sont coordonnés à des oxygènes de la charpente O3 et les molécules d'eau Ow2 à une distance plus longue de ~2,5 Å. En parallèle, les cations sodium, dont beaucoup ne sont pas localisés en raison de leur désordre, se déplacent du site II vers le site I laissé vacant où ils adoptent une coordination 6×O3 (avec une distance de 2,656(7) Å). Cette tendance de redistribution des cations Co^{2+}/Na^{+} est en accord avec les résultats des calculs Monte-Carlo (Chapitre III.5).

- Migration Co^{2+} : site II → III'

Lors de la réhydratation, un dépeuplement du site II en faveur du site III' est observé. Une petite partie des cations Co^{2+} (~6 sur 21) reste dans le plan de la fenêtre 6MR de la cage sodalite (comme dans le cas du cristal 1) où ils sont coordonnés avec des distances courtes à des oxygènes O2 de la charpente et des molécules d'eau Ow1 et Ow2, tandis qu'une autre partie des Co^{2+} se déplace vers le site III' pour acquérir une coordination avec deux oxygènes de la charpente O1, O4 et des molécules d'eau Ow4 et Ow5.

La Figure 3.12 résume la migration des cations lors de la déshydratation et réhydratation des cristaux Na,Co-X: lors de la déshydratation les Co^{2+} suivent la flèche rouge et Na^{+} la flèche verte ; à l'inverse lors de la réhydratation, Co^{2+} suivent la flèche verte et Na^{+} probablementla la flèche rouge.

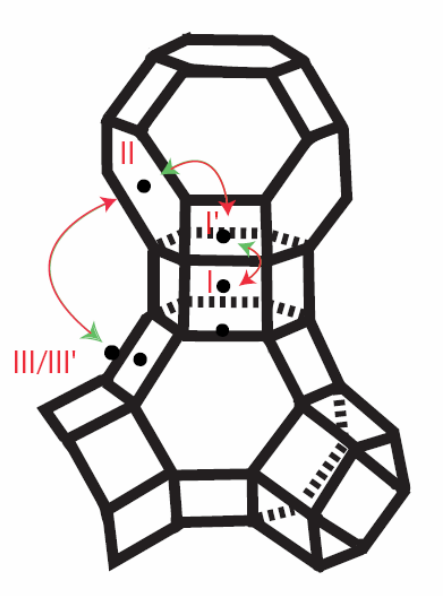


Figure 3.12 : Migration des cations. Déshydrataion: Co^{2+} suivent la flèche rouge et Na^{+} la flèche verte ; Réhydratation: Co^{2+} suivent la flèche verte et Na^{+} la rouge.

III.3.6.2 Distorsion du squelette lors de la déshydratation.

La déshydratation réduit la sphère de coordination des cations et leur écrantage électrostatique : dans la structure déshydratée, les interactions entre les cations et les oxygènes de la charpente sont plus fortes, ce qui affecte la géométrie du squelette (Tableau 3.9). Les angles de rotule (T-O-T) dans la structure complètement déshydratée sont beaucoup plus éloignés de la valeur idéale de ~145° de la structure relaxée (Baerlocher et al., 2001) que dans les structures hydratée/réhydratée (Tableau 3.9).

Le rôle de la distorsion angulaire des tétraèdres composant les sodalites dans les relaxations structurales des zéolithes a été étudié par Depmeier (1984). D'après ce dernier, les petites fenêtres 4MR supportent un stress structural plus important que les plus grandes fenêtres comme 6MR. Dans les structures de type "FAU", la relaxation accompagnant l'adsorption/désorption de molécules invitées passe ainsi par l'ouverture/fermeture en alternance des angles de rotule T-O-T de 4MR ; l'amplitude des variations angulaires dépend des répulsions entre oxygènes de la fenêtre 6MR voisine. Dans les cristaux de Na,Co-X étudiés, les fenêtres 4MR composées de Al, Si, O3 et O4 (Figure 3.8 a) concentrent effectivement les distorsions angulaires maximales qui s'accentuent avec la déshydratation (Tableau 3.9). Les distances $O_n \ldots O_m$ (n, m=1…4) demeurent quasiment constantes pendant la déshydratation et la fermeture des angles Si-O-Al vient d'une élongation des liaisons Al-O tandis que l'ouverture des angles de rotule (en particulier Si-O_4-Al) passe par le raccourcissement des liaisons Si-O (Tableau 3.9).

La déshydratation complète entraîne une diminution importante mais réversible du volume de la maille (~4%). Dans son analyse de la structure de la sodalite naturelle, Pauling (1930) conclut que cette diminution du volume est le résultat d'un « partial framework collapse » : la charpente diminue de volume par une rotation coopérative des tétraèdres TO_4 autour de leurs axes de symétrie $\bar{4}$ (Figure 3.13).

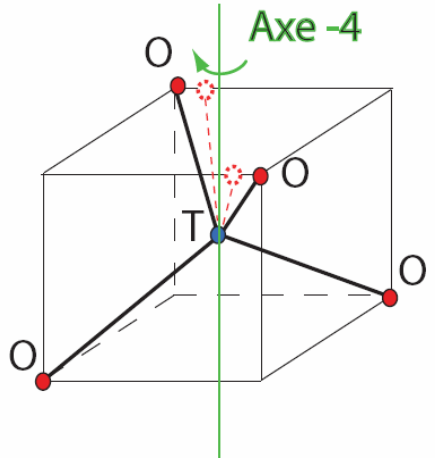


Figure 3.13 : Tétraèdre TO_4 régulier ($\bar{4}3m$) où toutes les distances T-O sont égales.

Les interactions entre les cations les plus chargés Si^{4+}, Al^{3+} et les oxygènes aboutissent aux liaisons les plus fortes du cristal qui assurent sa cohésion et la formation de la charpente. La charpente est solide mais elle n'est pas rigide : ainsi sa relaxation peut être possible par les rotations des tétraèdres TO_4 autour d'un axe de symétrie (Figure 3.13) mais ces rotations sont coûteuses en énergie et se produisent après les modifications des angles de rotule. Dans les 5 structures de Na,Co-X étudiées, on ne note de rotations significatives que pour les cristaux 1 et 2 les plus déshydratés, où les cations Co^{2+} sont moins écrantés par des molécules d'eau.

Dans la structure déshydratée (cristal 1), les quatre angles de rotule Si-O-Al valent 128,0, 130,4, 119,9 et 158,5° à comparer avec la valeur idéale de 145° pour une structure relaxée ou avec la structure hydratée (<Si-O-Al> = 138,5°, Tableau 3.9). Les contraintes engendrées lors de la déshydratation et la fragilisation de certaines liaisons T-O suite à leur hydrolyse lors de l'échange cationique expliquent sans doute l'amorphisation partielle et irréversible des cristaux qui se traduit par un élargissement systématique des pics de Bragg (Figure 3.14).

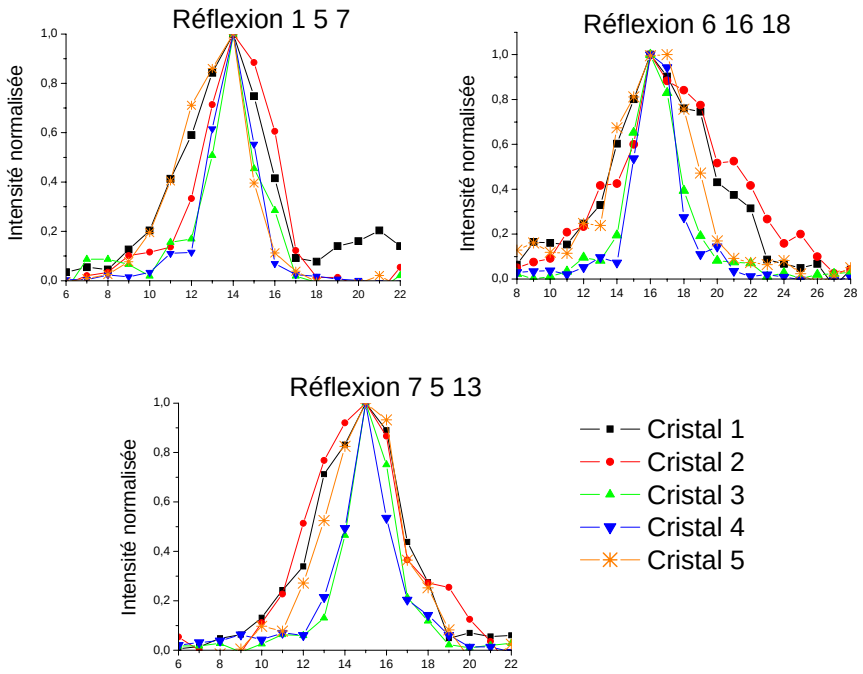


Figure 3.14 : Effet de la déshydratation sur le profil des pics de Bragg.

III.3.7 Structures déshydratées des zéolithes M^{n+}-X

Dans le cas de zéolithes de type **FAU**jasite, les synthèses ne sont faites qu'en présence de cations sodium qui jouent le rôle de SDA. Les structures de zéolithes M^{n+}-X publiées (Smolin et *al.*, 1989; Yeom et *al.*, 1997; Kim et *al.*, 1997; Porcher, 1998; Bae & Seff, 1999; Kim et *al.*, 1999; Bae et *al.*, 2003) sont obtenues par échange cationique $nNa^{+} \rightarrow M^{n+}$ à partir de zéolithe Na-X. Le Tableau 3.10 compile les paramètres de maille et les angles de rotules pour différentes structures M^{n+}-X (n=1, 2) complètement déshydratées (pour lesquelles les structures sont plus précises que pour les structures hydratées). Les déviations des angles de rotule T-O-T de la valeur idéale de 145° (Baerlocher et *al.*, 2001) (Tableau 3.10) reflètent à la fois la présence d'aluminium dans la structure et les forces colombiennes entre cations et oxygènes de la charpente. Comme attendu, le stress supporté par la structure native Na-X (Porcher et *al.*, 1999) est moins important que par les structures échangées.

Lorsque l'échange cationique concerne des cations de taille comparable à Na^{+} (ex.: Ca^{2+}) ou plus grande (Tl^{+}, Ba^{2+}), le paramètre de maille ne varie que très peu (Ca-X, Tl-X) ou augmente légèrement (~+0,65 % pour Ba-X). La relaxation de la structure est assurée uniquement par l'ouverture/fermeture des angles de valence sans rotation des tétraèdres TO_4.

Par contre, l'échange avec les cations de plus petit rayon ionique que Na^+ comme Li^+ou Co^{2+} entraîne une diminution nette du paramètre de la maille (~-1,6% pour Li-X et ~-2% pour Na,Co-X); la relaxation de la structure étant assurée à la fois par des modifications des angles de valence et des rotations des tétraèdres TO_4.

Tableau 3.10: Paramètres de maille (Å) et angles de rotule (°) pour des zéolithes M^{n+}-X totalement déshydratées.

M^{n+}-X	Ba^{2+}-X Yeom et *al.* (1997)	Na^+-X Porcher (1999)	Ca^{2+}-X Porcher (1998)	Tl^+-X Kim et *al.* (1997)	Li^+-X Porcher (1998)	Co^{2+}-X (cristal 1)
$R_{ionique}$ (Å)	1,35	1,02	1,00	1,47	0,76	0,74
a	25,266(5)	25,104(3)	25,10	25,043(1)	24,701(2)	24,597(2)
Al-O_1-Si	131,1(7)	133,5(3)	126,8(2)	141(1)	139,4(1)	128,0(2)
Al-O_2-Si	153,9(6)	144,7(3)	141,9(2)	140,9(9)	128,2(1)	130,4(2)
Al-O_3-Si	144,5(7)	140,9(3)	129,9(2)	138,2(9)	144,8(2)	119,9(2)
Al-O_4-Si	149,4(7)	146,6(3)	167,1(3)	143(1)	126,9(1)	158,5(2)

Il est à noter que la diminution du volume de la maille est significative dans le cas de Na,Co-X (cette étude) mais quasi inexistante pour des zéolithes Na-X (Porcher, 1998, Olson, 1970), Ca-X (Smolin et *al.*, 1989), Na,K-X, Na,Rb-X, Na,Cs-X (Shepelev et *al.*, 1991). Cette observation peut s'expliquer par le fait que les interactions entre les oxygènes de la charpente et les cations compensateurs de charge sont d'autant plus fortes que le rapport charge/taille des cations est élevé

La distribution cationique de Na,Co-X déshydratée (cristal 1) ressemble à celle observée pour d'autres cations divalents (Ca-X (Porcher, 1998); Ba-X (Yeom et *al.*, 1997), Sr-X (Kim et *al.*, 1999), Mn-X (Bae et *al.*, 2003)). Systématiquement, dans les structures des zéolithes M^{n+}-X déshydratées, les cations monovalents occupent principalement les sites I'/II (Porcher, 1999, Porcher, 1998, Kim et *al.*, 1997) et les cations divalents les sites I/II (Tableau 3.11).

Tableau 3.11: Distribution cationique dans les structures M^{n+}-X totalement déshydratées

Site /M^{n+}-X	Ba^{2+}-X Yeom et *al.* 1997)	Na^+-X Porcher (1999)	Ca^{2+}-X Porcher (1998)	Tl^+-X Kim et *al.* (1997)	Li^+-X Porcher (1998)	Co^{2+}-X (cristal 1)
I	91%		94,5%			94,2%
I'	4,7%	97%		99%	100%	4,5%
II	94%	93%	86,5%	100%	100%	90,7%
III						16%
III'a		16%		17%		
III'b		18%		11%		

Cette distribution des cations mono/divalents peut être reproduite par des simulations

Monte-Carlo. Dans les structures FAUjasite déshydratées, les sites les plus favorables sont successivement les sites I puis II et I'. Dans les structures monocationiques divalentes (M^{2+}-X) tous les cations sont distribués entre les sites I/II qui suffisent à les accueillir. Lorsque le nombre de cations augmente (structures monocationiques monovalentes M^{1+}-X ou bicationiques mono/divalentes M^{1+},M^{2+}-X), les sites I et II sont occupés en premier lieu, puis certains sites I', la répulsion électrostatique entre cations entraînant un déplacement des cations du site I vers le site I' opposé, sur l'autre face du D6R (Di Lella, 2007). Au final, dans les structures monocationiques avec des cations monovalents M^{1+}-X, seuls les sites I'/II sont occupés et la répulsion électrostatique entre cations gouverne l'affinité des sites (Buttefey et *al.*, 2001, Beauvais et *al.*, 2004).

III.3.8 Distribution cationique dans des différentes structures échangés avec des métaux de transitions.

A notre connaissance, les seules études cristallographiques de zéolithes X échangées avec des métaux de transition (Z=25-30) ont été réalisées par l'équipe de K. Seff (voir également l'article de revue de Frising & Leflaive, 2008) et aucune référence ne porte sur des zéolithes X échangées avec les cations Fe^{n+}. Les échanges cationiques sont tous réalisés en colonne, d'où des phénomènes d'«over-exchange» (présence d' H_3O^+ /OH^-dans la structure), la fragilisation et l'amorphisation partielle de la charpente lors de l'échange cationique et la déshydratation. Ces mêmes auteurs reportent ainsi la formation d'aluminium extra-charpente dans Ni-X (Bae & Seff, 2000) et de clusters de Zn dans Zn-X (Bae & Seff, 2000). Dans le cas extrême de Cu-X, Bae & Seff (2000) ont constaté une perte quasi totale de la cristallinité dès l'échange cationique empêchant toute étude par diffraction. Dans les autres cas (Ni-X, Co-X, Zn-X), la déshydratation est effectuée dans des conditions peu «sévères» (23°C, ~0,1Pa, 3 jours) afin d'éviter une amorphisation supplémentaire des cristaux, et n'est donc que très partielle. Il est à noter que parmi les métaux de transition, Mn^{2+} fait exception puisque Jeong et *al.* (2006) ont pu obtenir sans difficulté des cristaux complétement échangés et déshydratés. Malheureusement, toutes les structures basées sur la zéolithe Mn-X publiées contiennent également des molécules organiques adsorbées (ex.C_2H_2, C_2H_4, NO, NO_2,), susceptibles d'induire des déplacements cationiques et compliquant la comparaison avec les autres structures déshydratées. Le Tableau 3.12 rassemble la distribution des cations dans les structures hydratées (cristal 4 et Zn-X) et très partiellement déshydratées (Na,Co-X et Ni-X).

Site I: L'occupation et les distances de coordination des cations en site I sont très similaires pour toutes les structures. Dans Na,Co-X, le site I est occupé par Na^+ et par Ni^{2+} et Zn^{2+} dans Ni-X et Zn-X, mais dans ces dernières, 4 Na^+ et 2,3 Na^+ respectivement sont prévus par des analyses chimiques et n'ont pu être localisés par DRX et peuvent éventuellement partager le site I.

Site I': Les métaux de transition occupent ~1/3 du site I' : 14,1(6) et 10,4(7) ions Co^{2+} dans les cristaux de Na,Co-X n°4 et étudié par Bae & Seff (1999); 8,4(5) Ni^{2+} dans Ni-X et 14,8(9) Zn^{2+} dans Zn-X. Ils sont coordonnées à des oxygènes O3 de la charpente et des molécules d'eau dans la cage sodalite avec des distances ~2,45 Å.

Site II: Relativement peu de cations de métaux de transition occupent le site II dans les structures hydratées : 5,8(6) Co^{2+} dans Na,Co-X (cristal 4), 4,7(5) Ni^{2+} dans Ni-X et 10,7(5) Zn^{2+} dans Zn-X. En comparaison, 15,2(9) cations Co^{2+} sont répertoriés dans la structure probablement plus deshydratée de Bae & Seff (1999). En site II, les cations sont fortement coordonnés à 3 oxygènes O2 de la charpente (M^{2+}-O ~2,2 Å) et éventuellement des molécules d'eau de la supercage (~2,1 Å) et de la cage sodalite (2,48 Å). Les molécules d'eau, fortement désordonnées, ne sont pas localisées dans Ni-X et Zn-X (Bae & Seff, 2000).

Site III': La supercage abrite environ 14 Co^{2+}, 30 Ni^{2+} et 10 Zn^{2+} (site III') qui sont assez fortement coordonnés à des oxygènes O4 et/ou O1 de la charpente à ~2,2-2,4 Å et des molécules d'eau/ions hydroxyles à 1,8-2,6 Å et 2,1 Å (Na,Co-X de Bae & Seff, 1999). Dans Zn-X, Bae & Seff (2000) localisent, de surcroît, ~18 Zn^{2+} au centre de supercage sans coordination à la charpente.

Une analyse cristallochimique plus précise des structures est difficile en raison du désordre. On peut cependant entrevoir une tendance globale au dépeuplement des sites I et II au profit du site I' et III' dans les zéolithes M-X quasiment hydratées ou hydratées.

Du point de vue de la stabilité cristalline, le paramètre de maille des structures contenant des métaux de transition est nettement plus petit que celui du matériau parent Na-X (25,104(3) Å): 24,934(6), 24,788(5) et 24, 872(6) Å pour les structures Na,Co-X (cristal 4), Ni-X et Zn-X respectivement. Plus l'échange cationique est complet, plus la structure est stressée et la qualité des cristaux diminue.

Tableau 3.12: Distribution des espèces extracharpente dans les structures hydratées Na,Co-X (cristal 4 et Bae & Seff, 1999), Ni-X et Zn-X (Bae & Seff, 2000). Les occupations de site sont données en nombre/maille et les distances en Å.

Site	**Co,Na-X (crystal 4)**				**Co,Na-X**[a] (Bae & Seff, 1999)				**Ni-X**[b] (Bae & Seff, 2000)				**Zn-X**[c] (Bae & Seff, 2000)			
	Ion	Occ.	Coordination		Ion	Occ.	Coordination		Ion	Occ.	Coordination		Ion	Occ.	Coordination	
I	Na	4,05(5)	6×O3	2,75(1)	Na	3(1)	6×O3	2,72(2)	Ni	2,3(3)	6×O3	2,65(1)	Zn	1,7(3)	6×O3	2,70(1)
I'	Co	14,1(6)	3×O3	2,49(1)	Co	10,4(7)	3×O3	2,25(2)	Ni	8,4(5)	3×O3	2,45(2)	Zn	6,5(9)	3×O3	2,14(2)
			3×Ow2	2,49(1)			1×O5	2,42(5)			1×O5	2,52(5)				
					H_3O	9(3)	3×O3	2,9(1)					Zn	8,3(8)	3×O3	2,54(2)
							1×O5	2,3(2)							3×O5	2,39(2)
II	Co	5,8(6)	3×O2	2,19(1)	Co	15,2(9)	3×O2	2,16(1)	Ni	4,7(6)	3×O2	2,38(2)	Zn	7,3(4)	3×O2	2,18(2)
			1×Ow1	2,1(1)			1×O6	2,09(6)					Zn	3,4(5)	3×O2	2,28(2)
			1×Ow2	2,48(2)					H_3O	23(2)	3×O2	2,97(3)	H_3O	22(2)	3×O2	2,94(3)
	Na	9,6(6)	3×O2	2,48(4)	Na	9(2)	3×O2	2,36(4)			1×O8	2,62(1)			1×O6	2,83(2)
II'					H_3O	8(2)	3×O2	3,0(2)					H_3O	18(2)	3×O2	3,07(1)
III	Ow3	8,4(5)	1×Co(III')	2,35(5)												
III'	Co	8,4(6)	1×O4	2,39(3)	Co	13,0(9)	1×O1	2,26(3)	Ni	20,0(8)	1×O1	2,18(3)	Zn	10,4(5)	1×O1	2,19(3)
			1×Ow3	2,35(5)			1×O4	2,28(3)			1×O4	2,28(2)			1×O4	2,37(3)
			1×Ow5	2,59(8)			1×O7	2,1(1)			1×O6	2,37(6)				
	Co	6,0(5)	1×O1	2,31(4)			1×O8	1,8(1)			1×O7	2,08(6)				
			1×O4	2,44(4)			1×O8	1,9(1)			1×O8	2,32(9)				
			1×Ow5	2,14(9)							1×O9	2,28(9)				
									Ni	9,6(7)	1×O1	2,09(3)				
											1×O4	2,22(3)				
											1×O10	2,31(9)				
Cage Sodalite	Ow2	32	1×Co(II)	2,48(2)	O5	5,2(4)	1×Co(I')	2,42(5)	O5	31(2)	1×Ni(I')	2,52(5)	O5	8,3(8)	1×Zn	2,39(2)
			1×Co(I')	2,49(1)			1×H3O(I')	2,34(17)								
Supercage	Ow1	5,8	1×Co(II)	2,1(1)	O6	15,2(9)	1×Co(II)	2,09(6)	O6	20,0(8)	1×Ni(III')	2,37(6)	O6	7(2)	1× H_3O	2,83(2)
	Ow5	14,4	1×Co(III')	2,59(8)	O7	13,0(9)	1×Co(III')	2,10(12)	O7	20,0(8)	1×Ni(III')	2,08(6)			Non	
			1×Co(III')	2,14(9)	O8	26(2)	1×Co(III')	1,83(11)	O8	20,0(8)	1×Ni(III')	2,32(9)	Zn	17,8(7)	coordonnés	
							1×Co(III')	1,94(12)			1×H3O(II)	2,62(1)			à la	
									O9	20,0(8)	1×Ni(III')	2,28(9)			charpente	
									O10	9,6(7)	1×Ni(III')	2,31(9)				

[a] Cristal partiellement deshydraté (23°, ~0,1 Pa, 3jours), groupe d'espace $Fd\bar{3}$ .Les espèces O5, O6 et O8 sont des H_2O, O7 sont des OH^-.

[b] Cristal partiellement deshydraté (23°, ~0,1 Pa, 3jours), groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Les espèces O5, O7-10 sont des H_2O, O6=OH^-, 1,9(5) Aluminium est trouvé dans le centre de la supercage.

[c] Cristal hydraté, groupe d'espace est $Fd\bar{3}$. 4 oxygènes O5 sont des OH^-, le reste de O5 et les O6 sont des H_2O.

III.4 Spectroscopie d'Absorption des rayons X (EXAFS).

Le but de l'étude était de préciser les structures obtenues par diffraction X sur les échantillons déshydraté et hydraté, en particulier la nature (Co^{2+} ou autre) des espèces extracharpente occupant les différents sites. L'EXAFS est une sonde locale, sensible à l'état d'oxydation et la coordination (distance, nombre et type des ligands) de l'atome absorbant. Elle permet donc d'accéder à l'arrangement structural à courte distance autour de cet absorbeur, ici Co^{2+}. Cette technique est donc complémentaire à la diffraction qui apporte des informations moyennes sur l'environnement des ions Co^{2+} dans le cristal.

Les mesures d'absorption au seuil du cobalt ont été réalisées sur la ligne synchrotron BL17C1 à Taïwan, en collaboration avec les Pr. Yu Wang et Dr. I-Jui Hsu. Les spectres ont été mesurés en fluorescence dans la gamme d'énergie 7400<E<8800 eV avec un temps d'exposition croissant avec l'énergie afin d'augmenter la statistique de mesure. Les détails sur l'approche théorique de la technique et le dispositif de mesure sont résumés dans l'Annexe B.

Les échantillons analysés sont :

- ✓ cristaux de Na,Co-X déshydratée (*Na,Co-Xdesh*) (cristal 1 dans Chapitre III.3),
- ✓ cristaux de Na,Co-X déshydratée avec tentative d'insertion de bipyridine (*Na,Co-Xbpy*),
- ✓ poudre de Na,Co-LSX (Low Silica zeolite X) déshydratée (*Na,Co-LSXdesh*),
- ✓ poudre de Na,Co-LSX réhydratée (*Na,Co-LSXhydr*).

III.4.1 Interprétation qualitative des spectres XANES.

Pic de pré-seuil.

La présence, la position et l'intensité du pic au pré-seuil dépendent des transitions photo-électriques possibles pour l'atome absorbeur (cobalt). Dans cette zone, l'énergie du photon X incident est inférieure à l'énergie de seuil d'absorption et les photoélectrons n'ont pas assez d'énergie pour atteindre le continuum. Les seules transitions possibles ont lieu vers des états vacants des niveaux de haute énergie de l'atome. Dans le cas du seuil K du cobalt, les transitions dipolaires électriques $1s \rightarrow 3p$ sont autorisées ($\Delta l=1$) mais impossibles, la sous-couche 3p étant pleine et la transition $1s \rightarrow 3d$ ($\Delta l \neq 1$) qui est interdite à l'ordre 1, n'est possible que via l'hybridation entre les électrons 2p des oxygènes (couche non pleine) et les électrons 3d du Co. Cette hybridation p-d dépend fortement de la sphère de coordination du métal de transition, le pic de pré-seuil est plus intense pour un environnement tétraédrique, que pour un

environnement octaédrique, d'où une information sur la coordinence de l'absorbeur. La Figure 3.15 montre que les pics au pré-seuil ont approximativement tous la même valeur d'énergie (E=7709,39 eV) quelque soit l'échantillon. L'intensité du pic, qui est plus forte pour les échantillons déshydratés que pour l'échantillon hydraté, traduit le passage d'une coordination tétraédrique (ou pseudotétraédrique) vers une coordination octaédrique dominante dans le cas hydraté. Cette observation est en accord avec le changement de couleur observé macroscopiquement pour les échantillons qui passent de bleu (Na,Co-X et Na,Co-LSX déshydratés) ou gris-bleu (Na,Co-Xbpy), à rose (Na,Co-LSX hydratée) (Figures 2.5, 2.10).

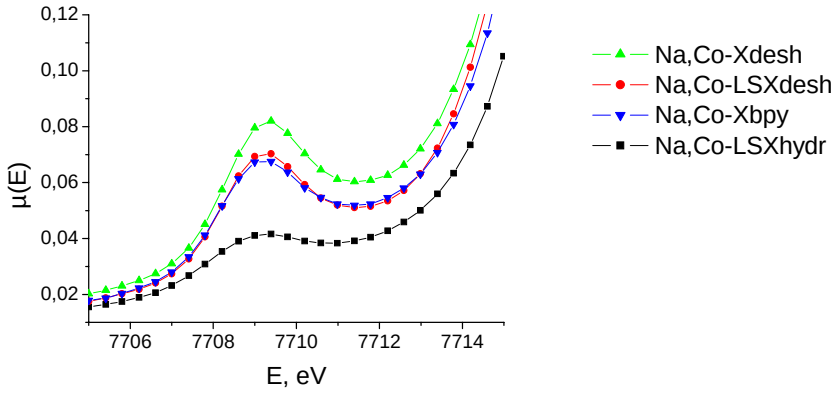


Figure 3.15 : Pic de pré-seuil des 4 échantillons étudiés

Comparaison avec les standards EXAFS.

Les spectres des standards Co, CoO, Co_2O_3 et $LiCoO_2$, où Co^{n+} est dans les états d'oxydation n=0, 2, 3 et 3 respectivement, ont été collectés sur la ligne synchrotron BL17C1 à Taïwan. La comparaison des spectres des standards et des échantillons zéolithiques (Figure 3.16) confirme clairement qu'en moyenne le cobalt est sous la forme Co(II) dans Na,Co-X.

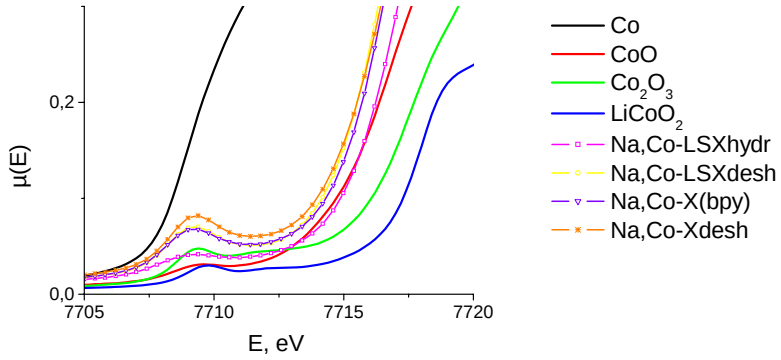


Figure 3.16 : Comparaison des spectres de standards et des échantillons zéolithiques.

III.4.2 Spectre EXAFS des cristaux de Na,Co-X déshydratés.

L'analyse des spectres EXAFS est réalisée selon la procédure décrite par Koningsberger (1988) en utilisant la suite des logiciels ATHENA pour l'extraction du spectre expérimental et ARTEMIS pour des affinements (Ravel & Newville, 2005, ANNEXE B).

III.4.2.1 Spectre expérimental

Le spectre mesuré est présenté sur la Figure 3.17 a. Le seuil d'absorption du cobalt (E_{seuil} = 7717,39 eV) est déterminé à partir de la dérivée première du spectre (Figure 3.17 b).

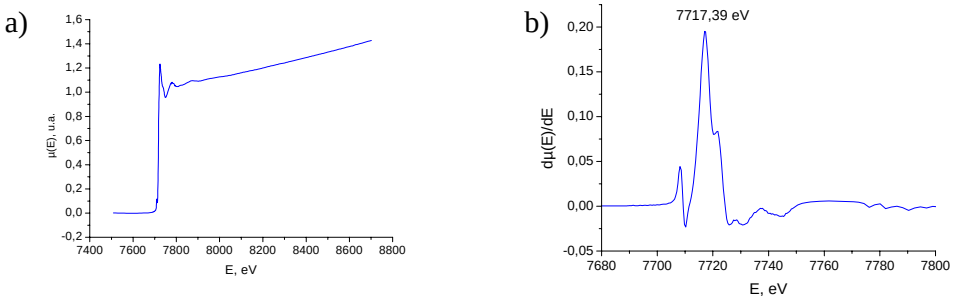


Figure 3.17 : a) Spectre d'absorption brut de cristaux Na,Co-X; b) dérivée première définissant E_{seuil}

- Bruit de fond

Nous avons trouvé un rayon de coupure R_{bkg}=0,98 Å en dessous duquel l'absorption

des rayons X est due aux transitions électroniques de l'atome central. Le bruit du fond est ensuite modélisé par une fonction « spline » comportant 11 nœuds (k=1,25-16 $Å^{-1}$).

- Normalisation

Les points définissant la fonction linéaire de pré-seuil sont choisis à $E_{pré\text{-}seuil_1}$=-200 eV et $E_{pré\text{-}seuil_2}$=-50 eV, et pour l'après-seuil nous avons pris $E_{après\text{-}seuil_1}$=100 eV et $E_{après\text{-}seuil_2}$=700 eV. Après normalisation, on obtient le spectre χ(E) (Figure 3.18).

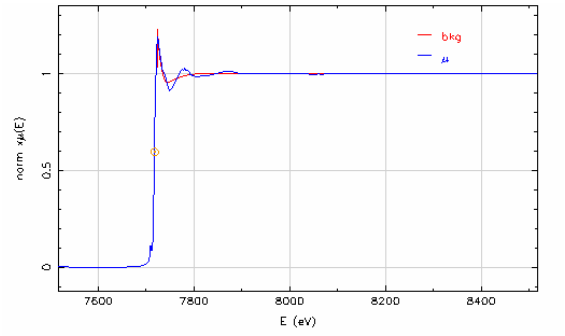


Figure 3.18 : Spectre expérimental χ(E) normalisé

Après le changement de variable E en k, on obtient le spectre χ(k) présenté sur la Figure 3.19 a. La pondération k^w et la fenêtre de résolution doivent être choisies avant la transformation de Fourier vers l'espace des R. Les Figures 3.19 a, b, c et d montrent que lorsque w augmente, l'amplitude du signal s'égalise et les oscillations à haute résolution sont accentuées ce qui permet de relativiser (minimiser) les défauts à basse résolution. Les spectres $k^2χ(k)$ et $k^3χ(k)$ suggèrent une fréquence de coupure k_{max} de l'ordre de 11-12 $Å^{-1}$ (une augmentation du signal avec k traduisant fréquemment un problème). La gamme de résolution utile du spectre est à peu près 2,5<k<11,9 $Å^{-1}$.

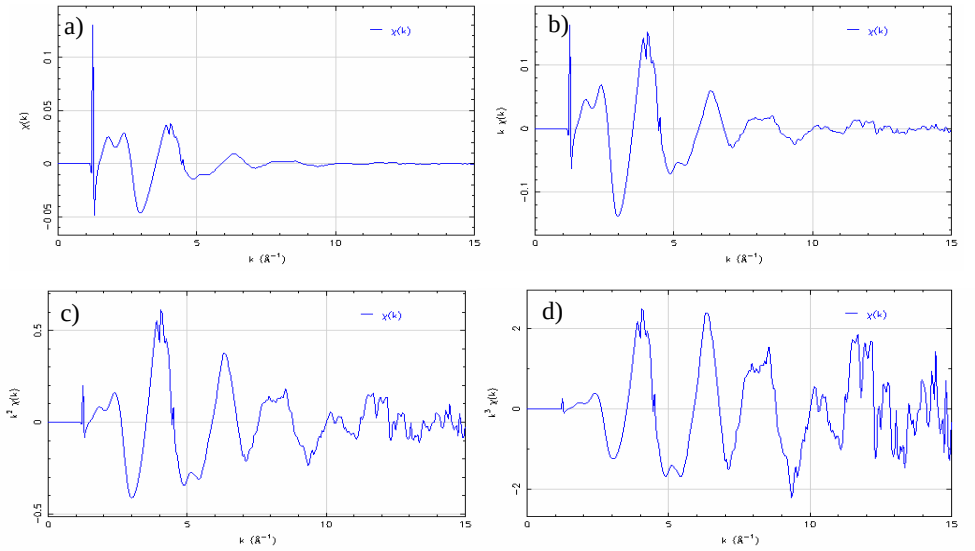


Figure 3.19 : Comparaison des spectres a) $\chi(k)$, b) $k\chi(k)$, c) $k^2\chi(k)$ d) $k^3\chi(k)$

Une estimation correcte de la gamme de résolution est importante car avec une fréquence maximale trop faible, la précision ΔR sur les distances de coordination est médiocre ($\Delta k \cdot \Delta R > \frac{\pi}{2}$) tandis, qu'inversement, une fréquence maximale déraisonnablement grande entraîne l'apparition de pics parasites qui rendent les affinements ultérieurs difficiles voire impossibles.

III.4.2.2 Spectre modèle

Le spectre EXAFS modèle $\chi_{calc}(R)$ est calculé à partir des hypothèses structurales obtenues par diffraction X sur monocristal (paramètre de maille, coordonnées atomiques). On génère ainsi des clusters autour de chaque atome de cobalt (Programme ATOM inclus dans ARTEMIS, Ravel & Newville, 2005), à partir desquels on définit une succession de sphères de coordination pour les différents cobalts (Tableau 3.13) :

Tableau 3.13 Sphères de coordination pour des cations cobalt (cristal 1, DRX).

Site Cristallog.	Numéro de Sphère Coordination	Liaison	Coordination N	Distance, R_0 (Å)
I	1	Co-O	6	2,208
	2	Co-Si		3,372
	3	Co-Al		3,384
	4	Co-O		3,663
I′	5	Co-O	3	2,241
	6	Co-O		3,072
	7	Co-Si		3,233
	8	Co-Al		3,234
II	9	Co-O	3	2,067
	10	Co-O		2,992
	11	Co-Si		3,131
	12	Co-Al		3,198
III	13	Co-O	2	2,475

L'occupation partielle de certains sites cristallographiques par des cations cobalt est prise en compte en multipliant l'amplitude de $\chi(k)$ par le facteur d'occupation. Ce facteur est calculé sur la base du nombre total de cations cobalt dans la structure, distribués sur les sites. Les résultats des calculs pour les quatre hypothèses considérées dans l'étude de diffraction sont rassemblés dans le Tableau 3.14.

Tableau 3.14 : Récapitulatif des facteurs d'occupation de sites par des cations cobalt.

Données Cristallogr. (cristal 1)			Hypothèse 1		Hypothèse 2		Hypothèse 3		Hypothèse 4	
Site	Occupation (%)	Nb	I, II		I, II, III		I, I', II		I, I', II, III	
			Nb cation	Facteur d'occupation (%)	Nb cation	Facteur d'occupation (%)	Nb cation	Facteur d'occupation (%)	Nb cation	Facteur d'occupation (%)
I	94,2	15	37	40	42	36	38	39	43	35
I′	4,5	1		-		-		3		2
II	65,7	22		60		52		58		51
III	10	5		-		12		-		12

Dans Na,Co-X déshydratée, les affinements EXAFS excluent totalement l'occupation du site III par des cations cobalt et les distributions de Co^{2+} hypothétiques 2 et 4 peuvent être écartées. Les deux seules hypothèses structurales possibles positionnent ces cations en sites I et II (hypothèse 1) ou I, I′ et II (hypothèse 3) (Tableau 3.14).

III.4.2.3 Stratégie d'affinement.

Un des problèmes posés lors des affinements d'EXAFS est le nombre important de variables pour un relativement faible nombre d'observations indépendantes, ce qui fait qu'un modèle affiné et satisfaisant du point de vue structural et statistique n'est pas pour autant unique et qu'il est donc nécessaire de prendre en considération tous les modèles possibles. Pour limiter le nombre de variables, on utilise la technique d'isolation spectrale qui consiste à faire l'affinement des paramètres R_j, N_j, σ_j^2 d'une sphère de coordination en isolant un pic d'oscillation de $\chi(R)$ correspondant. On fixe également l'occupation des sites ainsi que N_j aux valeurs trouvées par la diffraction des rayons X (Tableau 3.13 et 3.14). Le paramètre S_0^2 est fixé à 0,8 (valeur tirée d'affinements successifs avec une pondération w variable en profitant du fait que S_0^2 ne varie pas avec w). Les variables d'affinement restantes sont les paramètres structuraux ΔR_j, σ^2_j caractérisant chaque sphère de coordination et l'origine en énergie ΔE_0.

Les Figures 3.20 montrent l'amplitude (gauche) et les parties imaginaire et réelle du spectre expérimental. Les positions des pics principaux du spectre sont marquées (lignes roses). L'observation de la partie réelle indique que les ondes responsables des pics 1, 2 et 3 ont le même type d'atome diffuseur : les pics 1 et 3 sont en phase et les maxima des pics de la partie réelle coïncident avec les maxima des pics de l'amplitude. Le pic 2 est en anti-phase par rapport aux pics 1 et 3, ce qui, d'après Lee & Pendry (1975) est causé par la prédominance (« shadowing ») de la première sphère de coordination (pic 1).

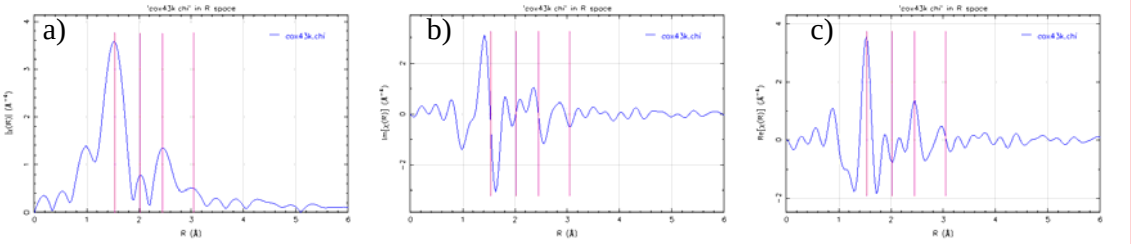


Figure 3.20 : Amplitude (a), partie imaginaire (b) et partie réelle (c) du spectre expérimental. Les positions des pis sont repérées par les traits verticaux.

La Figure 3.21 montre l'allure du spectre expérimental $\chi(R)$ utilisé pour les affinements. Les fenêtres en R* (1,63-2,28 Å, 1,63-2,57 Å, 1,63-3,05 Å et 1,63-3,62 Å) choisies pour l'isolation spectrale traduisent l'extension progressive des sphères de coordination incluses dans le modèle structural (Tableau 3.13).

* Les limites R_{max}, R_{min} de la fonction fenêtre type « Hanning », dR=0,2 Å (ANNEXE B)

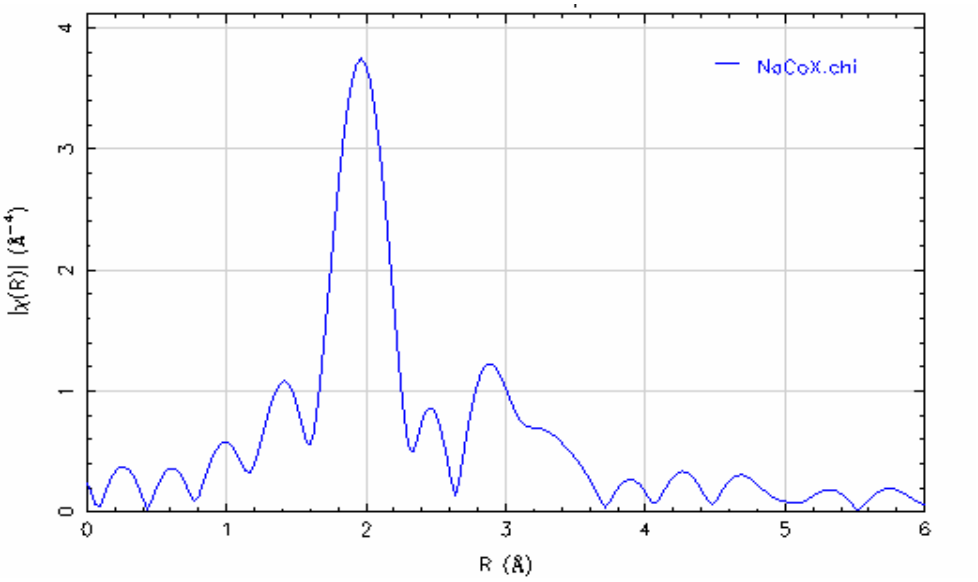


Figure 3.21 : Spectre χ(R) expérimental.

Affinement n°1 : 1,63≤R≤2,28 (Å)

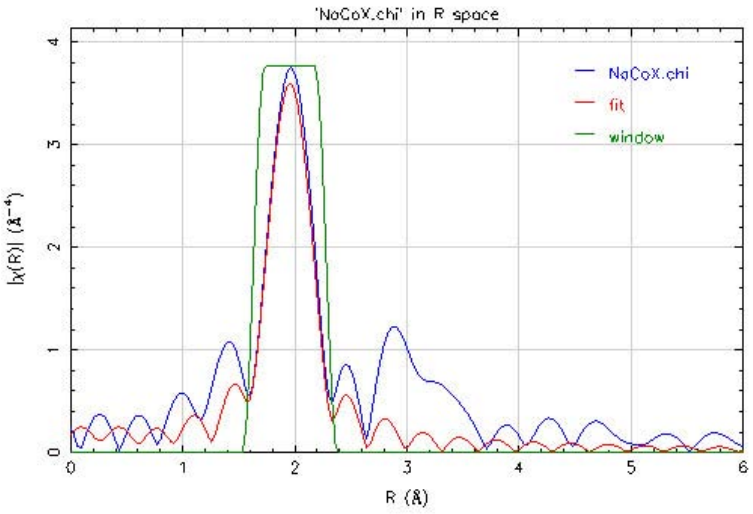


Figure 3.22 : Spectre expérimental (en bleu) et modèle (en rouge) après l'affinement n°1. La fenêtre de Transformée de Fourier est en vert.

La sphère n°9 (Tableau 3.13) correspondant à la coordination du cobalt en site II avec 3 oxygènes convient le mieux pour modéliser le premier pic (Figure 3.22). L'affinement de la distance de coordination et du facteur de Debye Waller (Tableau 3.15) indique que le cobalt

en site II est coordonné à 3 oxygènes à 1,98(2) Å.

Tableau 3.15 : Paramètres initiaux et variables affinées (en gras) de l'affinement n°1

Liaison	N° SC	Paramètres initiaux/ Variables avant l'affinement n°1						
		Occup. (%)	N	S_0^2	R_0 (Å)	ΔR (Å)	σ^2 (Å^2)	ΔE_0 (eV)
Co2-O	9	60	3	0,8	2,067	***0***	***0,008***	***3***
Valeurs finales des variables après l'affinement n°1 (N_{ind}=3,65, N_{var}=3, χ^2=94,78, χ_v^2=145,29, R=0,03)								
Liaison	N° SC	Occup. (%)	N	S_0^2	R_0 (Å)	ΔR (Å)	σ^2 (Å^2)	ΔE_0 (eV)
Co2-O	9	60	3	0,8	2,067	-0,09±0,02	0,004±0,002	-4±5

Affinement n°2 : 1,63≤R≤3,05 (Å)

Le profil des pics 2 et 3 et leur légère asymétrie (Figure 3.21) témoigne d'un recouvrement entre ces pics qui doivent donc être traités conjointement dans les analyses.

Pic 2 : 2,31≤R≤2,62 Å

Les sphères de coordination n°1 (Co×6 oxygènes en site I) et n°5 (Co×3 oxygènes en site I') peuvent contribuer au pic n°2. Etant données la faible différence entre les distances cristallographiques (Tableau 3.13) et la résolution des données EXAFS, leurs 2 contributions ne peuvent être résolues. La diffraction des rayons X montrant sans ambiguïté (Chapitre III.3.3) que le site I est occupé par des cations cobalt, l'incertitude porte donc sur la présence ou non de Co en site I'. Les deux hypothèses structurales à tester sont l'existence de cations Co^{2+} en site I seulement (sphère de coordination n°1 seulement) ou la coexistence de cations sur les deux sites (sphères n°1 et 5). Dans les deux cas, l'affinement EXAFS montre clairement qu'il est exclu que des cations cobalt soient coordonnés à six oxygènes, ce qui contredit le modèle cristallographique pour le site I où le cobalt occupe le centre du prisme hexagonal (symétrie cristallographique $\bar{3}$) avec 6 oxygènes à 2,206(3) Å. D'après l'EXAFS, les 15 cations en site I par maille sont coordonnés à 3 oxygènes seulement, ce qui traduit probablement leur déplacement hors du centre du prisme et/ou une déformation locale de ce dernier. Cette situation (absence de cobalt coordonné à 6 oxygènes et faible occupation du site I' selon DRX) complique la discrimination entre les 2 hypothèses structurales (contribution similaire des deux sphères de coordination au spectre, compensation possible du faible taux d'occupation du site I' par d'autres variables) dont aucune ne peut être privilégiée à ce stade. L'hypothèse 1 de répartition des cations uniquement sur les sites I et II (sphères de coordination n°9 et 1) sera vérifiée dans les affinements suivants.

Pic 3 :2,62≤R≤3,05 Å

Le troisième pic EXAFS (2,62≤R≤3,05 Å) peut s'interpréter comme provenant de la seconde sphère de coordination du cobalt en site II (sphère n°10, avec 3 Oxygènes) ou de la première sphère coordination du cobalt en site I avec des oxygènes à plus longues distances en raison de la distorsion du prisme hexagonal ou du déplacement du Co en site I.

Affinement 2.1 : sphère de coordination n°10

Des affinements préliminaires ayant montré que les variables ΔR, σ^2 sont similaires pour les sphères de coordination n°9 et 10, ces variables ont été contraintes. Le Tableau 3.16 résume les variables fixes et affinées, la Figure 3.23 illustre le progrès des affinements. L'affinement n'est satisfaisant que si le nombre de coordination de la sphère n°10 est réduit de 3 (cristallographie) à 2, ce qui s'accorde bien avec les ellipsoïdes de déplacement atomique allongées de O4 d'après la DRX Figure 3.24 suggérant un désordre de ces atomes compatible avec la baisse apparente de coordination trouvée en EXAFS.

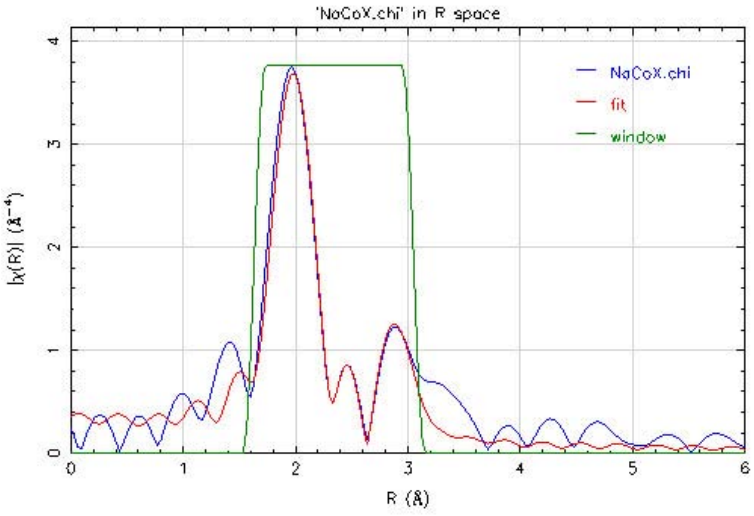


Figure 3.23 : Spectre expérimental (en bleu) et modèle (en rouge) après l'affinement 2.1

Tableau 3.16 : Paramètres fixes et variables (gras) l'affinement 2.1

Liaison	N° SC	Paramètres initiaux/ Variables avant l'affinement 2.1						
		Occup. (%)	N	S_0^2	R_0 (Å)	ΔR (Å)	σ^2 (Å^2)	ΔE_0 (eV)
Co2-O	9	60	3	0,8	2,067	***-0,09±0,02***	***0,004±0,002***	***3***
Co2-O	10	60	2		2,992			
Co1-O	1	40	3		2,208	***0***	***0,008***	
Valeurs finales des variables après l'affinement 2.1 (N_{ind}=8,22, N_{var}=5, χ^2=457,65, χ_v^2=142,2, R=0,08)								
Liaison	N° SC	Occup. (%)	N	S_0^2	R_0 (Å)	ΔR (Å)	σ^2 (Å^2)	ΔE_0 (eV)
Co2-O	9	60	3	0,8	2,067	-0,08±0,02	0,004±0,002	4±3
Co2-O	10	60	2		2,992			
Co1-O	1	40	3		2,208	-0,02±0,1	0,02±0,01	

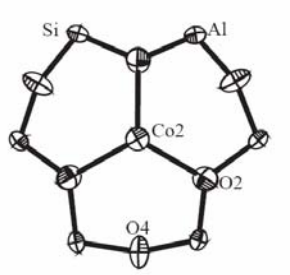


Figure 3.24 : Figure ORTEP montrant la sphère de coordination de Co(II) dans un plan perpendiculaire à l'axe $\bar{3}$ et l'allongement des ellipsoïdes de O4.

Affinement 2.2 : Distorsion de la sphère N°1

La Figure 3.25 montre une image ORTEP du prisme hexagonal obtenu lors des études DRX (Chapitre III.3) où les cations cobalt se situent au centre du prisme et sont coordonnés à six oxygènes équidistants (sphère n°1), en contradiction avec les affinements EXAFS précédents. Si on fait l'hypothèse de déplacement des cations hors du centre du prisme et/ou de la déformation du prisme, on doit introduire une nouvelle sphère de coordination où les cations cobalt du prisme sont désormais coordonnés avec une distance longue à trois oxygènes (Co-O_{long}).

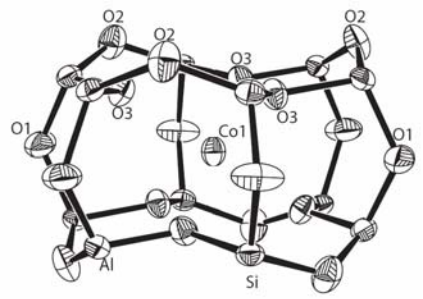


Figure 3.25 : Vue ORTEP du prisme hexagonal avec les cations en site I (Co1, coordination "idéale" à 6 oxygènes équidistants).

Les affinements préliminaires confirment que la variable σ^2 est similaire pour les sphères de coordination n°9 et $(Co1\text{-}O)_{long}$ (Tableau 3.17) correspondant respectivement aux cations en site II coordonnés à trois oxygènes (Affinement 1) et aux cations en site I coordonnés à trois oxygènes avec « longue distance ». D'un point de vue statistique, les affinements 2.1 et 2.2 sont quasiment identiques (Tableaux 3.16 et 3.17, Figures 3.23 et 3.26) et il est difficile de privilégier sur cette base seule l'une des deux hypothèses. Au final, l'affinement 2.1 sera utilisé pour la suite.

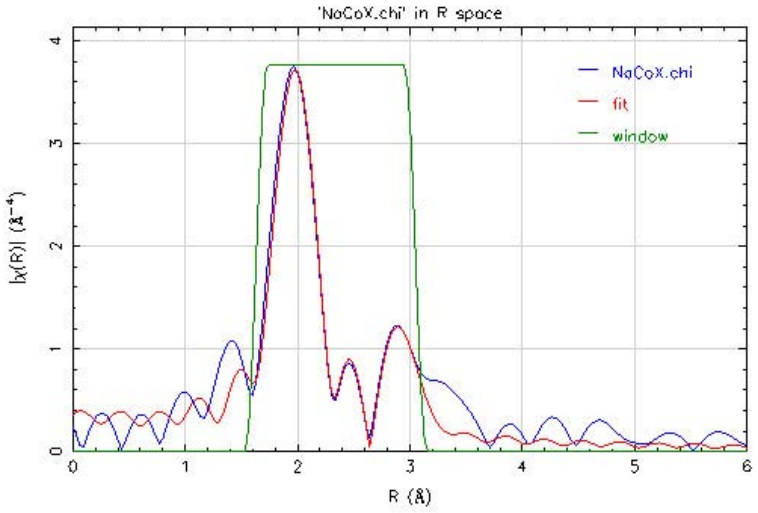


Figure 3.26 : Spectre expérimental (en bleu) et modèle (en rouge) après l'affinement 2.2

Tableau 3.17 : paramètres fixes et variables (gras) de l'affinement 2.2

Liaison	N°SC	Paramètres initiaux/ Variables avant l'affinement 2.2						
		Occ. (%)	N	S_0^2	R_0 (Å)	ΔR (Å)	σ^2 (Å^2)	ΔE_0 (eV)
Co2-O	9	60	3	0,8	2,067	***-0,09±0,02***	***0,004±0,002***	***3***
Co1-O	1 (long)	40	3		2,992	***0***		
Co1-O	1	40	3		2,208	***0***	***0,008***	
Valeurs finales des variables après l'affinement 2.2 (N_{ind}=8,22, N_{var}=6, χ^2=425,6, χ_ν^2=191,93, R=0,079)								
Liaison	N°SC	Occ. (%)	N	S_0^2	R_0 (Å)	ΔR (Å)	σ^2 (Å^2)	ΔE_0 (eV)
Co2-O	9	60	3	0,8	2,067	-0,08±0,03	0,004±0,002	4±4
Co1-O	1 (long)	40	3		2,992	-0,14±0,04		
Co1-O	1	40	3		2,208	-0,03±0,11	0,02±0,01	

Affinement n°3 : 1,63≤R≤3,62 (Å)

Les oscillations entre 3,05 et 3,62Å peuvent, *a priori*, venir des contributions des sphères de coordination Co-Si et Co-Al (sphères n°2, 3, 7, 8, 11 et 12). Cette contribution a été testée dans un premier temps, puis abandonnée car l'affinement n'était pas concluant. En revanche, la prise en compte de la sphère de coordination n°4 (Co(I)-O) avec un nombre de coordination N=3 (au lieu de 6) a donné un résultat satisfaisant qui a été retenu (Tableau 3.18). L'accord entre les spectres expérimental et modèle (Figure 3.27) pour ce dernier pic n'est pas parfait ce qui peut s'expliquer par un mélange de différentes ondes diffusées (provenant d'autres sphères de coordination) et des diffusions multiples. Cependant, la contribution des diffusions sur la sphère de coordination n°4 est clairement dominante.

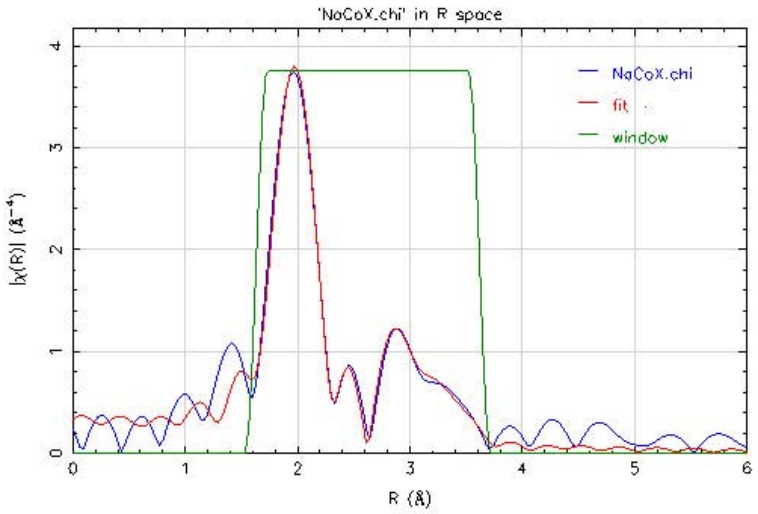


Figure 3.27 : Spectre expérimental (en bleu) et modèle (en rouge) après l'affinement 3

Tableau 3.18 : Paramètres fixes et variables (gras) de l'affinement 3

Liaison	N° SC	Paramètres initiaux/ Variables avant l'affinement 3						
		Occup. (%)	N	S_0^2	R_0 (Å)	ΔR (Å)	σ^2 (Å^2)	ΔE_0 (eV)
Co2-O	9	60	3	0,8	2,067	***-0,08±0,02***	***0,004±0,002***	***4±3***
Co2-O	10	60	2		2,992			
Co1-O	4	40	3		3,663	***0***		
Co1-O	1	40	3		2,208	***-0,02±0,1***	***0,02±0,01***	
Valeurs finales des variables après l'affinement 3 (N_{ind}=11,69, N_{var}=6, χ^2=78,92, χ_v^2=13,88, R=0,012)								
Liaison	N° SC	Occup. (%)	N	S_0^2	R_0 (Å)	ΔR (Å)	σ^2 (Å^2)	ΔE_0 (eV)
Co2-O	9	60	3	0,8	2,067	-0,079±0,007	0,0043±0,0004	2,5±0,6
Co2-O	10	60	2		2,992			
Co1-O	4	40	3		3,663	-0,27±0,01		
Co1-O	1	40	3		2,208	-0,04±0,03	0,018±0,004	

<u>Bilan :</u>

Les parties imaginaire et réelle de la transformée de Fourier du spectre EXAFS (Figures 3.28 a et 3.28 b) permettent de juger si un ou plusieurs types d'atomes contribuent à la sphère de coordination. Les informations sur le type atomique des diffuseurs proviennent du fait que les déphasages induits par différents atomes se combinent linéairement dans les parties réelle et imaginaire, contrairement à ce qui se passe dans le module |χ(E)| (Figure 3.27).

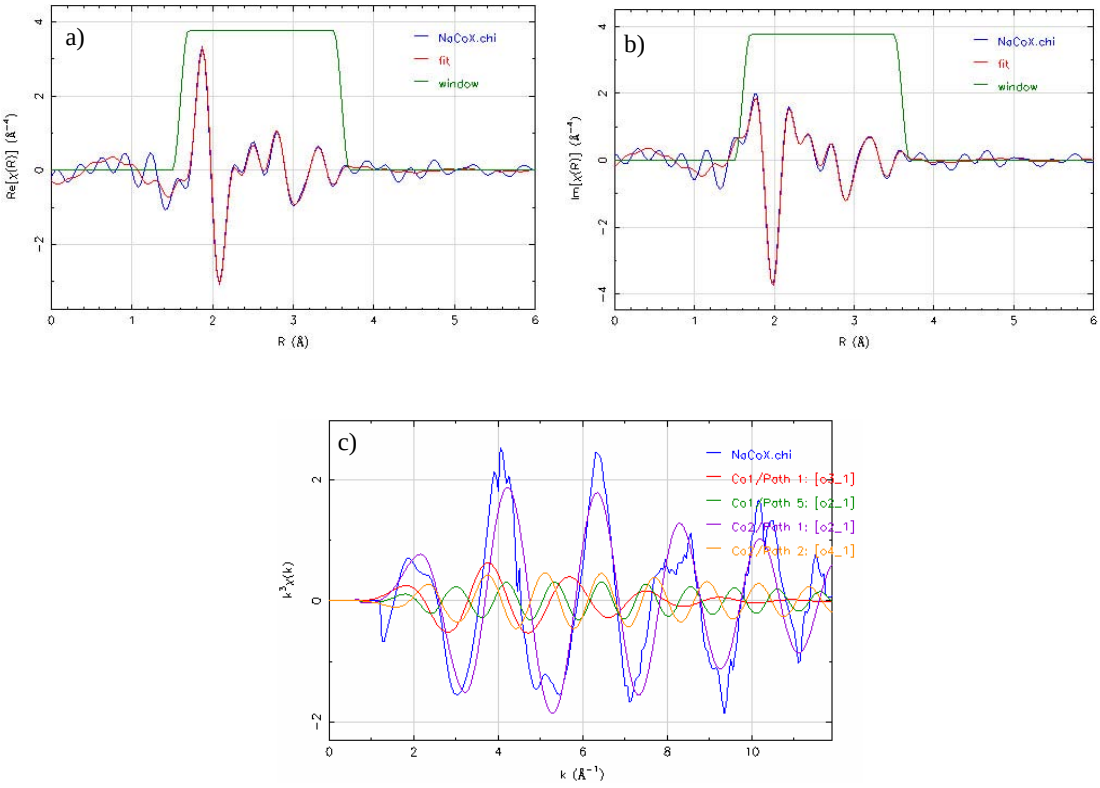


Figure 3.28 : Spectres χ(k) expérimental (en bleu) et modélisé (en rouge): (a) partie réelle, (b) partie imaginaire, (c) décomposition suivant les différentes contributions.

Les Figures 3.28 a, b montrent que tous les pics significatifs (dans la fenêtre de résolution) sont bien modélisés, l'affinement est donc complet et les valeurs des paramètres structuraux et leurs incertitudes sont satisfaisants. La Figure 3.28 c illustre la décomposition du spectre χ(k) expérimental en contributions provenant des 4 chemins de diffusion considérés.

L'objectif de l'affinement EXAFS de Na,Co-X était d'apporter des informations structurales complémentaires à celles obtenues par DRX en ce qui concerne particulièrement les sites cationiques. Le Tableau 3.19 compare les paramètres structuraux de Na,Co-X déshydratée obtenus par ces deux techniques (voir la discussion du Chapitre III.4.5)

Tableau 3.19 : comparaison des paramètres structuraux obtenus par EXAFS et DRX

Etape d'affinement EXAFS	1	2			3
		2	2.1	2.2	
Interaction	Co2-O2	Co1-O3	Co2-O4	$Co1\text{-}O3_{long}$	Co1-O2
EXAFS					
Coordination	3	3	2	3	3
R (Å)	1,988±0,007	2,17±0,03	2,913±0,007	2,920±0,007	3,39±0,01
σ^2 (Å^2)	0,0043±0,0004	0,018±0,004	0,0043±0,0004	0,0043±0,0004	0,0043±0,0004
DRX					
Coordination	3	6	3	-	6
R (Å)	2,067(3)	2,206(3)	2,991(4)	-	3,663(2)

III.4.3 Spectre EXAFS de poudre Na,Co-LSX déshydratée.

Contrairement à l'étude précédente sur des cristaux de Na,Co-X déshydratés pour lesquels on disposait d'une structure DRX de bonne qualité permettant de fixer les paramètres d'occupation et de nombre de coordination, nous n'avons pas réussi à obtenir une structure de bonne qualité par diffraction sur poudre pour Na,Co-LSX. L'augmentation du nombre de variables induit donc des corrélations importantes entre nombre de coordination, occupation et distances, ce qui nuit à leur estimation précise. Comme la comparaison visuelle des spectres EXAFS des cristaux de Na,Co-X (déshydratés) et de la poudre Na,Co-LSX déshydratée (Figure 3.29) montrait leur grande similarité, nous avons donc pris comme modèle de départ des affinement EXAFS la structure de Na,Co-X obtenue par diffraction sur monocristal.

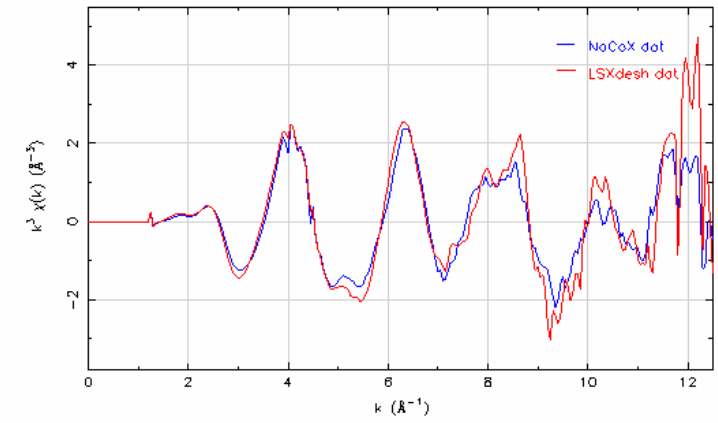


Figure 3.29 : Spectres $k^3\chi(k)$ de Na,Co-X (en rouge) et de la poudre LSX déshydratée (en bleu).

La Figure 3.30 montre la comparaison des parties imaginaires des transformés de Fourier des spectres des cristaux de Na,Co-X et de la poudre de Na,Co-LSX déshydratés. Les pics se trouvent à la même position dans les deux spectres jusqu'à ~3,6 Å, distance après laquelle on note un désaccord.

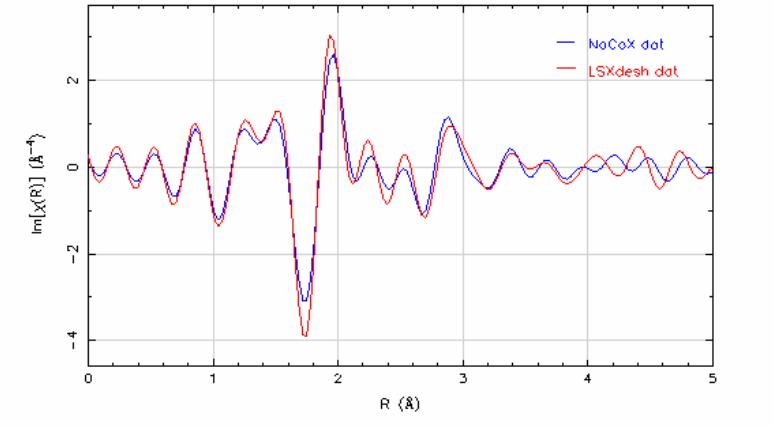


Figure 3.30 : Comparaison des parties imaginaires des transformés de Fourier des spectres Na,Co-X et Na,Co-LSX déshydratés.

Résultats d'affinements

L'affinement a été réalisé en suivant la même procédure que pour les cristaux de Na,Co-X déshydratée : le bruit du fond est modélisé par une fonction « spline » composée de 11 nœuds (R_{bkg}=0,98 Å), la gamme de résolution s'étend de 2,5≤k≤11,5 $Å^{-1}$ (Figure 3.31) et S_0^2 est fixé à 0,8 comme pour Na,Co-X (même état d'oxydation).

Les résultats sont résumés dans le Tableau 3.20 et illustrés par les Figures 3.31 et 3.32.

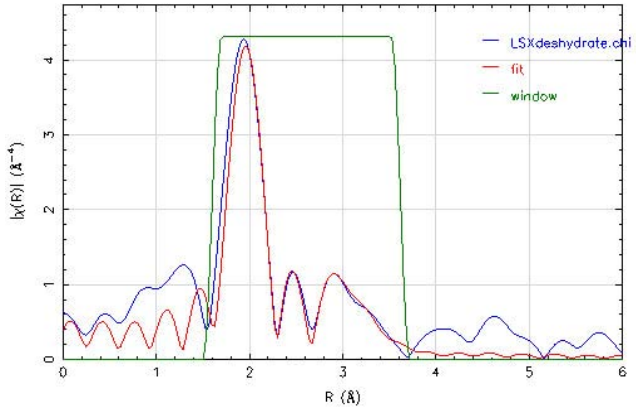


Figure 3.31 : Spectre expérimental (en bleu) et modèle (en rouge) de Na,Co-LSX déshydratée

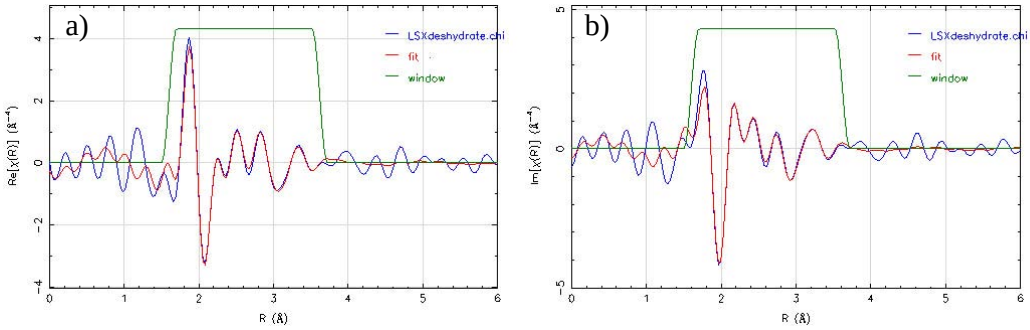


Figure 3.32 : Partie réelle (a) et imaginaire (b) des spectres de Na,Co-LSXdesh expérimental (en bleu) et modélisé (en rouge)

La Figure 3.31 montre qu'un facteur d'occupation de 0,6 permet une modélisation correcte du premier pic (1,63≤R≤2,25 Å) attribué à la sphère de coordination Co-O avec N=3. Le pic autour de 2,25≤R≤2,59 Å est également modélisé par une interaction Co-O de même manière que pour Na,Co-X. En revanche, les deux derniers pics (2,59≤R≤3,1 Å et 3,1≤R≤3,63 Å) nécessitent de réduire le nombre de coordination pour garder la même occupation de site que pour Na,Co-X (Tableau 3.20). Comme pour Na,Co-X, tous les essais pour introduire les contributions des sphères de coordination Co-Si/Al n'ont pas donné d'affinements satisfaisants.

Tableau 3.20 : Récapitulatif des affinements EXAFS du spectre Na,Co-LSX déshydraté

(N_{ind}=11,36, N_{var}=6, χ^2=61,54, χ_v^2=11,48, R=0,023 en fin d'affinement)

Etape d'affinement	1	2			3
		2	2.1	2.2	
Interaction	Co2-O2	Co1-O3	Co2-O4	$Co1\text{-}O3_{long}$	Co1-O2
S_0^2	0,8				
ΔE_0 (eV)	3,3±0,8				
Occupation (%)	60	40	60	40	40
N	3	3	1,8	2,5	2
σ^2 ($Å^2$)	0,0021±0,0005	0,009±0,001	0,0021±0,0005	0,0021±0,0005	0,002±0,001
R (Å)	1,99±0,02	2,20±0,01	2,96±0,01	2,96±0,01	3,43±0,02

Les paramètres structuraux et les statistiques des affinements de Na,Co-LSX déshydraté montrent que l'affinement est clairement moins bon que celui de Na,Co-X, probablement en raison d'un modèle inadapté ou d'un désordre plus marqué. Les autres modèles testés (autres sphères de coordination, paires (occupation-nombre de coordination),

...) ont donné des résultats moins bons, voire une divergence de l'affinement.

III.4.4 Spectre EXAFS de poudre Na,Co-LSX réhydratée.

La Figure 3.33 montre que les spectres expérimentaux des poudres Na,Co-LSX réhydratée (en rouge) et déshydratée (en bleu) sont très différents et qu'on ne peut, dans ce cas, utiliser le modèle structural de Na,Co-X déshydratée comme point de départ.

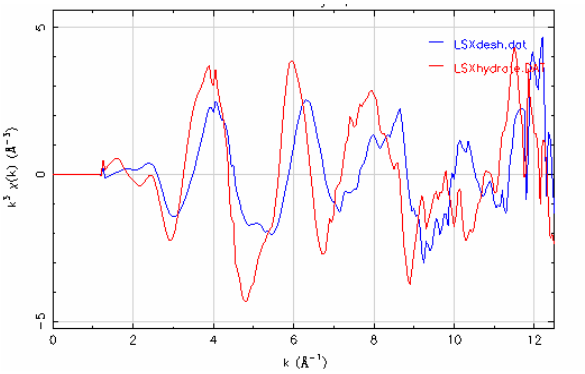


Figure 3.33 : Spectres χ(k) expérimentaux de Na,Co-LSX déshydratée (bleu) et réhydratée (rouge)

Dans le Chapitre III.3 nous avons montré que le désordre affectant la distribution des cations et des molécules d'eau dans une zéolithe X hydratée limitait drastiquement la précision de la structure. Pour les analyses EXAFS, la structure de départ est formée de la charpente du cristal réhydraté (n°5) obtenue par DRX sur monocristal (Chapitre III.3), combinée avec la distribution cationique obtenue par calcul Monte-Carlo (Chapitre III.5) (Tableau 3.21). Etant donné le nombre élevé de variables à prendre en compte (occupations de site, distance et nombre de coordinations), les paramètres d'occupation de site et le nombre de coordination ont dû être fixés.

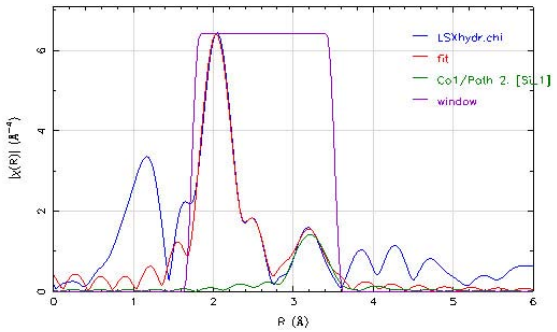


Figure 3.34 : Spectres de poudre Na,Co-LSX réhydratée expérimental (bleu) et modélisé (rouge), contribution de la sphère de coordination Co-Si/Al (vert).

Tableau 3.21 : Distribution des cations Co^{2+} sur les sites cristallographiques dans une structure réhydratée (structure obtenue par combinaison DRX -calculs MC)

DRX				EXAFS
Site	Occ. (%/$N_{cations}$)	Coordination	Distance (Å)	Occ.* (%)
I	-			
I'	17/5,4	3×O3	2,52(1)	16
		3×H_2O	2,51(1)	
		3×Si	3,46(2)	
		3×Al	3,45(2)	
II	18/5,8	3×O2	2,18(1)	17
		1× H_2O	2,04(6)	
		1× H_2O	2,13(1)	
		3×Si	3,13(2)	
		3×Al	3,17(3)	
III'	23,8/22,8	1×O1	2,12(1) et 2,18(2)	67
		1×O4	2,22(1) et 2,28(2)	
		1× H_2O	2,24(7) et 2,39(7)	
		3×Si	2,73(2) et 3,49(2)	
		3×Al	3,56(3) et 2,77(2)	

Le premier pic (1,73≤R≤2,38 Å) centré autour de la distance R ~2,08 Å est assigné aux cations Co^{2+} des sites II et III′. La distance moyenne de coordination <d> est estimée à partir de la DRX (Tableau 3.21) :

* L'occupation en EXAFS est calculée comme un pourcentage des cations occupant un site relatif au nombre total des cations cobalt dans la structure.

Cobalt en site II : $\langle d(II)\rangle=\frac{3\times2,18+2,04+2,13}{5}=2,14$ Å

Cobalt dans la supercage sur 2 types de site III′ :

$\langle d(III')\rangle=\frac{2,12+2,22+2,22+2,24}{4}=2,20$ Å et $\langle d(III')\rangle=\frac{2,18+2,28+2,39}{3}=2,28$ Å

d'où la distance moyenne $\langle d\rangle=\frac{1}{3}(\langle d(II)\rangle+\langle d(III')\rangle+\langle d(III')\rangle)=\frac{2,14+2,20+2,28}{3}=2,21$ Å

L'amplitude de ce pic est sensiblement plus élevée dans le spectre réhydraté (Figure 3.34) que dans celui déshydraté (Figure 3.31), ce qui traduit l'augmentation du nombre de coordination ou du nombre de cations impliqués. Il peut être modélisé indifféremment avec des paramètres (occupation, coordination) de (65%, 6) ou (84%, 4,5) ou (94%, 4). Le jeu de paramètres (84%, 4,5) semble préférable puisque l'occupation correspond à la somme des occupations des sites II et III′ (Tableau 3.20), qui indique également une coordination 5 des cations en site II et une coordination 3 ou 4 (5 ou 6 selon les calculs Monte-Carlo) des cations en site III′.

Le deuxième pic (1,73≤R≤2,8 Å) est nettement moins bien résolu dans le spectre Na,Co-LSX réhydraté (Figure 3.34) que dans le spectre déshydraté (Figure 3.31), probablement en raison d'un recouvrement entre pics issus de sphères de coordination avec des distances proches mais légèrement différentes. Ce pic est affiné de façon satisfaisante pour des couples (occupation, coordination) de (20%, 6), (30, /5), (40, 4) ou (50, 3).

La position (2,69≤R≤3,52 Å) et la forme du troisième pic de l'échantillon hydraté (Figure 3.34) sont très différentes de celui de Na,Co-LSX déshydratée (Figure 3.31). Un modèle satisfaisant est une sphère de coordination Co-Si ou Co-Al avec des couples de paramètres (occupation, coordination) de (50%, 3), (60%, 2,5). La moyenne entre les distances Co (I′, II, III′)-Si/Al (Tableau 3.20) ; qui est de ~3,25 Å, conforte l'idée d'une contribution de cobalts des différents sites. La sphère de coordination Co-Si/Al modélise assez bien ce troisième pic (contribution en vert sur la Figure 3.34) et le désaccord entre spectres expérimental et modélisé à R~2,7-3 Å peut s'expliquer par du bruit du fond (voir le premier pic centré en ~1,2 Å).

Les pics suivants (*a priori* exploitables jusqu'à R≈4,5-5 Å) sont en fait très difficiles à modéliser (interférences de contributions des diffusions sur des sphères de coordination différentes pour lesquelles on ne dispose pas d'information de qualité par DRX). Les diffusions multiples, possibles à cette distance, compliquent également l'analyse. Les

statistiques ne sont donc pas satisfaisantes (Tableau 3.22) comme on pouvait l'attendre.

Tableau 3.22 : Récapitulatif des affinements EXAFS de Na,Co-LSX réhydratée (N_{ind}=10,41, N_{var}=5, χ^2=122, χ_v^2=22,6, R=0,074)

Etape d'affinement	1	2	3
Interaction	Co-O	Co-O	Co-Si/Al
Occupation (%)	82	60	50
S_0^2	0,8		
E_0	-4±2		
N	4,5	2	3
σ^2 (Å^2)	0,005±0,001		
R (Å)	2,05±0,01	2,60±0,03	3,29±0,02

Etant donnés la qualité d'affinement et le nombre élevé de variables, il est difficile de tirer des conclusions sur les paramètres structuraux. Néanmoins, dans le spectre de Na,Co-LSX réhydratée, la contribution de la sphère de coordination Co-Si/Al est incontestable (pic bien résolu et relativement bien modélisé), contrairement à ce qui est observé pour les échantillons déshydratés. Cette observation est en totale opposition avec les travaux de De Bont et *al.* (1998) qui ne détectent pas de telles contributions Co-Si dans des zéolithes Co,Na-Y hydratées mais les retrouvent dans le spectre de Na,Co-Y déshydratée (avec un très faible nombre de coordination ~0,5-0,7, néanmoins). En revanche, Dooryhee et *al.* (1991) observent à la fois la contribution Ni-Si/Al dans des échantillons de Na,Ni-Y hydratés et déshydratés.

III.4.5 Bilan des analyses EXAFS

Globalement, on constate un très bon accord entre les structures obtenues par DRX et EXAFS. Les structures déshydratées Na,Co-X et Na,Co-LSX aboutissent aux mêmes conclusions:

1) le site III est occupé par des cations sodium.

2) la nature du cation occupant le site I' ne peut pas être déduite directement en analysant les oscillations attribuables à la sphère de coordination Co(I')-O3 car l'occupation de ce site est très faible d'après la DRX, et la différence entre les distances Co(I')-O3 (2,206(3)Å) et Co(I)-O3 (2,24(2)Å) est inférieure à la résolution du spectre EXAFS. L'analyse EXAFS ne permet pas de conclure quant à la nature du cation en site I', une étude par DAFS (« Diffracted Anomalous Fine Structure », Palancher et *al.*, 2005) serait plus adaptée ici.

3) il n'y a pas de cations Co^{2+} coordonnés à six oxygènes mais seulement à trois, ce qui implique un déplacement des Co^{2+} hors du centre $\bar{3}$ du prisme hexagonal ou une déformation du prisme. Cette observation est confirmée par d'autres études expérimentales et théoriques : Verberckmoes et *al.* (1997), par exemple, étudiant des Na,Co-X et Y par Spectroscopie de Reflectance Diffuse concluent que les Co^{2+} dans le prisme hexagonal se trouvent en coordination pseudo-octaédrique. Dooryhee et *al.* (1991) observent ce type de désaccord sur la zéolithe Na,Ni-Y déshydratée en EXAFS et DRX sur poudre. Ils concluent que les cations Ni se trouvent en moyenne au centre du prisme hexagonal en coordination octaédrique (DRX) alors que les analyses EXAFS indiquent localement une coordination quatre : l'abaissement du nombre de coordination est expliqué par la distorsion du prisme hexagonal. En se basant sur la faible valeur du facteur d'agitation thermique (étude DRX) des cations Ni^{2+} dans le prisme, ils suggèrent que le déplacement des cations par rapport au centre du prisme est moins favorable que la distorsion. Ce raisonnement peut également s'appliquer dans le cas de Na,Co-X où le facteur de déplacement atomique des cations Co^{2+} en site I est modéré (U=0,0276(5) $Å^2$). L'étude par RMN ^{23}Na de Na-Y par Engelhardt (1997) montre que dans la zéolithe déshydratée, les cations du prisme font l'objet d'interactions quadripolaires et sont déplacés par rapport au centre, allant du site I vers des sites Ia et Ib. Les simulations Monte-Carlo de Heidler et *al.* (1996), visant à localiser les sites occupés par des cations Na^+ et Cs^+ dans la structure FAUjasite, montrent également ce déplacement des cations du prisme hexagonal. Les auteurs concluent ainsi que ces cations sont coordonnés à trois oxygènes O3 et

non pas à six. Il est à noter que la majorité des simulations trouvées dans la littérature concernent des cations monovalents. Des calculs similaires pour des cations divalents (en particulier Co^{2+}) afin de définir la coordination la plus favorable des cations M^{2+} dans la structure Na,M-X seraient particulièrement intéressants.

Verberckmoes et *al.* (1998) proposent sous réserve une coordination trigonale ou pseudo-tétraédrique et non pas octaédrique des cations Co^{2+} dans le prisme hexagonal des zéolithes X, Y. Notre étude expérimentale soutient cette dernière supposition.

Dans le cas de Na,Co-Xbpy, nous n'avons pas observé de différence notable du spectre, comparé à celui de Na,Co-X déshydraté. Les études DRX (Chapitre III.3) et EXAFS (Chapitre III.4) excluent la présence de cobalt dans la supercage où doit se trouver le complexe, en contradiction avec Quayle et *al.* (1982) qui ont observé un déplacement des cations des sites I', II (Na,Fe-Y) vers la supercage lors de l'adsorption des bipyridines. La formation des complexes octaédrique $Co^{2+}(bpy)_3$ s'expliquerait par le départ d'une partie des cobalts du site II vers la supercage où se trouverait déjà le ligand. Dans ce dernier cas, l'interprétation de spectre n'est pas évidente car l'EXAFS ne permet obtenir qu'une moyenne sur les coordinations observées. Etant donné la faible différence entre les distances Co-$O_{charpente}$ (~2,07 Å) et Co-N_{bpy} (~2,14 Å, Wilson, 1992), il n'est pas possible de résoudre leurs contributions d'autant plus que le cobalt complexé par les bypiridines peut se trouver en coordination autre qu'octaédrique (ex.: prisme trigonal distordu selon Tiwary & Vasudevan, 1998).

La comparaison de spectres Na,Co-LSX déshydraté et hydraté permet constater que la coordination du cobalt dans les cristaux hydratés est beaucoup plus homogène que dans les cristaux déshydratés. Ce constat est prévisible, et est en accord avec les études DRX (Chapitre III.3) et calculs (Chapitre III.4). En revanche, la contribution de la sphère de coordination Co-Al/Si observée pour les échantillons hydratés n'a aucun rôle dans le cristal déshydraté. Ce résultat est étonnant car on s'attend plutôt que dans le cristal déshydraté où les interactions entre les cobalts et les atomes de la charpente sont plus fortes, le désordre affectant les distances d'interaction soit moindre.

III.5 Simulations Monte-Carlo de la distribution cationique.

III.5.1 Objectifs, originalité des calculs.

L'objectif du calcul est, d'une part, de préciser ou valider la distribution cationique lorsque l'expérience de DRX ne permet pas de le faire à cause d'un fort désordre structural (zéolithes hydratées) et, d'autre part, d'interpréter la distribution cationique obtenue dans les différentes structures. On espère expliquer ainsi les occupations préférentielles des sites cationiques (en se basant sur les énergies d'interaction entre les espèces), et la mobilité des cations induite par l'adsorption/désorption de l'eau. A plus longue échéance, on peut espérer prévoir l'adsorption des molécules plus complexes que l'eau dans les zéolithes pour peu que les potentiels d'interaction valides soient disponibles. Dans cet objectif, nous avons dans un premier temps validé les paramètres de la simulation en s'attachant à reproduire la distribution cationique dans Na,Co-X déshydratée déterminée par DRX. Ce premier calcul a ensuite servi de base à la modélisation du système Na,Co-X hydraté pour lequel une distribution cationique partielle seulement a pu être obtenue par DRX.

L'ensemble de ces calculs ainsi que le développement des potentiels et de la méthode ont été réalisés par l'équipe d'Alain Fuchs (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris) et d'Anne Boutin (Laboratoire Chimie Physique, Université Paris Sud-11) qui s'intéressent depuis plusieurs années déjà à la distribution des espèces extracharpentes (cations, molécules d'eau, autres molécules) dans les FAUjasites. Les simulations Monte-Carlo décrites dans le chapitre ont été réalisées avec le programme « Gibbs » développé au LCP. Les potentiels d'interactions ont été développés par A. Di Lella (2007) et M. Jeffroy (thèse en cours). Dans les calculs décrits dans la partie suivante, notre contribution a porté sur la description précise des squelettes des zéolithes hydratées et déshydratées assumés rigides lors des simulations MC, et à l'analyse des résultats des simulations (« affinements itératifs DRX-MC-DRX » appliqués dans le Chapitre III.3).

Cette étude est originale sur deux points : elle présente une structure de zéolithe X bicationique qui possède des cations divalents (cas rarement abordé tant du point de vue de la modélisation qu'expérimentalement) et elle met en évidence le rôle de l'hydratation et de la flexibilité du squelette sur la redistribution des cations dans la zéolithe.

III.5.2 Champs de forces : interactions entre les espèces.

Dans les calculs les interactions entre particules *i* et *j* sont traitées par des potentiels classiques à deux corps incluant des termes coulombien, de polarisation, de dispersion et de répulsion :

$$V_{ij} = V_{ij}^{élec} + V_{ij}^{pol} + V_{ij}^{disp} + V_{ij}^{rep}$$

L'énergie totale du système est évaluée par sommation de ces interactions (V_{ij}) entre les particules *i, j* en positions R_i et R_j et leurs images périodiques :

$$U = \frac{1}{2}\sum_{n}\sum_{\substack{i,j \\ i\neq j}}^{N} V_{ij}(\vec{R}_i - \vec{R}_j + \vec{n})$$

Le terme *n* permet d'introduire des interactions entre les particules et leurs images périodiques ($\vec{n} = (n_x L_x, n_y L_y, n_z L_z)$, avec n_x, n_y, n_z entiers et L_x, L_y, L_z les limites de la boîte de simulation ici égaux au paramètre de maille *a*). Les interactions électrostatiques sont calculées par sommation d'Ewald à partir des charges partielles proposées par Mortier (Uytterhoeven et *al.*, 1992) pour des zéolithes de rapport Si/Al=1 (Tableau 3.24).

Selon les espèces en interaction, les potentiels prennent les formes suivantes:

Cation-Charpente : Potentiel intégrant le potentiel coulombien à longue portée pour les paires Cation-Oxygène/Atome T (T=Si, Al) de la charpente et le potentiel Buckingham décrivant les interactions Cation-Oxygène de la charpente à courte portée ($V=V^{élec}+V^{buck}$).

Cation-Cation (Na^+, Co^{2+}) : interactions purement électrostatiques ($V=V^{élec}$).

Cation-Eau : cette interaction est décrite par un potentiel du type Lennard Jones et un potentiel électrostatique. Les coefficients du potentiel de Lennard Jones sont obtenus en utilisant les règles de croisement de Lorentz-Berthelot (ANNEXE C) des paramètres Lennard Jones développés pour des interactions Cation-Cation, Ow-Ow, $O_{zéolithe}$-$O_{zéolithe}$ (Pascual et *al.*, 2003).

Eau-Eau, Eau-Charpente : modèle TIP4P (Jorgensen et *al.*, 1983, ANNEXE C).

Les constantes des potentiels de type Buckingham et Lennard Jones utilisés sont données dans le Tableau 3.23, les charges des ions dans le Tableau 3.24.

Tableau 3.23 : Paramètres des potentiels

Buckingham $V_{ij}^{Buckingham} = \alpha_{ij} \exp(-\beta_{ij} r_{ij}) - \frac{\gamma}{r_{ij}^6}$			
	α (K)	β (Å^{-1})	γ (K Å^6)
Co-$O_{zéolithe}$	6,11×10^7	4,6	4,06×10^5
Na-$O_{zéolithe}$	6,11×10^7	4,05	7,652×10^5
Lennard Jones $V_{ij} = -4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^6 - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12}\right]$			
		ε (K)	σ (Å)
Co-Co ou Na-Na (Dang, 1995)		50,27	2,584
Ow-Ow (Jorgensen et *al.*, 1983)		78,03	3,1536
$O_{zéolithe}$-$O_{zéolithe}$		93,53	3,00

Tableau 3.24: Charges

Cation	
Co	+2
Na	+1
Zéolithe (Uytterhoeven et *al.*, 1992)	
O	-0,85
T (T=Si ou Al)	1,2
Eau (Jorgensen et *al.*, 1983)	
O	-1,04
H	0,52

III.5.3 Hypothèses de départ des simulations

Les simulations sont réalisées avec les charpentes rigides déterminées expérimentalement. Afin d'estimer l'importance de la flexibilité de cette dernière sur la distribution des espèces extracharpente, les simulations des structures hydratées sont réalisées à la fois avec la charpente du cristal 4 (hydraté) et 1 (déshydraté).

Dans les charpentes, le rapport Si/Al est supposé égal à 1 et les atomes T (T=Si, Al) ne sont pas différenciés. Pour respecter l'électroneutralité, le nombre de cations compensateurs de charge dans les structures simulées (40 Co^{2+} et 16 Na^{+}) excède légèrement le nombre de cations localisés expérimentalement (Si/Al≈1,08 ; 38 Co^{2+} et 16 Na^{+}). En raison des approximations faites, en particulier sur la forme des potentiels d'interaction, et de la nature essentiellement statistique des résultats, les simulations ne donnent que les grandes tendances des distributions des atomes extracharpente sur les différents sites.

Pour plus de simplicité, la nomenclature des sites (Figure 3.1) utilisée en DRX a été reprise pour les études de simulation Monte-Carlo. La symétrie n'étant pas prise en compte dans les calculs, les sites sont définis avec une tolérance de position (distance donnée entre parenthèses) :

I : Centre du prisme hexagonal (1,09 Å),

I' : Centre du plan formé par 3×O3 de 6MR du prisme hexagonal (1,09 Å),

II/II' Centre du plan formé par 3×O2 de 6MR de la cage sodalite,

site II : Centre de 6MR ou décentrée vers la supercage (1,5 Å),

site II' : Dans la cage sodalite (1 Å),

III/III' : Intérieur de la Supercage coordonnés à O1, O4 des 4MR de la charpente (2,5 Å).

III.5.4 Géométrie de la charpente et stabilité des sites.

Le terme électrostatique domine l'énergie totale du système, en particulier la contribution de la charpente elle-même (sans cations). Avant de réaliser les simulations de distribution des cations et des molécules d'eau, les grilles d'énergie électrostatique des géométries de charpente hydratée et déshydratée sont calculées en échantillonnant la maille en 120×120×120 pixels. L'analyse des *minima* du potentiel électrostatique de la charpente donne

déjà les premières tendances pour la stabilisation des cations dans les différents sites (Figure 3.35).

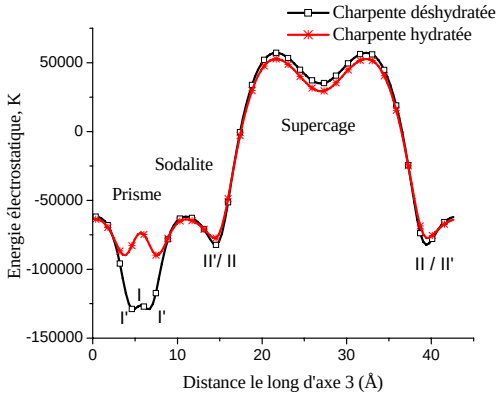


Figure 3.35 : Coupe d'énergie électrostatique le long de l'axe 3 des charpentes hydratée et déshydratée.

Dans la structure déshydratée, les sites (I, I') du prisme hexagonal sont nettement stabilisés par rapport aux autres. Les autres sites les plus stables de la structure déshydratée (II'/II) et de la structure hydratée (I'/II'/II) ont des énergies comparables.

III.5.5 Distribution des cations dans la structure déshydratée.

Les simulations de la distribution cationique dans la zéolithe déshydratée sont réalisées dans l'ensemble canonique (N, V, T=300K) en utilisant uniquement la géométrie de la charpente déshydratée puisqu'il s'agit ici de vérifier qu'on peut retrouver la distribution cationique précise obtenue expérimentalement.

Le système arrive à l'équilibre au bout de ~20 millions de pas Monte-Carlo puis l'acquisition des données est effectuée sur 40 millions de pas. Les moyennes des paramètres structuraux (distances interatomiques…) sont calculées sur ~10^4 configurations échantillonnées sur ~10^6 pas Monte-Carlo à l'équilibre.

La Figure 3.36a représente les coupes selon l'axe $\bar{3}$ de l'énergie totale (Buckingham et Electrostatique) et de la contribution de Buckingham seule.

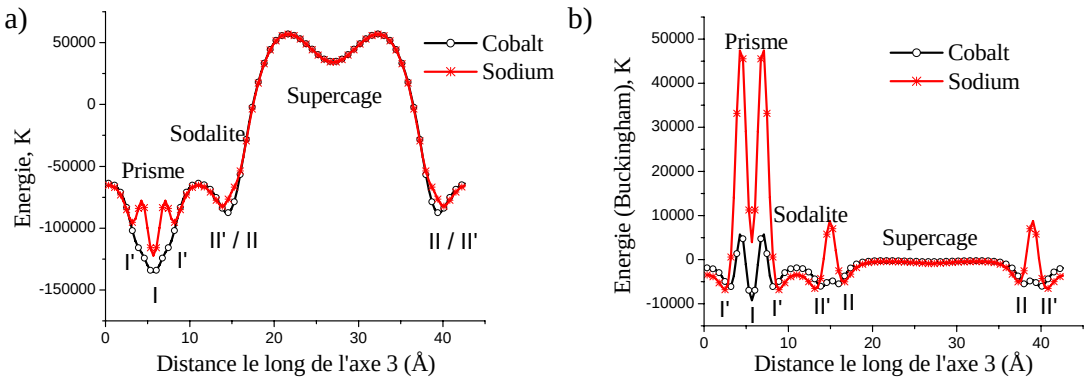


Figure 3.36 : Coupe d'énergie le long de l'axe 3 pour les cations Co^{2+} et Na^{+} dans une zéolithe déshydratée: a) contributions des énergies de Buckingham et Electrostatique; b) énergie d'interaction dispersion-répulsion (Buckingham).

La Figure 3.36a confirme que le terme d'énergie électrostatique est largement dominant et que les termes d'interaction de dispersion/répulsion entre les cations Na^{+}, Co^{2+} et la charpente ne jouent significativement qu'au niveau des sites I/I' et, à moindre degré, sur les sites II/II'. La différence d'énergie d'interaction des cations Na^{+} monovalents et Co^{2+} divalents avec la charpente conduit à la stabilisation préférentielle des Co^{2+} en site I et Na^{+} en site I'. Au niveau de la fenêtre 6MR, les Co^{2+} occupent préférentiellement le site II tandis que les Na^{+} sont en site II'. De point de vue de l'énergie de répulsion/dispersion (Figure 3.36 b), les sites les plus favorables pour Na^{+} sont I'≈II', II puis I alors que pour Co^{2+} l'ordre est modifié : I puis I'≈II'/II.

Globalement, les occupations de sites et les distances de coordination des cations Co^{2+} et Na^{+} trouvées par la simulation sont en très bon accord avec les études expérimentales pour les sites les plus stables, *i.e.* I, II (Tableau 3.25, 3.26).

Tableau 3.25 : Comparaison de la distribution des cations dans une structure déshydratée expérimentale (DRX) et calculée (MC)

Cation	Cobalt		Sodium	
Site	Exp.	Sim.	Exp.	Sim.
I	15,1(1)	16	-	-
I′	1,4(1)	-	-	-
II	21,0(3)	24	8(1)	8
III/III'	-	-	7,7(5)	4,55
Autre	-	-	-	1,28

Tableau 3.26 : Comparaison des distances de coordination (Å) des structures déshydratées expérimentale (DRX) et calculée (MC)

Site	Coordination	Cobalt		Sodium	
		Exp.	Sim.	Exp.	Sim.
I	6×O3	2,206(3)	2,21	-	-
I′	3×O3	2,24(2)	-	-	-
II	3×O2	2,067(4)	2,2	2,24(1)	2,33
III/III'	2×O4	-	-	2,47(3)	2,54

Les cations en site I' ne sont pas localisés par MC, ce qui s'explique par l'occupation complète du site I voisin beaucoup plus favorable et l'impossibilité de déformer localement la charpente pour adapter un nouveau cation. Le faible taux d'occupation des sites III/III' qui offrent une coordination moins favorable aux cations et la dispersion des Na^+ sur de nombreux sites est en accord avec le désordre constaté en DRX.

III.5.6 Etude de la distribution des cations et H_2O dans la structure hydratée.

Il est important tout d'abord de noter que les essais préliminaires de modélisation de l'adsorption d'eau dans Na,Co-X assumant la géométrie figée de la charpente déshydratée ne permettent pas de reproduire la redistribution des cations observée en DRX. De nouveaux calculs à partir de la charpente de Na,Co-X hydratée ont donc été réalisés afin de voir si la relaxation du squelette, observée précisément en RX, affectait suffisamment la contribution électrostatique dominante, qu'elle modifiait les résultats. Les simulations ont été réalisées dans l'ensemble grand canonique à température ambiante pour des pressions d'eau allant de 10^{-12} à 100 Pa (0 à ~280 molécules d' H_2O par maille). Le système arrive à l'équilibre en ~10^6 pas de Monte-Carlo avec une tendance au ralentissement lorsque le nombre de molécules d'eau adsorbée augmente. Les moyennes structurales sont réalisées sur ~10^3-10^4 configurations échantillonnées parmi les 10^6 à 10^7 configurations à l'équilibre.

La structure avec 243 molécules d'eau adsorbées (T=300 K, P=10 Pa), proche du nombre déterminé par analyse thermogravimétrique (237) est examinée ici. Si on considère l'énergie électrostatique uniquement (Figure 3.35), les sites I' et II/II' sont les plus stables pour les cations. La prise en compte des énergies de dispersion-répulsion (Figure 3.37 b) entre cations et charpente montre que l'ordre de préférence des sites est I'>I≈II/II' pour Co^{2+} et I'≈I>II/II' pour Na^+ (Figure 3.37 a).

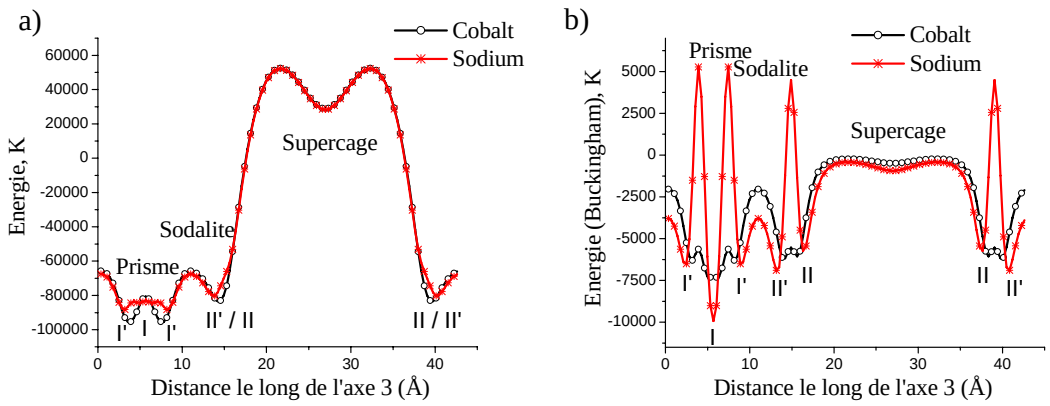


Figure 3.37 : Coupe d'énergie le long de l'axe 3 pour les cations Co^{2+} et Na^{+} dans une zéolithe hydratée : a) contributions des énergies de Buckingham et Electrostatique; b) énergie d'interaction dispersion-répulsion (Buckingham).

Il est à noter, néanmoins, que dans le calcul illustré par la Figure 3.37a, les interactions Lennard Jones entre cations et molécules d'eau ne sont pas prises en compte.

D'après les simulations, les Co^{2+} sont solvatés en premier et se distribuent au final (toute énergie comptée) sur les sites I', II, III/III' (Tableau 3.27). Les cations sodium sont solvatés en dernier, ce phénomène n'affectant que les quelques cations en site II accessibles. La barrière d'énergie entre les sites I et I' pour Na^{+} est faible, d'où une occupation préférentielle du site I où les Na^{+} trouvent une coordination favorable avec 6 oxygènes de la charpente ; les cations Co^{2+} plus chargés sont stabilisés en site I' (Tableau 3.27). La situation est contraire à celle de la structure déshydratée, et s'explique par la déformation du squelette au niveau de l'angle de rotule O3 : la distance de coordination M^{n+}-O3 en site I est trop courte pour Na^{+} dans la structure déshydratée (2,21 Å) mais acceptable dans la structure hydratée relaxée (2,66 Å).

Cette simulation met donc en évidence l'occupation du prisme hexagonal par des cations sodium et confirme que l'effet « ion-sieving» est en partie responsable de l'impossibilité de réaliser des échanges cationiques $2Na^{+} \rightarrow Co^{2+}$ complets.

Tableau 3.27: Distribution des cations et coordination dans la structure hydratée (simulation).

Site	Cation	Nb. Cations	Charpente		Eau, Cage sodalite		Eau, Supercage		Eau, Prisme	
			Coord.	Dist. (Å)	Coord.	Dist. (Å)	Coord.	Dist. (Å)	Coord.	Dist. (Å)
I	Na	6,4	6×O3	2,66						
I'	Co	9,9	3×O3	2,21	1×H_2O	2,48			1×H_2O	2,50
II	Co	4,7	3×O2	2,2	1×H_2O	2,48	1×H_2O	2,27		
	Na	5	3×O2	2,21	1×H_2O	2,48				
III/III'	Co	22,7	1×O1	2,36			3 à 4×H_2O	2,40		
			1×O4	2,3						

D'après la simulation Monte-Carlo, dans la structure hydratée, les cobalts en site I' sont coordonnés à trois O3 de la charpente, une molécule d'eau dans le prisme et une ou deux molécules d'eau dans la cage sodalite. Les cobalts en site II sont coordonnés à 3×O2, une molécule d'eau dans la cage sodalite et une molécule d'eau dans la supercage (ou deux molécules d'eau dans la supercage), les cobalts en site III' à 2 oxygènes O1 et O4 de la charpente et 3 à 4 molécules d'eau dans la cage sodalite (Figure3.38). Ces informations complètent la distribution obtenue par la méthode conventionnelle de synthèse Fourier-différence lors des affinements DRX préliminaires et ont ensuite été utilisées comme point de départ pour de nouveaux affinements structuraux qui sont restés stables. Au final, les structures expérimentale et simulée (Tableau 3.28 et 3.29) sont relativement en bon accord, dans la limite de la précision de la structure expérimentale (désordre structural, cations et molécules d'eau non localisés).

Tableau 3.28 : Comparaison de la distribution des cations dans les structures expérimentales (DRX) et calculées (MC=Monte-Carlo)

Site	Nombre de Co^{2+}			Nombre de Na^+		
	Hydratée (DRX)	Réhydratée (DRX)	Hydratée (MC)	Hydratée (DRX)	Réhydratée (DRX)	Hydratée (MC)
I	-	-	-	4,0(5)	6,9(6)	6,4
I'	14,1(6)	5,4(3)	9,9	-	-	2
II	5,8(6)	5,8(3)	4,7	9,6(6)	-	5
III/III'	14,4(6)	22,8(8)	22,7	-	-	2,6
Autre	3,7	4	2,7	2,4	9,1	-

Tableau 3.29 : Comparaison de la coordination des cations dans les structures hydratées expérimentales et calculées

Site	Coordination	Co^{2+}			Na^{+}		
		Hydrateé (DRX) (Å)	Réhydratée (DRX) (Å)	Hydratée (MC) (Å)	Hydrateé (DRX) (Å)	Réhydratée (DRX) (Å)	Hydratée (MC) (Å)
I	6×O3	-	-	-	2,75(1)	2,656(7)	2,66
I'	3×O3	2,49(1)	2,52(1)	2,21	-	-	2,6
	1×H_2O (sodalite)	2,49(1)	2,51(1)	2,48	-	-	-
	1×H_2O (prisme)	-	-	2,50	-	-	-
II	3×O2	2,19(1)	2,18(1)	2,2	2,48(4)	-	2,21
	1×H_2O (sodalite)	2,48(2)	2,13(1)	2,48	-	-	-
	1×H_2O (supercage)	2,1(1)	2,04(6)	2,27	-	-	-
III'	1×O1	2,31(4)	2,12(1) et 2,18(2)	2,36	-	-	-
	1×O4	2,39(3) et 2,44(4)	2,22(1) et 2,28(2)	2,3	-	-	-
	1×H_2O (Supercage)	2,35(5) et 2,59(8)	2,24(7) et 2,39(7)	2,40	-	-	-

L'analyse statistique de la distribution des cations dans la structure hydratée montre que les cations Co^{2+} sont bien localisés sur les sites I', II et leur distribution spatiale est plus large autour du site III'. Statistiquement, les cations Co^{2+} sont mieux localisés que les Na^{+}, en accord avec les résultats expérimentaux (Chapitre III.3). Le désaccord principal porte sur les cobalts en site I'. La distance expérimentale de coordination de Co(I') à O3 (2,49(1) et 2,52(1) Å pour les structures hydratée et réhydratée respectivement) est plus longue que celle trouvée par simulation (2,21 Å). La Figure 3.38 montre que, d'après les simulations, les Co(I') sont coordonnés à des molécules d'eau situées dans la cage sodalite (en accord avec l'expérience) et dans le prisme hexagonal (molécules non localisées expérimentalement).

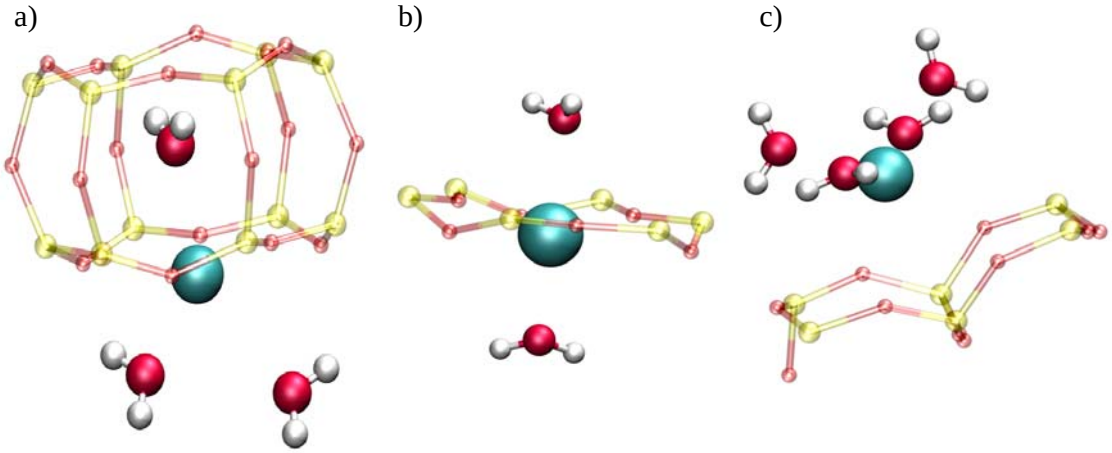


Figure 3.38 : Coordination des Co^{2+} (en bleu) en site I' (a), II (b), III' (c) dans une structure hydratée calculée (~243 H_2O/maille)

Concernant les molécules d'eau, les quelques 243 molécules par maille sont distribuées dans la cage sodalite (32 coordonnant Co(I') et Co(II)), le prisme hexagonal (10 coordonnant Co(I')) et la supercage (203 coordonnant des Co(II), Co(III/III') et le reste en liaison avec la charpente). Expérimentalement, seulement ~75 molécules par maille sont localisées, coordonnant toutes les cobalt en sites I', II et III'.

III.5.7 «Dynamique» de la redistribution cationique lors de l'hydratation.

Les simulations MC réalisées à saturation d'eau (~243 H_2O introduites à T=300 K, P=10 Pa) montrent clairement qu'il est impossible de reproduire la redistribution des cations trouvée par expérience (DRX) en utilisant la charpente de la structure déshydratée (*a*=24,597

Å). Cette distribution est reproduite seulement avec la charpente hydratée (a=24,936 Å). La flexibilité de la charpente, en particulier au niveau des angles de rotules (T-O-T), permet de fortes interactions entre les cations et les oxygènes du squelette dans la structure déshydratée (Tableaux 3.25 et 3.26). Probablement également, la déformation (ouverture) locale des fenêtres 6MR facilite la diffusion des cations. Idéalement, il faudrait pouvoir suivre la relaxation de la charpente avec l'augmentation de pression d'eau dans les simulations. Ce type de calcul n'est malheureusement pas possible actuellement car il nécessite de développer de nouveaux potentiels d'interaction pour la charpente qui alourdiraient sensiblement les calculs. La meilleure solution reste actuellement d'utiliser la charpente hydratée déterminée expérimentalement sur le même type de zéolithe (mêmes cations compensateurs de charge que dans le calcul) afin d'évaluer la localisation des espèces adsorbées dans les simulations. Néanmoins, l'utilisation de la charpente hydratée biaise inévitablement la localisation des premières molécules d'eau adsorbées. L'expérience de diffraction X montre, cependant, que le volume de la maille du cristal 3 partiellement hydraté (~18,5 molécules d'eau par maille localisées dans la supercage, Chapitre III.3) n'est contracté que de 1,28% contre 4 % pour le cristal déshydraté. On peut donc supposer qu'à partir d'une centaine de molécules d'eau (quasi saturation de la cage sodalite), la charpente relaxée est adaptée si on veut suivre la tendance de la redistribution des molécules d'eau (Figure 3.39) et des cations.

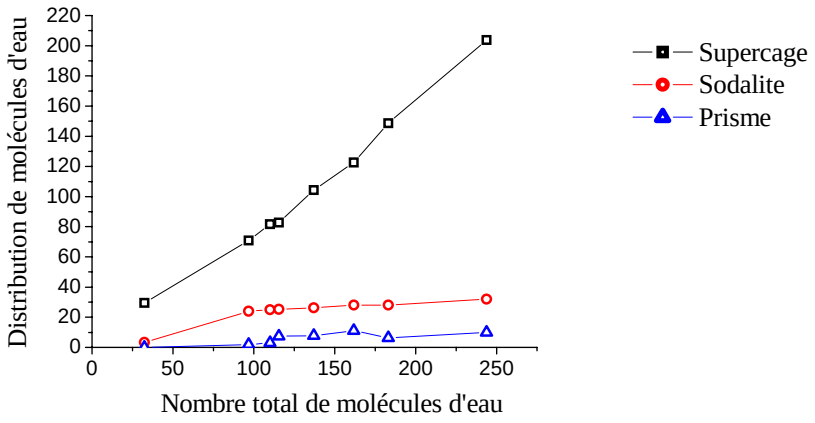


Figure 3.39: Isothermes d'adsorption de l'eau dans la zéolithe Na,Co-X

Ainsi, à ~100 H_2O/maille, une partie des Co^{2+} en site II s'est déplacé vers les III/III' par suite de leur solvatation (Figure 3.39, 3.40). La cage sodalite est remplie au ~¾ par des molécules d'eau mais le prisme hexagonal est vide.

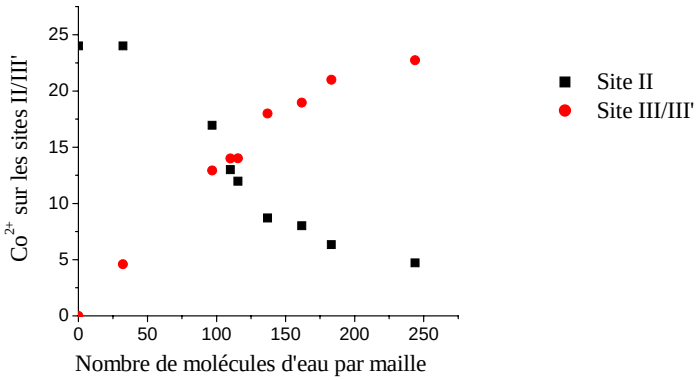


Figure 3.40 : Déplacement des cations Co^{2+} du site II vers le site III' en fonction du nombre de molécules d'eau adsorbées

Avec l'augmentation de la pression, le déplacement des cobalts des sites II vers les sites III/III′ se poursuit (Figure 3.40), la cage sodalite continue de se remplir, de plus en plus de molécules d'eau rentrent dans le prisme et coordonnent les Co^{2+} en site I′ qui quittent le prisme. Finalement le prisme hexagonal est occupé par Na^{+} et H_2O.

III.6 CONCLUSIONS

Na,Co-X déshydratée

La structure a été résolue de façon satisfaisante par DRX, et la quasi-intégralité des cations ont été localisés (Figure 3.41). Les cations Co^{2+} occupent avec certitude les sites I et II, les cations Na^{+} partiellement les sites II et III (en accord avec l'EXAFS) ; la nature (Na^{+}/Co^{2+}) du cation en site I' reste incertaine et devra être vérifiée par une technique plus sensible (DAFS). La composition des cristaux étudiés est approximativement $Na_{16}Co_{38}Al_{92}Si_{100}O_{384}$.

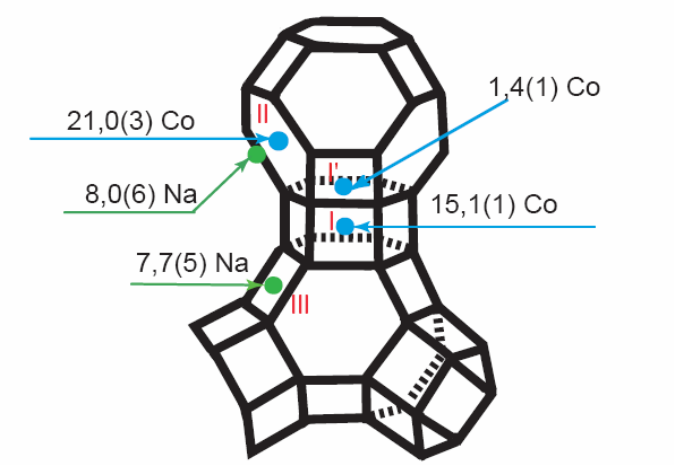


Figure 3.41 : Distribution cationique (en nombre de cations par maille) sur les sites cristallographiques dans la zéolithe Na,Co-X déshydratée.

Les études d'Absorption des Rayons X au seuil du cobalt ont révélé l'absence de cobalts hexacoordonnés dans la structure complètement déshydratée. Le prisme hexagonal est en fait probablement déformé autour du site I, et certains cations sur ce site sont probablement déplacés en dehors de la position idéale $\bar{3}$.

Les simulations Monte-Carlo réalisées au LCP en collaboration avec A. Boutin, A. Di Lella et M. Jeffroy sont parfaitement concluantes puisque qu'elles permettent de reproduire la structure de Na,Co-X complètement déshydratée. De plus, elles permettent d'aiguiller les affinements DRX vers un choix de distribution cationique plus satisfaisant *a posteriori* (occupation du site III par Na^{+}). La complémentarité entre les deux approches est mise en évidence par la nécessité de disposer d'une bonne description du squelette (DRX) pour modéliser la distribution cationique dans une structure complètement hydratée.

Na,Co-X (partiellement) hydratées

L'évolution structurale de Na,Co-X avec l'adsorption/désorption des molécules d'eau est étudiée sur des cristaux (partiellement) hydratés, en particulier les aspects de relaxation de la charpente et de la redistribution des cations sur les différents sites. La précision de la structure est limitée par le faible contraste en DRX de Na^+/H_2O, les occupations partielles de sites, éventuellement partagés par différentes espèces extracharpentes, et la mobilité des cations/molécules d'eau dans les canaux. Néanmoins, la géométrie de la charpente est déterminée avec une bonne précision et la relaxation observée apparaît comme un paramètre important à prendre en compte pour les modélisations Monté-Carlo.

Les études par DRX de la déshydratation/réhydratation des cristaux montrent clairement la migration des cations lors de la déshydratation

- Migration des Co^{2+} du site I' vers le site I,
- Migration des Co^{2+} du site III' vers le site II,
- Migration des Na^+ du site I et/ou II vers le site III.

Lors de la réhydratation, une petite partie des cations cobalt repeuple le site I' tandis que la majorité migre vers le site III'. Ce résultat est en accord avec les simulations Monte-Carlo. Ces dernières montrent le rôle primordial de la relaxation de la charpente et l'adsorption de molécules d'eau sur la redistribution des cations. L'utilisation de la charpente relaxée (hydratée) induit un déplacement des cations cobalt du site I vers le site I' qui n'est pas reproduit si une charpente déshydratée est utilisée, même en présence des molécules d'eau. Le déplacement des cobalts du site II vers III' n'est possible qu'en présence de molécules d'eau après prise en compte de la relaxation de la charpente.

Conclusion globale

Un point important dans ce travail est le mode de préparation des échantillons de Na,Co-X , différent de celui utilisé par Bae & Seff (1999, 2000), et qui permet d'obtenir et d'étudier des cristaux complètement déshydratés de qualité cristalline acceptable. La comparaison des différentes structures de zéolithes X contenant des métaux de transition (Co, Ni, Zn), montre une grande similitude des distributions des cations dans les structures hydratée et très peu déshydratée A notre connaissance, il n'y a pas d'autres études cristallographiques de zéolithes X totalement déshydratées échangées avec des métaux de

transition ni donc, *a fortiori*, de la redistribution des cations dans ces structure lors de l'adsorption/désorption des molécules d'eau. Ce travail pourrait être un point de départ pour une étude plus systématique du comportement des cations lors d'adsorption/désorption des molécules d'eau.

Ce travail montre également la complémentarité entre les modélisations structurales par diffraction et simulation numérique selon un schéma qui peut-être vu comme similaire à celui déjà utilisé depuis longtemps en Cristallographie des Protéines (minimisation de la différence entre les facteurs de structure observés et calculés conjointement à des critères énergétiques).

III.7 Composite Na,Co(bpy)$_3$-X

Le but initial de cette étude était de former un composite à transition de spin par complexation de cations Co^{2+} par 3 ligands bipyridine dans la supercage de la zéolithe.

L'étude du précurseur Na,Co-X complètement déshydraté (cristal 1) a montré qu'aucun cation cobalt susceptible d'être complexé par des molécules de bipyridyne n'occupe la supercage. Par analogie avec la complexation de Na^+ en site II par des molécules de benzene dans Na-X (Vitale et *al.*, 1997) ou avec un déplacement des cations Fe des sites I'/II vers le centre de supercage observé par Quayle *et al*. (1982) dans le composite Fe(bpy)$_3$-Y, on s'attend à ce que les cations Co^{2+} en site II proches de la supercage soient complexés. Nous avons tenté alors de préparer le composite Co^{2+}(bpy)$_3$-zéolithe X par complexation de cations Co^{2+} *in situ* selon la procédure décrite par DeWilde et *al.*, 1980, Quayle et *al.*, 1982, Mizuno & Lunsford, 1983. Néanmoins, les études EXAFS et DRX sur l'échantillon Na,Co-X déshydraté et dopé par la bipyridine n'ont pas permis de détecter un changement de la sphère de coordination du cobalt.

En revanche, Na,Co-X hydratée/réhydratée possède des cations Co^{2+} accessibles dans la supercage et serait *a priori* plus prometteuse. Une tentative pour former le complexe magnétique (Co^{2+}(H_2O, $O_{zéolithe}$)$\rightarrow$$Co^{2+}(bpy)_3$) par dopage de cristaux Na,Co-X hydratés en solution s'est pas avérée concluante. L'étude cristallographique de ce « composite » montre une structure identique à celle du cristal 4 (hydraté) avec une distribution des cations (positions, occupations/U_{iso}, distances) à moins de 3σ de ceux du cristal 4.

L'échec de la préparation du composite peut être expliqué par les suppositions

suivantes :

- Le protocole de complexation des Co^{2+} par bipyridines a été mal adapté ;
- La zéolithe Na,Co-X n'est probablement pas un bon précurseur du composite;
- La taille des cristaux utilisés (~ 180 µm selon [100]) est trop grande : la complexation est efficace à proximité de la surface et diminue rapidement vers le centre du cristal. On peut imaginer que les supercages près de la surface contiennent des complexes ce qui rend difficile la migration des ligands vers le centre du cristal. Il serait intéressent de tenter la formation du composite à partir de poudre Na,Co-X.

Chapitre IV

«Etude du système (dmpNA-mordénite) par DRX sur poudre »

IV Etude du système (dmpNA-mordénite) par Diffraction des rayons X sur poudre..... 143

IV.1 Introduction 143

IV.2 Structure de la mordénite : Généralités 145

IV.3 Structure de la mordénite par DRX sur monocristal 147

IV.3.1 Conditions expérimentales. 148

IV.3.2 Structure de la mordénite déshydratée 149

IV.3.3 Discussion 152

IV.4 Composite (dmpNA-mordénite) : Diffraction des rayons X sur poudre..... 155

IV.4.1 Conditions expérimentales 155

IV.4.2 Spectre à 90 K 155

IV.4.2.1 Indexation - Paramètres du profil..... 155

IV.4.2.2 Affinement Rietveld..... 156

IV.4.3 Spectre à 300 K 162

IV.4.4 Discussion. 165

IV.4.4.1 Distribution des cations (90K). 165

IV.4.4.2 Interactions dmpNA-Charpente 166

IV.3.4.3 Interactions intermoléculaires 169

IV.4.5 Diffractogramme de mordénites synthétisées avec et sans alcool. 171

IV.5 CONCLUSION 174

IV Etude du système (dmpNA-mordénite) par Diffraction des rayons X sur poudre.

IV.1 Introduction

L'étude s'inscrit dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux efficaces, compactes et stables pour la génération de seconde harmonique dans les lasers. Ce domaine recouvre des applications aussi diverses que l'optoélectronique et les télécommunications (Li et *al.*, 2008), la fusion (Sethian et *al.*, 2005) ou les applications médicales (traitement de problèmes dermatologiques, vasculaires, calvitie, Lanigan, 2008 ; le contrôle mécanique (Tung et *al.*, 2008), d'où le développement d'une grande variété de milieux lasants.

La génération de seconde harmonique apparaît lorsque l'interaction entre un champ électromagnétique et les molécules hyperpolarisables permet la création des moments dipolaires induits des molécules (ainsi la variation de leur susceptibilité diélectrique). Les propriétés recherchées dans les nouveaux matériaux sont le rendement absolu de SHG à une longueur d'onde donnée, la stabilité à l'irradiation, la facilité de mise en forme (cristaux de grande taille, films). Les matériaux sont comparées au standard historique, l'urée ($(NH_2)_2CO$, Zeng et *al.*, 1996). Parmis les « doubleurs de fréquence » utilisés actuellement dans les lasers de puissance de type Nd :YAG, les cristaux inorganiques KDP (KH_2PO_4, Tanaka at *al.*, 1982 ; Xu et *al., 2005 e*t KTP ($KTiPO_4$) sont les plus communs ou, plus récemment, $BaBiO_4$ (Reshak et *al.*, 2008) qui a un rendement six fois supérieur à KDP. Sont également utilisés des matériaux basés sur des molécules organiques comme l'ethyl P-amino benzoate cristallin (Arivanandhan et *al.*, 2007) ou des dérivés des azo-chromophores mis en forme dans des matrices polymères (Reyes-Esqueda et *al.*, 2001), moins coûteuses mais moins stables sous irradiation. Sur le même principe, l'utilisation d'une matrice zéolithique a été évoquée entre autres par Hoffmann et *al.* en 1996, Reck et *al.* en 1996 et Kinski et *al.* en 2002.

L'intérêt des matrices zéolithiques vient de ce qu'elles permettent d'imposer un arrangement régulier (sans agrégation) des molécules adsorbées dans leurs pores (Figure 4.1) et qu'elles sont réputées protéger les molécules organiques contre la dégradation par des agents externes (oxydation, photolyse). Les zéolithes sont également remarquablement transparentes dans le visible et de nombreux procédés d'élaboration de films orientés sont décrits dans la littérature.

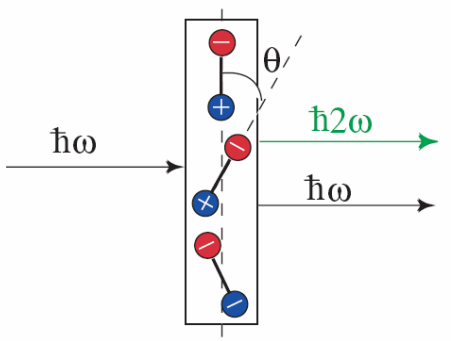


Figure 4.1 : Alignement des molécules hyperpolarisables dans les canaux d'une zéolithe. Les canaux zéolithiques permettent de contrôler le tilt θ et d'isoler les molécules les unes des autres.

Une des premières études sur les composites (molécule-zéolithe) a été réalisée par Hoffmann et *al.* (1996) sur le système pNA-$AlPO_4$-5 où la matrice aluminophosphatée $AlPO_4$-5 (**AFI**) était elle-même non-centrosymétrique. Malgré un remplissage faible et inhomogène des canaux de l'$AlPO_4$-5 par les molécules de pNA, le rendement SHG dépasse celui de KDP. D'autres études ont suivi, impliquant des matrices centrosymétriques, cette fois, telles que **MFI** (système pNA-ZSM-5, Reck et *al.*, 1996) ou **MTW** (système pNA-ZSM-12, Kinski et *al.*, 2002). Le système pNA-ZSM-5 présente un fort rendement SHG mais ce dernier se dégrade au cours du temps (effet attribué à une photolyse ou un désalignement des molécules de pNA). L'efficacité de pNA-ZSM-12 est très faible, probablement à cause d'un arrangement centrosymétrique des molécules dans les canaux (d'après les études structurales et la RMN ^{1}H et ^{13}C, 4 molécules occupent le canal de diamètre 5,6×5,9 $Å^2$ où elles ne peuvent pas bouger).

Dans cette thèse, le choix s'est porté sur le composite (dmpNA-mordénite) car la mordénite possède des canaux droits larges de diamètre 6,5×7,0 $Å^2$ supérieur à la taille des principales molécules hyperpolarisables, dont les dérivés simples de pNA, et qu'elle peut être synthétisée sous forme de monocristaux de grande taille et bonne qualité cristalline (Chapitre II). La molécule de dmpNA (**di****m**ethyl**p**ara**N**itro**A**niline), comme son parent pNA, est fortement hyperpolarisable : les moments dipolaires dans l'état fondamental et excité sont 5,7(2)/13,8(7) D et 5,5(2)/13,7(5) D pour dmpNA et pNA respectivement (Sinha et *al.*, 1990). La longueur de dmpNA (7,9 Å) n'est que légèrement supérieure à la périodicité de la mordénite le long des canaux droits (~7,5 Å), et peut être compensée par de légères désorientations des molécules dans les canaux (critère de commensurabilité).

Ce chapitre est dédié à l'étude par diffraction X sur monocristal de la structure de la mordénite déshydratée et à une première détermination de la structure du système dmpNA-mordénite par DRX sur poudre.

IV.2 Structure de la mordénite : Généralités

Charpente

La topologie de la zéolithe mordénite est décrite par la structure de type **MOR** dans l'« Atlas of zeolite framework types » (Baerlocher et *al.*, 2001). La charpente est composée de tétraèdres TO_4 (T=Si, Al) qui s'enchaînent pour former deux types de canaux continus parallèles à [001] : les grands canaux 12MR (6,5×7,0 $Å^2$) à section presque circulaire et les petits canaux elliptiques 8MR (5,7×2,6 $Å^2$). Ces canaux sont interconnectés par des canaux elliptiques 8MR (3,4×4,8 $Å^2$) parallèles à [010] (Figure 4.2).

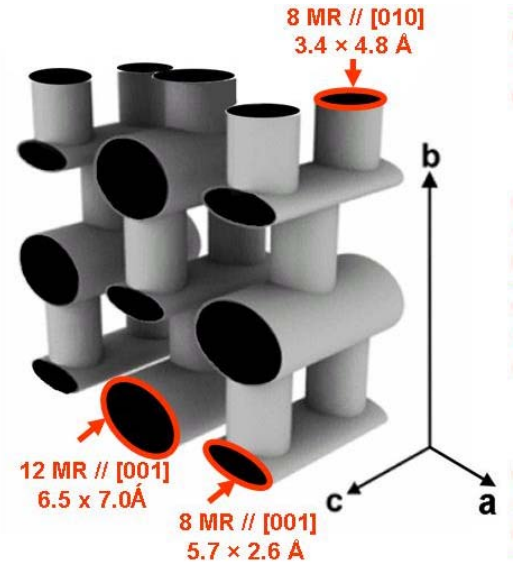


Figure 4.2: Topologie de la structure **MOR**

La zéolithe mordénite et la structure type «**MOR**» ont la même maille cristallographique et le même groupe d'espace *Cmcm*. L'unité asymétrique est composée de 4 atomes T (Si ou Al) et 10 Oxygène (Figure 4.3) ; les atomes T3, T4 et de O4 à O10 occupent des positions spéciales; la localisation de O8 sur un centre d'inversion entraîne un angle de

rotule « inhabituel » T2-O8-T2 de 180°. Dans le zéotype MOR, on suppose une occupation totale des sites T par Si et les distances T-O sont de 1,61 Å, les angles O-T-O de 109,47° et T-O-T de 145°.

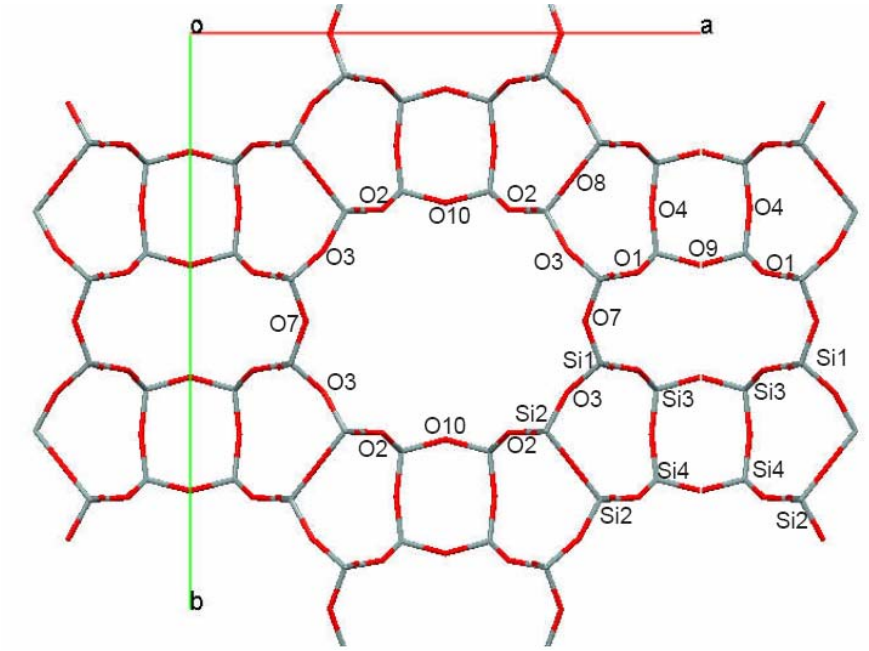


Figure 4.3 : Structure de la mordénite; vue perpendiculaire à [001]

Etant donnée la composition chimique des échantillons de mordénite étudiés dans cette thèse, $Na_6Al_6Si_{42}O_{96}$, les atomes T sont modélisés uniquement par des Si dans l'étude structurale, tout en assumant la présence de cations compensateurs de charge Na^+ dans les canaux. Le groupe d'espace *Cmcm* décrit convenablement la charpente siliceuse mais sa pertinence pour décrire la structure réelle de la mordénite contenant de l'aluminium est discutée dans la littérature ; le sous-groupe $Cmc2_1$ a été ainsi envisagé par Alberti et *al.* (1986) et Simoncic & Armbruster (2004). D'après ces auteurs, l'abaissement de symétrie permet de décrire l'ordre Si/Al sur les sites T, de relâcher l'angle T2-O8-T2 de 180° énergiquement défavorable et de préciser la distribution des cations. L'abaissement de symétrie affecte principalement la distribution des cations et des molécules d'eau. En raison des corrélations entre les paramètres des atomes liés par le centre de symétrie, le groupe d'espace *Cmcm*, a été retenu dans notre étude, y compris pour la description des cations.

Cations

Selon la littérature, les cations compensateurs de charge sont distribués sur des sites cristallographiques numérotés I à VI et représentés sur la Figure 4.4.

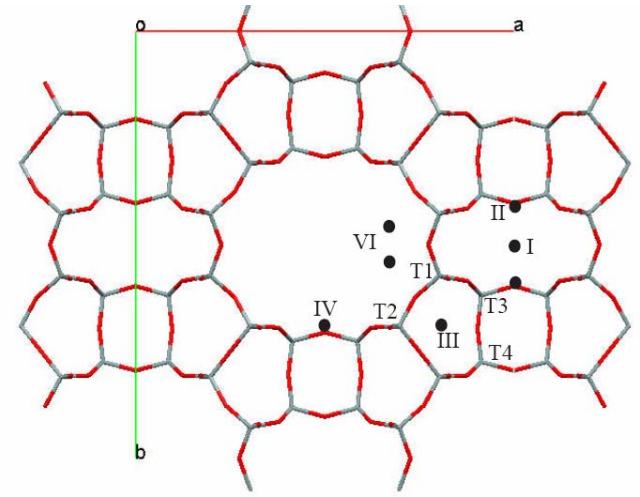


Figure 4.4 : Distribution des cations compensateurs dans la mordénite ; vue perpendiculaire à l'axe *c*.

Pour le groupe conventionnel *Cmcm*, le site I est au centre du 8MR [001] (Wyckoff 4b), le site II à l'intersection des canaux 8MR selon [001] et [010] (Wyckoff 4c), le site III est dans la poche 5MR (Wyckoff 4c), le site IV se trouve à l'intersection de 12MR [001] et 8MR selon [010] (Wyckoff 4c, 8f) et le site VI se trouve dans le canal principal 12 MR (Wyckoff 8g). Le site V a été abandonné.

IV.3 Structure de la mordénite par DRX sur monocristal

La structure de la mordénite a été résolue pour la première fois par Meier (1961) dans le groupe *Cmcm* à partir d'une zéolithe naturelle (Si/Al=5, cations Na^+, K^+, Ca^{2+}) échangée avec des cations sodium**.** Notre étude cristallographique a pour but de vérifier la distribution cationique dans un cristal de ratio Si/Al=7, précurseur de ceux utilisés pour les études sur le système (dmpNA-mordénite)

IV.3.1 Conditions expérimentales.

L'expérience de diffraction X a été réalisée au LCM^{3}B, sur un cristal de mordénite de type 2 déshydraté selon le protocole décrit dans le Chapitre II.

Les reflexions ont été collectées avec une redondance >5 jusqu'à une résolution de ~0,77 Å^{-1}. Les pics de Bragg ont été intégrés en utilisant le programme CrysAlisPro (version 1.171.29.2) puis moyennées en *mmm* avec le logiciel Sortav (Blessing, 1995, 1997). La structure a été résolue avec le programme SHELXS-97 (Sheldrick, 2008) puis affinée avec Jana2000 (Petříček, 2005). Les conditions expérimentales et les facteurs d'accord statistique finaux sont assemblés dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Conditions expérimentales

Echantillon	mordénite déshydratée
Composition chimique	$Na_6Al_6Si_{42}O_{96}$
Groupe d'espace	*Cmcm*
Taille du cristal (µm^3)	120×70×40
Température (K)	100
Diffractomètre	Oxford Xcalibur II
Radiation (Å)	Tube Mo(Kα) λ=0,7107
Paramètres de maille *a*; *b* ; *c* (Å)	18,0518(8) ;20,3756(7) ;7,4907(3)
$(\sin\theta/\lambda)_{max}$ (Å^{-1})	0,77
Réflexions mesurées	15714
Réflexions uniques mesurées	2687
Complétude (%)	93,1
R_{int} (%)	5,56
wR_{int} (%)	5,02
Statistiques d'affinement pour les réflexions observées/ totalité	
$N_{observées}$ ($I/\sigma>3$ et $(\sin\theta/\lambda)<0,71$ (Å^{-1}))	1502/2687
$N_{paramètres}$	111
R (%)	5,84 / 10,10
R_w (%)	11,44 / 12,87
Gof	4,49 / 4,01

avec $w = \frac{1}{\left(\sigma\left(F_{obs}^2\right)\right)^2 + \left(0{,}005 \times F_{obs}^2\right)^2}$

IV.3.2 Structure de la mordénite déshydratée

L'affinement structural de la charpente aboutit à des facteurs d'accord statistiques R=16,15 % et R_w=30,68 %. Les cartes de Fourier-différence font immédiatement apparaître des pics de densié ρ=10,7 $e^-/Å^3$ et ρ=8,64 $e^-/Å^3$ sur les sites I et II, qui sont respectivement modélisés par les cations sodium Na1 et Na2 (occ.(Na1)+occ.(Na2) ≤ 100 %, R=10,77 % et R_w= 21,72 %[*]). Les deux résidus suivants (ρ=1,80 et 1,41 $e^-/Å^3$) se trouvent sur les sites VI et IV, et sont modélisés par des cations Na6 et Na4a avec des occupations de sites de 8,6(8) % et 10,6(6) % respectivement (R=6,02 % et R_w=11,88 %). Le dernier résidu (ρ=1,21 $e^-/Å^3$) est sur le site IV à 1,79 Å de Na4a et a été modélisé en tant que Na4b (U_{iso}(Na4a)=U_{iso}(Na4b)). L'affinement simultané des occupations et U_{iso} des Na4a et Na4b est instable et nous avons choisi de contraindre U_{iso} à 0,06 $Å^2$ (valeur « raisonnable » pour des cations peu localisés) (R=5,97 % et R_w=113,66 %). La composition cristallographique finale est $Na_{5,8}Si_{48}O_{96}$, en bon accord avec les analyses chimiques ($Na_6Al_6Si_{42}O_{96}$,) même si les taux d'occupation des sites IV et VI restent discutables.

Les paramètres structuraux de la mordénite sont donnés dans le Tableau 4.2, les distances et les angles de valence dans les Tableaux 4.3 et 4.4.

[*] L'affinement sans restriction des occupations des sites I et II mène à des paramètres occupation/U_{iso} trop élevés 64(1)%/0,055(3) $Å^2$ et 49(1) %/0,075(4) $Å^2$ pour Na1 et Na2 respectivement avec des facteurs d'accord statistiques finaux de R=5,76 % et R_w=10,82%. Ces valeurs élevées nous suggèrent un probable désordre des cations Na^+. .

Tableau 4.2 : Paramètres structuraux de la mordénite

Atome	x	y	z	Wyckoff	Occ. (%)	U_{11} ou U_{iso}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Si1	0,30326(7)	0,07289(5)	0,0428(2)	16	100	0,0210(6)	0,0159(6)	0,0138(5)	0,0021(6)	0,0045(6)	0,0016(5)
Si2	0,30313(7)	0,30957(6)	0,0453(1)	16	100	0,0219(7)	0,0179(6)	0,0131(6)	0,0056(7)	0,0004(6)	-0,0001(5)
Si3	0,0868(1)	0,38175(8)	0,250000	8	100	0,0121(1)	0,0161(9)	0,0186(9)	-0,0018(8)	0,00000	0,00000
Si4	0,0863(1)	0,22566(9)	0,250000	8	100	0,0149(9)	0,0146(9)	0,0205(9)	0,002(8)	0,00000	0,00000
O1	0,1222(2)	0,4149(2)	0,4277(5)	16	100	0,029(2)	0,063(2)	0,022(2)	-0,013(2)	-0,010(1)	0,001(2)
O2	0,1234(2)	0,1939(2)	0,4268(4)	16	100	0,030(2)	0,046(2)	0,026(2)	-0,003(2)	-0,008(2)	0,013(2)
O3	0,2386(3)	0,1229(2)	-0,0112(5)	16	100	0,055(3)	0,033(2)	0,049(3)	0,020(2)	-0,003(2)	0,008(2)
O4	0,0963(3)	0,3034(2)	0,250000	8	100	0,033(3)	0,015(2)	0,090(4)	-0,001(2)	0,00000	0,00000
O5	0,1707(3)	0,1940(3)	0,750000	8	100	0,042(4)	0,087(5)	0,016(3)	0,028(4)	0,00000	0,00000
O6	0,1729(3)	0,4200(3)	0,750000	8	100	0,042(4)	0,038(3)	0,012(2)	-0,007(3)	0,00000	0,00000
O7	0,2732(3)	0,00000	0,00000	8	100	0,027(3)	0,020(2)	0,049(3)	0,00000	0,00000	-0,005(2)
O8	0,25000	0,25000	0,50000	8	100	0,040(4)	0,046(4)	0,085(5)	-0,026(3)	-0,018(4)	0,039(4)
O9	0,00000	0,4030(4)	0,25000	4	100	0,016(4)	0,028(4)	0,049(5)	0,00000	0,00000	0,00000
O10	0,00000	0,2055(3)	0,25000	4	100	0,014(4)	0,029(5)	0,057(5)	0,00000	0,00000	0,00000
Na1	0,50000	0,00000	0,00000	4	51,2(8)	0,045(5)	0,045(5)	0,018(4)	0,00000	0,00000	0,016(4)
Na2	0,50000	0,0660(5)	0,25000	4	48,8(8)	0,043(3)					
Na4a	0,00000	0,145(2)	0,562(4)	8	10,6(6)	0,06					
Na4b	0,00000	0,187(3)	0,75000	4	7(1)	0,06					
Na6	0,175(2)	0,038(1)	-0,25000	8	8,6(8)	0,021(9)					

Tableau 4.3 : Distances (Å) et angles (°) dans la mordénite

Si-O							
Si1-O1	1,617(3)	Si2-O2	1,598(3)	Si3-O1	1,623(4)	Si4-O2	1,618(3)
Si1-O3	1,601(4)	Si2-O3	1,590(3)	Si3-O4	1,605(4)	Si4-O4	1,594(4)
Si1-O6	1,617(2)	Si2-O5	1,606(2)	Si3-O9	1,626(3)	Si4-O10	1,612(2)
Si1-O7	1,614(2)	Si2-O8	1,584(1)				
<Si1-O>	1,612(3)	<Si2-O>	1,595(2)	<Si3-O>	1,619(4)	<Si4-O>	1,611(3)
O-Si-O							
O1-Si1-O3	111,9(2)	O2-Si2-O3	110,2(2)	O1-Si3-O1	110,1(2)	O2-Si4-O2	109,7(2)
O1-Si1-O6	106,0(2)	O2-Si2-O5	106,7(2)	O1-Si3-O4	112,0(2)	O2-Si4-O4	110,4(2)
O1-Si1-O7	108,3(2)	O2-Si2-O8	110,2(2)	O1-Si3-O9	105,6(2)	O2-Si4-O10	107,6(2)
O3-Si1-O6	112,3(7)	O3-Si2-O5	109,3(3)			O4-Si4-O10	111,1(3)
O3-Si1-O7	106,8(2)	O3-Si2-O8	110,0(2)				
O6-Si1-O7	111,4(2)	O5-Si2-O8	110,3(2)				
<O-Si-O> = 109,5(2)							
Si-O-Si							
Si1-O1-Si3	145,8(3)	Si4-O4-Si3	167,7(4)	Si1-O7-Si1	140,7(4)	Si4-O10-Si4	150,4(5)
Si4-O2-Si2	145,2(3)	Si2-O5-Si2	145,4(4)	Si2-O8-Si2	180		
Si1-O3-Si2	159,6(3)	Si1-O6-Si1	147,2(4)	Si3-O9-Si3	149,5(5)		

Tableau 4.4 : Coordination (Å) des cations Na^+

8MR		12MR	
Interaction	Coordination	Interaction	Coordination
Na1-O1	4 × 2,859(3)	Na4a-O2	2 × 2,64(2)
Na1-O9	2 × 2,723(4)	Na4a-O10	2 × 2,64(3)
		Na4b-O5	2 × 3,088(7)
Na2-O6	2 × 3,133(5)	Na4b-O2	4 × 3,296(5)
Na2-O1	4 × 3,294(3)	Na6-O7	2 × 2,70(2)
		Na6-O3	2 × 2,74(2)
		Na6-O5	1 × 3,17(3)

IV.3.3 Discussion

Charpente

La Figure 4.3 montre une représentation de la structure, avec en particulier l'atome O8 sur le centre d'inversion et l'angle Si2-O8-Si2 de 180°. Le facteur d'agitation thermique très anisotrope de O8 (U_{33} > U_{11}, U_{22}) suggère un désordre statique (induit par l'hypothèse de symétrie *Cmcm*) en plus du désordre dynamique.

La faible quantité d'aluminium (12,5 %) dans la structure et le faible contraste entre Si et Al aux rayons X rend difficile l'analyse de la distribution Si/Al sur les sites T. Cette distribution a été étudiée dans l'hypothèse du groupe *Cmcm* par Jones (1968), Alberti (1986, 1997) à partir de données cristallographiques (distances, angles) et par modélisation (Maurin et *al.*, 2001, Oumi et *al.*, 2007). La diffraction des rayons X ne renseigne qu'indirectement sur ce point à partir des distances T-O, des angles T-O-T et des positions des cations compensateurs de charge. Dans notre cas, les distances <Si-O> (Tableau 4.3) ne sont pas suffisamment contrastées pour conclure sur l'ordre Si, Al dans la structure. Qualitativement, les distances entre les Si des sites T3 (qui forment les canaux 8MR selon [001] et [010]) et les oxygènes O1 et O9 (qui coordonnent les sodiums) sont plus longues. On peut donc supposer que les sites T3 sont les plus riches en aluminium, ce qui s'accorde bien avec le voisinage des cations. La relation de Jones (1968) (Al=6,4116×<T-O>-10,282), qui prédit empiriquement la distribution des Al sur les sites T, sous-estime systématiquement la quantité d'aluminium comme l'a montré Alberti et *al.* (1986), Simoncic & Armbruster (2004). Si on l'applique néanmoins à notre structure, le pourcentage est de 5,3%, 0%, 9,8% et 4,7% sur les sites T1-T4, pour un total de 2,01 Al par maille au lieu des 6 indiqués par les analyses chimiques. Si on utilise les relations d'Alberti (1997) donnant le pourcentage d'aluminium sur les sites cristallographiques en fonction du nombre *x* d'Al/maille, on a :

$$\begin{cases} Al(T1) = 1{,}76 \cdot x \\ Al(T2) = 0{,}98 \cdot x \\ Al(T3) = 4{,}20 \cdot x \\ Al(T4) = 2{,}83 \cdot x \end{cases} \quad \text{soit, pour } x=6 \quad \begin{cases} Al(T1) = 10{,}56\% \\ Al(T2) = 5{,}88\% \\ Al(T3) = 25{,}2\% \\ Al(T4) = 16{,}98\% \end{cases}$$

La tendance globale indique que le site T3 est le plus riche en aluminium et le site T2 est le moins riche. La différence entre les deux relations réside dans l'occupation de T1 et T4. Ces conclusions sont en parfait accord avec des calculs DFT effectués récemment par Oumi et *al.* (2007) mais ces derniers ont montré que la stabilité des aluminiums en sites 1 et 4

dépendait fortement des conditions de calcul ce qui rendait difficile à tirer des conclusions.

Coordination des Cations Na^+

Sur les ~6 cations Na^+ par maille, 4 se trouvent dans les canaux elliptiques 8MR : 2,05(3) cations sur le site I (Na1) (4×Na1-O1 à 2,859(3) Å et 2×Na1–O9 à 2,723(4) Å) , et 1,95(3) cations sur le site II (Na2) (2×Na2–O6 à 3,133(5) Å, 4×Na2–O1 à 3,294(3) Å) (Figure 4.5). Ces sites sont les plus favorables et donc occupés à 100%.

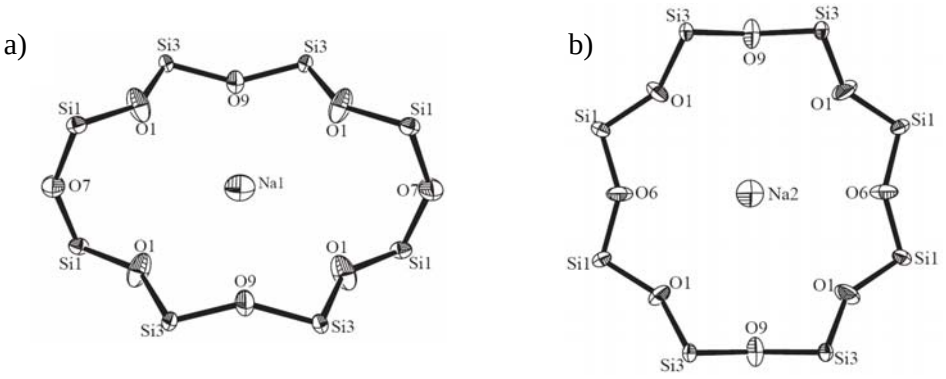


Figure 4.5 : Vues ORTEP de l'environnement des cations sodium Na1 (a) et Na2 (b) perpendiculaire aux directions [001] et [010] respectivement.

Environ 1,8 Na^+ se trouvent dans le grand canal 12MR : Na4a et Na4b sont à l'intersection du canal 12MR et du 8MR parallèle à [010]. Na4a est coordonné aux oxygènes de la charpente 2×O2 et 1×O10 avec des courtes distances 2,64(3) Å (Figure 4.6a), Na4b est coordonné à la charpente avec des distances plus longues (2×Na4b–O5 de 3,088(7) Å et 4×Na4b–O2 de 3,296(5) Å) (Figure 4.6b). Na6 (dans le canal 12 MR est coordonné à 5 oxygènes de la charpente : 2×Na6–O7 (2,70(2) Å), 2×Na6–O3 (2,74(2) Å) et 1×Na6–O5 (3,17(3) Å) (Figure 4.7).

a) b)

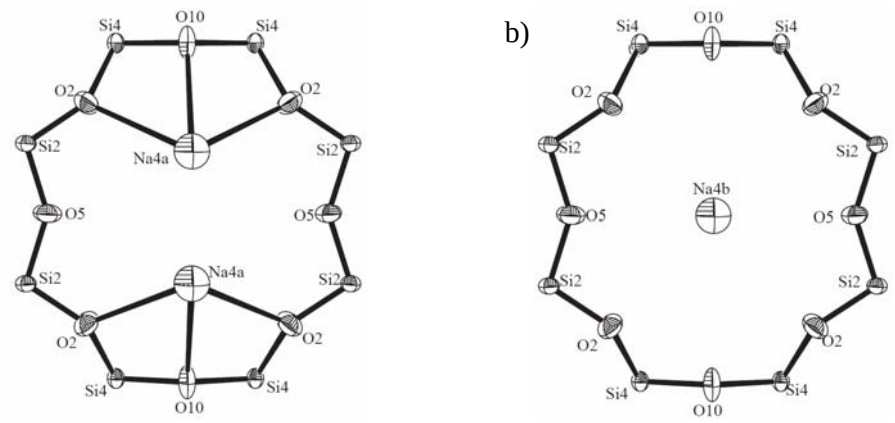


Figure 4.6 : Environnement de Na4a (a) et Na4b (b) ; vue perpendiculaire à l'axe *b*.

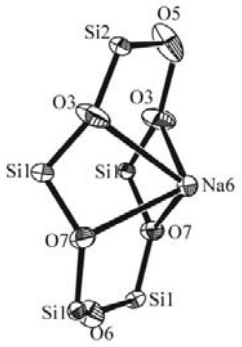


Figure 4.7 : Coordination de Na6

D'après les calculs Monte-Carlo effectués par Maurin et *al.* (2001) les sites principalement occupés sont les sites I (les plus favorables) puis IV et VI. Pour Si/Al=7, les calculs donnent ~3,7 Na^+ sur les sites I+II et ~2,3 sur les sites IV+VI comparés à 4 et 1,8 respectivement d'après notre étude expérimentale.

IV.4 Composite (dmpNA-mordénite) : Diffraction des rayons X sur poudre.

Dans un premier temps, nous avons tenté de localiser des molécules dmpNA (p-N,N-dimethylnitroaniline) par les études de diffraction des rayons X sur un monocristal (180µm×100µm×70µm) en conditions de laboratoire. Cette étude n'a pas abouti, ce qui peut s'expliquer par un remplissage faible et inhomogène des canaux de mordénite. Pour cette raison nous nous sommes tourné vers l'étude des échantillons de petite taille (~40µm×30µm×20 µm) par DRX sur poudre.

IV.4.1 Conditions expérimentales

Les cristaux de (p-N,N-dimethylnitroaniline-mordénite (type 2)) ou «(dmpNA-mordénite)» ont été préparés selon le protocole décrit dans le Chapitre II. Pour les mesures de diffraction X sur poudre, les cristaux (~ 40×30×20 μm^3) sont broyés à l'aide d'un mortier dans une boite à gants sous Argon; la poudre est introduite dans un capillaire en verre de Lindemann (0,3 mm de diamètre interne, 0,01 mm d'épaisseur de paroi) et scellé *in vacuo*.

Les mesures de diffraction X ont été réalisées sur la ligne BL02B2 du synchrotron SPring-8 (Hyogo, Japon) en collaboration avec K. Kato et M. Takata (λ=1,0017(1) Å). Les diagrammes de poudre (90K et 300K) ont été collectés selon la géométrie Debye-Scherrer en utilisant un détecteur bidimensionnel « Plaque Image », dans la gamme de résolution $2°<2\theta<75{,}1°$. Les affinements structuraux ont été réalisés avec la suite de programmes « FullProf_Suite» (Rodríguez-Carvajal, 1993).

IV.4.2 Spectre à 90 K

IV.4.2.1 Indexation - Paramètres du profil.

L'indexation du diagramme à 90 K, réalisée avec le programme DicVol (Boultif & Louër, 1991) indique des paramètres de maille *a*=18,0389 Å, *b*=20,4026 Å, *c*=7,4976 Å dans le groupe de Laue *Pmmm* avec les figures de mérite M(20)=91,9[*] (De Wolff, 1968) et

---

[*] Figure de mérite de « De Wolff » : $M_{20} = \frac{Q_{20}}{2\langle Q \rangle \cdot N_{20}}$ avec $Q_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}^2}$, Q_{20} est la valeur de Q pour la 20^{ième} réflexion observée et indexée, N_{20} est le nombre de réflexions calculées (observées et inobservées) jusqu'à Q_{20}, $\langle Q \rangle$ écart moyen des Q (observés par rapport aux calculés) pour les 20 premières réflexions.

F(20)=311,5[**] (Smith & Snyder, 1979). Les extinctions dues au mode de réseau C et au miroir $c^{[010]}$ sont vérifiées (hkl : h+l=2n et h0l : l=2n).

Pour l'étape de « Profile Matching » (Le Bail et *al.*, 1988) préliminaire aux affinements Rietveld, une fonction Pseudo-Voigt de type "Thompson-Cox-Hasting" (Thompson et *al.*, 1987) incluant une correction d'asymétrie des pics jusqu'à 2θ=15° (Finger et *al.*, 1994) est utilisée. Les facteurs d'accord statistique valent R_p=1,70%, R_{wp}=2,53% (Figure 4.8).

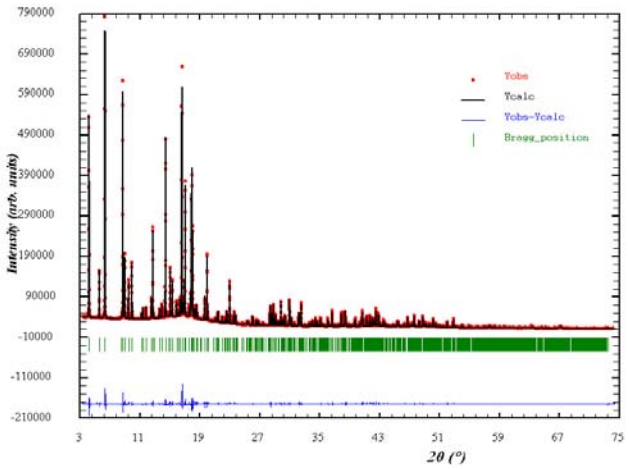


Figure 4.8 : Résultat de la modélisation du profil de spectre expérimental

IV.4.2.2 Affinement Rietveld

Le modèle structural de départ est la charpente de la structure déshydratée de l'étude DRX sur monocristal (Chapitre IV.3). Tous les sites TO_4 sont modélisés par des atomes de silicium en négligeant donc les ~12,5% d'atomes d'aluminium de la structure. Les facteurs d'agitation thermique isotropes des siliciums et des oxygènes sont contraints. Le modèle de départ ne contient ni les cations Na^+ ni les molécules de dmpNA. L'affinement Rietveld est

[**] $F_N = \frac{1}{|\Delta 2\theta|} \cdot \frac{N}{N_{possible}}$, N est le nombre de lignes observées, $N_{possible}$ est le nombre de lignes de diffraction possibles jusqu'au N, $|\Delta 2\theta|$ est l'écart moyen entre les positions 2θ observée et calculée. F_N permet d'estimer la qualité de mesure (en estimant la position des lignes de diffraction) et la complétude des données.

donc fait en deux étapes: la première concerne l'affinement de la charpente et des cations à grands angles (20°<2θ<74,5° qui contient l'information sur la partie la plus ordonnée) ; la deuxième concerne l'affinement complet (2,5°<2θ<74,5°) (une fois les molécules de dmpNA localisées).

Affinements de la charpente et des cations : 20°<2θ<74,5°.

La Figure 4.9 montre le résultat d'affinement de la charpente dans la gamme 20°<2θ<74,5° (R_p=20,0 %, R_{wp}=18,6 %, R_{Bragg}=13,8 %).

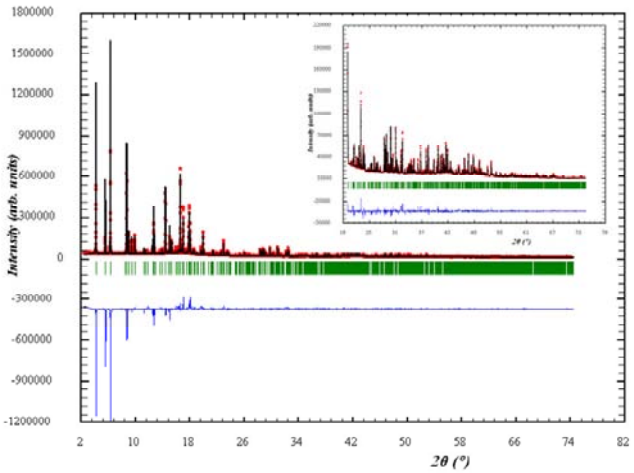


Figure 4.9: Affinement de la charpente (2θ>20°); Y_{obs} en rouge, Y_{calc} en noir, Y_{obs}-Y_{calc} en bleu et les positions des pics de Bragg en vert

Les cations sodium en site I (Na1 (1/2 0 0)) et II (Na2 (1/2 0,0722(6) 1/4), localisés à partir des cartes de Fourier-différence, occupent les mêmes positions que dans la structure déshydratée, et ne migrent pas lors de l'adsorption de la molécule dmpNA. L'affinement libre des paramètres occupations/B_{iso} des cations converge vers les valeurs 66,12(8)%/5,05(6) $Å^2$ et 61,6(1)%/7,25(9) $Å^2$ pour Na1 et Na2 respectivement (R_p=16,3 %, R_{wp}=14,5 %, R_{Bragg}=10,9 %). Dans cette configuration, environ ¼ des sites I et II voisins est occupé simultanément ce qui est improbable étant donnée la répulsion électrostatique entre ces cations (Maurin et *al.*, 2001). Nous avons donc testé un modèle où les occupations conjointes des sites I et II sont contraintes à ne pas excéder 100 %. L'affinement converge vers des occupations/B_{iso} de 54,48(4)%/2,84(4) $Å^2$ et 45,52(4)%/4,26(6) $Å^2$ pour Na1 et Na2 avec des facteurs d'accord

statistique légèrement meilleurs (R_p=16,0 %, R_{wp}=14,4 %, R_{Bragg}=10,8 %).

Avec cette hypothèse, 4 des 6 cations compensateurs de charge sont localisés dans les petits canaux de la mordénite, et le reste doit donc se trouver dans le grand canal 12 MR. Les cartes de Fourier différence ne révèlent qu'un pic de faible densité sur le site IV en position spéciale 4c ne dépassant guère le bruit de fond. Toutes les tentatives de modélisation par Na^+ ont échouées et 2 cations par maille restent donc non localisés à cette étape. Le désaccord entre les spectres expérimental et calculé à bas angle (Figure 4.10) est principalement dû à la contribution de la molécule de dmpNA non encore modélisée.

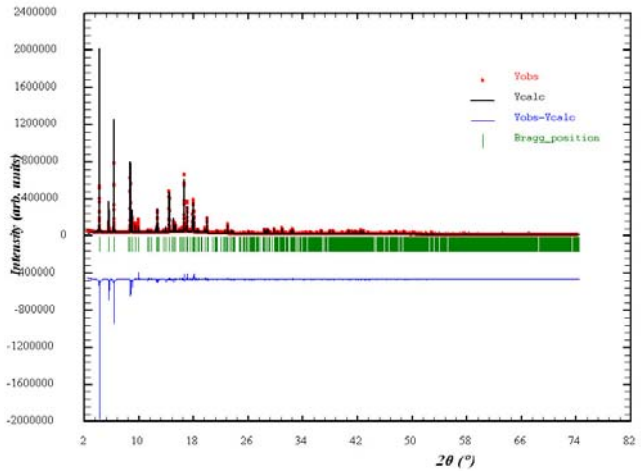


Figure 4.10 : Résultat de l'affinement (2θ≥20°) du squelette avec les cations compensateurs de charge.

Localisation de la molécule dmpNA : 2,5°<2θ<74,5°.

Les tentatives de localisation directe de la molécule de dmpNA par Fourier-différence, en incluant toute la gamme de résolution se sont révélées infructueuses à cause du désordre. Les molécules de dmpNA ont été localisées par recuit simulé, en assumant une géométrie fixe, identique à celle du cristal de dmpNA (Mak & Trotter, 1965).

Simulation de la localisation d'un corps rigide.

Avec cette contrainte de corps rigide, seuls 6 degrés de liberté restent à ajuster en recuit simulé : la position de l'origine (X Y Z) du système de référence de la molécule et les

trois angles d'Euler Θ, Φ et χ entre les axes ($X_mY_mZ_m$) de la molécule et les axes ($X_{crisal}Y_{cristal}Z_{cristal}$) d'un repère orthonormé cristallographique (Figure 4.11). Avec ce choix, l'angle Θ ([-π, π]) représente la mesure directe de l'inclinaison de la molécule par rapport à l'axe du grand canal 12 MR de la mordénite. Φ et χ ([0, 2π]) sont des angles de rotation autour de $Z_{cristal}$ et Z_m respectivement.

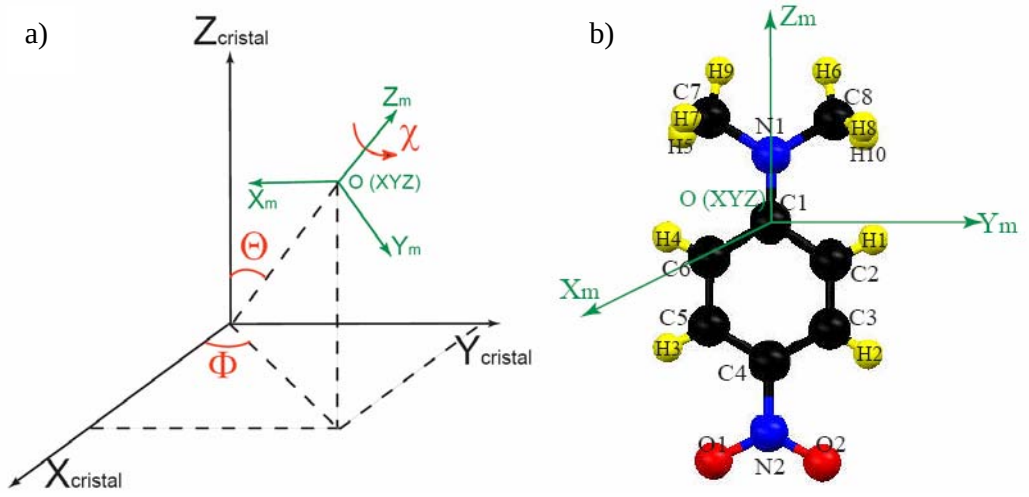


Figure 4.11 : a) Référentiels $X_mY_mZ_m$ de la molécule et $X_{cristal}Y_{cristal}Z_{cristal}$ du cristal. b) L'origine du système de référence de dmpNA placée sur le carbone C1.

La géométrie du dmpNA limite le remplissage des grands canaux de la mordénite à un maximum de deux molécules par maille. Dans l'hypothèse de départ du recuit simulé, la molécule rigide est positionnée de façon aléatoire dans la maille avec un facteur d'occupation de 12,5 % correspondant à 2 molécules par maille et un facteur d'agitation thermique global moyen de B_{iso}=4 $Å^2$. La minimisation est réalisée en utilisant les 196 premières réflexions ($2\theta_{max}$=35°). Différentes conditions de simulations (position initiale de la molécule, température et vitesse du recuit) ont été testées ; tous les calculs convergent vers la même solution où la molécule dmpNA se trouve dans le canal 12 MR de la mordénite, légèrement décentrée et inclinée par rapport à l'axe *c* (Θ ≈38°). En raison du pouvoir de diffraction comparable des groupements NO_2/$N(CH_3)_2$ aux deux extrémités de la dmpNA (Figure 4.11b), les deux solutions, A et B, correspondant à l'inversion de ces groupements, ne peuvent être différenciées. L'introduction dans le modèle de la molécule dmpNA sur les positions trouvées par le calcul améliore spectaculairement l'accord entre les spectres expérimental et calculé, en particulier à bas angles (Figure 4.12).

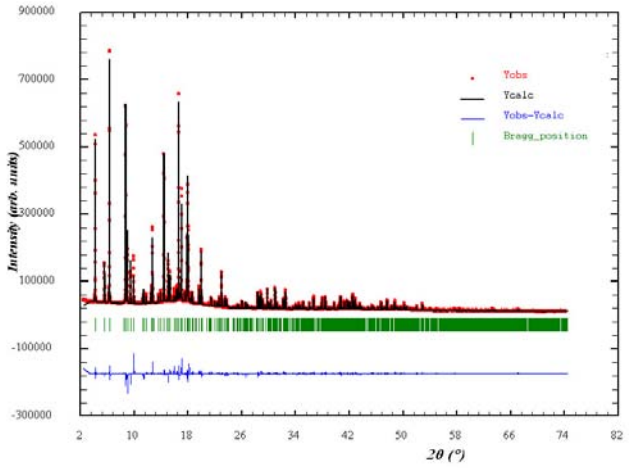


Figure 4.12 : Le profil des spectres après l'introduction du dmpNA à partir des simulations (sans affinements).

Les affinements successifs des paramètres de la molécule (Θ, Φ, χ, (X, Y, Z), U_{iso} et occupation), des paramètres structuraux des cations et de la charpente, aboutissent à des facteurs d'accord statistiques R_p=11,5/11,4 %, R_{wp}=10/10,2 % et R_{Bragg}=6,96/6,7 %, pour les deux solutions A/B respectivement (Tableau 4.5). Les affinements avec la stratégie de restriction d'occupation des sites I et II par Na^+, adoptée lors de l'étape précédente aboutissant à des valeurs déraisonnables des facteurs de Debye-Waller des cations (U_{iso}(Na1)<0), l'affinement a finalement été fait sans restriction. L'occupation de dmpNA converge vers 12,066(7) % proche de la valeur maximale de 12,5 % avec un paramètre d'agitation thermique, B_{iso}= 3,42(7) $Å^2$ modéré et similaire à celui de Na1 (2,91(5) $Å^2$). Le faible désaccord entre spectres observé et calculé à bas angles provient d'une correction imparfaite de l'asymétrie des pics (Figure 4.13).

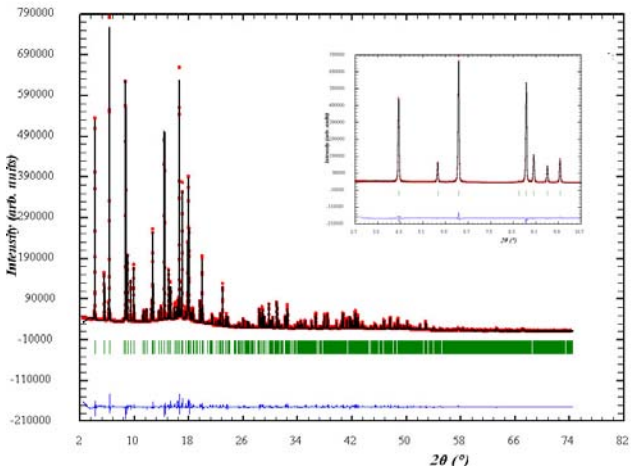


Figure 4.13 : Affinements Rietveld du spectre à 90 K; Y_{obs} en rouge, Y_{calc} en noir, Y_{obs}-Y_{calc} en bleu et les positions des pics de Bragg en vert

L'évolution des facteurs d'accord statistique au cours des affinements et les paramètres structuraux finaux sont résumés dans les Tableaux 4.5 et 4.6 respectivement.

La structure finale montre que les canaux principaux de la mordénite sont quasiment remplis par ~2 molécules de dmpNA par maille désordonnées sur 8 sites cristallographiques différents. La composition cristallographique du composite est $Na_6(O_2NC_6H_4N(CH_3)_2)_{1,93}Si_{48}O_{96}$. Les molécules de dmpNA sont inclinées de 28,66(3)° par rapport à l'axe *c* ([001]) de la mordénite ; cette conformation est favorable pour poursuivre les études optiques du composite et tester la Génération de Seconde Harmonique (Porcher et *al.*, 2008).

IV.4.3 Spectre à 300 K

Le diagramme de poudre mesuré à 300K a les mêmes caractéristiques que celui mesuré à 90 K (Figure 4.14), la stratégie d'affinement utilisée est la même.

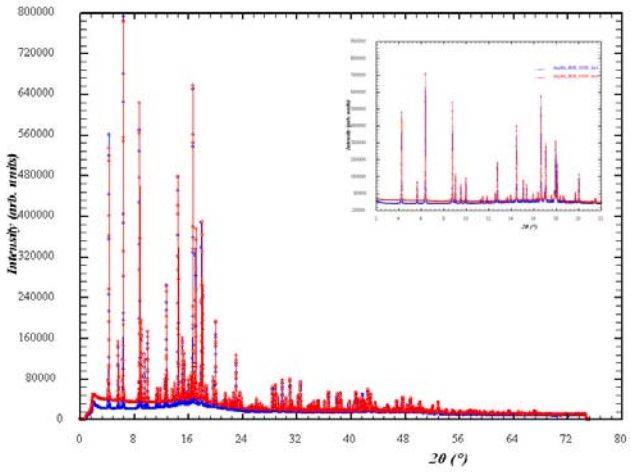


Figure 4.14 : Comparaison des diffractogrammes de dmpNA-mordénite à 90 K (rouge) et 300K (bleu).

Les paramètres de la maille (*a* = 18,08105(7) Å, *b* = 20,41181(8) Å, *c*=7,50116(3) Å), comme prévu, sont légèrement plus grands que dans la structure à 90 K; les conclusions de l'affinement Rietveld sont similaires à celles obtenues pour les données à 90K (Figure 4.15). Les cations Na^+ occupent 48,12(2) % du site I (B_{iso}(Na1)=2,67(5) $Å^2$) et 92,32(3) % du site II (B_{iso}(Na2)=16,51 $Å^2$). L'effet de température est faible sur les Na1 qui sont bien stabilisés en site I (peu de variation de paramètres structuraux et de distances de coordination). Par contre les paramètres occupation/B_{iso} de Na2 sont très élevés, ce qui renforce l'hypothèse d'un désordre important de Na2 et/ou l'occupation de ce site par des molécules d'eau et également la corrélation entre l'occupation et le facteur d'agitation thermique.

Les paramètres d'occupation/B_{iso} du dmpNA convergent vers 11,905(6)% / 5,27(7) $Å^2$ avec un facteur d'agitation thermique légèrement plus élevé à 300 K qu'à 90 K. Les molécules de dmpNA font un angle Θ=31,55(3)° par rapport à l'axe du canal principal légèrement plus grand que dans la structure à 90 K (Θ=28,66(3)°) (Tableau 4.5).

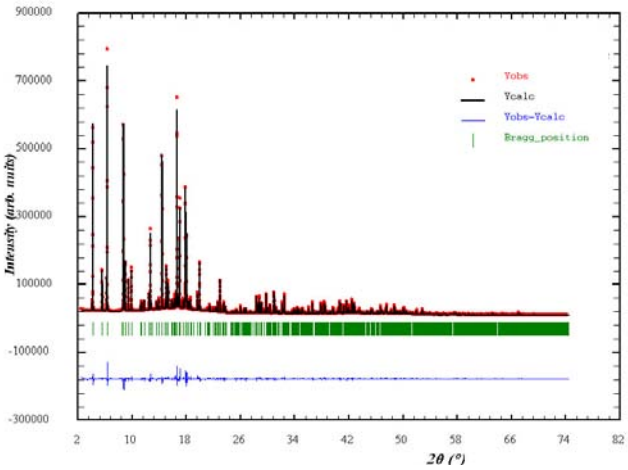


Figure 4.15 Affinement Rietveld du diffratogramme à 300 K ; Y_{obs} en rouge, Y_{calc} en noir, Y_{obs}-Y_{calc} en bleu et positions des pics de Bragg en vert.

Tableau 4.5 : Évolution des facteurs d'accord statistique de l'affinement Rietveld

Collecte 90 K					
	R_p (%)	R_{wp} (%)	χ^2	R_{Bragg} (%)	R_F (%)
1) «Pattern Matching» (2,5°<2θ<74,5°)	1,70	2,54			
Affinement à grands angles(20°<2θ<74,5°)					
2) Charpente (Si, O)	20,0	18,6	39,9	13,8	11,4
3) Charpente (Si, O) + Na1, Na2	16,3	14,5	24,2	10,9	9,99
3 bis) + occ.(Na1)+occ.(Na2)≤100%	16,0	14,4	23,9	10,8	9,79
Introduction de dmpNA localisée par « Simulated Annealing » (2,5°<2θ<74,5°)					
4A) Affinements dmpNA, Si, O, Na	11,5	10	62,2	6,96	9,47
Inversion NO_2/$N(CH_3)_2$					
4B) Affinements dmpNA, Si, O, Na	11,4	10,2	63	6,7	9,76
Collecte à 300K					
1) Profil Matching (2,5°<2θ<74,5)	1,91	2,84			
3) Charpente (Si, O) + Na1, Na2 (20°<2θ<74,5)	16,4	14,8	25	11,2	10,9
4) Charpente + dmpNA, Na (2,5°<2θ<74,5°)	11,4	10,5	48,9	7,4	11,1

Tableau 4.6: Paramètres structuraux finaux de dmpNA-mordénite (90 K)

Atome	x	y	z	Wyckoff	Occupation (%)	B_{iso} (Å^2)
Si1	0,3028(2)	0,0729(1)	0,0413(3)	16	100	1,150(2)
Si2	0,3035(2)	0,3100(2)	0,0461(3)	16	100	1,150(2)
Si3	0,0874(2)	0,3825(2)	0,25000	8	100	1,150(2)
Si4	0,0875(3)	0,2266(2)	0,25000	8	100	1,150(2)
O1	0,1230(3)	0,4148(3)	0,4325(6)	16	100	2,317(5)
O2	0,1245(3)	0,1963(4)	0,4299(6)	16	100	2,317(5)
O3	0,2369(3)	0,1242(3)	-0,0065(7)	16	100	2,317(5)
O4	0,1004(3)	0,3067(4)	0,25000	8	100	2,317(5)
O5	0,1696(4)	0,1979(5)	0,75000	8	100	2,317(5)
O6	0,1763(5)	0,4212(4)	0,75000	8	100	2,317(5)
O7	0,2718(5)	0,00000	0,00000	8	100	2,317(5)
O8	0,25000	0,25000	0,50000	8	100	2,317(5)
O9	0,00000	0,4007(6)	0,25000	4	100	2,317(5)
O10	0,00000	0,2035(7)	0,25000	4	100	2,317(5)
Na1	0,50000	0,00000	0,00000	4	49,44(3)	2,91(5)
Na2	0,50000	0,0722(6)	0,25000	4	81,00(3)	8,60(6)
C1	0,46871	0,41174	0,34134	16	12,066(7)	3,42(7)
N1	0,49018	0,38608	0,18245	16	12,066(7)	3,42(7)
N2	0,40170	0,49187	0,83559	16	12,066(7)	3,42(7)
O2	0,36501	0,54269	0,83597	16	12,066(7)	3,42(7)
O1	0,41942	0,46373	0,97626	16	12,066(7)	3,42(7)
C2	0,42635	0,47031	0,34518	16	12,066(7)	3,42(7)
H1	0,41117	0,49382	0,24855	16	12,066(7)	3,42(7)
C3	0,40498	0,49569	0,50996	16	12,066(7)	3,42(7)
H2	0,37667	0,53487	0,51113	16	12,066(7)	3,42(7)
C4	0,42449	0,46462	0,66749	16	12,066(7)	3,42(7)
C5	0,46369	0,41039	0,66510	16	12,066(7)	3,42(7)
H3	0,47756	0,38842	0,77218	16	12,066(7)	3,42(7)
C6	0,48781	0,38112	0,50348	16	12,066(7)	3,42(7)
H4	0,51628	0,34160	0,50730	16	12,066(7)	3,42(7)
C8	0,47072	0,41729	0,01639	16	12,066(7)	3,42(7)
H5	0,57287	0,32216	0,24993	16	12,066(7)	3,42(7)
H10	0,47732	0,46197	0,00605	16	12,066(7)	3,42(7)
H6	0,49048	0,39246	-0,08291	16	12,066(7)	3,42(7)
C7	0,53369	0,32594	0,17735	16	12,066(7)	3,42(7)
H7	0,51946	0,28948	0,24206	16	12,066(7)	3,42(7)
H8	0,42414	0,43098	0,00876	16	12,066(7)	3,42(7)
H9	0,54624	0,31161	0,05863	16	12,066(7)	3,42(7)

X	Y	Z	Θ (°)	Φ (°)	χ (°)
0,469(1)	0,4117(8)	0,341(3)	28,66(3)	-53,51(6)	4,5(1)

Tableau 4.7 : Distances (Å) et angles (°) de la charpente de mordénite dans dmpNA-mordénite (90K)

Si-O							
Si1-O1	1,588(6)	Si2-O2	1,570(6)	Si3-O1	1,649(5)	Si4-O2	1,627(6)
Si1-O3	1,624(6)	Si2-O3	1,557(7)	Si3-O4	1,565(9)	Si4-O4	1,651(9)
Si1-O6	1,614(3)	Si2-O5	1,613(3)	Si3-O9	1,620(5)	Si4-O10	1,648(5)
Si1-O7	1,620(4)	Si2-O8	1,596(3)				
<Si1-O>	1,612(5)	<Si2-O>	1,584(5)	<Si3-O>	1,621(6)	<Si4-O>	1,638(7)
O-Si-O							
O1-Si1-O3	113,7(6)	O2-Si2-O3	110,6(6)	O1-Si3-O1	112,2(5)	O2-Si4-O2	112,0(5)
O1-Si1-O6	106,8(4)	O2-Si2-O5	105,6(4)	O1-Si3-O4	109,7(6)	O2-Si4-O4	108,6(7)
O1-Si1-O7	109,8(6)	O2-Si2-O8	108,5(4)	O1-Si3-O9	106,7(4)	O2-Si4-O10	106,5(4)
O3-Si1-O6	109,7(5)	O3-Si2-O5	114,0(6)			O4-Si4-O10	114,7(8)
O3-Si1-O7	107,3(5)	O3-Si2-O8	109,7(5)				
O6-Si1-O7	109,5(4)	O5-Si2-O8	108,1(4)				
<O-Si-O> = 109,5(5)							
Si-O-Si							
Si1-O1-Si3	144,9(4)	Si4-O4-Si3	163,3(6)	Si1-O7-Si1	139,6(3)	Si4-O10-Si4	146,8(4)
Si4-O2-Si2	146,2(4)	Si2-O5-Si2	143,0(5)	Si2-O8-Si2	180		
Si1-O3-Si2	160,2(5)	Si1-O6-Si1	151,6(3)	Si3-O9-Si3	153,5(4)		

Tableau 4.8 : Coordination des cations sodium dans dmpNA-mordénite (90K)

Interaction	Coordination (Å)
Na1-O1	4 × 2,864(6)
Na1-O9	2 × 2,761(9)
Na2-O1	4 × 3,266(5)
Na2-O6	2 × 3,184(9)

IV.4.4 Discussion.

IV.4.4.1 Distribution des cations (90K).

Environ 5,2 Na^+ occupent les deux sites voisins I et II dans les petits canaux 8 MR de la mordénite. La proximité des sites I et II (2,385(8) Å) interdit *a priori* une occupation globale dépassant 4 cations par maille à cause de la répulsion électrostatique. La contrainte d'occupation aboutissant à des paramètres structuraux déraisonnable (B_{iso}(Na1)<0), la solution non contrainte a due être adoptée au final (Tableau 4.6), même si elle conduit à un excès apparent de cations sur ces sites (5,2 Na^+). Cette anomalie traduit sans doute un désordre de Na2 (facteur de Debye-Waller important, distances de coordination anormalement élevées : 2×Na2-O6 (3,184(9) Å), 4×Na2-O1 (3,266(5) Å) voire une occupation partielle de ce site par des molécules d'eau (Tableaux 4.6, 4.8, Figure 4.16).

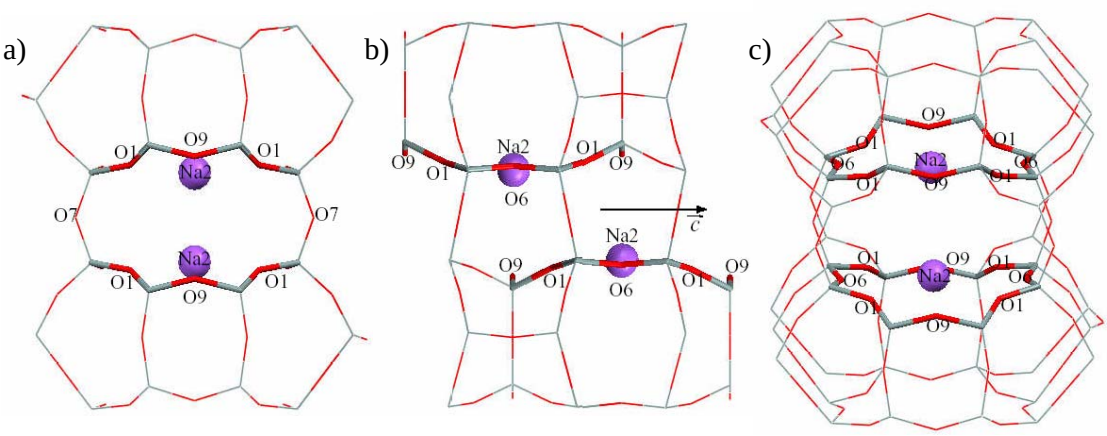


Figure 4.16 : Position de Na2: a) vue perpendiculaire au canal 8MR selon [001], b) vue perpendiculaire à l'axe *a*, c) visualisation des bouches de pores des canaux 8MR selon [010]).

Contrairement à Na2, Na1 est bien localisé et occupe à 49,44(3) % (B_{iso}=2,91 Å^2) le site I où il est stabilisé par six interactions avec les oxygènes de la charpente 2×Na1-O9 (2,761(9) Å) et 4×Na1-O1 (2,864(6) Å) (Figure 4.17).

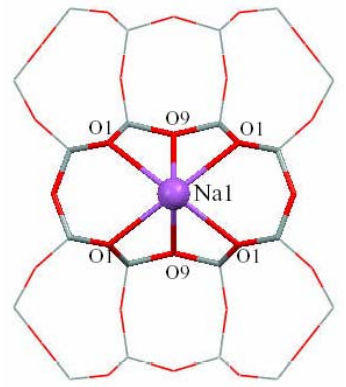


Figure 4.17 : Coordination de Na1 ; vue perpendiculaire à l'axe *c*

IV.4.4.2 Interactions dmpNA-Charpente

L'arrangement global des molécules dmpNA désordonnées selon la direction [001] du canal 12 MR de la mordénite est présenté sur la Figure 4.18; la Figure 4.19 montre l'environnement local d'une molécule de dmpNA dans la zéolithe.

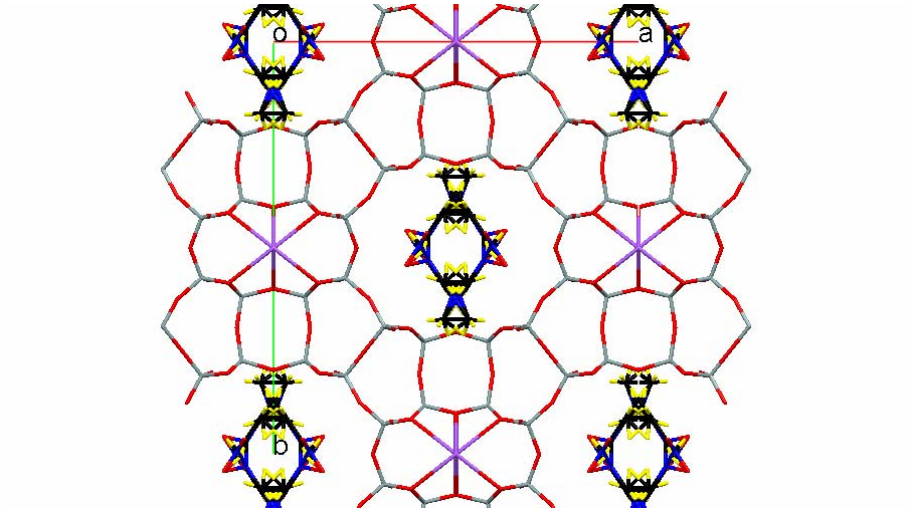


Figure 4.18 : Distribution désordonnée des molécules de dmpNA dans les canaux 12 MR ; vue perpendiculaire à l'axe *c*.

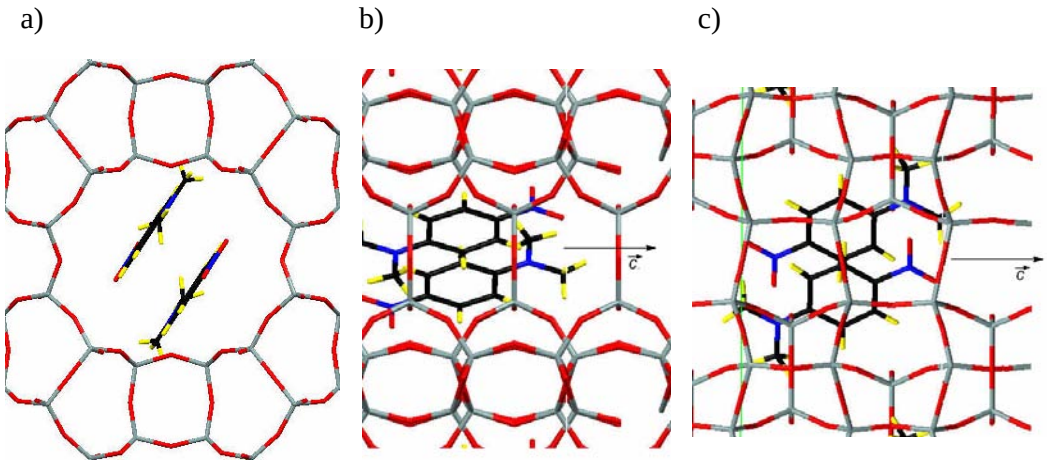


Figure 4.19 : Environnement local d'une molécules de dmpNA; a) plan (*a b*) ; b) plan (*a c*) ; c) plan (*b c*).

A cause du désordre, l'analyse des interactions entre la charpente et le dmpNA se limite à la description des liaisons type hydrogène possibles entre la molécule et les oxygènes O2, O3, O5 et O10 formant les parois du canal 12 MR. L'interprétation des interactions est d'autant plus limitée que l'on considère la molécule dmpNA comme une entité rigide en excluant toute rotation du groupement méthyle. Par conséquent, les données géométriques concernant les atomes d'hydrogène des groupements méthyles (H5-H10) (Tableau 4.9) ne sont qu'indicatives. Les liaisons sont décrites sur la base des distances et des angles entre un donneur D (carbone) et un accepteur A (oxygène) : d(D…A)<R(D)+R(A)+0,5 Å,

d(H…A)<R(H)+R(A)-0,12 Å et angle (D-H…A)>100° avec R(H)=1,10 Å, R(O)=1,35 Å et R(C)=1,55 Å (Steiner, 2000). En utilisant ces définitions, la molécule et la zéolithe forment des liaisons hydrogène impliquant les hydrogènes H3, H4 du cycle aromatique et les oxygènes O10 et O2 de la charpente, et les hydrogènes H5 et H9 d'un des groupements méthyles avec les oxygènes O5 et O2 (orientation A Figure 4.20, Tableau 4.9). Dans le cas de l'orientation inverse de dmpNA (inversion des terminaisons NO_2 et $N(CH_3)_2$), la molécule interagit à travers les hydrogènes H2, H3 et H4 du cycle aromatique avec les oxygènes O7, O10 et O2 de la charpente, et H9 d'un des groupements méthyles avec l'oxygène O3 (Tableau 4.9).

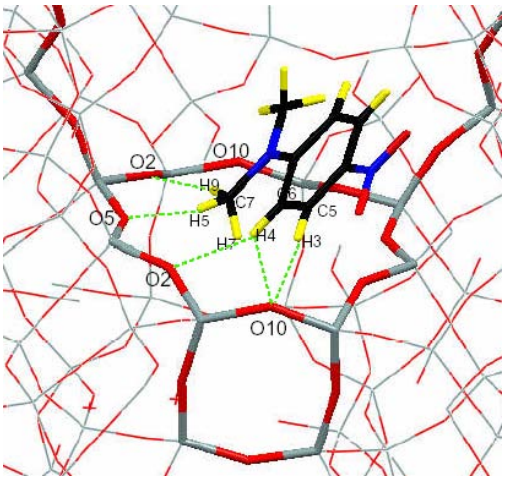


Figure 4.20 : Interaction de dmpNA avec la charpente de la mordénite (Orientation A).

Tableau 4.9 : Contacts entre la charpente de la mordénite et dpmNA (d(D…A)<3,4 Å, d(H…A)<2,33 Å, angle (D-H…A)>100°) pour les deux orientations NO_2/$N(CH_3)_2$

D-H…A	C…O (Å)	H…O (Å)	Angle (°)
Orientation A (Figure 4.20)			
C7-H5…O5	2,559(7)	1,793(7)	142,0(7)
C7-H9…O2	2,517(5)	1,718(5)	137,8(5)
C5-H3…O10	2,50(1)	1,93(1)	140(2)
C6-H4…O2	2,618(7)	2,153(6)	116,6(6)
C6-H4…O10	2,54(1)	2,061(6)	117,6(9)
Orientation B			
C6-H4…O2	2,67(7)	2,135(6)	125,0(6)
C7-H9…O3	2,582(6)	2,046(6)	110,0(4)
C3-H2…O7	3,093(9)	2,331(9)	110,5(7)
C5-H3…O10	2,53(2)	1,95(2)	127(2)
C6-H4…O10	2,62(2)	2,134(7)	115,4(1)

Les interactions de type «liaison hydrogène» entre la molécule et la charpente ne sont

pas suffisamment fortes pour éviter le désordre dans le canal, elles sont, cependant, assez importantes pour préserver le composite.

IV.3.4.3 Interactions intermoléculaires

Les molécules de dmpNA sont proches les unes des autres dans les canaux de la mordénite et peuvent interagir par des liaisons «hydrogène». A cause du miroir $m^{[001]}$ (s'il existe), ces molécules polaires peuvent adopter deux orientations correspondant à l'échange des groupes terminaux nitro- ou diméthyleamino-. Localement, il est possible d'avoir des interactions attractives $NO_2…N(CH_3)_2$ ou répulsives $NO_2…NO_2$/ $N(CH_3)_2…N(CH_3)_2$. Les interactions attractives entre le donneur $N(CH_3)_2$ et l'accepteur NO_2 stabilisent l'arrangement des molécules hôtes dans les canaux. Cet arrangement augmente leur polarisabilité ainsi que la densité électronique sur l'azote de groupement nitro- à cause de l'effet donneur du groupement alkyle. Cet effet peut-être responsable du déplacement du pic de réflectance du composite dmpNA-mordénite (~305 nm) par rapport à ceux de dmpNA cristallin (~365 nm) ou au minimum d'absorbance dans l'éthanol (~285 nm) (Figure 4.21).

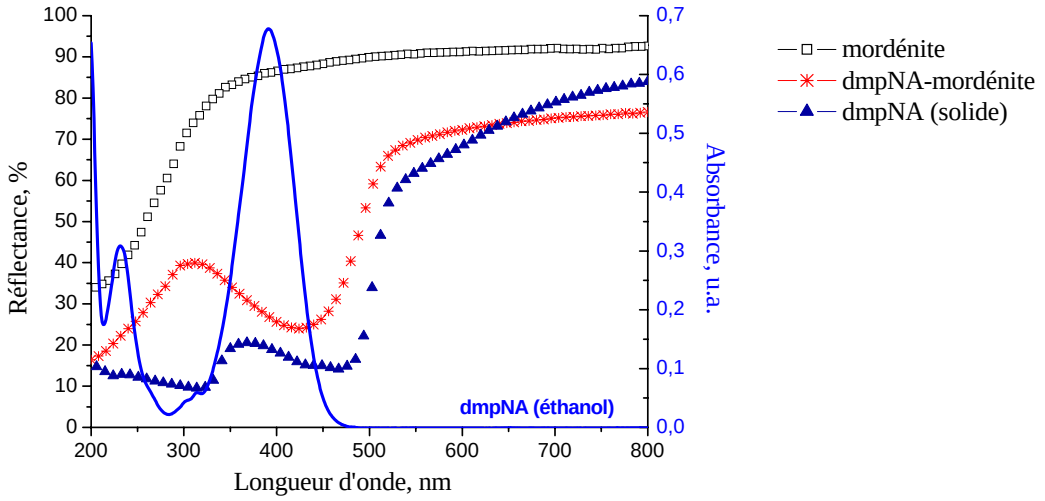


Figure 4.21: Spectres de reflectance totale de la mordénite, du composite dmpNA-mordénite et des cristaux de dmpNA; spectre d'absorbance de dmpNA dans l'éthanol; spectrophotomètre UV-visible VARIAN Cary 4000 avec la sphère d'intégration.

Le large pic de réflectance du composite dmpNA-mordénite (~290-320 nm, transitions n-π*/π-π* non résolues) (Figure 4.21) reflète une diversité des interactions et de l'environnement des molécules désordonnées dans les canaux de la mordénite comme il a été également remarqué pour d'autres composites (Hoffmann et *al.*, 1996 ; Schulz-Ekloff et *al.*, 2002). La dernière hypothèse est confortée par le fait que le minimum de réflectance de dmpNA-mordénite est plus proche du pic d'absorbance des molécules dmpNA dans l'éthanol (~395 nm) qu'au minimum de réflectance dans l'état cristallin (~465 nm). Notons que les minimum de réflectance du composite étudié dmpNA-mordénite et du dmpNA-$AlPO_4$-5 (présentant un fort effet SHG) (Hoffmann et *al.*, 1996) se situent à ~415 nm ce qui permet de supposer un environnement similaire des molécules dmpNA.

Le rendement SHG du composite dépend de l'alignement des molécules hyperpolarisables dans le canal (Figure 4.1) et de la stabilité de la chaîne dipolaire ainsi formée. D'après Marlow et *al.*, 1994, deux hypothèses peuvent expliquer l'alignement des molécules dans des canaux zéolithiques : 1) l'alignement des dipôles permanents dans la direction du champ électrostatique (tamis moléculaires non-centrosymétriques); 2) l'orientation des chaînes dipolaires en fonction de la première molécule adsorbée ; puisque les molécules rentrent de la même manière des deux côtés du cristal, il peut y avoir donc des domaines de polarisation inverse. D'après Marlow et *al.*, 1994 dans le composite pNA-$AlPO_4$-5 les molécules rentrent dans les canaux en présentant leur partie nitro-, ce qui a pour effet de créer deux grands domaines dipolaires (mais ces auteurs ignorent le maclage des cristaux $AlPO_4$-5 (Aubert, 2003)). D'après Kinski et *al*. (2002), la cinétique d'adsorption des molécules est probablement différente dans pNA-ZSM-5 comparé à pNA-$AlPO_4$-5, car il n'y a pas deux grands domaines de polarisation et l'effet SHG est très faible. Cette question reste ouverte pour les composites pNA-ZSM-5 et dmpNA-mordénite.

Dans les canaux, la formation de la chaîne dipolaire est stabilisée par des interactions électrostatiques de type «liaison hydrogène» entre molécules. Si on compare le composite dmpNA-mordénite étudié avec les deux composites analogues pour lesquels un effet SHG a été observé pNA-$AlPO_4$-5 (AFI) et pNA-ZSM-5 (MFI), on retrouve des liaisons hydrogène molécule-molécule pour pNA-$AlPO_4$-5 tandis que pour pNA-ZSM-5 aucune liaison hydrogène (d(H…O) minimale de 2,62 A) n'est mise en évidence (Reck et *al.*, 1996). Pour dmpNA-mordénite et pNA-$AlPO_4$-5 les liaisons hydrogène stabilisent les chaînes dipolaires,

alors que pour pNA-ZSM-5 les interactions électrostatiques jouent ce rôle, ce qui pourrait expliquer la faible résistance de ce dernier à l'irradiation laser.

Dans le cas du composite dmpNA-mordénite, l'étude structurale permet de penser que dmpNA-mordénite est prometteur pour la SHG car le remplissage des canaux par les molécules actives est maximal, contrairement à pNA- $AlPO_4$-5 et pNA-ZSM-5. Les chaînes dipolaires sont bien stabilisées par des liaisons hydrogène comme dans le cas de pNA-$AlPO_4$-5, mais l'angle d'inclinaison des molécules de dmpNA dans les canaux (~28°) est plus élevé que celui de pNA (~11°). Si l'expérience optique confirme le doublage de fréquence, il est probablement possible d'améliorer l'alignement des molécules en éliminant les cations compensateurs de charge du canal principal avec lesquelles les molécules peuvent interagir (l'échange cationique $2Na^+ \rightarrow Ca^{2+}$ où Ca^{2+} occuperait les sites I, II hors du grand canal).

IV.4.5 Diffractogramme de mordénites synthétisées avec et sans alcool.

L'alcool introduit dans la synthèse des cristaux de mordénite conditionne leur taille, forme et qualité (Chapitre II). Les spectres de poudre des cristaux ainsi synthétisés sont très différents (Figure 4.22).

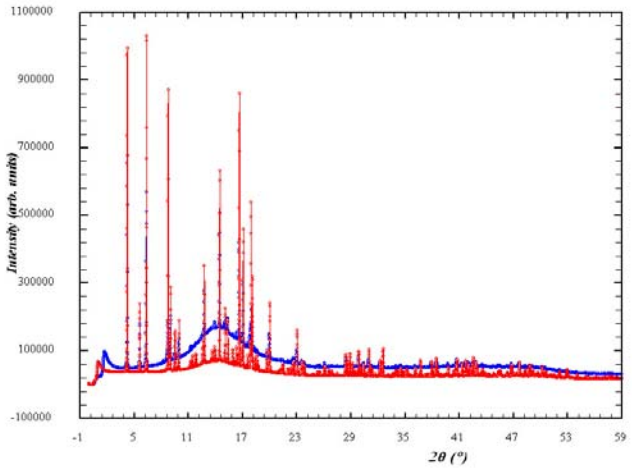


Figure 4.22 : Diagramme de poudre des cristaux synthétisés avec (rouge) et sans (bleu) alcool.

Tout comme celui synthétisé avec alcool (Chapitres IV.3.2, IV.3.3), le spectre de la mordénite sans alcool peut être indexé dans une maille orthorhombique (figures de mérite M(20)=21 et F(20)=47,3) : *a*=18,0661(5) Å *b*=20,3798(5) Å, *c*=7,5033(2) Å. Le mode de réseau C et miroir c sont vérifiés et les deux pics à 2θ=8,2° (Figure 4.23) et 11,54° non indexés sont probablement dûs à des impuretés. En revanche, certains pics, (ex. 111), ont une contribution Lorentzienne nettement plus importante que le reste du diagramme (Figure 4.23).

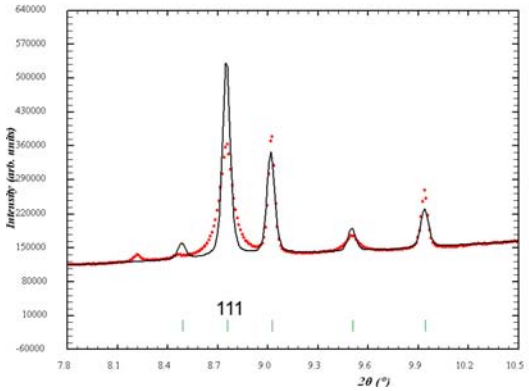


Figure 4.23 : Elargissement du pic 111, mal modélisé avec un modèle isotrope; Y_{obs} en rouge, Y_{calc} en noire.

Le « Profile Matching » indique que cet élargissement est principalement dû à l'anisotropie de la taille des grains de la poudre.

Dans leurs études structurales de Na^+- et H^+-mordénites par DRX sur poudre, Rudolf & Garcés (1994) ont mis en évidence (suggéré) l'existence de défauts de croissance où environ 21, 12 et 9 % de la structure (pour des rapports Si/Al=6 ; 7,5 ; 9,5 respectivement), sont décalés de *c*/2 par rapport au reste. Il faut noter que le taux de défauts est plus important que les 3 % évoqués par Mortier (1975), Simoncic & Armbruster (2004). D'après Rudolf & Garcés (1994) les défauts de croissance n'induisent pas d'élargissement des raies mais affectent les hauteurs relatives de certaines raies comme par exemple (111/130), (241/002), (350/201), (511/530). Effectivement, lorsqu'on compare les diagrammes de poudre des mordénites synthétisées sans et avec alcool (Figure 4.24), l'intensité relative des raies 110, 020, 200 varie peu tandis que pour les raies (111/130), (241/002), (511/530) la tendance est inversée : dans la mordénite synthétisée avec alcool les hauteurs des raies 111, 241, 511 sont plus hautes que celles de 130, 002, 530 alors que pour les mordénites synthétisées sans alcool les raies 130, 002, 530 ont quasiment la même intensité que 111 ou sont supérieures aux raies 241et 511 (Figure 4.24).

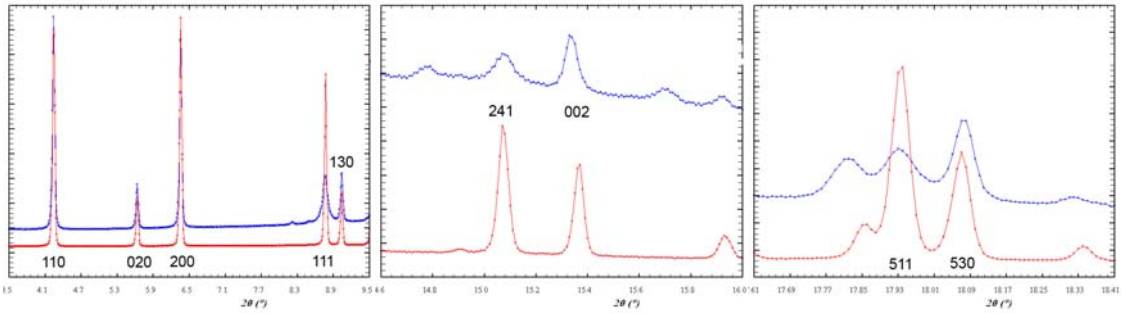


Figure 4.24 : Diagrammes de poudre des cristaux synthétisés avec (en rouge) et sans (en bleu) alcool. La variation relative des raies est liée aux défauts structuraux éventuelles (Rudolf & Garcés, 1994).

La comparaison des intensités des raies (111/130), (241/002), (350/201), (511/530) des spectres publiés par Rudolf & Garcés (1994) et les spectres de mordénite étudiés ici met en évidence que la mordénite synthétisée sans alcool ressemble à celle avec 21 % de structure fautive, tandis que le spectre des cristaux synthétisés avec alcool est plus proche de celui de Rudolf & Garcés ayant le moins de défauts. Les études (affinement de Rietveld) de la présence des défauts structuraux dans les mordénites synthétisées sans alcool sont en cours.

IV.5 CONCLUSION

Dans les cristaux de mordénite (type 2) synthétisés en présence d'alcool (Si/Al=7, $Na_6Al_6Si_{42}O_{96}$), quatre cations compensateurs de charge ont été localisés sur les sites I et II dans les petits canaux 8 MR. Le reste des Na^+ se distribue probablement sur les sites IV et VI dans le grand canal 12 MR. La position des cations et les distances d'interactions T-O permettent de supposer que les sites T3 sont les plus riches en aluminium.

L'adsorption des molécules de dmpNA ne modifie pas l'occupation des sites les plus favorables I, II par des Na^+. Les paramètres structuraux montrent que les sodiums restent bien stabilisés dans le site I, en revanche, ils sont désordonnés autour des sites II ou il y a des molécules d'eau. Finalement, nous avons localisé seulement 4 cations compensateurs de charge sur 6 attendus.

Les grands canaux de la mordénite sont occupés par les molécules de dmpNA désordonnées sur 8 sites cristallographiques différents dans le canal 12 MR, et inclinées de 28,66(3)° par rapport à l'axe *c*. La structure cristallographique couplée à l'analyse chimique donne la composition chimique suivante : $Na_6(O_2NC_6H_4N(CH_3)_2)_{1,93}Al_6Si_{42}O_{96}$, indiquant un remplissage quasi total des canaux par dmpNA. Les chaînes dipolaires de dmpNA sont stabilisées par des liaisons hydrogène entre la charpente et les molécules et entre molécules. L'empilement des molécules est favorable à la Génération de Seconde Harmonique.

Les cristaux de mordénite synthétisés sans alcool ont visiblement des propriétés d'adsorption meilleures (pour les molécules étudiées) que ceux synthétisés avec alcool (Chapitre II) ce qui est également conforme aux études d'adsorption de Oumi et *al*. (2003). L'étude du spectre de poudre sur ces cristaux met en évidence la présence de la phase amorphe dans l'échantillon. Les études de la présence de défauts de croissance évoquée par plusieurs auteurs (Mortier, 1975 ; Rudolf & Garcés, 1994 ; Simoncic & Armbruster, 2004) est en cours mais si on se base sur les études de Rudolf & Garcés, 1994 (par comparaison des spectres) les cristaux synthétisés avec alcool contiennent moins de défauts que ceux synthétisés sans alcool.

Chapitre V

« Conclusions et Perspectives »

V Conclusions et Perspectives

Conclusions

Le but de cette thèse était l'élaboration et l'étude de composites basés sur la zéolithe X et la mordénite.

L'étude cristallographique précise sur monocristaux de zéolithes Na,Co-X synthétisés, échangés ($2Na^+ \rightarrow Co^{2+}$) et déshydratés au laboratoire ont mis en évidence la forte interaction entre les cations cobalt et la charpente zéolithique. Ceci explique le fait que la majorité de Co^{2+} se trouvent sur des sites peu accessibles pour former un complexe $Co^{2+}(bpy)_3$, et probablement, le procédé décrit dans la littérature pour former le composite par complexation des cations compensateurs de charge par les molécules bipyridine en phase vapeur n'est pas utilisable dans le cas de Na,Co-X déshydratée. Dans la structure Na,Co-X hydratée, au contraire, la majorité des cations Co^{2+} occupent la supercage accessible aux ligands, mais les essais pour former le composite à l'intérieur de la zéolithe à partir de bipyridine en milieu aqueux se sont révélés infructueux. L'échec de la préparation du composite est probablement lié à la grande taille des cristaux Na,Co-X utilisés dans cette étude : ~ 180 µm selon [100] comparée à la poudre Na,Co-X dans l'étude de Mizuno & Lunsford (1983) où le composite $Na,Co(bpy)_3$-Y a été formé avec succès.

Même si le projet initial d'élaborer le composite magnétique n'a pas abouti, notre étude cristallographique de la zéolithe Na,Co-X a apporté des informations intéressantes et nouvelles. En particulier, nous avons montré que la géométrie de la charpente et la distribution (migration) des cations compensateurs de charge sont très sensibles à l'état d'hydratation de la zéolithe Na,Co-X. Ce point est peu documenté dans la littérature, en particulier en ce qui concerne les études cristallographiques sur les zéolithes bicationiques. Nous avons mis en évidence la complémentarité entre les calculs Monte-Carlo et les études expérimentales par diffraction des rayons X. Lorsque l'expérience ne permet pas d'identifier avec certitude la nature chimique du cation occupant un site (désordre chimique ou positionnel), la simulation permet d'aiguiller le choix. Réciproquement, les potentiels utilisés en Monte-Carlo ne permettant pas actuellement d'optimiser à la fois la distribution cationique et de relaxer simultanément la charpente, ces calculs bénéficient des informations expérimentales sur ce dernier point. Nous avons pu confirmer ainsi la stabilisation des cations

sodium dans le prisme hexagonal, et expliquer en partie, dans le cas de Co^{2+} (et plus généralement dans celui des métaux de transition de la 1ère série) pourquoi les échanges cationiques dans les zéolithes Na-X n'étaient que partiels. Les fortes contraintes structurales imposées à la charpente lors de l'échange $2\ Na^{+} \rightarrow Co^{2+}$ expliquent également l'amorphisation des cristaux de zéolithe X lors des échanges quasi complets «en colonne». En complément, les études locales par EXAFS au seuil du Co ont mise en évidence la déformation du prisme hexagonal en confirmant la supposition (sous réserve) de Verberckmoes et *al.* (1997, 1998). Cette étude peut servir de point de départ pour comprendre le comportement structural des zéolithes X échangées avec autres métaux de transition de 1ère série.

Concernant la mordénite, l'étude systématique des synthèses montre que l'incorporation de butanol dans le gel de synthèse produit de grands cristaux prismatiques (~200 µm × 150µm × 40µm), de morphologie allongée selon l'axe cristallographique *c* (l'axe du canal principal) et de bonne qualité cristalline. La taille des cristaux a pu être augmentée en ralentissant la croissance cristalline par homogénéisation séparée des gels silicaté et aluminaté et en introduisant dans le gel de synthèse des contre-anions SO_4^{2-} au lieu de NO_3^{-} (~280 µm × 200µm × 70µm). En revanche, les cristaux synthétisés sans alcool sont fins selon l'axe *c* et de petite taille (~100 µm × 70 µm × 30 µm), de qualité insuffisante pour des études cristallographiques sur monocristal, mais ils possèdent de meilleures capacités d'adsorption. Dans les deux cas, nos études cristallographiques (monocristal ou poudre) ne mettent pas en évidence la présence des défauts structuraux connus dans la littérature. Cependant, une étude plus approfondie des spectogrammes des échantillons synthétisés sans alcool est en cours.

Dans le cas du composé (p-N,N-dimethylnitroaniline-mordénite) à propriété de génération de seconde harmonique, nous avons réalisé une étude par diffraction sur poudre d'un échantillon obtenu par le dopage en phase vapeur des mordénites synthétisées avec le butanol par des molécules hyperpolarisables dmpNA. En accord avec les calculs de Maurin et *al.* (2001) pour la distribution des cations, cette étude montre que les canaux droits de la mordénite sont presque totalement occupés par les molécules de dmpNA, qui adoptent un empilement quasi linéaire favorable à la Génération de Seconde Harmonique. Dans ce dernier cas, l'adsorption des molécules dmpNA ne provoque pas de redistribution des cations compensateurs de charge, contrairement à ce qui est observé pour (Na,Co-X - H_2O). Les études optiques (rendement de génération de seconde harmonique) restent à faire. On retrouve

des similarités entre le nouveau composite dmpNA-mordénite et le pNA- $AlPO_4$-5 qui a montré un fort effet SHG (la stabilisation des chaînes dipolaires par des interactions type « liaison hydrogène », des interactions électrostatiques et liaisons hydrogène entre la charpente-molécules, est suffisamment forte pour préserver le composite).

Perspectives

Zéolithe X

En perspective proche, je tenterais de préparer et étudier le composite $Co(bpy)_3$-X en partant de la zéolithe X sous la forme de poudre (LSX, « Low Silica zeolite X »).

Il serait intéressant tout en exploitant la complémentarité entre les études expérimentales et simulations, de poursuivre l'étude sur des zéolithes X échangés avec d'autres métaux transition afin de généraliser le comportement de ces matériaux et de dégager de nouveaux potentiels d'interaction pour les calculs Monte-Carlo. On peut probablement aller plus loin dans cette voie en utilisant dans les calculs les charges nettes des atomes (ions) obtenues expérimentalement par cristallographie à haute résolution. Ensuite, en vue des applications de telles zéolithes (par exemple, en adsorption des molécules organiques et oxydoréduction, isomérisation) les études structurales lors adsorption et désorption (réversible) des molécules organiques (par exemple, NO, NO_2, CO ou des molécules aromatique) serait intéressant. (Il faut noter que les calculs préliminaires et prometteurs d'adsorption de xylènes dans les zéolithes Y sont déjà réalisés par A. Di Lella, 2007).

A plus long terme, il serait utile de développer un outil d'affinement conjoint DRX et MC appliqué aux structures poreuses avec des invités différents. Comme il est montré dans la thèse, le choix des espèces, difficile à définir expérimentalement, serait aiguillé par les simulations utilisant les informations expérimentales les plus sûres. En retour on pourrait optimiser les charges et les paramètres de potentiels d'interaction pour un système particulier pour ensuite mettre en évidence les phénomènes physiques mis en jeu et responsables des propriétés des matériaux.

Mordénite

En perspective proche, il faut caractériser optiquement (rendement SHG, anisotropie, tenue à l'irradiation) le composite dmpNA-mordénite. Afin d'augmenter le signal SHG on

peut essayer d'aligner macroscopiquement les cristaux de (dmpNA- mordénite) ou regarder la possibilité de former des films de mordénites orientées. Les premières tentatives d'alignement sur une grille de monocristaux à l'aide d'un champ électrique se sont révélées infructueuses, mais ce point devrait être approfondi (alignement mécanique à l'aide d'un film polymère ou par un champ électrique externe).

Afin d'augmenter le signal optique (SHG) on peut essayer de réduire l'angle de tilt des molécules dans les canaux (initialement à ~28°). Il est probable que la présence, même réduite, de cations compensateurs de charge en site IV et VI dans le grand canal influence la position des molécules invitées. Un échange $Na^{+} \rightarrow Ca^{2+}$ (même rayon ionique) pourrait permettre de libérer les canaux droits par une redistribution des Ca^{2+} sur les sites I, II en laissant le grand canal libre. On peut également imaginer réduire l'angle de tilt en ajustant davantage la taille de la molécule hyperpolarisable à celle des canaux (ou *vice versa*).

Il serait intéressant d'étudier l'influence de l'environnement de la molécule dmpNA dans les canaux zéolithiques (interactions électrostatiques, liaison hydrogène entre les molécules et charpente), sur les propriétés de la polarisabilité. Par exemple, en utilisant le logiciel «Gaussian», on peut calculer la redistribution de charge ainsi que le moment dipolaire permanent et induit de dmpNA seule, puis de dmpNA interagissant par des liaisons hydrogène avec la charpente.

Enfin, au cours de cette thèse, d'autres composites (molécule-mordénite) à base de molécules photoisomérisable (thio-indigo) ou fluorescentes (périylène) ont été produits et mesurés par diffraction X sur poudre. Les analyses optiques et structurales restent intégralement à faire. En fonction de résultat, si l'isomérisation est impossible car les molécules sont bloquées par des interactions trop fortes avec les cations et/ou la charpente il est possible d'adopter la taille des canaux (une zéolithe siliceuse avec des canaux unidimensionnels plus grands que ceux de la mordénite, par exemple, CIT-5 (**CFI**) ou plus petits comme dans ZSM-12 (**MTW**) ou d'éliminer les cations de la charpente.

«Annexes»

ANNEXES

ANNEXE A : Rappels sur la Diffraction des Rayons X

L'expérience de diffraction des rayons X fournit un ensemble d'intensités observées I(hkl) qui, dans l'hypothèse de théorie cinématique de diffraction*, s'écrivent sous la forme $I(\vec{H}) \propto F^2(\vec{H})\Gamma^2(\vec{H})$ (éq. A.1) avec $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ le vecteur du réseau réciproque, *F* le facteur de structure et Γ la fonction d'interférence. Si la fonction d'interférence est liée uniquement aux paramètres de la maille et l'étendue du cristal (le nombre de mailles), le facteur de structure contient des informations structurales telles que le motif, le type d'atomes, le désordre… Ainsi, pour réussir la détermination d'une structure, il faut tout d'abord estimer, de la manière la plus précise possible, les intensités expérimentales (les corriger du nombre de phénomènes par lesquels elles sont modifiées : *corrections de Lorentz, polarisation, absorption, extinction*), puis les moyenner correctement dans le groupe d'espace approprié.

La *correction de Lorentz* permet de rectifier l'intensité des réflexions due au fait que l'intensité mesurée dépend du temps qu'un nœud reste sur la surface de la sphère d'Ewald. La *correction de polarisation* tient compte de la polarisation des faisceaux incident et diffracté. La *correction d'absorption* tient compte du chemin parcouru par les faisceaux incident et diffracté dans le cristal aboutissant à une différence entre réflexions équivalentes par symétrie. En pratique, les corrections d'anisotropie de la forme du cristal sont réalisées soit par indexation des faces (Coppens, 1970 ; DeTitta, 1985) pour les études des mordénites, soit par détermination de surface de transmission d'un cristal pour les études des cristaux dans les capillaires (programme Sortav, Blessing, 1995).

Puis les intensités corrigées, I_{obs}(hkl), sont moyennées dans le groupe ponctuel du cristal. L'expérience de diffraction des rayons X sur monocristal permet de mesurer des intensités équivalentes par symétrie avec une certaine redondance pour un groupe ponctuel donné. Après la remise à la même échelle des intensités collectées dans des conditions expérimentales différentes (temps d'exposition, variation de l'intensité du faisceau incident), la moyenne des réflexions équivalentes permet d'obtenir les valeurs précises des intensités diffractées et leurs incertitudes. Pour moyenner les données, le programme Sortav (Blessing,

* Hypothèse de théorie cinématique de diffraction : les ondes incidentes sont progressives à l'intérieur du cristal, le cristal est infini (étude de diffraction à l'infini), l'énergie du faisceau incident est conservée, l'onde diffusée ne rediffuse pas à l'intérieur du cristal.

1997) est utilisé.

L'intensité d'une réflexion indépendante est déterminée comme la valeur moyenne de N réflexions équivalentes I_i :

$$\langle I \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{N} w_i I_i}{\sum_{i=1}^{N} w_i} \quad \text{(éq. A.2)}$$

où $w_i = w_1 \cdot w_2$ (éq. A.3) est appelé « robust weight » avec $w_1=1$ et

$$Sigma = Max\left[Mediane(\sigma(I_i)), 1{,}25 \cdot \sqrt{\frac{N}{N-1}} Mediane(|I_i - Mediane(I_i)|) \right] \text{ éq. A.4}$$

ou $w_1 = \frac{1}{\sigma^2(I_i)} = Sigma$ éq. A.5

$w_2 = \left(1 - \min\left[1, \left(\frac{Z}{Z_{\max}} \right)^2 \right] \right)^2$ avec $Z_{max}=4$ et $Z = \frac{I_i - Mediane(I_i)}{Sigma}$ (éq. A.6)

L'incertitude d'une réflexion indépendante est évaluée comme

$$\sigma(\langle I \rangle) = \max\left\{ ESD, Q(I, \frac{\sin\theta}{\lambda}) \times ESD, RMSD \right\} \text{ éq. A.7}$$

avec ESD (« Estimated Standard Deviation ») et RMSD (« Root Mean square Standard Deviation ») :

$$ESD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} w_i \sigma^2(I_i)}{\sum_{i=1}^{N} w_i}} \text{ (éq. A.8)}, \quad RMSD = \sqrt{\frac{N}{N-1} \frac{\sum_{i=1}^{N} w_i (I_i - \langle I \rangle)^2}{\sum_{i=1}^{N} w_i}} \text{ (éq. A.9)}$$

et $Q(I, \frac{\sin\theta}{\lambda}) = \frac{RMSD}{ESD}(I, \frac{\sin\theta}{\lambda})$ permet d'ajuster les valeurs d'incertitude en fonction de I et $\sin\theta/\lambda$.

Pour juger la qualité des données, les facteurs statistiques suivants sont déterminés :

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum_{\vec{H}} \sqrt{\frac{N}{N-1}} \sum_{i}^{N} \left| I_i - \langle I \rangle \right|}{\sum_{\vec{H}} \sum_{i}^{N} \left| I_i \right|} \quad \text{(éq. A.10)} \qquad wR_{\text{int}} = \sqrt{\frac{\sum_{\vec{H}} \frac{N}{N-1} \sum_{i}^{N} w_i \left(\frac{I_i - \langle I \rangle}{\sigma(I_i)} \right)^2}{\sum_{\vec{H}} \sum_{i}^{N} w_i \left(\frac{I_i}{\sigma(I_i)} \right)^2}} \quad \text{(éq. A.11)}$$

Finalement, est obtenu un fichier contenant des réflexions indépendantes I(hkl) ($I(\vec{H}) \propto \left| F(\vec{H}) \right|^2$) avec leurs incertitudes (σ(I)).

Facteur de structure

Le **Facteur de structure** est une fonction complexe définie pour T=0 K par

$$F(\vec{H}) = \sum_{k=1}^{N} f_k(\vec{H}) \exp(2\pi i \vec{H} \vec{r}_k) \quad \text{(éq. A.12)}$$

où N est le nombre d'atomes dans la maille, $\vec{r}_k = x_k \vec{a} + y_k \vec{b} + z_k \vec{c}$ est un vecteur du réseau direct représentant la position de l'atome k, $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ est un vecteur du réseau réciproque et $f_k(\vec{H})$ est le facteur de diffusion atomique de l'atome k.

Le **facteur de diffusion atomique**, $f_k(\vec{H})$ caractérise le pouvoir de diffusion cohérente des rayons X par un atome k, il est obtenu par Transformée de Fourier de sa densité électronique $\rho^k(\vec{r})$:

$$f_k(\vec{H}) = \int \rho^k(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{H} \vec{r}) d\vec{r} \quad \text{(éq. A.13).}$$

Le facteur de diffusion atomique décroît en fonction de ($\frac{\sin\theta}{\lambda}$), à θ=0 il vaut le nombre d'électrons (Z) de l'atome. Les atomes de numéro atomique Z voisin offrent un faible contraste (Si/Al, Na^+/H_2O, ...) aux rayons X.

Les atomes dans la maille sont localisés par leurs positions moyennes (x, y z) et les ellipsoïdes de déplacement atomique (traduisant l'agitation thermique des atomes ou leur désordre) donnés par des déplacements temporels moyens isotropes U_{iso} ou anisotropes U^{ij}. L'amplitude de vibration des atomes du cristal augmente avec la température en diminuant la cohérence entre les ondes diffractées par les différents atomes et en affaiblissant l'intensité (et

le facteur de structure) de l'onde diffractée. L'agitation thermique de chaque atome est modélisée par le facteur de Debye Waller $W_k(\vec{H})$ et le facteur de structure, donc devient

$$F(\vec{H}) = \sum_{k=1}^{N} f_k(\vec{H}) \exp(2\pi i \vec{H} r_k) W_k(\vec{H}) \quad \text{(éq. A.14)}$$

dans le cas de **mouvement isotrope** de l'atome k

$$W_k(\vec{H}) = \exp -\left[2\pi^2 \left\langle u_k^2 \right\rangle \vec{H}^2\right] = \exp -\left[B_k \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right] \quad \text{(éq. A.15)}$$

avec $B_k=8\pi^2<u_k^2> = 8\pi^2 U_{iso}$, le facteur de déplacement thermique isotrope.

Dans le cas de **mouvement anisotrope harmonique** de l'atome k

$$W_k(\vec{H}) = \exp\left[-2\pi^2\left(h^2 U_k^{11} a^{*2} + k^2 U_k^{22} b^{*2} + l^2 U_k^{33} c^{*2} + 2hk U_k^{12} a^* b^* + 2hl U_k^{13} a^* c^* + 2kl U_k^{23} b^* c^*\right)\right]$$
(éq. A.16)

avec $U^{ij}=<u_i u_j>$, i, j=1, 2, 3 sont des coefficients de tenseur de déplacement atomique repérés par rapport aux axes cristallographiques du cristal.

Lors des études de zéolithes il est fréquent qu'un site ne soit occupé que partiellement par un atome. Ainsi, le facteur de diffusion de l'atome est pondéré par son **coefficient d'occupation** ($occ._k$) :

$$F(\vec{H}) = \sum_{k=1}^{N} f_k(\vec{H}) \exp(2\pi i \vec{H} r_k) occ._k W_k(\vec{H}) \quad \text{(éq. A.17)}$$

D'après les équations A.15 et A.17, il est évident que, lorsque l'agitation thermique est affinée en isotrope, une corrélation entre les paramètres occupation/U_{iso} complique l'affinement structural.

Le facteur de structure contient des informations structurales essentielles. Pour des cristaux de haute qualité avec un faible désordre structural et un bon pouvoir diffractant ($\frac{\sin\theta}{\lambda}$>0,8 Å^{-1}), les études plus poussées de la densité électronique permettent la modélisation de la déformation de nuages électroniques des atomes participant à des interactions au sein du cristal (affinement multipolaire), ce qui rend possibles les études des propriétés électrostatiques du matériau.

Les zéolithes étudiées lors de cette thèse (zéolithe X et mordénite) ne permettent pas

l'étude de la densité électronique car la qualité des données est fortement limitée par le désordre lié d'une part à la distribution des atomes Si/Al formant la charpente, et d'autre part à la difficulté de différencier et localiser les espèces extracharpente.

Le rapport Si/Al détermine l'organisation des tétraèdres dans la structure zéolithique. Etant donné le faible contraste aux rayons X entre Si et Al, lorsque le rapport Si/Al>1, la charpente est considérée comme composée de tétraèdres moyens (TO_4 T=Si^{4+}, Al^{3+}), ce qui affecte la symétrie du cristal. Le désordre Si/Al contribue à l'augmentation du bruit de fond et complique l'interprétation des facteurs d'agitation thermique.

La difficulté de différencier et localiser les espèces extracharpente (cations, molécules d'eau et autres) a pour causes : le faible contraste aux rayons-X de Na^+/H_2O, les occupations partielles des sites, la possibilité d'occupation d'un site par différentes espèces extracharpente et la possibilité des cations/eau de se déplacer librement dans les canaux. Ainsi, lors des affinements, les facteurs d'agitation thermique sont souvent importants et corrélés aux facteurs d'occupation. En pratique, les espèces extracharpente sont introduites dans la structure sur la base des distances des interactions, l'analyse chimique, le comportement des paramètres occupation/U lors de l'affinement.

Résolution et affinements structuraux. Les facteurs d'accord statistiques.

Les intensités expérimentales donnent accès uniquement aux modules des facteurs de structure ; la résolution consiste donc à déterminer leurs phases. Au cours de cette thèse, des modèles des squelettes zéolithiques existant déjà (Porcher, 1998 ; Meier, 1961) sont utilisés en apportant l'estimation suffisante des phases. Le travail consistait surtout à affiner le modèle en minimisant par moindres carrés l'écart entre les modules de facteurs de structure calculés du modèle $F_{calc}(\vec{H})$ et les facteurs de structures expérimentaux $F_{obs}(\vec{H})$. La fonction minimisée est

$$\chi^2 = \sum_{\vec{H}} w(\vec{H})\left(F_{obs}^2\left(\vec{H}\right) - kF_{calc}^2\left(\vec{H}\right)\right)^2 \quad \text{éq. A.18}$$

où la fonction de pondération est $w(\vec{H}) = \dfrac{1}{\sigma^2(F_{obs}^2(\vec{H})) + \left(0{,}005 \times F_{obs}^2(\vec{H})\right)^2}$ éq. A.19

Les paramètres ajustés sont le facteur d'échelle (*k*) entre $I_{calc}(\vec{H})$ et $I_{obs}(\vec{H})$, les positions des atomes (*x y z*), leurs facteurs d'agitation thermique (U_{iso}/U^{ij}) et l'occupation des sites.

La progression et la qualité des affinements sont estimées par les facteurs d'accord statistiques *R*, R_w et *Gof* (« Goodness of fit »):

$$R = \frac{\sum_{\vec{H}} \left| F_{obs}^2(\vec{H}) - kF_{calc}^2(\vec{H}) \right|}{\sum_{\vec{H}} F_{obs}^2(\vec{H})} \quad \text{éq. A.20}$$

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{\vec{H}} w(\vec{H}) \left(F_{obs}^2(\vec{H}) - kF_{calc}^2(\vec{H}) \right)^2}{\sum_{\vec{H}} w(\vec{H}) F_{obs}^4}} \quad \text{éq. A.21}$$

$$Gof = \sqrt{\frac{\sum_{\vec{H}} w(\vec{H}) \left(F_{obs}^2(\vec{H}) - kF_{calc}^2(\vec{H}) \right)^2}{N_{obs} - N_{par}}} \quad \text{éq. A.22}$$

La qualité de l'affinement est d'autant meilleure que R et R_w sont les plus faibles et Gof est le plus proche de 1. Les cartes Fourier-différence $TF(F_{calc} - F_{obs})$ permettent d'introduire dans le modèle les nouveaux atomes et de continuer l'affinement. Pour localiser et modéliser les espèces extracharpente, sont utilisées des données expérimentales ayant $I/\sigma(I)>2,5\text{-}3$ et dans une gamme de résolution ($\sin\theta/\lambda$) limitée.

Méthode de Rietveld.

Introduction

Contrairement aux mesures sur monocristal, sur un diffractogramme de poudre $\{2\theta_i, Y_i^{obs}\}$, les contributions des pics de Bragg (hkl, 2θ(hkl)) sont condensées en une même abscisse 2θ, d'où une perte d'information en raison du recouvrement des pics, en particulier à grands angles. Néanmoins, cette méthode est beaucoup moins exigeante quant à la qualité des synthèses (d'où son très large développement) et peut apporter de précieuses informations quant à la microstructure du matériau étudié.

L'indexation des diffractogrammes et la détermination *ab initio* des structures cristallographiques à partir d'un spectre de poudre restent délicates, mais l'affinement structural par la méthode de Rietveld (Rietveld, 1969) est désormais bien rodé. Usuellement, cette analyse se fait en deux étapes : détermination des paramètres de profil, grandement dépendant de la fonction de résolution instrumentale (Profile/« Pattern Matching »), puis affinement de Rietveld proprement dit.

Fonction de profil

Le profil du spectre expérimental $\{2\theta_i, Y_i^{obs}\}$ est modélisé par le spectre calculé $\{2\theta_i, Y_i^{calc}\}$ où la fonction Y_i^{calc} représente la somme de toutes les contributions des intensités de Bragg au point $2\theta_i$ (plus le bruit du fond) :

$$Y_i^{calc} = \sum_{\vec{H}} [S \cdot L \cdot A \cdot P \cdot F^2(\vec{H}) \cdot \Omega(2\theta)] + b_i \quad \text{(éq. A23)}$$

avec S : facteur d'échelle,

L : correction de Lorentz-polarisation

$$L = \frac{1 - K + K\cos^2 2\theta_{monoch} \cos^2 2\theta}{2\sin^2\theta\cos\theta} \quad \text{(éq. A24),}$$

K représentant dans notre cas la polarisation du faisceau RX synchrotron,

A : coefficient d'absorption,

P : facteur d'orientation préférentielle,

$F(\vec{H})$: facteur de structure,

$\Omega(2\theta)$: fonction de profil,

b_i, bruit du fond au point i.

Dans notre cas, **le bruit du fond** $\{2\theta_i, b_i\}$ est déterminé par interpolation linéaire entre ~80 points échantillonnés sur le diffractogramme.

La fonction de profil $\Omega(2\theta)$ choisie est la fonction de type Pseudo-Voigt proposée par Thompson, Cox, et Hastings (Thompson et *al.*, 1987):

TCH-PV=η·L+(1-η)·G (éq. A25) avec

$$G = \frac{2}{H_k}\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{4\ln 2}{H_k^2}(2\theta_i - 2\theta_k)^2\right) \quad \text{éq. A.26}$$

$$L = \frac{2}{\pi H_k} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{4(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right)} \quad \text{éq. A27}$$

Pour cette fonction, les largeurs à mi-hauteur (FWHM) H_k des fonctions Gaussienne (H_G) et Lorentzienne (H_L) sont contraintes, ce qui permet de relier, les largeurs des raies expérimentales aux paramètres microstructuraux de contraintes X, U, D_{ST} ou de tailles de cristallites Ig, Y, F(S_Z), lorsque les paramètres de Cagliotti U, V, W décrivant la résolution instrumentale sont connus:

$$H_G^2 = (U + D_{ST}^2)tg^2\theta_k + Vtg\theta_k + W + \frac{I_G}{\cos^2\theta_k} \quad \text{éq. A28}$$

$$H_L = Xtg\theta_k + \left(\frac{Y + F(S_Z)}{\cos\theta_k}\right) \quad \text{éq. A29}$$

Le paramètre de mélange η

$$\eta = 1{,}36603\frac{H_L}{H} - 0{,}47719\left(\frac{H_L}{H}\right)^2 + 0{,}11116\left(\frac{H_L}{H}\right)^3 \quad \text{éq. A30}$$

$$H = \left(H_G^5 + 2{,}69269H_G^4H_L + 2{,}42843H_G^3H_L^2 + 4{,}47163H_G^2H_L^3 + 0{,}07842H_GH_L^4 + H_L^5\right) \quad \text{éq. A31}$$

Selon que l'on fasse un «Fit de Le Bail» préliminaire à l'extraction des intensités I(hkl)

pour une résolution structurale, ou un affinement structural par la méthode de Rietveld, le mode de calcul du facteur de structure F(H) change :

Fit de LeBail : Ne disposant pas de modèle structural (sauf les paramètres de maille et le groupe d'espace), les F(H) sont affinés librement pour tous les pics de Bragg de diagramme, sans autre contrainte que la forme de la fonction de profil à respecter. En raison du recouvrement entre pics adjacents, une intensité commune peut être affectée à un cluster de réflexions adjacentes, sans redistribution interne de l'intensité.

Affinement Rietveld : Les valeurs des facteurs de structure F(H) sont calculées à partir du modèle structural, comme dans le cas des monocristaux, puis sont corrigées par un facteur tenant compte de la multiplicité de la réflexion.

Dans la méthode de Rietveld, on minimise par moindres carrés la fonction χ^2:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N} w_i \left(Y_i^{obs} - Y_i^{calc}(\alpha) \right)^2 \quad \text{éq. A.32}$$

où la pondération $w_i=1/\sigma_i^2$, σ_i^2 est la variance sur l'observation i.

Facteurs d'accord

La qualité des affinements est contrôlée par des facteurs d'accord statistiques suivants :

Pattern Matching :

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^{N} \left| Y_i^{obs} - Y_i^{calc} \right|}{\sum_{i=1}^{N} Y_i^{obs}} \quad \text{éq. A.33}$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_{i=1}^{N} w_i \cdot \left(Y_i^{obs} - Y_i^{calc} \right)^2}{\sum_{i=1}^{N} w_i \cdot \left(Y_i^{obs} \right)^2} \right]^{1/2} \quad \text{éq. A.34}$$

Affinement Rietveld :

Les facteurs de Rietveld conventionnels R_p et R_{wp} sont obtenus en remplaçant les intensités Y_i^{obs} dans les équations A.33 et A.34 par les intensités corrigées par du bruit du fond

$(Y_i^{obs} - b_i)$

$$R_{\exp} = \left[\frac{N - P}{\sum_{i=1}^{N} w_i \cdot \left(Y_i^{obs}\right)^2} \right]^{1/2} \quad \text{éq. A.35}$$

Goodness of fit (Gof) $S = \frac{R_{wp}}{R_{\exp}}$ éq. A.36

$$\chi_\nu^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{\exp}} \right)^2 = S^2 \quad \text{éq. A.37}$$

Bragg (R_{Bragg}) :

$$R_B = \frac{\sum_{\vec{H}} \left| I_{\vec{H}}^{"obs"}(\vec{H}) - I_{\vec{H}}^{calc}(\vec{H}) \right|}{\sum_{\vec{H}} I"_{\vec{H}}^{obs}"} \quad \text{éq. A.38}$$

$$I^{"obs"}(\vec{H}) = I^{calc}(\vec{H}) \cdot \sum_{i}^{K} \frac{\Omega(2\theta)(Y_i^{obs} - b_i)}{(Y_i^{calc} - b_i)}$$

$$R_F = \frac{\sum_{\vec{H}} \left| F_{\vec{H}}^{"obs"}(\vec{H}) - F_{\vec{H}}^{calc}(\vec{H}) \right|}{\sum_{\vec{H}} F"_{\vec{H}}^{obs}"} \quad \text{éq. A.39}$$

$$F^{"obs"}(\vec{H}) = \sqrt{\frac{I^{"obs"}(\vec{H})}{L(\vec{H})}}$$

ANNEXE B : Approche théorique de l'absorption des rayons X

Définitions et intérêt de la technique

Le spectre d'absorption des rayons X (XAS) est usuellement décomposé en deux parties qui ont la même origine physique mais diffèrent par leur interprétation. Le spectre XANES (X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy) s'étend du pré-seuil jusqu'à la partie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), qui commence à 15 – 50 eV après le seuil d'absorption Figure B1.

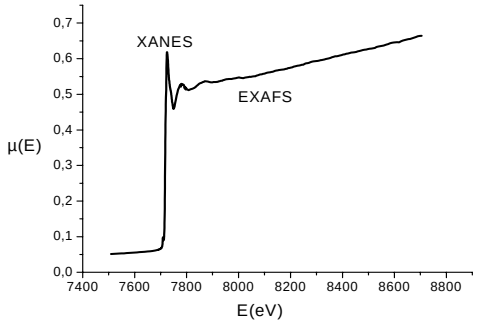


Figure B1 : Spectre d'absorption des rayons X (XAS) au seuil K de cobalt (E_{seuil} = 7709 eV) réalisé sur l'échantillon Na,Co-X déshydraté

La partie XANES est due aux transitions électroniques de l'atome central lors de l'absorption des rayons X d'énergie inférieure à l'énergie de liaison des électrons en couche profonde. Elle renseigne principalement sur l'état d'oxydation de l'atome absorbeur et sa coordination (tétraédrique, octaédrique …, type de ligand).

L'EXAFS est une mesure des variations de la probabilité d'absorption des rayons X d'un atome, dues à son état physico-chimique, en particulier son état d'oxydation et sa coordination (distances, nombre et type des ligands) ; elle permet ainsi d'accéder à l'arrangement structural à courte distance de l'atome absorbeur. Cette technique est complémentaire de la diffraction, qui apporte des informations à longue portée.

Les points forts de l'EXAFS, par rapport aux autres techniques, sont les suivants :

- l'ordre à longue distance n'est pas nécessaire (étude de matériaux cristallisés ou non),
- l'environnement atomique de chaque type d'atome est accessible (mesures au seuil d'absorption),

- les mesures sont peu exigeantes quant à la préparation de l'échantillon (cependant les mesures se réalisent dans la plupart des cas sur synchrotron).

Mécanisme d'absorption.

La base de la théorie EXAFS est l'effet photoélectrique (Figure B2): l'absorption d'un photon X d'énergie supérieure à l'énergie de liaison d'un électron en couche profonde ($E_{photon\ X}=E_{liaison}+E_{cinétique}$) excite l'atome, entraînant l'éjection de l'électron vers les couches externes ou vers le continuum en laissant derrière lui un « trou ». Le photoélectron est considéré comme une onde sphérique (Figure B3) de nombre d'ondes $k=2\pi/\lambda$.

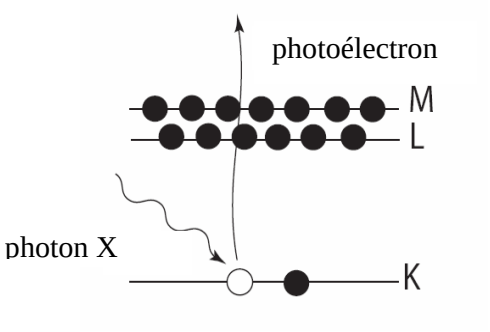


Figure B2 : Schéma de l'effet photoélectrique

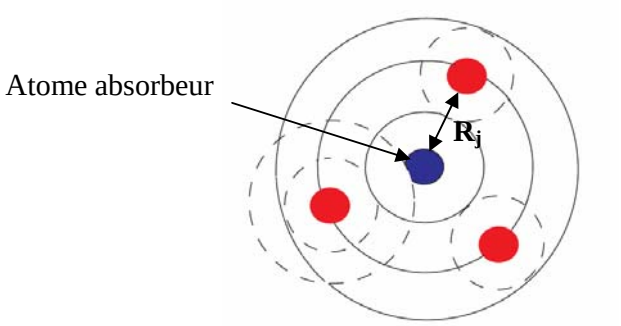


Figure B3 : Propagation de l'onde associée au photoélectron ; onde initiale (ligne pleine), onde rétrodiffusée (ligne pointillée).

Cette onde est alors diffusée par les atomes voisins situés à la distance R_j de l'atome absorbeur, avec une amplitude $\chi_j(k)$ proportionnelle à l'amplitude de rétrodiffusion $f_j(k)$ de l'atome j : $\chi_j(k) \propto f_j(k)\frac{e^{ikR_j}}{R_j}$. Le photoélectron est éventuellement rétrodiffusé vers l'atome

central et prend la forme $\chi_j(k) \propto f_j(k)\frac{e^{i2kR_j}}{R_j^2}$; le déphasage $2kR_j$ dépend de la distance entre l'atome central et les diffuseurs environnants. La propagation de cette onde dans les potentiels des atomes central et diffuseurs modifie le déphasage d'une quantité ($\delta_j(k)-\pi/2$), et son expression devient $\chi_j(k) \propto f_j(k)\frac{e^{i(2kR_j+\delta_j(k)-\frac{\pi}{2})}}{R_j^2}$. Les interférences constructives ou destructives des ondes initiales et rétrodiffusées, en induisant des variations de l'amplitude totale de la fonction d'onde électronique de l'atome central, modifient sa probabilité d'absorption des rayons X. Le spectre EXAFS correspond à la partie réelle de l'équation précédente :

$$\chi_j(k) \propto f_j(k)\frac{\sin(2kR_j+\delta(k))}{R_j^2}.$$

L'analyse des spectres EXAFS se fait en séparant les contributions des atomes voisins en j sphères de coordination concentriques regroupant les N_j atomes se trouvant à des distances voisines de R_j : $\chi(k)=\sum_j \chi_j(k) \propto \sum_j N_j f_j(k)\frac{\sin(2kR_j+\delta(k))}{R_j^2}$.

La forme complète (incluant les autres termes affectant l'amplitude et la phase) de l'équation du spectre EXAFS est présentée dans le paragraphe suivant. Les détails du développement de l'équation EXAFS et les hypothèses faites sont décrits, par exemple, par Stern A.W. (Koningsberger, *ed.* Prins, 1988).

Les transitions électroniques qui sont à l'origine du spectre XANES sont plus complexes à mettre en équation et à modéliser, et l'interprétation quantitative des spectres XANES est beaucoup moins développée aujourd'hui que celle d'EXAFS. Seule une interprétation qualitative du spectre XANES est donnée dans ce travail.

Equation EXAFS : Dérivation des paramètres structuraux.

L'EXAFS relie la probabilité d'absorption $\chi(E)$ à l'énergie du photoélectron exprimée en nombre d'ondes k :

$$\chi(k)=\sum_j \frac{N_j {S_0}^2(k)F_j(k)}{kR_j^2}\sin[2kR_j+\delta_j(k)]e^{-\frac{2R_j}{\lambda(k)}}e^{-2k^2{\sigma_j}^2} \qquad \text{éq. B.1}$$

avec $k = \sqrt{\frac{2m(E-E_0)}{\hbar^2}}$ où E_0 est l'énergie de liaison du photoélectron (origine en énergie).

L'affinement EXAFS consiste à dériver les variables de cette équation par affinement par moindres carrés du spectre expérimental $\chi_{exp}(k)$. Certaines variables sont peu affectées par la structure locale autour de l'absorbeur et peuvent être paramétrisées à partir de composés de référence :

- **ΔE_0** : correction au seuil d'absorption permettant d'aligner le spectre théorique au spectre expérimental (Kelly & Ravel, 2007).
- **S_0^2**: appelé fonction d' « électrons passifs » (facteur de recouvrement multiélectronique). Lorsqu'un atome est excité par éjection d'un électron du cœur, les interactions électrons-électrons et électrons-noyaux sont modifiées. La fonction d'onde de l'atome original est également modifiée par la relaxation du système vers un état de plus basse énergie. Les électrons dont la fonction d'onde est relaxée sont appelés des « Electrons Passifs » par différence avec les électrons actifs (électrons du cœur). Si l'effet de relaxation (excitation de l'atome) n'est pas pris en compte, le produit de recouvrement des fonctions d'ondes électroniques avant $|p_i\rangle$ et après $|p_i\rangle$ l'excitation est $\prod_i |\langle p_i | p_i \rangle| = 1$ et $S_0^2 = \prod_i |\langle p_i | p_f \rangle| < 1$ lorsque les électrons passifs se relaxent vers un état $|p_f\rangle$. Typiquement le facteur S_0^2 a des valeurs comprises entre 0,7 et 0,8. Les variations de S_0^2 avec l'environnement étant peu importantes, S_0^2 est transférable entre atomes de même type, dans le même état d'oxydation. $S_0^2(k)$, ne varie pratiquement pas avec *k* et peut être approximé par une fonction constante (Stern dans Koningsberger, *ed.* Prins, Chapitre 1).
- **$F_j(k)$** ($F_j(k) = \frac{m}{2\pi\hbar^2 k} f(k)$): Amplitude de diffusion effective (« effective scattering amplitude »). C'est une fonction calculée pour chaque type d'atome, qui modélise le potentiel de diffusion des atomes libres. F(k) varie avec l'énergie ; sa décroissance est régulière pour les éléments ayant Z<50, plus complexe pour les éléments lourds (Z>50) (Stern dans Koningsberger, *ed.* Prins, Chapitre 1).
- **$\delta(k)$** : Déphasage entre les ondes initiale et rétrodiffusée au centre de l'atome absorbeur. La fonction $\delta(k)$ traduit le fait que le photoélectron se propage dans les potentiels des atomes central et diffuseurs qui ne sont pas égaux et ne sont pas

constants. δ(k) décroît quasi linéairement avec *k*, la non-linéarité à bas *k* se traduisant par un léger élargissement des pics (dans l'espace R).

- **λ(k)** : Durée de vie de l'état excité. La durée de vie de l'état excité est limitée par la durée de vie du « trou » et du photoélectron lui-même et est typiquement de quelques femtosecondes. Cette durée de vie est prise en compte par un terme de libre parcours moyen $e^{\frac{-2R_j}{\lambda(k)}}$ représentant la probabilité pour que le photoélectron rétrodiffusé sur un atome voisin retourne au centre de l'atome central avant que d'autres diffusions ne se produisent ou que le « trou » ne soit rempli.

D'un point de vue pratique, les fonctions F(k), δ(k) et λ(k) sont calculées par le programme FEFF inclus dans ARTEMIS (Ravel & Newville, 2005).

Les autres variables de l'équation EXAFS sont directement liées à la structure locale de l'échantillon :

N_j : Nombre d'atomes dans la $j^{ème}$ sphère de coordination.

R_j : Distance moyenne à laquelle se trouvent les atomes de la $j^{ème}$ sphère de coordination. Lors des affinements, cette valeur R_j est en fait calculée comme un écart ΔR par rapport à une valeur initiale (R_0) : $R_j = R_0 + \Delta R$.

σ_j^2 : Facteur de Debye-Waller. Ce facteur modélise le désordre local induit dans la sphère de coordination j par les vibrations thermiques et le désordre structural. (variation des distances des N_j atomes à l'atome central, se traduisant par un déphasage entre les ondes diffusées). σ_j^2 décrit l'écart quadratique moyen à la distance moyenne R_j lorsqu'on modélise la probabilité de déviation des distances autour de la valeur moyenne (R_j) par une distribution Gaussienne : $p(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_j^2}} e^{\frac{-(r-R_j)^2}{2\sigma_j^2}}$ (Hypothèse valable dans le cas des faibles désordres ($2k^2\sigma_j^2 << 1$)). A la différence de la diffraction où le facteur d'agitation thermique (également appelé "facteur de Debye-Waller") *U* représente l'écart quadratique moyen de *la position de chaque atome dans la maille*, pour l'EXAFS σ^2 est un écart quadratique moyen des distances entre l'atome central et les atomes diffuseurs.

Expérience sur synchrotron : mesure au seuil du cobalt.

Le schéma du dispositif est présenté sur la Figure B.4 :

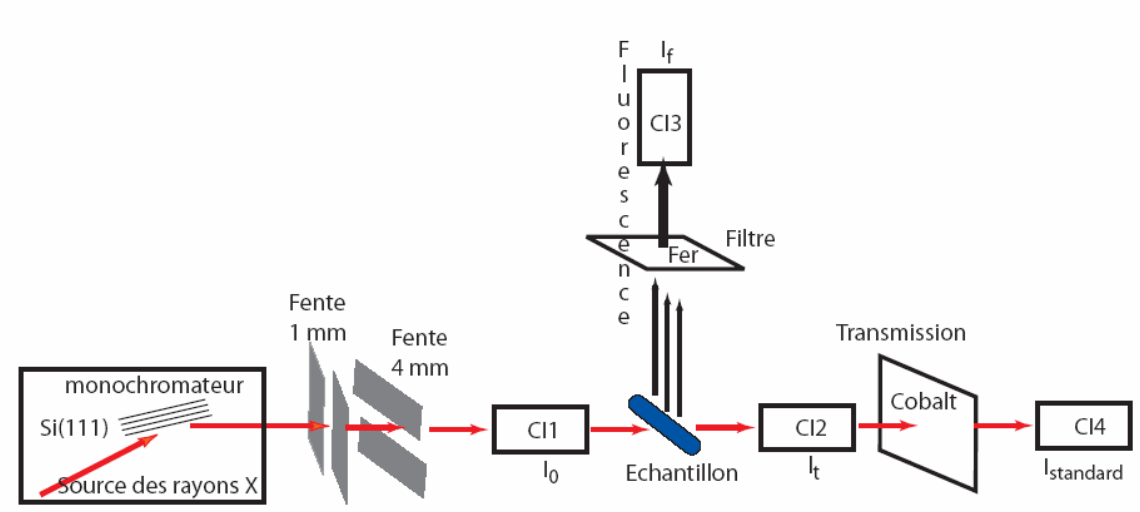


Figure B.4: Dispositif expérimental de mesure de spectre EXAFS sur la ligne BL17C1 (NSRRC, Taïwan).

La ligne permet des mesures en transmission et "fluorescence". L'énergie des rayons X est sélectionnée par un monochromateur en silicium puis le faisceau est calibré par un jeu de deux fentes. L'intensité du faisceau est mesurée dans des chambres d'ionisation remplies d'un mélange ($Ar+N_2$) (moniteur CI1 et transmission échantillon CI2) ou d'Ar (fluorescence échantillon CI3 et standard Co CI4). Un feuillet de Cobalt (pur) est utilisé pour réaliser les calibrations en énergie. Dans la partie "Fluorescence", un filtre en fer ($Z_{Fe}=Z_{Co}-1$) est utilisé afin de réduire le bruit de fond parasite. Les mesures réalisées sur les échantillons de Na,Co-X ont été réalisées en mode « fluorescence » en raison de la concentration relativement faible en cobalt de la zéolithe.

Mesure de fluorescence

Pour le cobalt, les énergies des raies K et L sont : $K_{\alpha 1}$=6930,9, $K_{\alpha 2}$=6915,8, K_{β}=7649,1 et $L_{\alpha 2}$=775,1, L_{β}=790,2 eV. Le mécanisme d'absorption est schématisé sur la Figure B5.

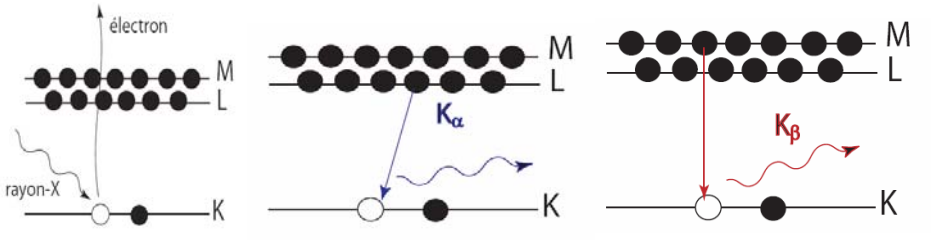


Figure B5 : Schéma du processus d'absorption des rayons X (à gauche) avec la fluorescence (à droite).

Pour l'absorption au seuil K, les transitions K_α sont dominantes et sont utilisées sur la ligne BL17C1. Cependant, le signal de fluorescence contient également le rayonnement des autres raies caractéristiques du Co ainsi que les rayonnements caractéristiques des autres éléments de l'échantillon, en plus des rayonnements dus aux diffusions élastiques (effet Thomson) et inélastiques (effet Compton). Ces rayonnements parasites, contribuent au bruit de fond. La diffusion élastique étant fortement anisotrope à cause de la polarisation du rayonnement synchrotron, cet effet est atténué en plaçant le détecteur à 90° par rapport au faisceau incident. Les autres raies de fluorescence, d'énergie supérieure à la raie K_α du Co, sont éliminées par un filtre formé d'une fine feuille de l'élément de numéro (Z-1) par rapport à l'élément étudié, i.e. le Fe (E_{seuil}=7112 eV).

Analyse des données.

L'analyse du spectre EXAFS est réalisée en trois étapes principales (selon la procédure décrite par Sayers, Bunker dans Koningsberger, *ed.* Prins, Chapitre 6) : Premièrement, le spectre d'absorption expérimental mesuré, μ(E), est mis sous la forme que l'on peut analyser, χ(k), en modélisant le bruit de fond et en normalisant le spectre. Deuxièmement, on crée un modèle structural à partir des informations issues de la Diffraction des Rayons X d'où on extrait des informations sur chaque sphère de coordination j possible autour de chaque atome absorbeur : type d'atome diffuseur (F(k)), nombre de coordination Nj, distance Rj. On calcule alors un spectre χ(k) modèle.

Troisièmement, les variables de l'équation d'EXAFS Rj, σ_j^2, N_j, S_0^2, ΔE_0 sont affinées afin que le spectre modèle approche au mieux le spectre expérimental; les paramètres F(k), λ(k) et δ(k) sont fixes. La qualité d'affinement est estimée par les facteurs d'accord statistique, les corrélations entre variables et, surtout, par la vraisemblance de la structure locale obtenue. Ces étapes sont décrites en détail dans la partie qui suit.

Extraction du spectre χ(k) expérimental.

Le traitement du spectre expérimental est réalisé avec les programmes de la suite logicielle ATHENA (Ravel & Newville, 2005). La fonction de structure fine χ(k) est dérivée de la fonction χ(E) elle-même liée au spectre expérimental μ(E) :

$\chi(k)=f(\chi(E))$ avec $k=\sqrt{\frac{2m(E-E_0)}{\hbar^2}}$ et $\chi(E)=\frac{\mu(E)-\mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E_0)}$ éq. B.2

χ(E) est déterminé à partir du spectre expérimental μ(E) après la soustraction de l'absorption de l'atome central (isolé) $\mu_0(E)$ et la normalisation par $\Delta\mu_0(E_0)$ du saut d'absorption au seuil E_0 ("constante de normalisation"). La fonction finale χ(k) ne contient alors que des informations sur l'environnement local de l'atome central car sa propre absorption est éliminée.

Bruit de fond ($\mu_0(E)$).

$\mu_0(E)$ représente l'absorption des niveaux profonds de l'atome central. Cette fonction est difficile à modéliser car l'absorption de l'atome central varie avec l'énergie de manière inconnue. La solution retenue est d'approximer $\mu_0(E)$ empiriquement par une fonction « spline » de manière à lisser le spectre expérimental μ(E). La fonction « spline » est composée de fonctions polynomiales cubiques liées entre elles par des nœuds équidistants, ce qui assure qu'une seule oscillation complète peut exister entre deux nœuds et permet de contrôler la fréquence des oscillations exclues du spectre. Le nombre de nœuds N est variable :

$N=1+\frac{2\Delta k R_{bkg}}{\pi}$ éq. B.3, avec

Δk : Gamme de résolution des données expérimentales utiles,

R_{bkg} : Distance à laquelle on considère que l'absorption est due à l'atome central

Le nombre de nœuds est choisi de façon à modéliser correctement le bruit de fond et sans y incorporer d'oscillations EXAFS.

Normalisation

La normalisation ($\Delta\mu_0(E_0)$) vise à évaluer au mieux la variation brusque de l'absorption au seuil. Le seuil d'absorption (E_0) est déterminé comme maximum de la

première dérivée de μ(E), ce qui permet de calculer le pré-seuil, $\mu^-(E)$, et le bruit de fond après-seuil, $\mu_0^+(E)$, qu'on extrapole ensuite jusqu'au seuil E_0.

Dans notre cas, $\mu^-(E)$ est modélisée par une droite passant par deux points ($E_0+E_{pré\text{-}seuil_1}$, $E_0+E_{pré\text{-}seuil_2}$ avec $E_{pré\text{-}seuil_1}$, $E_{pré\text{-}seuil_2} < 0$), qu'on extrapole jusqu'à E_0 dont l'ordonnée fixe $\mu^-(E_0)$. Dans la région post-seuil, la fonction de bruit de fond $\mu_0(E)$ est affinée par une fonction quadratique de l'énergie ($f \sim E^2$) passant par deux points ($E_0+E_{après\text{-}seuil_1}$, $E_0+E_{aprsè\text{-}seuil_2}$ avec $E_{après\text{-}seuil_1}$, $E_{aprsè\text{-}seuil_2} >0$). Cette fonction quadratique est extrapolée au seuil E_0 pour obtenir la valeur $\mu_0^+(E_0)$. La normalisation $\Delta\mu_0(E_0)$ est alors estimée comme : $\Delta\mu_0(E_0) = \mu_0^+(E_0) - \mu^-(E_0)$ éq. B4

La pondération du $\chi_{exp}(k)$ par k^w

Le but principal de la pondération est d'obtenir un spectre pratiquement de la même amplitude à travers toute la gamme de résolution. Dans le cas de diffuseurs légers (Z<50), le spectre χ(k) diminue rapidement en fonction de k, effet que l'on peut contrebalancer par une pondération des données par une fonction k^w (w=1, 2, 3…). La partie du spectre à faible k étant généralement moins fiable que celle à grand *k*, la pondération permet d'augmenter le poids de l'information en fonction de *k*. Elle permet également de réduire les corrélations entre variables (par exemple, $\Delta E_0/\Delta R$ ou $N/S_0^2/\sigma^2$) qui varient différemment avec *k* (voir équation EXAFS). Cette pondération est moins adaptée dans le cas des éléments lourds, car l'amplitude de diffusion F(k) varie différemment avec *k* pour des éléments dissemblables. La pondération en k^w du spectre permet alors de mettre en évidence la présence des éléments lourds ou légers dans l'échantillon.

Transformée de Fourier, fonction fenêtre.

La procédure d'affinement (logiciel Artemis (Ravel & Newville, 2005) est réalisée dans l'espace R ($\chi(R)=TF^{-1}(\chi(k))$ par la méthode d'isolation spectrale (affinement pic après pic). Une fonction fenêtre est appliquée pour isoler un ou plusieurs pics (dans l'espace des R). La troncature du spectre se traduit par des pics parasites qui apparaissent lorsque la transformée de Fourier est appliquée et qui s'ajoutent à ceux induits par la résolution limitée des données. Cet effet de troncature peut être vu comme la convolution d'un spectre de résolution infinie avec une fonction fenêtre W(R)/W(k):

$$\chi(R) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{\infty} k^w \chi(k) W(k) e^{i2kR} dk \quad \text{ou}$$

$$\chi(k) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{\infty} \chi(R) W(R) e^{-i2kR} dR$$

Pour les modélisations des spectres EXAFS, nous avons choisi d'utiliser des fenêtres de type "Hanning" (ARTEMIS, Ravel & Newville, 2005):

$$W(k) = \begin{cases} \sin^2\left(\frac{\pi(k - k_{\min} + dk/2)}{2dk}\right), k_{\min} - dk/2 \le k < k_{\min} + dk/2 \\ 1, k_{\min} + dk/2 \le k \le k_{\max} - dk/2 \\ \cos^2\left(\frac{\pi(k - k_{\max} + dk/2)}{2dk}\right), k_{\max} - dk/2 < k \le k_{\max} + dk/2 \end{cases},$$

avec dk=0,2 $Å^{-1}$, zone de l'espace de résolution où la fenêtre n'est pas égale à 1.

Cette fenêtre en cosinus carré permet une atténuation rapide des oscillations parasites, mais avec, en contrepartie, un élargissement des pics.

Statistiques d'affinement et analyse d'erreur.

Lors de l'affinement EXAFS, on minimise la fonction différence $f(R_i)$ entre les fonctions χ complexes expérimentale et modèle : $f(R_i) = \chi_{\exp}(R_i) - \chi_{calc}(R_i)$ pour $R_{min} \le R_i \le R_{max}$ (gamme de résolution en R). L'évolution de la qualité de l'accord au cours des affinements est évaluée par les fonctions χ^2, χ_ν^2 et R.

$$\chi^2 = \frac{N_{ind}}{N\varepsilon^2}\sum_{i=1}^{N}\left(f_i\right)^2 \text{ éq B.5}, \quad \chi_\nu^2 = \frac{\chi^2}{\nu} \text{ éq. B.6}, \quad R = \frac{\sum_{i=1}^{N}(f_i)^2}{\sum_{i=1}^{N}\left(\chi_{\exp}(R_i)\right)^2} \text{ éq. B.7, avec}$$

N_{ind}: nombre de mesures indépendantes,

N : nombre de points où la fonction f est évaluée ($N = 2(R_{max} - R_{min})/\delta R$), δR est le pas de la grille),

N_{var} : nombre de variables

ν=N_{ind}-N_{var} : nombre de degrés de liberté

ε : incertitude sur la fonction f qui contient des erreurs systématiques venant de la mesure ou introduites lors des traitement des données (cf. manuel de FEFFIT) et des fluctuations aléatoires de la mesure (bruit).

ANNEXE C : Principe des simulations Monte-Carlo.

En mécanique classique, l'énergie totale d'un système de *N* particules de masse *m*, de position r^N (r^1,…, r^N) et de moment p^N (p^1,.., p^N) est décrite par un hamiltonien *H* :

$$H = T + U = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}(p^{i2}_x + p^{i2}_y + p^{i2}_z) + U(x^1,...,z^N) \quad \text{éq. C.1}$$

où *T* est l'énergie cinétique et *U* est l'énergie potentielle des particules.

La valeur moyenne $\langle A \rangle$ d'une observable A à l'équilibre ne dépend pas des valeurs de quantité de mouvement et se calcule selon :

$$\langle A \rangle = \frac{\int dr^N A(r^N) \exp\left[-\frac{U(r^N)}{k_B T}\right]}{\int dr^N \exp\left[-\frac{U(r^N)}{k_B T}\right]} = \int dr^N A(r^N) \frac{\exp\left[-\frac{U(r^N)}{k_B T}\right]}{Z} = \int dr^N A(r^N)\rho(r^N)$$

éq. C.2

où $Z = \int dr^N \exp\left[-\frac{U(r^N)}{k_B T}\right]$ (éq. C.3) est une intégrale sur l'ensemble des configurations accessibles au système, appelé également fonction de partition. ρ est la densité de probabilité de trouver le système dans configuration r^N à l'équilibre. En pratique, il est rarement possible de calculer l'intégrale de configuration Z. On peut toutefois accéder numériquement à la valeur moyenne $\langle A \rangle$ sans passer par le calcul de la fonction de partition Z à l'aide des simulations Monte-Carlo développées pour la première fois par Metropolis (Metropolis et *al*., 1953).

Algorithme de Metropolis.

Le principe des simulations Monte-Carlo est d'introduire une estimation de la valeur moyenne $\langle A \rangle$, en effectuant une marche dirigée dans l'espace des phases. Chaque configuration va apparaître avec une probabilité égale à son poids de Boltzmann. Cette méthode est appelée échantillonnage d'importance. Ainsi, on ne calcule pas l'intégrale (on ne somme pas sur toutes les configurations) mais la somme sur *n* configurations choisies

$$\langle A \rangle = \int dr^N A(r^N)\rho(r^N) = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} A(r_i) \quad \text{éq. C.4}$$

où $A(r_i)$ correspond à la valeur de A dans la configuration r_i.

Pour échantillonner l'espace des phases, on choisit une marche dirigée stochastique markovienne où les propriétés sont énoncées ci-dessous :

- chaque état ne dépend explicitement que de l'état précédent (chaîne de Markov),
- l'ordre dans lequel les états se succèdent n'est pas important,
- chaque état peut être atteint à partir d'un autre état quelconque (chaîne irréductible) en un nombre fini d'itérations.

Le passage d'un état *m* vers *n* est réalisé en utilisant une *matrice de transition* Π *stochastique*, *irréductible* et *ergodique*. Chaque élément de la matrice de transition ($\pi_{m\to n}$) doit satisfaire la condition de réversibilité ou de bilan détaillé (éq. C.5) (en équilibre, le nombre moyen de mouvements acceptés pour passer de l'état *m* vers état *n* doit être exactement le même que pour passer de l'état *n* vers *m*) :

$$\rho_m \pi_{m\to n} = \rho_n \pi_{n\to m} \quad \text{éq. C.5}$$

avec $\rho_{m,n}$ la probabilité de trouver le système dans état *m*, *n* à l'équilibre.

Un grand nombre de possibilités de $\pi_{m\to n}$ peuvent satisfaire l'éq. C.5. Dans l'algorithme de Metropolis le choix de $\pi_{m\to n}$ se fait en deux étapes : le système se trouve en état *m*, un essai de déplacement aléatoire de *m* vers *n* est réalisé avec une probabilité $\alpha(m\to n)$. Cette probabilité correspond à la probabilité de sélection. La tentative de transition peut être acceptée ou rejetée avec la probabilité $acc(m\to n)$.

Un élément de la matrice de transition est donc déterminé comme

$$\pi_{m\to n} = \alpha(m\to n) acc(m\to n) \quad \text{éq. C.6}$$

Dans l'algorithme de Metropolis α est une matrice symétrique ($\alpha(m\to n) = \alpha(n\to m)$) éq. C.7, donc la condition de bilan détaillé s'écrit

$$\rho(m) acc(m\to n) = \rho(n) acc(n\to m) \quad \text{éq. C.5'}$$

D'où

$$\frac{acc(m \to n)}{acc(n \to m)} = \frac{\rho(n)}{\rho(m)} = \exp\left(-\frac{U(n)-U(m)}{k_B T}\right) \text{ éq. C.8.}$$

L'algorithme de Métropolis peut être réduit en trois étapes :

- Choisir une particule aléatoirement et calculer l'énergie de la configuration $U(r_m)$.
- Déplacer aléatoirement la particule ($r_n = r_m + \Delta$) et calculer l'énergie $U(r_n)$ de la nouvelle configuration.
- Accepter le mouvement avec la probabilité $P_{acc}(r_m \to r_n) = \min\left[1, \exp\left(-\frac{U(n)-U(m)}{k_B T}\right)\right]$.

Déplacement atomique.

La passage d'une configuration r_m vers r_n est réalisé en effectuant un déplacement aléatoire δr d'une ou plusieurs molécules/atomes. Ainsi pour chaque particule

$$\begin{cases} x_n = x_m + (2\xi - 1)\delta r \\ y_n = y_m + (2\xi - 1)\delta r \\ z_n = z_m + (2\xi - 1)\delta r \end{cases} \text{ éq. C.9}$$

Où ξ est un nombre aléatoire distribué uniformément dans l'intervalle [0,1], (x,y,z) sont des coordonnées du centre de masse de particule. Le choix du déplacement δr est fait de manière, d'une part à obtenir le taux d'acceptation des configurations proposé assez importent (souvent ~50%) et d'autre part, à minimiser la variance de la grandeur physique étudiée $\left\langle \left(A - \langle A \rangle\right)^2 \right\rangle$.

Ensemble Canonique et Grand Canonique.

Les simulations Monte-Carlo peuvent être réalisées dans différents ensembles statistiques. Le plus simple est l'*ensemble canonique* (N, V, T) où le nombre de particules, le volume et la température du système sont constants. Nous avons utilisé l'ensemble canonique pour étudier le déplacement des cations dans les systèmes déshydratés. Dans ces simulations,

on applique les mouvements de translation des cations. De plus, les sauts de cations de site en site cristallographique sont utilisés afin d'exploiter au mieux l'espace de configuration (ce biais permet d'accéder aux différents minima d'énergie sans franchir les barrières d'énergie).

Dans l'*ensemble grand canonique* (μ, V, T) le potentiel chimique, le volume et la température du système restent constants tandis que le nombre de particules peut varier. Le système est considéré comme un système ouvert de volume constant en équilibre avec un réservoir infini de molécules en phase liquide. Les simulations réalisées en ensemble grand canonique sont alors particulièrement utiles pour des études d'adsorption. Nous avons utilisé cet ensemble pour les études de la redistribution cationique lors de l'adsorption de molécules d'eau. Lors des simulations, les particules peuvent être déplacées, détruites et créées.

Biais statistiques utilisés dans les simulations Monte-Carlo.

Le problème des simulations Monte-Carlo est que le système peut rester piégé dans une région de l'espace de configuration à cause du faible taux d'acceptation des tentatives de mouvement, de création ou de destruction. Ainsi, pour augmenter le taux d'acceptation, un nombre de biais est introduit dans le programme « Gibbs » afin de corriger l'expression de la probabilité d'accepter un pas Monte-Carlo. Lors de ces simulations les biais suivants sont utilisés :

Saut : destruction d'une particule (cation, molécule d'eau) suivie de sa reconstruction à un endroit aléatoire dans la même boîte).

Echange : biais permet d'intervertir des positions de cations de nature différente.

Les détails sur les biais et les expressions de la probabilité d'acceptation dans la thèse d'A. Di Lella (2007).

Potentiel Buckingham.

$$V_{ij}^{Buckingham} = \alpha_{ij} \exp(-\beta_{ij} r_{ij}) - \frac{\gamma}{r_{ij}^6}$$

Les coefficients α et β décrivent la partie répulsive du potentiel, le coefficient γ corrélé à la polarisabilité des atomes (Oxygène, Cation) décrit la partie attractive (A. Di Lella). Ces paramètres sont au départ obtenus par Jaramillo et Auerbach (1999) puis ajustés pour (β et γ)

au LCP.

Potentiel Lennard Jones.

Les interactions de dispersion-répulsion entre les molécules d'eau et la charpente sont décrites par le potentiel type Lennard Jones :

$$V_{ij} = -4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^6 - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12}\right]$$

Les coefficients d'interactions ε_{ij}, σ_{ij} sont obtenus en utilisant la règle de Lorentz-Berthelot :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}$$

Les coefficients ε_{ii}, σ_{ii} pour un nouvel atome (M) sont évalués à partir de la valeur de sa polarisabilité (α_M) et rayon ionique (r_M) et des coefficients (ε_{ii}, σ_{ii}, α, r) d'un atome connu ; en particulier, dans la thèse A. Di Lella à partir de Na (Dang, 1995) : ε_{Na}=50,27 K, σ_{Na}=2,584 Å, α_{Na}=1,002 bohr^3, r_{Na}=1,02 Å.

$$\varepsilon_M = \varepsilon_{Na}\sqrt{\frac{\alpha_M}{\alpha_{Na}}}\cdot\left(\frac{\sigma_{Na}}{\sigma_M}\right)^6 \text{ et } \sigma_M = \frac{r_M - r_{Na}}{\sqrt[6]{2}} + \sigma_{Na}$$

Modélisation de l'eau adsorbée.

Pour modéliser les interactions Eau-Eau, le modèle TIP4P proposé par Jorgensen et *al*. (1983) pour l'eau en volume (bulk) est utilisé. Dans ce modèle, les interactions dispersion-répulsion sont traitées par le potentiel type Lennard Jones où on considère qu'une molécule d'eau possède un centre de dispersion-répulsion centré sur l'oxygène. Pour calculer l'énergie électrostatique, la molécule d'eau est décrite par deux charges identiques placées sur les hydrogènes et une troisième charge compensatrice placée sur le centre de masse de la molécule.

Limites des simulations Monte-Carlo.

Le modèle énergétique utilisé pour décrire les interactions entre les particules repose toujours sur des approximations plus ou moins importantes. La plupart du temps, les énergies sont estimées soit de manière empirique soit par calcul quantique. Dans les deux cas les énergies sont évaluées en conditions particulières ; ainsi, elles sont limitées pour décrire des propriétés particulières (car elles sont validées sur certaines propriétés uniquement). D'autre part, l'approximation des interactions à 2 corps est souvent utilisée (dans notre cas aussi), tandis qu'il est souvent plus raisonnable de considérer des interactions à n corps. Un autre problème est la taille du système considérée infinie dans les simulations.

«Bibliographie»

Bibliographie

A

Alberti A., Davoli P., Vezzalini G., The crystal structure refinement of a natural mordenite, *Z. Kristallogr.* **175** (1986), 249-256

Alberti A., Location of Brønsted sites in mordenite, *Zeolites* **19** (1997), 411-415

Anderson M. W., Agger J. R., Hanif N., Terasaki O., Growth models in microporous materials, *Micropor. Mesopor. Mater.* **48** (2001), 1-9

Arivanandhan M., Sankaranarayanan K., Ramasamy P., Melt growth of novel organic nonlinear optical material and its characterization, *Mater. Lett.* **61** (2007), 4836-4838

Aubert E., Etude des interactions de molecules hôtes dans des zéolithes synthétiques par diffraction des rayons X à haute résolution, *these*, Université Henri Poincaré Nancy-1, 2003

B

Bae D., Seff K., Structures of cobalt (II)-exchanged zeolite X, *Micropor. Mesopor. Mater.* **33** (1999), 265-280

Bae D., Seff K., Crystal structure of zeolite X nickel(II)-exchanged at pH 4.3 and partially dehydrated, $Ni_2(NiOH)_{35}(Ni_4AlO_4)_2(H_3O)_{46}Si_{101}Al_{91}O_{384}$, *Micropor. Mesopor. Mater.* **40** (2000), 219-232

Bae D., Seff K., Extensive intrazeolitic hydrolysis of Zn(II): partial structures of partially and fully hydrated Zn(II)-exchanged zeolite X, *Micropor. Mesopor. Mater.* **40** (2000), 233-245

Bae M. N., Song M. K., Kim Y., Seff K., Crystal structure of $Mn_{46}Si_{100}Al_{92}O_{384}$ $89H_2S$, a hydrogen sulfide sorption complex of fully dehydrated Mn^{2+}-exchanged zeolite X, *Micropor. Mesopor. Mater.* **63** (2003), 21-31

Baerlocher Ch., Meier W.M., Olson D.H., Atlas of Zeolite Framework Types, ELSEVIER, Amsterdam-London-New York-Oxford-Paris-Shannon-Tokyo, 2001

Barrer R. M., Synthesis and reactions of mordenite, *J. Chem. Soc*. (1948), 2152

Barrer R. M., Baynham J. W., Bultitude F. W., Meier W. M., *J. Chem. Soc.* (1959), 195

Barrer R. M., Zeolites and their synthesis, *Zeolites* **1** (1981), 130-140

Barros M. A. S. D., Araújo Jr. I. F., Arroyo P. A., Sousa-Aguiar E. F., Tavares C. R. G., Multicomponent ion exchange isotherms in NaX zeolite, *Latin American Applied Research* **33** (2003), 339-344

Beauvais C., Guerrault X., Coudert F.-X., Boutin A., Fuchs A., Distribution of sodium cations in faujasite-type zeolite : A canonical parallel tempering simulation study, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004), 399-404

Blessing R. H., An empirical correction for absorption anisotropy, *Acta Cryst. A* **51** (1995), 33-38

Blessing R. H., Outlier treatment in data merging, *J. Appl. Cryst*. **30** (1997), 421-426

Blower C. J., Smith T. D., The gas-phase decomposition of nitromethane over metal ion-exchanged sodium Y zeolite and sodium X zeolite, *Zeolites* **13** (1993), 394-398

Borissenko E., Porcher F., Bouché A., Lecomte C., Souhassou M, Single crystal structure of fully dehydrated partially Co^{2+}-exchanged zeolite X; comparison with partially dehydrated partially Co^{2+}-exchanged zeolites X, *Micropor. Mesopor. Mater.* **114** (2008), 155-165

Boultif A., Louër D., Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method, *J. Appl. Cryst*. **24** (1991), 987-993

Breck D. W., Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York (1974), 163

Brühwiler D., Calzaferri G., Molecular sieves as host materials for supramolecular organization, *Micropor. Mesopor. Mater.* **72** (2004), 1-23

Brunner G. O., A proposal for a mechanism of nucleation in zeolite synthesis, *Zeolites* **12** (1992), 428-430

Burkett S. L., Davis M. E., Mechanism of structure direction in the synthesis of Si-ZSM-5 : An investigation by intermolecular ^{1}H-^{29}Si CP MAS NMR, *J. Phys. Chem.* **98** (1994), 4467-4653

Burton A., Elomari S., Chen C. Y., Harris T. V., Vittoratos E. S., SSZ-53 and SSZ-59 : Two novel extra-large pore zeolites, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **154** (2004), 126-132

Buttefey S., Boutin A., Mellot-Draznieks C., Fuchs A., A simple model for predicting the Na^{+} distribution in anhydrous NaY and NaX zeolites, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001), 9569-9575

C

Campbell B. J., Cheetham A. K., Linear framework defects in zeolite mordenite, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002), 57-62

Campbell B. J., Welberry T. R., Broach R. W., Hawoong Hong, Cheetham A. K., Elucidation of zeolite microstructure by synchrotron X-ray diffuse scattering, *J. Appl. Cryst.* **37** (2004), 187-192

Charnell J. F., Gel growth of large crystals of sodium A and sodium X zeolites, *J. Cryst. Growth* **8** (1971), 291-294

Coppens P., Crystallographic Computing, *ed.* Ahmed F. R., Hall S. R., Huber C. P., Copenhagen : Munksgaard (1970), 255-270

Corval A., Trommsdorff H. P., Optical spectra and excited-state dynamics of cis-thioindigo, *J. Phys. Chem.* **93** (1989), 7081-7087

Cruickshank D. W. J., Rollett J. S., Electron-density errors at special positions, *Acta Cryst.* **6** (1953), 705

CrysAlisPro Software System, Version 1.171.29.2, Oxford Diffraction Ltd, UK, 2006

Cundy C. S., Lowe B. M., Sinclair D. M., Crystallisation of zeolitic molecular sieves : direct measurements of the growth behaviour of single crystals as a function of synthesis conditions, *Faraday Discuss.* **95** (1993), 235-252

Cundy C. S., Cox P. A., The hydrothermal synthesis of zeolites : Precursors, intermediates and reaction mechanism, *Micropor. Mesopor. Mater.* **82** (2005), 1-78

D

Dang L. X., Mechanism and thermodynamics of ion selectivity in aqueous solutions of 18-crown-6 ether: a molecular dynamics study, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995), 6954-6960

Davis M. E., Lobo R. F., Zeolite and molecular sieve synthesis, *Chem. Mater.* **4** (1992), 756-768

De Bont P. W., Vissenberg M. J., San de Beer V. H. J., Rob van Veen J. A., van Santen R. A., van der Kraan A. M., An x-ray absorption fine structure study of the sulfidation behavior of CoNaY prepared by ion exchange : the influence of physisorbed water and cobalt loading, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998), 5876-5885

Depmeier W., Tetragonal tetrahedra distortions in cubic sodalite frameworks, *Acta Cryst. B* **40** (1984), 185-191

Dessau R. M., Valyocsik E. W., Goeke N. H., Aluminium zoning in ZSM-5 as revealed by selective silica removal, *Zeolites* **12** (1992), 776-779

DeTitta G. T., ABSORB : An absorption correction program for crystals enclosed in capillaries with trapped mother liquor, *J. Appl. Cryst.* **18** (1985), 75-79

DeWilde W., Peeters G., Lunsford J. H., Synthesis and spectroscopic properties of tris(2,2'-bipyridine) ruthenium (II), *J. Phys. Chem.* **84** (1980), 2306-2310

De Wolff P. M., A simplified criterion for the reliability of a powder pattern indexing, *J. Appl. Cryst*. **1** (1968), 108-113

Di Lella A., Méthodes de simulation moléculaire pour l'étude de la distribution des cations et d'adsorption de molécules polaires dans les zéolithes, *thèse*, Université Paris-sud 11, 2007

Dooryhee E., Catlow C. R. A., Couves J. W., Maddox P. J., Thomas J. M., Greaves G. N., Steel A. T., Townsend R. P., A study of cation environment and movement during dehydration and reduction of nickel-exchanged zeolite Y by x-ray absorption and diffraction, *J. Phys. Chem.* **95** (1991), 4514-4521

E

Engelhardt G., Cation location in dehydrated zeolite NaY revisited : SI position is displaced from the center of the hexagonal prism, *Microporous Mater.* **12** (1997), 369-373

F

Feddag A., Bengueddach A., Echange ionique dans les zéolites par la méthode sèche. Mise en évidence de l'influence de quelques paramètres, *J. Phys. IV* France **124** (2005), 243-248

Feoktistova N. N., Zhdanov W. L., Büllow M., On the Kinetics of crystallisation of silicalite I, *Zeolites* **9** (1989), 136-139

Finger L. W., Cox D. E., Jephcoat A. P., A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence, *J. Appl. Cryst*. **27** (1994), 892-900

Firor R. L., Seff K., Hydrolysis in zeolites. Five-coordinate Aluminium (III). Investigations of two hydrated partially ion-exchanged zeolite A. Crystal structures, Ni(II)Na-A and Fe(II)Na-A, *J. Phys. Chem.* **82** (1978), 1650-1655

Francis R. J., O'Hare D., The kinetics and mechanisms of the crystallisation of microporous materials, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998), 3133-3148

Frising T., Leflaive P., Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolite: A review, *Micropor. Mesopor. Mater.* **114** (2008), 27-63

G

Gfeller N., Megelski S., Calzaferri G., Transfer of electronic excitation energy between dye molecules in the channels of zeolite L, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998), 2433-2436

Gilbert J. E., Mosset A., Large crystals of mordenite and MFI zeolites, *Mat. Res. Bull.* **33** (1998), 997-1003

H

Hammoudi H., Bendenia S., Marouf-Khelifa K., Marouf R., Schott J., Khelifa A., Effect of the binary and ternary exchanged on crystallinity and textural properties of X zeolites, *Micropor. Mesopor. Mater.* **113** (2008), 343-351

Heidler R., Janssens G. O. A., Mortier W. J., Schoonheydt R. A., Charge sensitivity analysis of intrinsic basicity of faujasite-type zeolites using the electronegativity equalization method (EEM), *J. Phys. Chem.* **100** (1996), 19728-19734

Helfferich F., Ion exchange, New York San Francisco, Toronto, London (1962), Mc Grow-Hill Book Company

Heo N. H., Cruz-Patalinghug W., Seff K., Crystal structure of zeolite 4A ion exchanged to the limit of its stability with nickel (II), *J. Phys. Chem.* **90** (1986), 3931-3935

Hincapie B. O., Garces L. J., Zhang Q., Sacco A., Suib S.L., Synthesis of mordenite nanocrystals, *Micropor. Mesopor. Mater.* **67** (2004), 19-26

Hoffmann K., Marlow F., Caro J., Optical characterization of organized adsorbates in zeolite microcrystals: Polarized adsorption spectroscopy, *Zeolites* **16** (1996), 281-286

Hoppe R., Schulz-Ekloff G., Wöhrle D., Kirschhock C., Fuess H., Synthesis, location and photoinduced transformation of zeolite-encaged thioindigo, *Langmuir* **10** (1994), 1517-1523

I

Iizuka T., Lunsford J. H., Active intermediates in the reduction of nitric oxide by ammonia over a CoY zeolite, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978), 6106-6110

J

Jaramillo E., Auerbach S. M., New force field for Na cations in faujasite-type zeolites, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999), 9589-9594

Jeong G. H., Kim Y., Seff K., Crystal structures of the NO and NO_2 sorption complexes of fully dehydrated fully Mn^{2+}-exchanged zeolite X (FAU), *Micropor. Mesopor. Mater.* **93** (2006), 12-22

Jones J. B., Al-O and Si-O tetrahedral distances in aluminosilicate framework structures, *Acta Cryst. B* **24** (1968), 355-358

Jorgensen W. L., Chandrasekhar J., Madura J. D., Impey R. W., Klein M. L., Comparison of simple potentiel functions for simulating liquid water, *J. Chem. Phys.* **79** (1983), 926-935

Joshi U. D., Joshi P. N., Tamhankar S. S., Joshi V. V., Shiralkar V. P., Adsorption behavior of N_2, water, C_6 hydrocarbons, and bulkier benzene derivative (TMB) on Na-X zeolite and its K^+-, Rb^+-, and Cs^+-exchanged analogues, *J. Colloid Interf. Sci.* **235** (2001), 135-143

Joshi U. D., Joshi P. N., Tamhankar S. S., Joshi V. P., Idage B. B., Joshi V. V., Shiralkar V. P., Influence of the size of extraframework monovalent cations in X-type zeolite on their thermal behavior, *Thermochim. Acta* **387** (2002), 121-130

K

Kacirek H., Lechert H., Investigations on the growth of the zeolite type NaY, *J. Phys. Chem.* **79** (1975), 1589

Kelly S. D., Ravel B., EXAFS energy shift and structural parameters, CP882, X-ray Absorption Fine Structure-XAFS13, *ed.* Hedman B, Pianetta P. (2007), 132-134

Kim Y., Han Y. W., Seff K., Crystal structure of fully dehydrated fully Tl^{+}-exchanged zeolite X, *Zeolites* **18** (1997), 325-333

Kim M. J., Jeong M. S., Kim Y., Seff K., Crystal structures of fully dehydrated fully Sr^{2+}-exchanged zeolite X and of its ammonia sorption complex, *Micropor. Mesopor. Mater.* **30** (1999), 233-241

Kinski I., Daniels P., Deroche C., Marler B., Gies H., Structure and properties of the composite zeolite silica-ZSM-12/para-nitroaniline, *Micropor. Mesopor. Mater.* **56** (2002), 11-25

Kohno Y., Shibata Y., Oyaizu N., Yoda K., Shibata M., Matsushima R., Stabilization of flavylium dye by incorporation into the pore of protonated zeolites, *Micropor. Mesopor. Mater.* **114** (2008), 373-379

Koningsberger D. C., *ed.* Prins R., X-Ray Absorption : principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, a Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons (1988)

Kossel W., Extenoling the law of Bravais, Nach Ges Wiss Gottingen (1927), 143

Kumar R., Mukherjee P., Pandey R. K., Rajmohanan P., Bhaumik A., Role of oxyanions as promoter for enhancing nucleation and crystallisation in the synthesis of MFI-type microporous materials, *Micropor. Mesopor. Mater.* **22** (1998), 23-31

L

Lanigan S., Lasers in dermatology, *Med. Laser Appl.* **23** (2008), 51-54

Le Bail A., Duroy H., Fourquet J. L., Ab-initio structure determination of $LiSbWO_6$ by X-ray powder diffraction, *Mat. Res. Bull.* **23** (1988), 447-459

Le Van Mao R., Xiao S., Ramsaran A., Yao J., Selective removal of silicon from zeolite frameworks using sodium carbonate, *J. Mater. Chem.* **4** (1994), 605-610

Lechert H., Staelin P., Kuntz C., Quantitative relations of the batch composition and the Si/Al ratio in the product of zeolites, *Zeolites* **16** (1996), 149-156

Lee P. A., Pendry J. B., Theory of the extended X-ray absorption fine structure, *Physical Review B* **11** (1975), 2795-2811

Leike I., Marlow F., One-dimensional phase transition of dipolar molecules inside zeolite pores, *Zeolites* **16** (1996), 65-69

Lewis D. W., Freeman C. M., Catlow C. R. A., Predicting the templating ability of organic additives for the synthesis of microporous materials, *J. Phys. Chem.* **99** (1995), 11194-11202

Li G., Chen L., Bao J., Li T., Mei F., A recoverable catalyst Co(salen) in zeolite Y for the synthesis of methyl N-phenylcarbamate by oxidative carbonylation of aniline, *Appl. Catal. A* **346** (2008), 134-139

Li Y., Wang Y., Wang A., Message filtering characteristics of semiconductor laser as receiver in optical chaos communication, *Opt. Commun.* **281** (2008), 2656-2662

Lozano-Castello D., Zhu W., Linares-Solano A., Kapteijn F., Moulijn J. A., Mircopore accessibility of large mordenite crystals, *Micropor. Mesopor. Mater.* **92** (2006), 145-153

Löwenstein W., The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates, *Am. Mineralogist* **39** (1954), 92

Lu B., Oumi Y., Itabashi K., Sano T., Effect of ammonium salts on hydrothermal synthesis of high-silica mordenite, *Micropor. Mesopor. Mater.* **81** (2005), 365-374

M

Maes A., Cremers A., Ion exchange of synthetic zeolite X and Y with Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} and Zn^{2+} ions, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **71**(1975), 265-277

Mak T. C. W., Trotter J, The crystal and molecular structure of N,N-Dimethyl-p-nitroaniline, *Acta Cryst.* **18** (1965), 68-74

Marlow F., Wübbenhorst M., Caro J., Pyroelectric effects on molecular sieve crystals loaded with dipole molecules, *J. Phys. Chem.* **98** (1994), 12315-12319

Maurin G., Senet P., Devautour S., Gaveau P., Henn F., Van Doren V. E., Giuntini J. C., Combining the Monte-Carlo technique with ^{29}Si NMR spectroscopy : simulations of cation locations in zeolites with various Si/Al ratios, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001), 9157-9161

Megelski S., Lieb A., Pauchard M., Drechsler A., Glaus S., Debus C., Meixner A. J., Calzaferri G., Orientation of fluorescent dyes in the nano channels of zeolite L, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001), 25-35

Meier W. M., The crystal structure of mordénite (ptilolite), *Z. Kristallogr.* **115** (1961), 439-450

Metropolis N, Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. H., Equation of state calculations by fast computing machines, *J. Chem. Phys.* **21** (1953), 1087-1092

Mintova S., Olson N. H., Valtchev V., Bein T., Mechanism of zeolite a nanocrystal growth from colloids at room temperature, *Science* **283** (1999), 958-960

Mizuno K., Lunsford J. H., Electron paramagnetic resonance study of tris(2,2'-bipyridine) cobalt (II) complexes in zeolite Y : evidence for a spin equilibrium, *Inorg. Chem.* **22** (1983), 3484-3486

Morris M., Sacco A., Dixon A. G., Thompson R. W., The role of an aluminium-tertiary alkanolamine chelate in the synthesis of large crystal zeolite NaA, *Zeolites* **11** (1991), 178-183

Mortier W. J., Pluth J. J., Smith J. V., Positions of cations and molecules in zeolites with the mordenite-type framework; II Dehydrated hydrogen-ptilolite, *Mat. Res. Bull.* **10** (1975), 1319-1325

N

Nightingale E. R., Jr., Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions, *J. Phys. Chem.* **63** (1959), 1391-1387

O

Olson D. H., A reinvestigation of the crystal structure of the zeolite hydrated NaX, *J. Phys. Chem.* **74** (1970), 2758-2764

Oumi Y., Kakinaga Y., Kodaira T., Teranishi T., Sano T., Influences of aliphatic alcohols on crystallization of large mordenite crystals and their sorption properties, *J. Mater. Chem.* **13** (2003), 181-185

Oumi Y., Kanai T., Lu B., Sano T., Structural and physico-chemical properties of high-silica mordenite, *Micropor. Mesopor. Mater.* **101** (2007), 127-133

P

Palancher H., Hodeau J.-L, Pichon C., Bérar J.-F., Lynch J., Rebours B., Rodriguez-Carvajal J., Direct localization of atoms in mixed-occupancy powder by resonant contrast diffraction, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005), 1725-1729

Parpot P., Teixeira C., Almeida A. M., Ribeiro C., Neves I. C., Fonseca A. M., Redox properties of (1-(2-pyridylazo)-2-naphthol)copper(II) encapsulated in Y zeolite, *Micropor. Mesopor. Mater.* (2008), article in presse

Pascual P., Ungerer P., Tavitian B., Pernot P., Boutin A., Development of a transferable guest host force field for adsorption of hydrocarbons in zeolites. I. Reinvestigation of alkane adsorption in silicalite by grand canonical Monte-Carlo simulation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003), 3684-3693

Petříček V., Dušek M., Crystallographic Computing System Jana 2000, Institute of Physics, Academy of Science of the Czech Republic, 2005

Pauling L., The structure of sodalite and helvite, *Z. Kristallogr.* **74** (1930), 213-225

Porcher F., Cristallographie très haute résolution et propriétés électrostatiques de monocristaux de zéolithes A et X déshydratés, *thèse*, Université Henri Poincaré Nancy-I, 1998

Porcher F., Souhassou M., Dusausoy Y., Lecomte C., The crystal structure of dehydrated NaX zeolite, *Eur. J. Mineral.* **11** (1999), 333-343

Porcher F., Borissenko E., Souhassou M., Takata M., Kato K., Rodriguez-Carvajal J., Lecomte C., Synchrotron powder diffraction characterization of the zeolite-based (*p-N,N*-dimethylnitroaniline-mordenite) guest-host phase, *Acta Cryst.* **B64** (2008), 713-724

Q

Quayle W. H., Peeters G., De Roy G. L., Vansant E. F., Lunsford J. H., Synthesis and spectroscopic properties of divalent and trivalent tris(2,2'-bipyridine)iron complexes in zeolite Y, *Inorg. Chem.* **21** (1982), 2226-2231

R

Ramamurthy V., Sanderson D. R., Eaton D. F., Control of dye assembly within zeolites: role of water, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993), 10438-10439

Ranjit K. T., Kevan L., Photoinduced charge separation of N-alkylphenothiazines in X zeolites, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001), 118-122

Ravel B., Newville M., ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS : data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, *J. Synchrotron Rad.* **12** (2005), 537-541

Reck G., Marlow F., Kornatowski J., Hill W., Caro J., Structure of dipole chains in an MFI type molecular sieve, *J. Phys. Chem.* **100** (1996), 1698-1704

Reshak A. H., Auluck S., Kityk I. V., Linear and nonlinear optical susceptibilities for a novel borate oxide $BaBiBO_4$: Theory and experiment, *J. Solid State Chem.* **181** (2008), 789-795

Reyes-Esqueda J., Darracq B., García-Macedo J., Canva M., Blanchard-Desce M., Chaput F., Lahlil K., Boilot J. P., Brun A., Lévy Y., Effect of chromophore-chromophore electrostatic interactions in the NLO response of functionalized organic-inorganic sol-gel materials, *Opt. Comm.* **198** (2001), 207-215

Rietveld H. M., A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Cryst.* **2** (1969), 65-71

Robson H., *ed.* Lillerud K. P., Verified syntheses of zeolitic materials, XRD patterns, ELSEVIER, Amsterdam-London-New York-Oxford-Paris-Shannon-Tokyo, 2001

Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, Physica B **192** (1993), 55-69

Rollmann L. D., Schlenker J. L., Kennedy C. L., Kennedy G. J., Doren D. J., On the role of small amines in zeolite synthesis. 2, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000), 721-726

Rudolf P., Garcés J., Rietveld refinement of several structural models for mordenite that account for differences in the X-ray powder pattern, *Zeolites* **14** (1994), 137-146

S

Sanders J. V., Crystallographic faulting in the mordenite group zeolites, *Zeolites* **5** (1985), 81-90

Sano T., Wakabayashi S., Oumi Y., Uozumi T., Synthesis of large mordenite crystals in presence of aliphatic alcohol, *Micropor. Mesopor. Mater.* **46** (2001), 67-74

Schulz-Ekloff G., Wöhrle D., van Duffel B., Schoonheydt R. A., Chromophores in porous silicas and minerals: preparation and optical properties, *Micropor. Mesopor. Mater.* 51 (2002), 91-138

Scott G., Thompson R. W., Dixon A. G., Sacco A., The role of triethanolamine in zeolite crystallization, *Zeolites* **10** (1990), 44-50

Sethian J. D., Raffray A. R., Latkowski J., Blanchard J. P., Snead L., Renk T. J., Sharafat S., An overview of the development of the first wall and other principal components of a laser fusion power plant, *J. Nucl. Mater.* **347** (2005), 161-177

Shaikh A. A., Joshi P.N., Jacob N.E., Shiralkar V.P., Direct hydrothermal crystallization of high-silica large-port mordenite, *Zeolites* **13** (1993), 511-517

Shepelev Yu. F., Butikova I. K., Smolin Yu I., Crystal structures of the partially K-, Rb-,and Cs-exchanged forms of NaX zeolite in both the hydrated and the dehydrated (400 °C) states, *Zeolites* **11** (1991), 287-292

Sherry H. S., Molecular Sieve Zeolites-I (1971)

Sheldrick G. M., A short history of SHELX, *Acta Cryst. A* **64** (2008), 112-122

Shi J., Anderson W., Carr S. W., Direct observation of zeolite A synthesis by in situ solid-state NMR, *Chem. Mater.* **8** (1996), 369-375

Shiokawa K, Ito M., Itabashi K., Crystal structure of synthetic mordénites, *Zeolites* **9** (1989), 170-176

Sieber R., Decurtins S., Stoeckli-Evans H., Wilson C., Yufit D., Howard J. A. K., Capelli S. C., Hauser A., A thermal spin transition in $[Co(bpy)_3]$ $[LiCr(ox)_3]$ ($ox=C_2O_4^{2-}$; bpy=2,2'-bipyridine), *Chem. Eur. J.* **6** (2000), 361-368

Silva M., Freire C., de Castro B., Figueiredo J. L., Styrene oxidation by manganese Schiff base complexes in zeolite structures, *J. Mol. Catal. A* **258** (2006), 327-333

Simoncic P., Armbruster T., Se incorporated into zeolite mordenite-Na: a single-crystal X-ray study, *Micropor. Mesopor. Mater.* **71** (2004), 185-198

Simoncic P., Armbruster T., Peculiarity and defect structure of the natural and synthetic zeolite mordenite: A single-crystal X-ray study, *Am. Mineral.* **89** (2004), 421-431

Simoncic P., Armbruster T., Cationic methylene blue incorporated into zeolite mordenite-Na : a single crystal X-ray study, *Micropor. Mesopor. Mater.* **81** (2005), 87-95

Sinha H. K., Thomson P. C. P., Yates K., Excited state dipole moments and polarizabilities of some aromatic alkenes and alkynes, *Can. J. Chem.* **68** (1990), 1507-1513

Smith G. S., Snyder R. L., F_N: A criterion for rating powder diffraction patterns and evaluating the reliability of powder-pattern indexing, *J. Appl. Cryst.* **12** (1979), 60-65

Smolin Y. I., Shepelev Y. F., Anderson A. A., Atomic scale mechanism of CaX zeolite dehydration, *Acta Cryst. B* **45** (1989), 124-128

Song S. G., Crystal defects of mordenite structures, *J. Mater. Res.* **14** (1999), 2616-2620

Stranski I. N., Zur theorie des kristallwachstums, *Z. Phys. Chem.* **136** (1928), 259-278

Steiner T., The hydrogen bond in the solid state, *Angew. Chem. Int. Ed*. **41** (2002), 48-76

Szostak R., Handbook of molecular sieves, *ed.* Van Nostrand Reinhold, New York (1992)

Sun Y., Song T., Qiu S., Pang W., Shen J., Jiang D., Yue Y., Synthesis of mordenite single crystals using two silica sources, *Zeolites* **15** (1995), 745-753

T

Takaishi T., Ordered distribution of Na ions in dehydrated NaX zeolite, *Zeolites* **17** (1996), 389-392

Tanaka Y., Kuroda H., Shionoya S., Generation of tunable picosecond pulses in the ultraviolet region down to 197 nm, *Opt. Commun.* **41** (1982), 434-436

Thangaraj A., Kumar R., NMR study of soluble aluminosilicate precursors in zeolite Y synthesis, *Zeolites* **10** (1990), 117-120

Thompson P., Cox D. E., Hastings J. B., Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron x-ray data from Al_2O_3, *J. Appl. Cryst.* **20** (1987), 79-83

Tiwary S. K., Vasudevan S., Void geometry driven spin crossover in zeolite-encapsulated cobalt tris(bipyridyl) complex ion, *Inorg. Chem.* **37** (1998), 5239-5246

Tung A. T., Park B.-H., Liang D. H., Niemeyer G., Laser-machined shape memory alloy sensors for position feedback in active catheters, *Sens. Actuat. A* **147** (2008), 83-92

Twu J., Dutta P.K., Kresge C.T., Vibrational Spectroscopic Examination of the Formation of Mordenite Crystals, *J. Phys. Chem.* **95** (1991), 5267-5271

U

Uytterhoeven L., Dompas D., Mortier W. J., Theoretical investigations on the interaction of benzene with faujasite, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **88** (1992), 2753-2760

V

Verberckmoes A. A., Weckhuysen B. M., Schoonheydt R. A, Ooms K., Langhans I., Chemometric analysis of diffuse reflectance spectra of Co^{2+}-exchanged zeolites: spectroscopic fingerprinting of coordination environments, *Anal. Chim. Acta* **348** (1997), 267-272

Verberckmoes A. A., Weckhuysen B. M., Schoonheydt R. A., Spectroscopy and coordination chemistry of cobalt in molecular sieves, *Micropor. Mesopor. Mater.* **22** (1998), 165-178

Vitale G., Mellot C. F., Bull L. M., Cheetham A. K., Neutron diffraction and computational study of zeolite NaX: influence of SIII' cations on its complex with benzene, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997), 4559-4564

W

Wakayama Y, Mitsui T., Onodera T., Oikawa H., Nakanishi H., Growth and fluorescence properties of perylene nanocrystals produced by ultra-rapid evaporation, *Chem. Phys. Lett.* **417** (2006), 503-508

Wakihara T., Sugiyama A., Okubo T., Crystal growth of faujasite observed by atomic force microscopy, *Micropor. Mesopor. Mater.* **70** (2004), 7-13

Walton K. S., Abney M B, LeVan M. D., CO_2 adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange, *Micropor. Mesopor. Mater.* **91** (2006), 78-84

Warzywoda J., Dixon A.G., Thompson R.W., Sacco A., Suib S.L, The role of the dissolution of silicic acid powders in aluminosilicate synthesis mixtures in the crystallization of large mordenite crystals, *Zeolites* **16** (1996), 125-137

Wilson A. J. C., International Tables for Crystallography, *Volume C* (1992)

X

Xiong G., Yu Y., Feng Z.-c., Xin Q., Xiao F.-S., Li C., UV Raman spectroscopic study on the synthesis mechanism of zeolite X, *Micropor. Mesopor. Mater.* **42** (2001), 317-323

Xu D., Xue D., Ratajczak H., Morphology and structure studies of KDP and ADP crystallites in the water and ethanol solutions, *J. Mol. Struct.* **740** (2005), 37-45

Y

Yang X., Albrecht D., Caro J., Revision of Charnell's procedure towards the synthesis of large and uniform crystals of zeolites A and X, *Micropor. Mesopor. Mater.* **90** (2006), 53-61

Yang S., Navrotsky A., An in situ calorimetric study of zeolite crystallization kinetics, *Micropor. Mesopor. Mater.* **52** (2002), 93-103

Yeom Y. H., Jang S. B., Kim Y., Song S. H., Seff K., Three Crystal Structures of Vacuum-Dehydrated Zeolite X, $M_{46}Si_{100}Al_{92}O_{384}$, M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, and Ba^{2+}, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997), 6914-6920

Yu Y., Xiong G., Li C., Xiao F.-S., Characterization of aluminosilicate zeolites by UV Raman spectroscopy, *Micropor. Mesopor. Mater.* **46** (2001), 23-34

Z

Zhang S.-Y, Talu O., Hayhurst D. T., High-Pressure Adsorption of Methane in NaX, MgX, CaX, SrX, and BaX, *J. Phys.Chem*. **95** (1991), 1722-1726

Zeng L., Zha M., Ardoino M., Franzosi P., Zanotti L., Zuccalli G., Paorici C., Solution crystal growth of urea and derivatives for nonlinear optical applications, *J. Cryst. Growth* **166** (1996), 528-532

Zhu L., Seff K., Olson D. H., Cohen B. J., Von Dreele R. B., Hydronium ions in zeolites. 1. Structures of partially and fully dehydrated Na,H_3O-X by X-ray and neutron diffraction, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999), 10365-10372

Zhu L., Seff K., Cation crowding in zeolites. Reinvestigation of the crystal structure of dehydrated potassium-exchanged zeolite X, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000), 8946-8951

Zones S.I., Hwang S.-J., Synthesis of high silica zeolites using a mixed quaternary ammonium cation, amine approach : discovery of zeolite SSZ-47, *Chem. Mater*. **14** (2002), 313-320

Zones S.I., Hwang S.-J., Elomari S., Ogino I., Davis M.E., Burton A.W., The fluoride-based route to all-silica molecular sieves ; a strategy for synthesis of new materials based upon close-packing of guest-host products, *C. R. Chimie* **8** (2005), 267-282

Etude structurale par diffraction, absorption des rayons X

et simulations Monte-Carlo de matériaux zéolithiques

Les composites organiques-inorganiques avec la zéolithe comme matrice hôte sont de plus en plus étudiés dans le but de concevoir des matériaux multifonctionnels conjuguant les propriétés de la molécule organique et celle de la zéolithe (ex. : élaboration de commutateurs magnétiques/optiques, doubleurs de fréquence). Les propriétés macroscopiques recherchées (SHG, transition de spin) dépendent des interactions entre les espèces organiques invitées et la zéolithe (charpente, cations compensateurs de charge), qui sont encore mal connue, en particulier en raison de l'absence de structures cristallographiques précises.

Cette thèse s'est intéressée à deux types de composites principalement : ($Co^{2+}(bpy)_3$-zéolithe X) réputé présenter une transition de spin en température et dmpNA-MORdénite), à propriété potentielle de génération de second harmonique.

Dans l'étude du composite magnétique, nous nous sommes particulièrement penché sur l'évolution de la structure de la zéolithe précurseur Na,Co-X dans différents état d'hydratation. Des études complémentaires par diffraction des rayons X sur monocristal, EXAFS et simulations Monte-Carlo ont mis en évidence la forte interaction entre cations cobalt et charpente aluminosilicatée ainsi que la migration des cations Co^{2+} accompagnant l'hydratation progressive de la zéolithe Na,Co-X.

L'étude structurale du composite dmpNA-mordénite par diffraction des rayons X sur poudre (synchrotron SPring-8, Japon) a montré que les canaux droits de la mordénite sont presque totalement occupés par les molécules de dmpNA, qui adoptent un empilement quasi linéaire favorable à la Génération de Seconde Harmonique.

Mots-clé : composite organique-zéolithe, Diffraction des Rayons X monocristal/poudre, simulations Monte-Carlo, EXAFS, synthèse hydrothermale.

Structural study of zeolite materials by X-ray diffraction and absorption, and Monte-Carlo simulations.

The organic-inorganic composites with zeolite as host matrix are mostly studied to produce performing materials for non-linear optics, optoelectronics, optical/magnetic memories. The performances of these new materials are driven by the coupling between the guest and host properties, in particular, by the molecular-framework, molecular-cation interactions. Actually, only few accurate crystallographic structures of such composite are available in literature, so the guest-host interactions are still little known.

In this work, I'm interested in the crystallographic structures of two composites: temperature induced spin crossover Co^{2+}(bpy)3-zeolite X and dmpNA-mordenite that have to produce the Second Harmonic Generation signal.

In the case of magnetic composite, I have particularly studied the composite precursor, zeolite Na,Co-X, in the different hydration states in order to follow an insight on structural modifications induced by water molecules desorption. Because of desorder, the structural studies are difficult. Nevertheless, the complementarities of the experimental (X-ray Diffraction and Absorption) and simulations (Monte-Carlo) approaches were fruitful to obtain the accurate partially/completely hydrated and dehydrated structures. These structures clearly show the cell volume contraction and cation migrations over dehydration that where caused by the strong cobalt –framework interactions. The crystal structure of dmpNA-mordenite has been determined from high resolution synchrotron powder diffraction and showed that zeolite straight channels are completely loaded with dmpNA molecules with a moderate tilt angle relative to the channel axe which is favourable to frequency doubling signal.